

N^o d'ordre : 16/2018-D/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE D'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
« HOUARI BOUMEDIENE »

FACULTE DE CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du grade de **DOCTEUR EN SCIENCES**

En : **CHIMIE**

Spécialité : **Chimie Organique Appliquée**

Option : **Catalyse**

PAR : **M^{me} LAMINE Nacéra**

Thème

**« ACTIVATION DES ALCANES LEGERS SUR
CATALYSEURS BIFONCTIONNELS A BASE DE
MOLYBDENE OU DE TUNGSTENE »**

Soutenue publiquement, le: 13 Décembre 2018 devant le Jury composé de :

Mme C. RABIA , Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme A. BENADDA , Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
Mme N. SALHI , Professeur à l'université de Blida	Examinatrice
Mme N. HADDAD , Maître de Conférences/A à l'USTHB	Examinatrice
Mme K. KOUACHI , Maître de Conférences/A à l'université de Bejaia	Examinatrice
Mme T. MAZARI , Maître de Conférences/A à l'UMMTO	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a été réalisé sous la direction du Professeur Amel BENADDA, au Laboratoire de Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique (LMCCCO) de la faculté de chimie de l'U.S.T.H.B.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame Amel BENADDA, pour avoir bien voulu m'encadrer, pour avoir inspiré et suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail ; Je la remercie notamment pour sa patience, sa gentillesse et son aide précieuse. Elle s'est toujours montrée à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce travail de thèse. Son soutien et sa confiance ont permis l'accomplissement de cette thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier tout particulièrement C.LOUIS, directrice de l'équipe MatCat du laboratoire de Réactivité de Surface de l'Université de Sorbonne, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe pour deux mois où j'ai pu réaliser les caractérisations : Raman, TPR et BET.

Mes plus sincères remerciements vont à Madame J. BLANCHARD, Chargée de recherche de l'équipe MatCat, pour son aide précieuse, sa bonne humeur et sa compétence dont elle a fait preuve, lors des caractérisations de mes solides. Je lui suis gré de m'avoir fait bénéficier de ses précieuses connaissances.

Je suis particulièrement reconnaissante à Madame C. RABIA, Professeur à l'USTHB, qui a bien voulu se soustraire à ses nombreuses occupations et m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse de doctorat.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame N. SALHI, Professeur à l'université de Blida, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Je suis honoré par la présence dans le jury de Madame N. HADDAD, Maître de Conférences (A) à l'USTHB, qui a bien voulu examiner mon travail.

Mes remerciements vont également à Madame K. KOUACHI, Maître de Conférences à l'Université de Bejaia pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens aussi à remercier très chaleureusement Madame T. Mazari, Maître de Conférences à l'UMMTO, qui me fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Que tous les membres du laboratoire LMCCCO, Faculté de Chimie de L'USTHB, anciens et nouveaux soient remerciés pour leur soutien, leur sympathie, ce qui m'a permis de réaliser ce travail dans des conditions très agréables. Ils m'ont naturellement offert leur aide, ce dont je leur suis considérablement reconnaissante et je tiens à exprimer ma sympathie à tous mes collègues de la Faculté de Chimie, USTHB.

Je finirai ces longs remerciements par mes parents et toute ma famille qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans mes études, et à qui je dois tout. Et enfin, un énorme merci à mon mari qui m'apporte tant.

MERCI A TOUS ET A TOUTES

Activation des alcanes légers sur catalyseurs bifonctionnels à base de molybdène ou de tungstène *

LAMINE NACERA**

Discipline : Chimie Organique Appliquée

Option : Catalyse

La prise de conscience des effets néfastes de la pollution sur l'environnement et la santé humaine a mobilisé l'opinion publique de la majorité des pays et a conduit les pouvoirs publics à adopter des normes pour 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. La limitation des teneurs en oléfines et en aromatiques dans les essences a conduit les chercheurs à axer leurs recherches principalement sur le développement de catalyseurs favorisant les réactions d'isomérisation de squelette des paraffines au détriment des réactions d'aromatisation.

En particulier, l'isomérisation du n-butane est d'un grand intérêt commercial car l'isobutane est un intermédiaire de synthèse important intervenant dans un grand nombre de réactions chimiques. Les réactions d'isomérisation des hydrocarbures se font en présence de catalyseurs bifonctionnels combinant une fonction métallique à une fonction acide afin d'obtenir de bonnes sélectivités. Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de tungstène supportés semblent être de bons candidats, grâce à leurs propriétés acides intéressantes. L'objectif du présent travail est d'étudier les propriétés acides des solides à base de molybdène ou de tungstène dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, de les mettre à profit dans la réaction d'isomérisation du butane et d'élucider le mécanisme réactionnel de cette réaction. Pour cela, nous avons, préparé des solides à base de molybdène et de tungstène supportés sur les supports:

- ✓ Zr(OH)₄ et ZrO₂
- ✓ Ti(OH)₄ et TiO₂

Nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur les propriétés acides des solides, soit : la teneur en molybdène et en tungstène, la température de calcination et la méthode de préparation. Les solides présentant les meilleures activités acides ont été choisis comme supports pour la préparation d'une 2^{ème} série de catalyseurs contenant du platine ou du nickel. Cette nouvelle série a été testée dans la réaction d'hydroisomérisation du n-butane.

Pour expliquer l'évolution des activités et des sélectivités au cours de la réaction d'isomérisation du n-butane, différentes techniques physico-chimiques ont été nécessaires pour caractériser nos catalyseurs et connaître ainsi leurs propriétés structurales et texturales : la fluorescence des rayons X, la mesure de surfaces spécifiques (BET), la diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie Raman (SLR), la réduction en température programmée (RTP) et la mesure d'acidité dans la réaction test de décomposition de l'isopropanol.

✓ La mesure des aires **BET** a montré que les surfaces spécifiques dépendent de la méthode de préparation, de la teneur en phase active (molybdène ou tungstène) et de la température de calcination. En effet, l'introduction du molybdène et/ou du tungstène sur l'hydroxyde ou l'oxyde de zirconium conduit à des surfaces spécifiques plus élevées que celles des supports calcinés à la même température de calcination et cela jusqu'à une certaine teneur. Les surfaces des catalyseurs W-TiOH et Mo-TiOH calcinés à 450°C, sont toujours plus importantes que celles de l'hydroxyde calciné aux mêmes températures. Une élévation de la température de calcination conduit à des surfaces spécifiques plus faibles.

✓ La diffraction des rayons X (**DRX**) et la spectroscopie Laser Raman (**SLR**), effectuées après calcination des catalyseurs ont montré que MoO₃ et WO₃ ne sont détectés que dans le cas des catalyseurs correspondant à des densités supérieures ou égales à 4.46 at-Mo/nm², 6 at-W/nm² pour les catalyseurs supportés sur ZrO₂ et calcinés à 450°C, des densités supérieures ou égales à 6.6 at-Mo/nm² et 4 at-W/nm² pour les catalyseurs supportés sur TiO₂. La présence des phases NiMoO₄ et NiWO₄ a été également révélée par spectroscopie Raman. Aucun composé mixte entre le platine et les supports utilisés n'a été détecté, ceci indique une bonne dispersion des particules de platine à la surface des solides.

✓ L'analyse **TPR** a permis de préciser la nature des espèces molybdates ou tungstates à la surface des solides analysés.

✓ La mesure d'acidité dans la réaction test de décomposition de l'isopropanol a montré que les catalyseurs actifs ont manifesté des propriétés acides remarquables. Le test d'acidité a montré également que les polymolybdates ou les polytungstates sont les espèces de molybdène ou de tungstène responsables de la présence des sites acides forts de Brønsted capables de déshydrater l'isopropanol en propène.

✓ L'analyse des résultats, obtenus lors de l'étude de la réaction d'isomérisation du n-butane, a montré que l'ajout du platine aux solides à base de molybdène ou de tungstène, améliore considérablement l'activité et la sélectivité en isobutane.

✓ L'activité et la sélectivité en isobutane, augmentent avec l'augmentation de la température de réaction jusqu'à 400°C.

✓ La formation des produits de craquage est favorisée dans le cas des catalyseurs à base de nickel.

✓ Le catalyseur bifonctionnel 1Pt/15-WZrOH-700 a montré la meilleure conversion et sélectivité en isobutane dans la réaction d'isomérisation du n-butane par rapport aux autres solides préparés.

* Thèse de Doctorat

** Directeur de thèse : Mme. A. BENADDA, Professeur, USTHB.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Propriétés du n-butane et d'isobutane.....	6
II. Réactions d'isomérisation.....	7
II.1. Mécanismes de l'isomérisation.....	7
II.1.a. Catalyse métallique.....	7
II.1.b. Catalyse acide.....	8
II.1.c. Catalyse bifonctionnelle.....	9
II.2. Catalyseurs de l'isomérisation.....	11
II.2.1. Catalyseurs de type Friedel et Crafts.....	11
II.2.2. Métal noble supporté sur alumine chlorée ou zéolites.....	12
II.2.3. Hétéropolyacides et leurs sels.....	12
II.2.4. Catalyseurs à base d'oxyde de molybdène partiellement réduit.....	13
II.2.5. Catalyseurs $ZrO_2-SO_4^{2-}$ et $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$	13
II.2.6. Catalyseurs WO_x/ZrO_2 et MoO_x/ZrO_2	14
III. Structure et propriétés catalytiques des oxydes de molybdène et de tungstène supportés.....	15
III.1. Structure des oxydes de molybdène et de tungstène supportés.....	15
III.1.1. Structure des oxydes de molybdène supportés.....	16
III.1.2. Structure des oxydes de tungstène supportés.....	20
III.2. Propriétés catalytiques des solides à base d'oxydes de molybdène et de tungstène supportés	23
VI. Décomposition de l'isopropanol.....	25
<i>Références bibliographiques</i>	29

II.1. Préparation des catalyseurs.....	35
II.1.1. Méthodes de préparation.....	35
II.1.1.a. Préparation des catalyseurs par imprégnation.....	35
II.1.1.b. Préparation des catalyseurs par précipitation.....	36
II.2. Protocole de préparation des catalyseurs.....	36
II.2.1. Préparation par imprégnation du support sous forme hydroxyde.....	37
II.2.2. Préparation par imprégnation du support sous forme oxyde.....	38
II.2.3. Notation des solides étudiés.....	38
II.3. Techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs préparés.....	40
II.3.1. Mesure de la surface spécifique B.E.T.....	40
II.3.2. Spectroscopie de fluorescence X.....	41
II.3.3. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des RX.....	42
II.3.4. Spectroscopie Raman à laser (SRL).....	43
II.3.4. Réduction en température programmée (RTP).....	44
II.4. Etude de la réactivité catalytique.....	44
II.4.1. Description du pilote de décomposition de l'isopropanol.....	44
II.4.2. Procédure d'un test catalytique de décomposition de l'isopropanol.....	45
II.4.3. Conditions d'analyse.....	46
II.4.4. Exploitation des résultats : grandeurs calculées.....	46
II.5. Etude de la réaction d'isomérisation du n-butane.....	47
II.5.1. Préparation des catalyseurs.....	47
II.5.2. Description du pilote de l'isomérisation du n-butane.....	47

II.5.3. Analyse des produits de réaction.....	48
II.5.4. Exploitation des résultats : grandeurs calculées.....	49
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>50</i>

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS

III.1. Caractérisation des catalyseurs monofonctionnels	51
III.1.1. Résultats de la mesure des surfaces spécifiques (B.E.T).....	51
III.1.1.a. Catalyseurs à base de molybdène.....	52
III.1.1.b. Catalyseurs à base de tungstène.....	55
III.1.2. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X.....	56
III.1.2.a. Catalyseurs à base de molybdène.....	58
III.1.2.b. Catalyseurs à base de tungstène.....	62
III.1.3. Analyse structurale des catalyseurs par spectroscopie Raman.....	66
III.1.3.a. Catalyseurs à base de molybdène.....	66
III.1.3.b. Catalyseurs à base de tungstène.....	69
III.1.4. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP.....	74
III.1.4.a. Catalyseurs à base de molybdène.....	75
III.1.4.b. Catalyseurs à base de tungstène.....	77
III.2. Test d'acidité : décomposition de l'isopropanol.....	84
III.2.1. Décomposition de l'isopropanol sur les solides à base de molybdène.....	85
III.2.2. Décomposition de l'isopropanol sur les solides à base de tungstène.....	87
III.3. Corrélation acidité-structure.....	91
III.4. Corrélation acidité – densité du métal en surface des solides.....	93
III.5. Caractérisation des catalyseurs bifonctionnels.....	95
III.5.1. Mesure des surfaces spécifiques (B.E.T).....	95
III.5.2. Analyse structurale des catalyseurs par spectroscopie Raman.....	96

III.5.3. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP.....	98
III.6.Conclusion.....	100
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>102</i>

CHAPITRE IV : RÉACTIVITÉ CATALYTIQUE

IV. ETUDE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU N-BUTANE.....	105
IV.1.Conditions du test catalytique.....	105
IV.2. Activité catalytique.....	106
IV.2.1. Catalyseurs à base de molybdène.....	106
IV.2.2. Catalyseurs à base de tungstène.....	107
IV.3. Evolution de l'activité des catalyseurs en fonction du temps.....	111
IV.4. Evolution de l'activité des catalyseurs réduits en fonction du temps.....	112
IV.5. Distribution des produits de la réaction d'isomérisation du n-butane.....	114
IV.6.Conclusion.....	122
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>123</i>

CONCLUSION GÉNÉRALE

LISTE DES ABREVIATIONS

C (%) : conversion totale (%).

S_{propène} : sélectivité en propène.

S_{acétone} : sélectivité en acétone.

S_{éther} : sélectivité en éther.

S_{isobutane} : sélectivité en isobutane.

S_{méthane} : sélectivité en méthane.

S_{éthane}: sélectivité en éthane.

S_{propane} : sélectivité en propane.

S_{isopentane} : sélectivité en isopentane.

S_{pentane} : sélectivité en pentane.

S_{craquage} : sélectivité en produits de craquage.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

La prise de conscience des effets néfastes de la pollution sur l'environnement et la santé humaine a mobilisé l'opinion publique de la majorité des pays et a conduit les pouvoirs publics à adopter des normes pour 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 qu'ils sont des produits cancérigènes, comme cela a été clairement établi dans le cas du benzène. En plus, l'utilisation du plomb dans les essences sera 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, d'oléfines et/ou de plomb dans la composition des carburants permet d'obtenir une essence à haut indice d'octane. L'indice d'octane (I.O.) est la mesure utilisée pour caractériser la résistance à l'auto-inflammation des essences (pouvoir antidétonant). Il est numériquement égal au pourcentage volumique de l'isooctane dans un mélange (iso-octane- heptane).

Par ailleurs, aujourd'hui, les essences doivent particulièrement être adaptées aux spécifications des moteurs à fort taux de compression, ce qui revient à dire qu'elles doivent présenter un indice d'octane élevé. La limitation des teneurs en oléfines et en aromatiques dans les essences a conduit les chercheurs à axer leurs recherches principalement sur le développement de catalyseurs favorisant les réactions d'isomérisation de squelette des paraffines au détriment des réactions d'aromatization.

En plus de leur application dans le procédé de l'amélioration de l'indice d'octane, les réactions de l'isomérisation conduisent à la formation de composés organiques de plus grande valeur ajoutée à partir des alcanes linéaires. En particulier la réaction d'isomérisation du n-butane conduit à la formation de l'isobutane qui peut être transformé en isobutène qui est à la base, avec le méthanol et l'éthanol, de la fabrication des additifs oxygénés des carburants (l'éther méthyl-tertiobutyl $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (MTBE) et l'éther éthyl-tertiobutyl $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ETBE)).

Par ailleurs, la catalyse acide est de loin le domaine le plus important de la catalyse employée en industrie. En effet, une large gamme de réactions industrielles telles que les réactions d'alkylation de Friedel-Crafts, d'acylation et de sulfonation, d'halogénéation

aromatique et d'isomérisation nécessitent l'usage d'acides inorganiques en phase liquide tels que H_2SO_4 et HF ; ou alors des acides de Lewis tels que AlCl_3 et BF_3 . Ces réactifs sont toxiques, dangereux à la manipulation, corrosifs causant ainsi la détérioration des installations et nécessitant des étapes supplémentaires de séparation et conduisant à un grand volume de déchets toxiques et corrosifs et à une augmentation du coût du processus de synthèse.

Les catalyseurs acides solides constituent une alternative à leurs homologues liquides, ils sont utilisés dans une pléthore de processus de synthèse organique [2,3] en raison de leurs divers avantages tel que: la facilité de la séparation des produits du milieu réactionnel, la réutilisation du solide acide sans perte d'activité, la pureté des produits de la réaction et la grande sélectivité.

La plupart des catalyseurs solides acides utilisés dans diverses réactions chimiques sont basés sur des oxydes minéraux. Généralement, ces oxydes sont modifiés chimiquement ou physiquement afin d'obtenir l'activité catalytique désirée pour une réaction particulière [4]. Parmi ces solides à caractère acide se distinguent les oxydes métalliques dopés par certains anions, et plus particulièrement la zircone sulfatée $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ [4-6].

La zircone sulfatée possède une activité vis-à-vis de l'isomérisation des alcanes même à très faible température mais présente l'inconvénient de se désactiver très rapidement par empoisonnement des sites actifs et par perte du soufre. Pour remédier à ce problème, le remplacement des groupements SO_4^{2-} , dont la perte semble être le principal responsable de la perte d'activité du solide, a été proposé. C'est ainsi que des solides à base d'oxyde de zirconium modifié par des phosphates [7], des heteropolyanions « HPA » [8], des tungstates [9] et des molybdates [10] 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/molybdène préparés selon deux protocoles différents. D'autre part, il nous a semblé intéressant de préparer selon les mêmes protocoles des solides à base de tungstène/molybdène supportés sur l'oxyde 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.

Dans le présent travail, nous avons, préparé des solides à base de molybdène et de tungstène supportés sur les supports :

- ✓ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et ZrO_2
- ✓ $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2

Nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur les propriétés acides des solides, soit : la teneur en molybdène et en tungstène, la température de calcination et la méthode de préparation. Les solides présentant les meilleures activités acides ont été choisis comme supports pour la préparation d'une 2^{ème} série de catalyseurs contenant du platine ou du nickel. Cette nouvelle série a été testée dans la réaction d'hydroisomérisation du n-butane. Ce manuscrit s'attachera donc, dans un premier temps (Chapitre I), à décrire l'état des connaissances sur la réaction d'hydroisomérisation du n-butane et en particulier sur les catalyseurs bifonctionnels métal/acide.

Dans un deuxième temps, nous décrirons les différentes techniques qui nous ont permis de caractériser les catalyseurs (Chapitre II). Le chapitre III sera consacré à l'étude structurale des systèmes des oxydes de molybdène et de tungstène supportés. Dans le chapitre IV, nous présenterons les résultats catalytiques obtenus sur nos solides dans la réaction d'isomérisation du n-butane. Enfin, nous conclurons par une synthèse des principaux résultats.

Références bibliographiques

- [1] I.E. Maxwell, J.E. Naber, *Catal. Lett.* 12 (1995) 105.
- [2] G. Princy, P. Saty, *Catalysis Today*, 236 (2014) 153-170.
- [3] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin, Jr. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 5353-5363
- [4] K. Tanabe, W.F. Hölderich., *Appl. Catal. A* 181 (1999) 399.
- [5] M. Hino, K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6440.
- [6] H. Hino and K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1988) 1259.
- [7] K. Rajesh, P. Mukundan, K. Pillai, V.R. Nair, K. Warriar, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2700.
- [8] E. Lopez, J. Hernandez, M.A. Cortés, J. Navarrete, M.E. Llanos, A. Vázquez, H. Armendáriz, T. Lopez, *Appl. Catal. A* 175 (1998) 43.
- [9] J.G. Santiesteban, J.C. Vartuli, S. Han, D. Bastian, C.D. Chang, *J. Catal.* 168 (1997) 431.
- [10] S. Xie, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10059.

Chapitre I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La nécessité de contribuer à l'atténuation du réchauffement climatique a renouvelé l'intérêt aux réactions d'isomérisation des alcanes pour la production d'essences plus efficaces et plus propres. En effet, les indices d'octane des alcanes ramifiés sont supérieurs à ceux des alcanes linéaires.

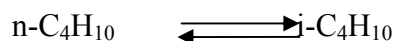
Le procédé d'isomérisation constitue une voie alternative à l'utilisation des additifs au plomb dans les essences qui sont nocifs pour l'environnement d'une part et de l'autre, elles permettent de fabriquer des produits chimiques de plus grande valeur ajoutée tels que des lubrifiants présentant de bonnes performances dans une large gamme de température, ces lubrifiants, riches en iso-paraffines, possèdent une volatilité basse, une viscosité importante, une grande stabilité thermique, une résistance élevée à l'oxydation et un point d'écoulement plus bas que celui des n-paraffines.

Le **tableau I.1** regroupe les valeurs de l'indice d'octane de quelques exemples de couples (n-alcane-isoalcane).

Tableau I.1 : Valeurs de l'indice d'octane pour différents produits [1].

Alcane-isomère correspondant	Indice d'octane
n-butane_isobutane	113-122
n-pentane_isopentane	62-100
n-hexane_2-methylpentane	19-82
n-octane_triméthylpentane	0-100

En particulier, la réaction ciblée dans ce travail de thèse est la réaction d'isomérisation du n-butane :



Dont les données thermodynamiques dans les conditions standards (298K et 101KPa) sont les suivantes : enthalpie de réaction $\Delta_r H^0 = -7 \text{ kJ.mol}^{-1}$, entropie de réaction $\Delta_r S^0 = 15 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ et enthalpie libre $\Delta_r G^0 = -2,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'isomérisation du n-butane conduit à l'isobutane qui a un indice d'octane de 122 [1] et qui peut être transformé en isobutène. L'isobutène est un intermédiaire de synthèse précieux intervenant dans un grand nombre de réactions chimiques. En effet, l'isobutène peut donner le polyisobutène par polymérisation, ce dernier est utilisé notamment comme élastomère et

comme additif de lubrifiants. De plus, l'hydroxytoluène butylé (BHT) et l'hydroxyanisole butylé (BHA) sont des antioxydants fabriqués à partir de l'isobutène par réaction de Friedel-Crafts avec des phénols. L'isobutène est également à la base, avec le méthanol et l'éthanol, de la fabrication des additifs oxygénés des carburants (l'éther méthyl-tertiobutyl $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (MTBE) et l'éther éthyl-tertiobutyl $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ETBE)). L'alkylation du butane par de l'isobutène donne l'isooctane, un autre additif pour les carburants. L'isobutène intervient en outre dans la production du méthacroléine $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CHO})-\text{CH}_3$ [2, 3].

La formation d'isobutane est favorisée à basse température (200-500K). La figure I.1 représente la composition d'équilibre $\text{n-C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{i-C}_4\text{H}_{10}$ en fonction de la température.

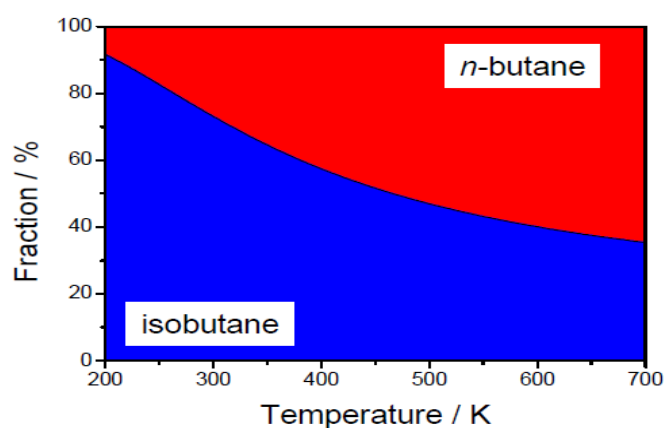


Fig. I.1 : La composition d'équilibre de l'isomérisation du n-butane en fonction de la température.

I. PROPRIETES DU N-BUTANE ET D'ISOBUTANE

Le n-butane est obtenu par distillation sous pression du G.P.L (gaz de pétrole liquéfié) ainsi que par la purification du gaz naturel. Il est également formé via le raffinage du pétrole. Le n-butane est très important dans l'industrie, en effet, il est employé en tant que carburant de chauffage et carburant de moteur spécial, il peut être aussi ajouté à l'essence pour contrôler sa volatilité. Il joue, également, le rôle d'un intermédiaire dans la fabrication de carburants d'aviation. C'est un réactif pour la synthèse de l'éthylène et le propylène via le vapocraquage [4], il est également utilisé pour la production du butadiène par déshydrogénation catalytique [5] et de l'anhydride maléique par oxydation [6]. De plus, l'oxydation non-catalytique du butane est utilisée pour la synthèse de l'acide acétique et l'isomérisation par catalyse acide permet de convertir le n-butane en isobutane.

L'isobutane est obtenu via deux procédés :

- par distillation de la fraction du pétrole appelée gaz de pétrole liquéfié.
- par isomérisation catalytique acide du butane

L'isobutane est un réactif de base pour la production de l'isobutène par déshydrogénation catalytique et de l'acide méthacrylique par oxydation. Il est la source du radical tert-butyl $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ qui est d'une grande importance en synthèse organique pour son rôle de groupe protecteur grâce à son encombrement stérique.

II. REACTIONS D'ISOMÉRISATION

II.1. Mécanismes de l'isomérisation

Trois types de catalyse se distinguent suivant les fonctions mises en jeu pour la transformation des alcanes : la catalyse monofonctionnelle métallique, la catalyse monofonctionnelle acide et la catalyse bifonctionnelle combinant la fonction acide et la fonction métallique.

II.1.a. Catalyse métallique

Il est généralement admis que seuls les métaux nobles (essentiellement le platine et le palladium) sont capables de catalyser les réactions d'isomérisation des hydrocarbures [7,8], deux mécanismes ont été proposés afin de rendre compte de l'isomérisation monofonctionnelle métallique des hydrocarbures :

- **Mécanisme par migration de liaison « bond-Shift »**

Il a été proposé par Anderson [9] pour expliquer l'isomérisation de l'isobutane et du néopentane sur un film de platine, il fait intervenir des intermédiaires triadsorbés sur des sites métalliques adjacents.

La figure I.2 illustre l'isomérisation du 2-méthylpentane en 3-méthylpentane par déplacement de liaison selon la référence [9].

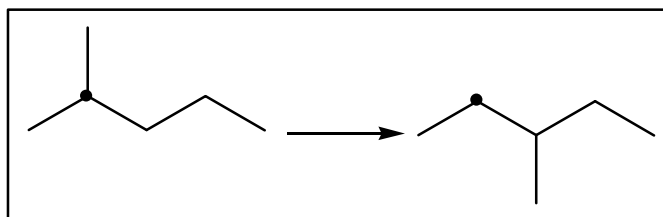


Fig.I.2 : Isomérisation du 2-méthylpentane en 3-méthylpentane par déplacement de liaison.

- **Mécanisme cyclique**

Ce mécanisme a été proposé par Gault [7] sur des catalyseurs Pt/alumine où le métal est hautement dispersé. Il met en jeu comme intermédiaire un méthylcyclopentane adsorbé susceptible de produire plusieurs isomères par ouverture de cycle. Le métal a non seulement une activité isomérisante mais également une activité craquante. Il est responsable des réactions d'hydrogénolyse conduisant à la formation d'hydrocarbures fortement hydrogénés (méthane, éthane) [10], contrairement aux réactions de craquage par catalyse acide ou bifonctionnelle. Ce mécanisme ne peut intervenir que pour des hydrocarbures ayant 6 carbones ou plus.

Ces deux mécanismes sont régis par la taille des cristallites du métal dans la masse catalytique [11].

- Pour des tailles de cristallites inférieures à 2 nm, l'isomérisation suit généralement le mécanisme cyclique.
- Pour des tailles de cristallites plus grandes, l'isomérisation se produit par le biais du mécanisme de migration de liaison.

II.1.b. Catalyse acide

Il est généralement admis qu'en présence de catalyseurs fortement acides, la réaction d'isomérisation s'effectue par l'intermédiaire d'ions carbénium. Certains auteurs proposent que la première étape de ce mécanisme soit la protonation du réactif RH sur un site acide de Bronsted qui conduit à la formation d'un ion carbonium [8]. L'ion carbonium est ensuite déshydrogéné en un ion carbénium. D'autres auteurs proposent que l'ion carbénium se forme par le départ d'un hydrure, qui est un processus nécessitant des sites acides forts et ne peut être initiée qu'à des températures supérieures à 420°C [12].

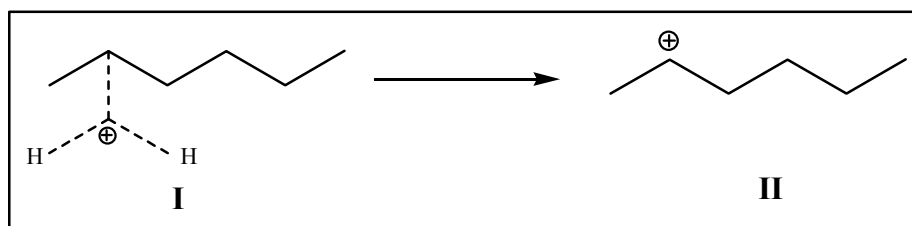


Fig.I.3 : Transformation d'un ion carbonium (I) en un ion carbénium (II).

La figure I.3 représente le mécanisme de formation de l'ion carbénium, l'ion carbénium formé est instable et subit par conséquent diverses transformations et notamment des réarrangements intramoléculaires.



La formation d'un intermédiaire cyclopropane protoné, à partir des ions carbéniums, a été proposée par plusieurs auteurs [13].

Les carbocations formés sur des sites acides peuvent également se craquer par β -scission [14], produisant ainsi des oléfines et des carbocations de plus faible poids moléculaire. Le schéma, représentant le craquage par β -scission, est donné sur la figure I.4.

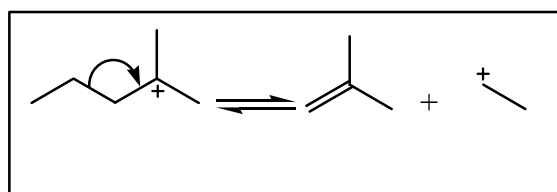


Fig.I.4 : Le schéma représentant le craquage par β -scission.

Le craquage des ions carbénium, par β -scission (rupture en position β par rapport à la charge positive), implique la migration de deux électrons de la liaison C-C en position β du carbone chargé positivement.

II.1.c. Catalyse bifonctionnelle

Dans le cas d'un solide contenant les deux fonctions métallique et acide, l'isomérisation passe par une succession d'étapes impliquant : la déshydrogénation de l'alcane sur un site métallique et la formation d'une oléfine intermédiaire. L'oléfine formée va ensuite, par

diffusion, atteindre un site acide pour être protonée en ion carbénium. Cet ion va subir soit des réarrangements de squelette pour donner les produits d'isomérisation ou bien le craquage par β -scission pour donner les produits non désirables.

Ainsi, l'hydroconversion des n-paraffines s'effectue selon le schéma suivant :

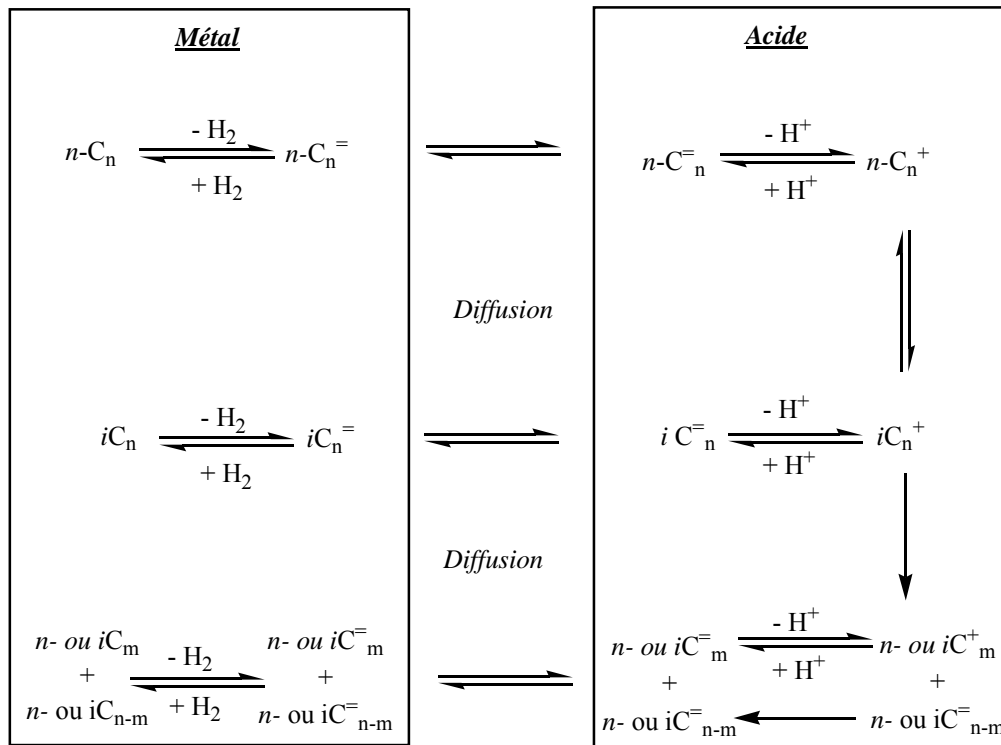


Fig.I.5 : Schéma réactionnel de l'hydroconversion d'une n-paraffine sur un catalyseur bifonctionnel

A titre d'exemple, le schéma ci-dessous illustre quelques processus réactionnels pour l'hydroisomérisation du n-hexane sur un catalyseur bifonctionnel :

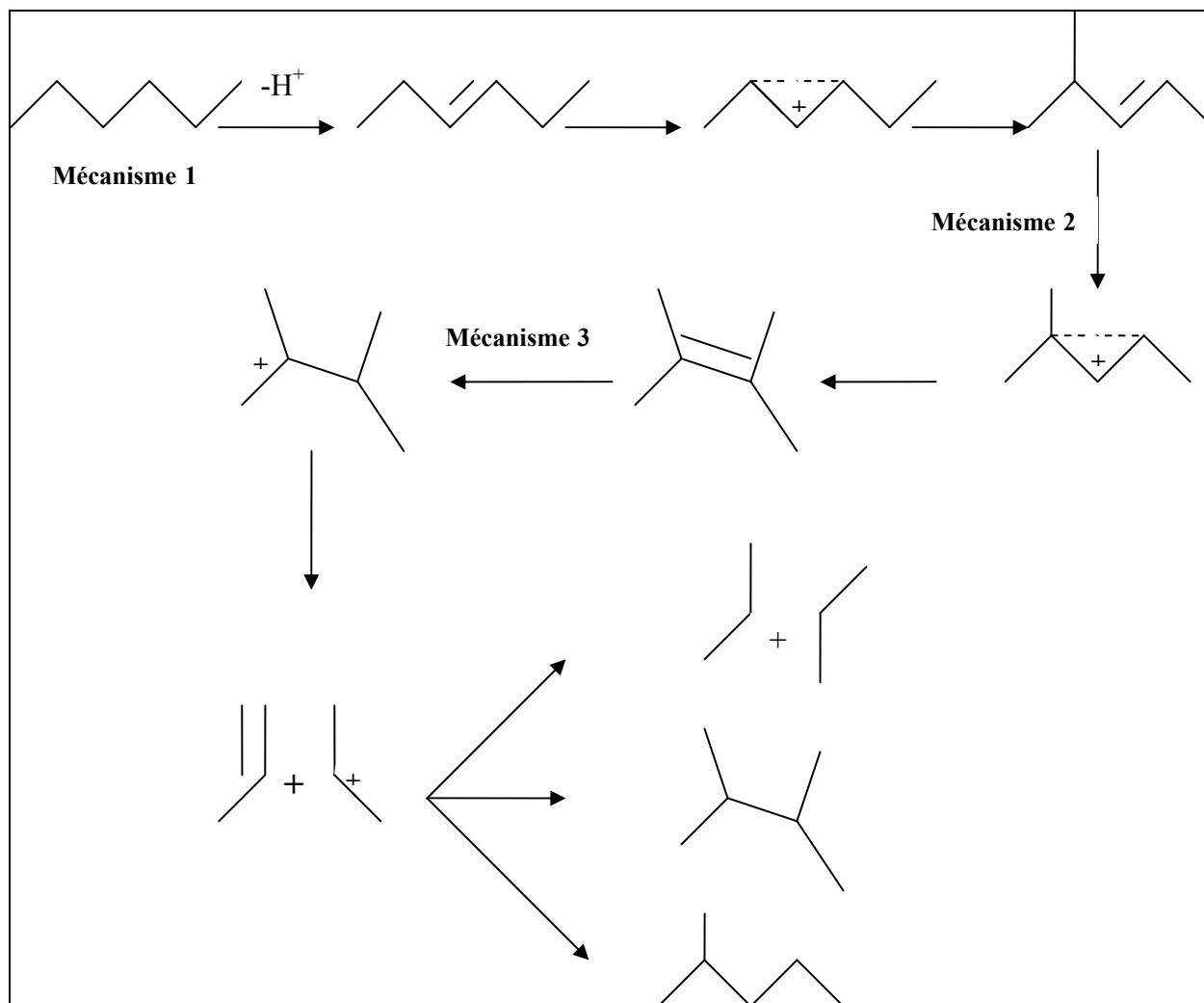


Fig .I.6: l'hydroconversion du n-hexane sur un catalyseur bifonctionnel

II.2. Catalyseurs de l'isomérisation

Depuis 1933, date à laquelle apparaît le premier catalyseur d'isomérisation, plusieurs générations de catalyseurs ont été étudiés et certains ont été commercialisés. Nous citerons, dans ce qui suit, les plus importants :

II.2.1. Catalyseurs de type Friedel et Crafts

Ces catalyseurs dont le représentant typique est $AlCl_3$ permettent, grâce à leur forte acidité, de travailler dans une zone de température très favorable ($80-100^\circ C$). Ils sont monofonctionnels car la seule fonction catalytique présente est la fonction acide. Ils présentent l'inconvénient d'être très sensibles aux impuretés de la charge (traces d'eau et composés soufrés notamment) et d'être générateurs de corrosion.

II.2.2. Métal noble supporté par l'alumine chlorée ou les zéolites

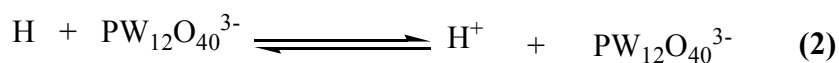
Ces catalyseurs sont des matériaux combinant une fonction métallique à une fonction acide, permettant ainsi d'obtenir de meilleures sélectivités. On parle de catalyseurs bifonctionnels. Ces catalyseurs sont apparus dans les années 1950, les plus utilisés sont soit une alumine chlorée contenant 0,3% de platine ou une zéolithe de type mordénite contenant aussi du platine. Ils ne présentent pas les inconvénients des solides acides monofonctionnels mais exigent une pression d'hydrogène assez élevée. La réaction a lieu sous une pression d'hydrogène de 1 à 3 MPa et opèrent à :

- 150-170°C, en présence du catalyseur Pt/Al₂O₃-Cl ;
- 250°C en présence du catalyseur Pt/mordénite.

En raison de soucis d'ordre environnemental, le platine supporté sur les aluminés chlorés n'est pas le meilleur choix comme catalyseurs pour les procédés d'isomérisation parce qu'ils exigent l'addition continue de chlore pour maintenir l'activité. Par conséquent, les zéolites ont attiré un grand intérêt et ce pour leurs propriétés utiles, telles que l'acidité, la sélectivité de forme et la stabilité [15]. Ces catalyseurs ont fait l'objet de nombreuses applications industrielles pour l'isomérisation du n-hexane [16].

II.2.3. Hétéropolyacides et leurs sels

Les hétéropolyacides (HPA), tels que H₃PW₁₂O₄₀ et H₄SiW₁₂O₄₀, sont connus pour être des acides très forts, ils montrent une bonne activité dans la réaction d'isomérisation des alcanes, néanmoins, ils se désactivent rapidement par dépôt de coke. Fournier et al. [17] ont montré que la présence de l'oxyde mixte réduit, cérium-palladium, à la surface du solide hétéropolyacide/silice défavorise nettement les réactions de craquage et conduit par conséquent à une élimination du dépôt de coke. Par ailleurs, la présence du palladium métallique favorise l'activation de l'alcane, qui est difficile via une attaque directe, sur un site acide (proton). D'autre part, Ono et al [18], ont rapporté que H₃PW₁₂O₄₀ supporté sur Pd/carbone conduit à une conversion de 78% avec une sélectivité de 96% en isomères de l'hexane à une température de réaction de 150°C, ils ont proposé que le rôle du palladium est de dissocier l'hydrogène. Les atomes d'hydrogène vont ainsi réagir avec l'hétéropolyanion et former un proton comme le montrent les réactions (1) et (2).



II.2.4. Catalyseurs à base d'oxyde de molybdène partiellement réduit

Ces catalyseurs réduits (à des températures proches de 350°C) sont actifs dans l'hydroisomérisation des alcanes C₄-C₇ [19 -26]. Ils peuvent être plus sélectifs que ceux à base de Pt/zéolite et plus résistants à l'empoisonnement au soufre et à l'azote, de plus ils ne conduisent pas à la formation des aromatiques [21-23].

II.2.5. Catalyseurs ZrO₂-SO₄²⁻ et Pt/ZrO₂-SO₄²⁻

La zircone sulfatée est un solide acide, elle est active dans divers types de réactions chimiques telles que : l'isomérisation des hydrocarbures, l'alkylation, l'estérification, la condensation et la cyclisation [27], elle a été proposée comme catalyseur d'isomérisation et d'alkylation pour la première fois par Holm et Baily dans un brevet enregistré en 1962 [28].

Par la suite, la zircone sulfatée a suscité beaucoup d'intérêt vers la fin des années 70, quand Hino et Arata [29] ont signalé que le butane pouvait être transformé en isobutane sur la zircone sulfatée même à température ambiante. Ils ont attribué l'activité élevée du catalyseur à ses propriétés superacides. L'acidité de la zircone sulfatée a été même comparée à celle des zéolites, cependant, des auteurs ont montré que l'acidité de la zircone sulfatée est beaucoup plus importante car les zéolites nécessitent des températures beaucoup plus élevées pour conduire aux conversions obtenues dans les réactions d'isomérisation du butane sur la zircone sulfatée [30]. Plus tard, il a été proposé que les performances catalytiques particulières de la zircone sulfatée dans l'isomérisation du n-butane sont dues à ses propriétés redox et que par conséquent, les intermédiaires dans la transformation des hydrocarbures sont des cations formés par abstraction d'un électron. L'activité de la zircone sulfatée peut alors être expliquée par la présence de sites Zr³⁺ et une matrice de lacunes d'oxygène qui permettent le transfert de charge entre les sites [31-34].

Dans le cas des réactions d'isomérisation des alcanes C₄-C₇, la zircone sulfatée ne présente pas une grande sélectivité envers les alcanes branchés et subit une désactivation rapide. Cette faible sélectivité envers les produits d'isomérisation est due à la grande stabilité des ions carbénium formés et à la faible vitesse de transfert d'hydrure de la molécule du n-

alcane vers l'ion carbénium. Ces deux raisons sont aussi à l'origine de la désactivation du catalyseur par dépôt de coke [27]. L'addition du platine augmente considérablement la stabilité et améliore la sélectivité envers les alcanes branchés en hydrogénant le coke formé et en produisant des ions hydrure qui éliminent les intermédiaires ioniques à la surface avant que le mécanisme de craquage par β -scission ne se produise, de ce fait, les réactions de polymérisation et de craquage sont éliminées et par conséquent, la sélectivité de la réaction d'isomérisation est augmentée [35-37].

II.2.6. Catalyseurs WO_x/ZrO_2 et MoO_x/ZrO_2

Pour surmonter l'inconvénient de la désactivation rapide par empoisonnement des sites actifs et la perte de soufre dans le cas de la zircone sulfatée, une autre classe de catalyseurs a été rapportée et a suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine des réactions d'isomérisation. Il s'agit d'un catalyseur actif, sélectif, stable, peu sensible et régénérable, qui est l'oxyde de tungstène supporté sur l'oxyde de zirconium (WZ). Hino et Arata [38], ont rapporté que le catalyseur WZ est actif dans la réaction d'isomérisation du n-butane à 50°C.

Depuis, les solides de type WZ ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs, en effet, ce catalyseur a été examiné dans divers types de réactions chimiques, telles que : l'isomérisation du n-butane [39], la déshydratation du glycérol [40,41], la réduction des NO_x par NH_3 [42] et par CO [43], l'estérification de l'acide acétique avec : le méthanol [44], le 1-heptanol [45]etc.

Une autre classe de catalyseurs qui présente des propriétés semblables a fait l'objet de plusieurs études dans le domaine de la catalyse, c'est l'oxyde de molybdène (MoO_3) supporté sur ZrO_2 [46-51], en effet, il a également été montré que le solide MoZr, présente une activité dans les réactions d'isomérisation des alcanes [52].

Par ailleurs, il a été montré que le catalyseur PtWZ présente une meilleure sélectivité des produits isomères et une plus grande stabilité par rapport au solide PtZS bien que ce dernier soit plus actif [53,54].

Etant donné que les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de tungstène supportés ont fait l'objet de notre travail, il apparaît indispensable de prendre connaissance de l'étendue des travaux déjà effectués sur ces systèmes.

III. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES OXYDES DE MOLYBDÈNE ET DE TUNGSTÈNE SUPPORTÉS

III.1. Structure des oxydes de molybdène et de tungstène supportés

Les trioxydes de molybdène et de tungstène sont connus comme des solides thermiquement instables, c'est pourquoi, ils sont souvent utilisés sous la forme de catalyseurs supportés, pour palier à leur instabilité aux températures élevées. Les catalyseurs supportés à base d'oxyde de molybdène ou de tungstène ont été très étudiés à cause de leur performance particulière dans plusieurs processus industriels tels que l'hydrodésulfuration (HDS), l'oxydation partielle et la métathèse des oléfines [55-64].

Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 et MgO ont été utilisés comme supports pour les oxydes de molybdène ou de tungstène et les propriétés physico-chimiques et catalytiques des catalyseurs ainsi préparés ont été étudiées par plusieurs auteurs [48,65-69]. Dans ces catalyseurs supportés, l'oxyde de molybdène ou de tungstène est déposé sur la surface d'un autre oxyde de grande surface spécifique et ne possédant pas d'activité catalytique propre, il constitue, donc, la phase active du système. Les forces d'interaction oxyde-support peuvent influencer la morphologie et la réductibilité de la phase active et avoir, ainsi, un effet sur l'activité et la sélectivité du catalyseur, ces forces d'interaction dépendent de plusieurs paramètres telles que : la nature du support [70-75] et de la teneur de la phase active [69, 76,77].

Diverses méthodes spectroscopiques ont été mises en œuvre pour étudier ces systèmes catalytiques, à titre d'exemple on peut citer: UV-Vis, IR, RPE, ISS, XPS, LRS, EXAFS et XANES.

La surface des oxydes, utilisés comme supports, est recouverte de groupements hydroxyles ayant différentes natures : basiques, neutres et acides. Ces groupements hydroxyles peuvent être échangés par des ions présents en solution, les hydroxyles basiques étant les plus facilement échangeables. Cet échange conduirait au recouvrement de la surface du support par une monocouche d'espèces oxométallates. La détermination de la capacité de la monocouche, a été effectuée par :

- **LRS** : le principe est la détermination de la teneur minimale en molybdène ou tungstène correspondant à l'apparition, sur le spectre Raman, des bandes caractéristiques de l'oxyde libre [78-80].

- **XPS** : le changement de pente de la courbe qui représente le rapport des concentrations atomiques superficielles du métal et du support en fonction de la teneur en métal indiquerait que l'on a atteint la monocouche [78, 81,82].

Le tableau I.2 regroupe les valeurs des teneurs en molybdène et en tungstène qui correspondent à un équivalent-monocouche d'espèces oxométallates sur la surface du support.

Tableau I.2 : Valeurs de la capacité de la monocouche en espèces oxométallates pour différents supports selon la référence [83].

Support	Molybdène (Atomes Mo/nm ²)	Tungstène (Atomes W/nm ²)
Al ₂ O ₃	4.6	4.0
SiO ₂	0.3	0.1
TiO ₂	4.6	4.2
ZrO ₂	4.3	4.0

I.1.1. Structure des oxydes de molybdène supportés

• Influence du support

Dans le but d'étudier l'influence du support sur la structure du molybdène supporté, Mathew et al. [84] ont étudié une série de solides contenant 15% en molybdène et supportés sur : CaO, MgO, Zr(OH)₄, Al(OH)₃ et Al₂O₃. Dans le cas des supports Al(OH)₃ et Zr(OH)₄, les auteurs affirment qu'une forte interaction entre les espèces du molybdène et les groupements hydroxyles empêche la formation de cristallites MoO₃, contrairement à ce qui est observé pour l'alumine qui, elle, possède des groupements hydroxyles moins basiques que ceux présents à la surface des hydroxydes, cette différence indique que la concentration et la nature des groupements hydroxyles sur le support, sont responsables de l'interaction métal-support. Les deux supports CaO et MgO présentent, quant à eux, un comportement totalement différent, en effet le molybdène existe sous la forme de phases mixtes : CaMoO₄ et MgMoO₄. Ces deux supports ne présentent pas de groupements hydroxyles de surface mais présentent, en revanche, une basicité de Lewis très prononcée, cette basicité entraîne une très forte interaction entre le molybdène et le support conduisant à la formation des phases mixtes suscitées.

Les forces d'interaction entre le molybdène et le support auraient un effet direct sur la structure des espèces de surface et la dispersion du molybdène. En utilisant la technique EXAFS, Shimada et al. [85] ont montré que la formation d'espèces molybdates tétraédriques est plus favorable sur la surface de l'alumine que sur la surface de TiO₂ (anatase). Ils avancent

une proportion de 28% d'espèces tétraédriques sur un catalyseur 2%MoO₃/TiO₂ (1,3 atomes-Mo/nm²) contre une proportion de 68% pour un catalyseur 2%MoO₃/Al₂O₃ (0,5 atomes-Mo/nm²). Le comportement différent de l'alumine et de l'oxyde de titane a été expliqué dans les travaux d'Oyama et al. [86] par la différence de la force de l'interaction entre le support et les espèces molybdates. Selon ces auteurs, l'interaction entre les espèces molybdates et le support est de nature acido-basique. Elle est donc d'autant plus forte que le support est plus basique. Ce fait pourrait expliquer la différence observée, dans la dispersion du molybdène à la surface de Al₂O₃ et TiO₂.

- **Influence de la teneur en molybdène**

De nombreuses études ont montré, que la structure des espèces MoO_x à la surface du support est fortement influencée par la teneur en molybdène [46,48, 87-90].

Iglesia et al. [87] ont identifié par spectroscopie Raman, la présence de la phase mixte Zr(MoO₄)₂ sur les catalyseurs Mo/ZrO₂ contenant des densités en molybdène supérieures à 5at/nm² et calcinés à des températures supérieures à 600°C, tandis que, le même traitement conduit à la formation des polymolybdates bidimensionnels et aux cristallites MoO₃ pour des échantillons ayant des teneurs inférieures.

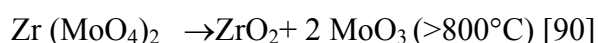
Okamoto et Imanaka [91] ont rapporté, quant à eux pour des catalyseurs Mo/γ-Al₂O₃ que la coordinence tétraédrique est maintenue dans des échantillons contenant jusqu'à 3,5% de MoO₃ ; Lede et al. [92] ont montré par EXAFS pour le même type de catalyseurs que la fraction des espèces tétraédriques du molybdène diminue de 40 à 10% quand la teneur en MoO₃ augmente de 3.6 à 12.7 %. Ces changements de structure sont responsables notamment de l'augmentation de l'acidité et de la réductibilité du molybdène.

En résumé, à faible teneur en molybdène, de nombreux auteurs s'accordent pour conclure que l'oxyde de molybdène n'est détecté sous aucune forme cristalline, par conséquent il est bien dispersé [72], la structure de la phase de molybdène dispersé est constituée de groupements MoO_x isolés [93, 94, 89]. Quand la teneur en molybdène augmente, légèrement, ces groupements isolés se condensent pour former des oligomères linéaires bidimensionnels par la formation de liaisons Mo–O–Mo, enfin pour des teneurs plus importantes, la formation de cristallites de MoO₃ ou d'oxydes de métaux mixtes (exemple: Al₂(MoO₄)₃ [95], Zr(MoO₄)₂ [93]) est observée.

Plusieurs études ont conclu que la réactivité des solides à base de molybdène est optimale pour le catalyseur correspondant à une teneur en molybdène proche de celle de la monocouche, en effet, Reddy et al. [96] ont évalué les propriétés catalytiques de MoO₃/TiO₂ dans l'oxydation du méthanol et ont trouvé que la conversion en formaldéhyde passe par un maximum pour une teneur de 8%, valeur proche de la valeur théorique requise pour la formation d'une monocouche (7,52 %). D'autre part, Nova et al. [97] rapportent que l'activité catalytique des solides MoO₃/TiO₂ dans la réaction de la réduction catalytique sélective (SCR) de NO augmente régulièrement avec la teneur en MoO₃ jusqu'à 8,7%. Récemment, shetty et al [98], ont observé une activité maximale des solides MoO₃/ZrO₂ dans la réaction d'hydrodéoxygénation de l'anisole quand la teneur en molybdène est proche de celle de la formation d'une monocouche, pour laquelle la proportion des espèces oligomères est prédominante à la surface de ZrO₂. Ces mêmes auteurs rapportent qu'au-delà de la teneur correspondant à la monocouche, la formation des cristallites MoO₃ et Zr(MoO₄)₂ a été révélé par la spectroscopie Raman et par DRX, ce qui entraîne la diminution de l'activité catalytique des solides correspondants.

- **Influence de la température de calcination**

La calcination à des températures modérées permet la formation d'espèces totalement oxydées et bien dispersées tout en évitant la formation de solutions solides ou de composés de structure définie. En effet, un catalyseur Mo/ZrO₂ calciné à 550°C ne présente que les raies caractéristiques du support, tandis que l'élévation de la température de calcination à 700 et 800°C est accompagnée de la formation de la phase mixte Zr(MoO₄)₂, de plus la calcination à des températures >800°C conduit à la décomposition de la phase mixte Zr(MoO₄)₂ en MoO₃ et ZrO₂ selon l'équation :



Par ailleurs, il a également été montré que la calcination des catalyseurs MoO₃/Al₂O₃ à des températures supérieures à 500°C conduit à la formation de la phase Al₂(MoO₄)₃[99,100], qui se décompose en α-Al₂O₃ et MoO₃ à des températures supérieures ou égales à 800°C.

- **Influence de la méthode de préparation**

De manière générale, il est bien connu que les modifications dans les procédures de préparation peuvent affecter fortement les performances catalytiques des solides résultants; Par conséquent, le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant les caractéristiques physiques et chimiques recherchées.

Dans ce contexte, Shi et al. [101] ont montré que des catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$ préparés en utilisant la méthode hydrothermale par hydrolyse d'isopropoxyde de zirconium en présence d'un surfactant cationique, développent plus de sites acides que les solides préparés par les méthodes d'imprégnation et sol gel [102]. Il a également été montré qu'une modification mineure du procédé de la préparation peut avoir un effet important sur les propriétés texturales des catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$; en effet, des échantillons obtenus par l'addition de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ après la formation du gel de $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ont des surfaces spécifiques plus grandes comparés à ceux obtenus par la coprécipitation du molybdène et du zirconium [103]. Dans une autre étude, menée sur des solides Mo/ZrO_2 , il a été montré que les catalyseurs préparés par la méthode de coprécipitation montrent des caractéristiques physico-chimiques différentes de celles des solides préparés par la méthode d'imprégnation. Aucune phase cristalline correspondant à l'apparition de cristallites MoO_3 et à la phase mixte $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ n'a été détectée dans les spectres DRX des échantillons préparés par la méthode de coprécipitation même pour des teneurs élevées, contrairement aux catalyseurs préparés par la méthode d'imprégnation [104].

Par ailleurs, il a été rapporté que la variation du pH de la solution d'imprégnation, contenant le précurseur heptamolybdate d'ammonium, de 2 à 8, réduit la dispersion des espèces MoO_3 [105].

D'autre part et afin d'améliorer les performances catalytiques des solides, de nouvelles méthodes de préparation ont été proposées. Ces méthodes préconisent le remplacement de la source habituelle de molybdène ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) par d'autres précurseurs, oxyde (tel que les hétéropolyanions) [106,107] ou sulfure [108, 109].

Dans le but de montrer l'effet de la durée de la maturation de la suspension d'imprégnation, des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ont été préparés par la méthode d'imprégnation en utilisant une solution de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [110]. Pour un long temps de contact oxyde/ H_2O , la dissolution de l'alumine est favorisée et les auteurs observent, par RAMAN et DRX, la

formation de cristallites de $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ sur Al_2O_3 . La formation de ce composé conduit à la formation de MoO_3 après calcination. Au contraire, en réduisant au minimum le temps de contact (quelques secondes) empêche la formation et la cristallisation de $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ et donc limite rigoureusement la formation de MoO_3 après calcination ce qui résulte en une meilleure dispersion du molybdène. Une représentation schématique de ces résultats est donnée sur la figure I.7.

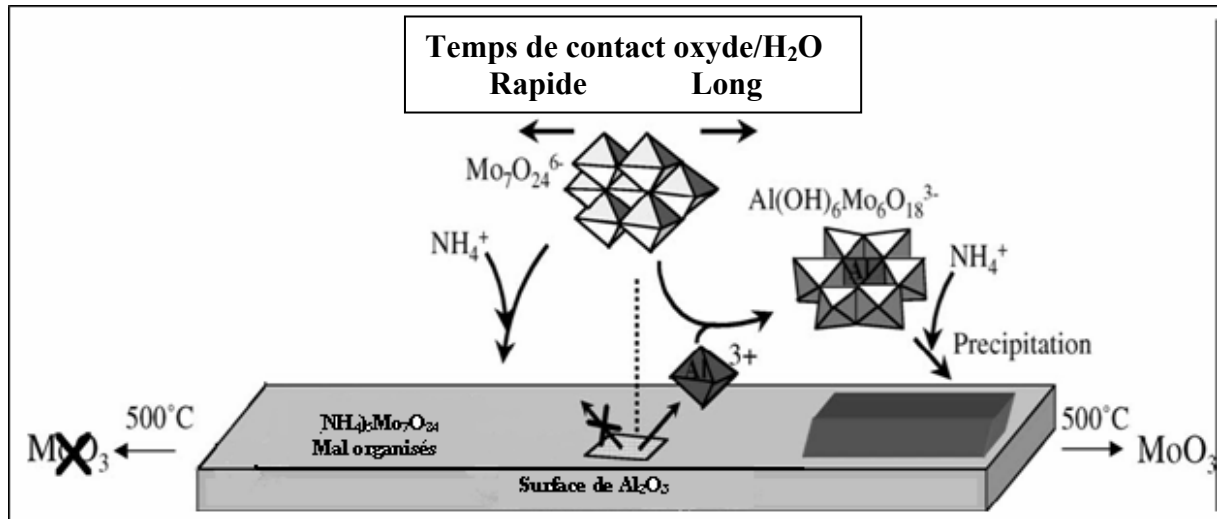


Fig I.7 : schéma représentatif des phénomènes se produisant à l'interface oxyde/H₂O (imprégnation) et oxyde/gaz (calcination) à l'échelle moléculaire, pendant la préparation des solides Mo/Al₂O₃ [110]

I.1.2. Structure des oxydes de tungstène supportés

- **Influence du support**

Les propriétés structurales des échantillons de WO₃/Nb₂O₅ préparés par imprégnation ont été comparées avec celles des catalyseurs supportés sur Al₂O₃ préparés par la même méthode.

Les résultats ont montré que la dispersion de WO₃ est meilleure sur l'oxyde de niobium que sur l'alumine, en effet, la formation des cristallites de WO₃ sur la surface de Nb₂O₅ exige des teneurs en tungstène beaucoup plus élevées que sur Al₂O₃ [111].

Baker [112,113], a pour sa part, axé ses recherches sur l'influence de la nature de la phase cristalline, α ou γ , de l'alumine utilisée comme support. Selon cet auteur, l'utilisation de la phase α -Al₂O₃ en tant que support modifie l'interaction "phase oxyde- support". Il a ainsi constaté que la réduction des catalyseurs supportés sur α -Al₂O₃ était plus facile comparée à

celle des catalyseurs supportés sur γ - Al_2O_3 . D'autre part, Lebarbier et al.[114,115], ont étudié l'influence de la cristallinité initiale du support sur les propriétés structurales et catalytiques des solides à base de tungstène supportés sur oxyde et hydroxyde de titane et de zirconium, d'après ces auteurs, les solides préparés présentent des propriétés structurales et catalytiques comparables et qu'aucun effet significatif de la forme initiale du support n'a été constaté. Récemment, ces résultats ont été contredits par Zhou et al. [116], qui ont montré que des clusters WO_x contenant des cations de zirconium constituent les espèces les plus actives, ces clusters ne peuvent se former que dans le cas d'une préparation impliquant un précurseur amorphe de la zircone tel que $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-x}$.

Par ailleurs, dans une étude menée sur des catalyseurs W/SiO_2 , les auteurs [117, 118] ont montré que l'utilisation de la silice en tant que support, réduit considérablement l'interaction "oxyde de tungstène- support" et par conséquent augmente la réductibilité de la phase oxyde de tungstène présente à la surface, en comparaison avec l'oxyde de tungstène supporté sur alumine- γ .

- **Influence de la teneur**

Plusieurs auteurs [119,120] confirment qu'à des teneurs inférieures à la valeur correspondant à la monocouche, des espèces monotungstates isolées, difficiles à réduire, prédominent sur la surface des catalyseurs supportés sur l'oxyde de zirconium. En revanche, les cristallites tridimensionnelles WO_3 , fortement réductibles, coexistent avec les polytungstates amorphes bidimensionnels à des teneurs excédant la monocouche. Ainsi, la présence d'un maximum de l'activité catalytique aux densités intermédiaires de WO_x représente un compromis entre l'accessibilité aux espèces WO_x et leur réductibilité [121-123]. De plus, pour des solides $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, il s'est avéré que la structure de l'oxyde de tungstène supporté varie en fonction de la densité du tungstène en surface (W/nm^2) :

- **En dessous de la monocouche ($< 5.5\text{W}/\text{nm}^2$)** : les diffractogrammes n'ont montré que des raies correspondants au support.
- **En dessus de la monocouche ($\geq 5.5\text{W}/\text{nm}^2$)** : des raies caractéristiques de WO_3 orthorhombique apparaissent [111].

- **Influence de la température de calcination**

C. Martin et al. [111] ont étudié l'influence de la température de calcination (entre **700°C et 1000°C**) sur la morphologie des espèces constituant la surface du catalyseur $14.7\%WO_3/\gamma-Al_2O_3$, ils ont mis en évidence que lorsque l'échantillon est calciné à 700°C seules les cristallites WO_3 orthorhombiques très dispersées constituent la surface. Une augmentation de la température de calcination à 900°C entraîne une transformation partielle de la phase γ -alumine en phase θ et la disparition des raies caractéristiques de WO_3 accompagnée de l'apparition de nouvelles raies caractéristiques de $Al_2(WO_4)_3$. Cette transformation est totale après calcination à 1000°C.

- **Influence de la méthode de préparation**

Dans une étude [124] menée sur des catalyseurs W/ZrO_2 , préparés par les méthodes d'imprégnation et de coprécipitation, les diffractogrammes de rayons X, ont montré que pour la même teneur, les raies, correspondant aux cristallites WO_3 , sont plus intenses dans le cas des solides préparés par la méthode d'imprégnation. De plus, la densité du tungstène en surface correspondant à l'apparition des raies caractéristiques diffère pour les deux méthodes de préparation : 5.5Wat/nm^2 pour la méthode d'imprégnation contre 7.3Wat/nm^2 pour la méthode de coprécipitation. Par conséquent, les auteurs suggèrent que la méthode de coprécipitation favorise la dispersion, des espèces WO_x sur la surface de l'oxyde de zirconium en retardant la formation des cristallites WO_3 . D'autres auteurs ont également rapporté qu'une meilleure dispersion des espèces WO_x est obtenue pour les catalyseurs préparés par la méthode de coprécipitation [125] et sol gel [126] par rapport à ceux préparés par imprégnation.

D'autre part, Boyse et Ko [127] ont étudié la performance catalytique des échantillons préparés par imprégnation et sol-gel, dans la réaction d'isomérisation du n-butane, en fonction de la température de calcination, ils ont trouvé qu'à teneur égale en tungstène, les échantillons préparés par sol gel nécessitent des températures de calcination plus élevées pour être actifs, les auteurs expliquent ceci par le fait que dans la méthode sol gel les espèces de tungstène doivent d'abord migrer vers la surface du support avant de former les espèces actives, néanmoins ces auteurs ont conclu, en utilisant la spectroscopie infrarouge, que la

nature et la structure des espèces WO_x actives étaient les mêmes indépendamment de la méthode de préparation utilisée.

III.2. Propriétés catalytiques des solides à base d'oxydes de molybdène et de tungstène supportés

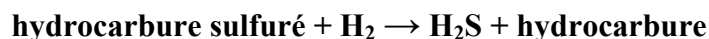
L'intérêt pour l'étude des espèces de molybdène et de tungstène, supportés sur différents oxydes, est justifié par la variété de leurs applications catalytiques, telles que :

- L'hydrodésulfuration [128].
- La métathèse des oléfines [129].
- L'oxydation sélective des hydrocarbures [130,131].
- La déshydrogénation oxydante des alcools [132,133].
- La formation des alcools mixtes dans l'hydrogénation de CO [134].
- La réduction de NO_x par NH_3 [135].
- La déshydratation des alcools [136].

Les travaux de la littérature, relatifs à ces oxydes, sont très nombreux; nous citerons les plus importants :

✓ **Hydrodésulfuration**

Le procédé d'hydrodésulfuration (HDS) consiste à éliminer le soufre des composés sulfurés par réaction avec l'hydrogène, le soufre étant transformé en hydrogène sulfuré selon la réaction :



Les catalyseurs actifs pour cette réaction sont constitués de sulfures métalliques (MoS_2 et WS_2) supportés sur l'alumine à cause de ses propriétés texturales et mécaniques [137]. Des études ont été entreprises pour développer de meilleurs catalyseurs pour ce processus, et cela par l'ajout du cobalt ou du nickel aux catalyseurs MoS_2 et WS_2 . De nouveaux supports ont été proposés pour l'amélioration de l'activité des catalyseurs d'hydrodésulfuration, parmi ces nouveaux supports, des oxydes mixtes à base de TiO_2 combiné à l'alumine, l'oxyde de zirconium ou la silice, le système $TiO_2-Al_2O_3$ a été étudié de manière très étendue [138]. Le rôle favorable de TiO_2 comme additif à Al_2O_3 est expliqué par un affaiblissement des interactions entre MoO_3 et Al_2O_3 [139–141], ce qui rend la formation de MoS_2 à partir de $MoO_3/Al_2O_3-TiO_2$ plus facile qu'à partir de MoO_3/Al_2O_3 .

- **Oxydation sélective des hydrocarbures**

Plusieurs éléments comme Mo et W ont été utilisés comme additifs aux catalyseurs supportés à base de vanadium, afin d'augmenter leur activité et améliorer leur sélectivité dans les réactions d'oxydation sélective des hydrocarbures [130,131, 142-144]. Zhang et al. [145] ont attribué l'activité catalytique dans l'oxydation du méthane en formaldéhyde, aux groupements Mo=O de la phase mixte $Zr(MoO_4)_2$ qui se forme au sein du solide Mo/ZrO₂, calciné à 550°C, tandis que les solides qui contiennent du trioxyde de molybdène conduisent à une forte proportion en oxydes de carbone.

- **Réduction sélective de NO (SCR) (SCR: Selective Catalytic Reduction)**

Le vanadium est le métal le plus actif pour la réduction des NO_x mais il est également responsable de l'oxydation indésirable de SO₂ en SO₃; les oxydes de molybdène et de tungstène sont utilisés comme additifs au catalyseur industriel V₂O₅/TiO₂ et ce pour limiter l'oxydation de SO₂. Les catalyseurs MoO₃/TiO₂ ont été étudiés pour cette réaction et il a été montré que leur activité est principalement influencée par la concentration des espèces de molybdène en forte interaction avec la phase anatase [146,147].

- **Oxydation des alcools**

L'oxydation partielle du méthanol est d'un grand intérêt pour les applications industrielles [148]. Kim et al. [62] ont rapporté que l'oxydation du méthanol en formaldéhyde est favorisée sur des catalyseurs Mo/Al₂O₃ ayant une teneur en molybdène inférieure à celle requise à la monocouche tandis que les réactions de type acide (condensation intermoléculaire), conduisant au diméthyléther, deviennent prédominantes pour des teneurs en molybdène dépassant la teneur requise pour la monocouche.

Cette réaction a été également étudiée par Wachs et al. [149,120] sur les catalyseurs Mo/ZrO₂, ils ont constaté que l'activité catalytique pouvait être corrélée aussi bien à la réductibilité des espèces d'oxyde de molybdène sur la surface des catalyseurs qu'à leur morphologie.

- **Déshydrogénation oxydante des alcanes**

De nombreuses études se sont intéressées à l'utilisation des solides à base de molybdène dans les réactions d'oxydation déshydrogénante des alcanes légers [74, 150,151]. Abello et al. [152] ont attribué l'activation de la liaison C-H de l'alcane et la formation de l'oléfine correspondante aux sites acides de Bronsted liés aux oligomères MoO_x où le molybdène se trouve dans une coordinence octaédrique. Dans une étude de Iglesia et al. [153] sur la déshydrogénation oxydante du propane en présence de catalyseurs Mo/ZrO₂, les auteurs ont constaté que l'addition d'un oxyde basique (Cs₂O, K₂O, Li₂O) empêche la réduction des groupements MoO_x et conduit ainsi à une diminution du taux d'activation de la liaison C-H.

- **Déshydratation des alcools et isomérisation des alcanes : acidité des catalyseurs supportés contenant Mo ou W**

L'acidité des catalyseurs à base de molybdène et de tungstène supportés, qui est l'une des propriétés requises dans les réactions d'isomérisation des alcanes impliquant un mécanisme purement acide ou bifonctionnel, a été étudiée par plusieurs auteurs [154-162]. Elle a été évaluée par des réactions tests telles que la déshydratation des alcools [154, 158], ou par l'adsorption de molécules sondes telles que la pyridine ou l'ammoniac [155-157,159-162].

VI. DECOMPOSITION DE L'ISOPROPROPANOL

La déshydratation des alcools est un test catalytique important pour identifier les sites acides et basiques sur les catalyseurs hétérogènes [163,164]. Elle permet d'établir la force, la distribution et la densité des sites. La déshydratation de l'isopropanol [165,166], du 1-butanol [167,168] et du 4-méthyl-2-pentanol [169,170] sont les réactions les plus souvent rapportées. Particulièrement, la décomposition de l'isopropanol a longtemps été considérée comme réaction test des propriétés acido-basiques de la surface des catalyseurs [171].

En effet, l'isopropanol subit une déshydratation en propène sur des sites acides et une déshydrogénation via un mécanisme concerté sur des sites acides et basiques adjacents pour conduire à la formation de l'acétone. Ai et Suzuki [171] ont été les premiers à avoir corrélé différentes propriétés acides et basiques des oxydes métalliques aux vitesses des réactions de déshydratation et déshydrogénation de l'isopropanol.

De plus, tout comme le méthanol et l'éthanol, l'isopropanol peut conduire à une réaction bimoléculaire engendrée par le couplage de deux espèces isopropoxide et former ainsi l'éther diisopropylique sur des sites acides.

Pour de nombreux auteurs [172-178], 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 [173], déshydratation du méthanol ou du méthylbutynol [179] etc..) ou à partir 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 [174-177] la thermogravimétrie [177,178], l'absorption infrarouge [180] ou la microcalorimétrie [181]. L'ensemble de ces travaux montre que les échantillons testés présentent des sites acides Lewis ou Bronsted, de forces très différentes et se situant dans un large domaine de force d'acidité [182]. Pour expliquer comment se produit la réaction de déshydratation, tous les mécanismes proposés font intervenir une attaque acide, sur un site acide de Lewis ou de Bronsted, de l'oxygène alcoolique suivie du transfert d'un hydrogène vers un site basique. Dans la première étape, l'isopropanol se comporte comme une base vis-à-vis de la surface puis la forme intermédiaire résultante se comporte comme un acide dans la seconde étape. La formation du propène nécessite un équilibre entre les sites acides et les sites basiques de l'oxyde [172].

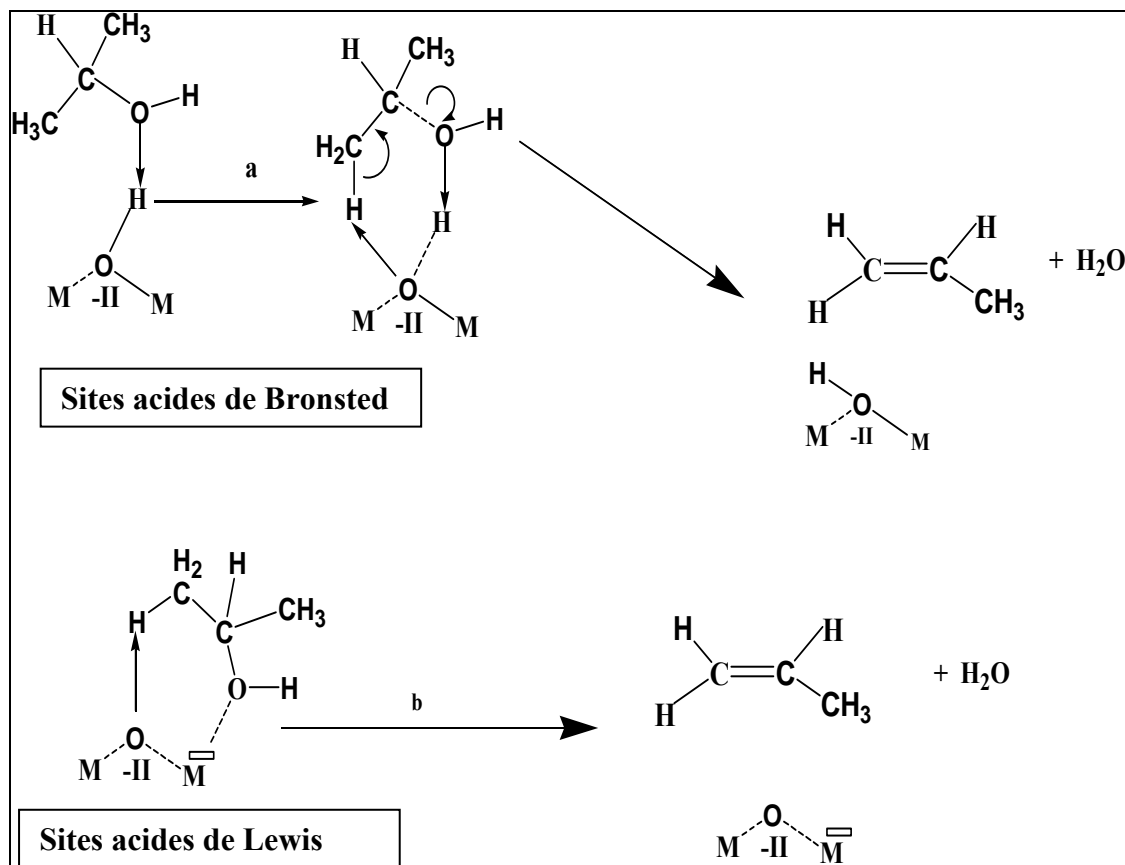


Fig I.8 : Déshydratation de l'isopropanol : modèle 'acide-base'

Un raisonnement comparable pourrait être retenu pour la réaction de déshydrogénation. Les oxydes qui produisent l'acétone sont des oxydes alcalino-terreux et possèdent des valeurs élevées de basicité dans l'échelle de Parks. On peut donc supposer que l'alcool va d'abord se comporter comme un acide vis-à-vis de ces surfaces et perdre l'hydrogène alcoolique au moment de l'adsorption. La formation d'acétone à partir de la forme alkoxy adsorbée nécessite la perte d'un hydrogène donc la participation d'un centre basique. En accord avec les hypothèses habituellement admises, une surface 'basique' favoriserait donc la déshydrogénation [172].

Le mécanisme suggère la formation d'acétone sur les oxygènes basiques de surface O^{2-} qui attaquent l'hydrogène du groupe hydroxyle. La seconde étape peut faire intervenir le cation avec formation d'une espèce hydruure (Fig I.9).

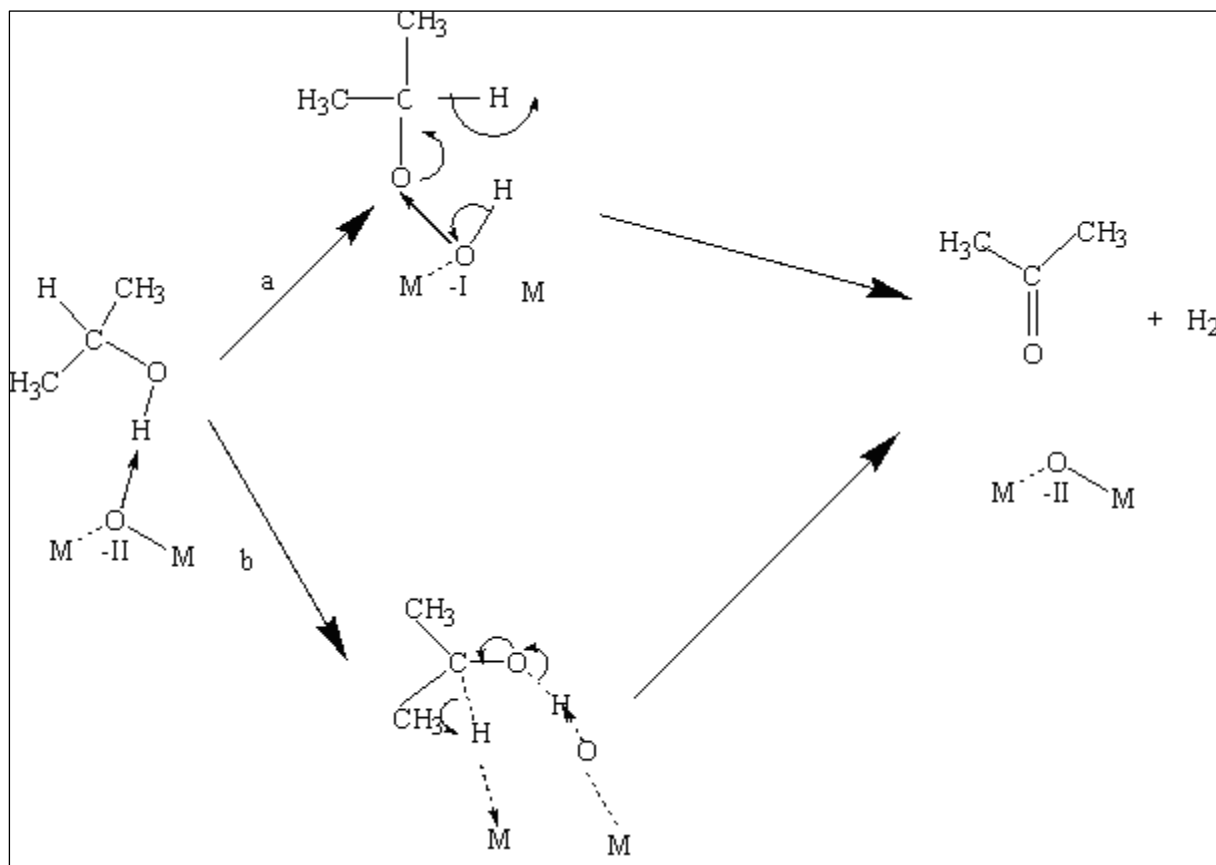


Fig I.9 : Formation de l'acétone : modèle 'acide-base'

Références bibliographiques

- [1] Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons, ASTM STP 225 (1958).
- [2] F. Obenaus, W. Droste, Erdol Kohle, 33 (1980) 271.
- [3] J. Herwig, B. Schlepplinghoff, S. Schulwitz, Hydrocarbon Process p. 86, June 1984.
- [4] D. W. Leyshon, J. A. Sofranko, C. A. Jones, US patent 5026936 (1991).
- [5] G.W. Hearne, K.W. Furman, US Patent 2991320 (1961).
- [6] R.L. Bergman, N.A. Frisch, US Patent 3293268 (1966).
- [7] F.G. Gault, Adv. Catal., 30 (1981) 1.
- [8] T. Yamaguchi, Appl. Catal., 61 (1990) 1.
- [9] J. R. Anderson, M. R. Avery J. Catal. 5(1966)446.
- [10] J. H. Sinfelt, J. Catal. 29 (1973) 808.
- [11] D. I. Yordanov, P. S. Petkov, P.S. Petkova, Petroleum & Coal., 50 (2) (2008) 25.
- [12] M. Guisnet, J.J. Garcia, F. Chevalier, Bull. Soc. Chim., No. 11-12 (1976) 1657.
- [13] J. Martens, P.A. Jacobs, in "Handbook of heterogenous catalysis (G.Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp Eds, VCH, 1997) p1137.
- [14] J. Weitkamp, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Appl. Catal. 8 (1983) 123.
- [15] R. Roldan, F. J. Romero, C. Jimenez-Sanchidrian, J. M. Marinas, J. P. Gomez, Applied Catalysis A: General 288 (2005) 104.
- [16] C. Thonon in " Le pétrole: raffinage et génie chimique " sous la direction de Pierre Wuithier, Chapitre 12 : Isomérisation Ed.Technip (1965).
- [17] W. Kuang, A. Rives, B. Ouled ben tayeb, M. Fournier, R. Hubaut, J. Colloids Interface Sci. 248 (2002) 123.
- [18] Y. Ono, Catal. Today 81(2003) 3-16.
- [19] R. Burch, J. Chem. Soc. Faraday I 74 (1978) 2982.
- [20] G.A. Tsigdinos, W.W. Swanson, Ind. Eng. Chem. Res. 17 (1978) 208.
- [21] A.P.E. York, C. Pham-Huu, P. Delgallo, E.A. Blekkan, M.J. Ledoux, Ind. Eng Chem. Res. 35 (1996) 672.
- [22] P. Delgallo, C. Pham-Huu, A.P.E. York, M.J. Ledoux, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 3302.
- [23] T. Matsuda, K. Watanabe, H. Sakagami, N. Takahashi, Appl. Catal. A: Gen. 242 (2003) 267.
- [24] A. Benadda, A. Katrib, A. Barama, Appl. Catal. A: Gen. 251 (2003) 93.
- [25] H. Al-Kandari, F. Al-Khorafi, H. Belatel, A. Katrib, Catal. Comm. 5 (2004) 225.
- [26] F. C. Meunier, Chem. Comm. (2003) 1954.
- [27] G. D. Yadav, J. J. Nair, Micropor. Mesopor. Mater. 33(1999) 1-48.
- [28] V. C. F. Holm, G. C. Bailey, US Patent 3032599 (1962) 1-4.
- [29] M. Hino, K. Arata, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 6440.
- [30] A. Corma, V. Fornes, M.I. Juanrajadell, J.M.L. Nieto, Appl. Catal. A Gen. 116 (1994) 151.
- [31] X. B. Li, K. Nagaoka, L. J. Simon, J. A. Lercher, S. Wrabetz, F.C. Jentoft, C. Breitkopf, S. Matysik, H. Papp, J. Catal. 230 (2005) 214.
- [32] C.R. Vera, J.C. Yori, J. M. Parera, Appl. Catal. A Gen. 167 (1998) 75.
- [33] A. Ghenciu, D. Farcasiu, Catal. Lett. 44 (1997) 29.

- [34] D. Farcasiu, A. Ghenciu, J.Q. Li, *J. Catal.* 158 (1996) 116.
- [35] S. R. Vaudagna, R. A. Comelli and N. S. Figoli, *React. Kin. Catal. Lett.* 63(1998) 33-40.
- [36] E. Iglesia, S. L. Soled and G. M. Kramer, *J. Catal.* 144(1993) 238-253.
- [37] M. G. Falco, S. A. Canavese, R. A. Comelli and N. S. Figoli, *Appl. Catal. A: General* 201(2000) 37-43.
- [38] M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* (1988) 1259-1260.
- [39] A. H. Karim, S. Triwahyono, A. A. Jalil, H. Hattori, *Appl. Catal. A Gen* 433 (2012) 49-57.
- [40] S. R. Ginjupalli, S. Mugawar, P. N. Rajan, P. K. Balla, V. R. C. Komandur, *Appl. Surf. Sci* 309 (2014) 153-159.
- [41] R. Znaiguia, L. Brandhorst, N. Christin, V. B. Baca, P. Rey, J. M. M. Millet, S. Loricant, *Microporous Mesoporous Mater* 196 (2014) 97-103.
- [42] R. Foo, T. Vazhnova, D. B. Lukyanov, P. Millington, J. Collier, R. Rajaram, S. Golunski, *Appl. Catal. B Environ* 162(2015) 174-179.
- [43] M. Kantcheva, M. Milanova, S. Mametsheripov, *Catal. Today* 191 (2012) 12-19.
- [44] P. Wongmaneevil, B. Jongsomjit, P. Praserttham, *Catal. Lett.* 139(2010) 42-49.
- [45] K. Ngaosuwan, B. Jongsomjit, P. Praserttham, *Catal. Lett.* 136(2010) 134-140.
- [46] B. Samaranch, P.R. Piscina, G. Clet, M. Houalla, N. Homs, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1581-1586.
- [47] A.S.C. Brown, J.S.J. Hargreaves, S.H. Taylor, *Catal. Lett.* 57 (1999) 109-113.
- [48] H. Miyata, Sh. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, F. Hatayama, *Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2291-2295.
- [49] W. Shi, H.-Y. Liu, D.-M. Ren, Z. Ma, W.-D. Sun, *Chem. Res. Chin. Univ.* 22 (2006) 364-367.
- [50] C. Kenney, Y. Maham, A.E. Nelson, *Thermochim. Acta* 434 (2005) 55-61.
- [51] J.R. Sohn, S.G. Lee, D.C. Shin, *Bull. Korean Chem. Soc.* 27 (2006) 1623-1632.
- [52] J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Catal. Lett.* 64 (2000) 141-146.
- [53] G. Larsen and L. M. Petkovic, *Appl. Catal. A: General* 148(1996) 155-166.
- [54] S. Kuba, P. Lukinskas, R. K. Grasselli, B. C. Gates and H. Knosinger, *J. Catal.* 216(2003) 353-361.
- [55] H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer, Berlin, 1996.
- [56] R. Prins, *Adv. Catal.*, 46 (2001) 399.
- [57] J. Handzlik, J. Stoch, J. Ogonowski, M. Mikolajczyk, *J. Mol. Catal. A* 157 (2000) 237.
- [58] J.C. Mol In G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds) *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Wiley-VCH Weinheim (1997) 2387.
- [59] E. Filipek, B. Grzybowska, E. Serwicka, Y. Barbaux, J.P. Bonnelle and J. Grimblot, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 55 (1990) 767.
- [60] M. Ai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49 (1976) 1328.
- [61] 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.
- [62] F. Verpoort, A. R. Bossuyt, L. Verdonck *J. Mol. Catal. A* 95 (1995) 75.
- [63] M. Kazuta, K.I Tanaka *J. Catal.* 123(1990)16.
- [64] D.J. Moodley, C. van Schalkwyk, A. Spamer, J.M. Botha, A.K. Datye, *Appl. Catal.* 318 (2007) 155.
- [65] K.Y.S. Ng, E. Gulari, *J. Catal.* 92 (1985) 340.
- [66] Y. S. Jin, A. Auroux, J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1989) 4179.
- [67] T. Ono, H. Miyata, Y. Kubokawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1987) 1761.

- [68] H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, F. Hatayama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 3659.
- [69] T. Kim, A. Burrows, C. J. Kiely, I. E. Wachs, *J. Catal.* 246 (2007) 370.
- [70] I. E. Wachs, *Catal. Today*, 2 (1996) 437.
- [71] H. Matralis, S. Theret, Ph. Bastians, M. Ruwet, P. Grange, *Appl. Catal. B* : 5 (1995) 271.
- [72] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia and A. T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421.
- [73] S. K. Maity, M. S. Rana, K. Bej, J. Ancheyta-Juarez, G. Murali Dhar and T. R. Prasada, Rao, *Appl. Catal. A* 205 (2001) 215.
- [74] K. Chen, S. Xie, A. T. Bell and E. Iglesia, *J. Catal.* 198 (2001) 232.
- [75] K. V. R. Chary, T. Bhaskar, K. K. Seela, K. Sri Lakshmi, K. R. Reddy, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 291.
- [76] I. Peeters, A. W. Denier Van der Gon, M. A. Reijme, P. J. Kooyman, A. M. de Jong, J. van Grondelle, H. H. Brongersma, and R. A. van Santen, *J. Catal.* 173 (1998) 28.
- [77] J. van Grondelle, H. H. Brongersma, and R. A. van Santen, *J. Catal.* 173 (1998) 28.
- [78] R. B. Quincy, M. Houalla, D. M. Hercules *J. Catal.* 106 (1987) 85.
- [79] C. P. Ceng and G. L. Schrader, *J. Catal.* 60, 276 (1979).
- [80] J. M. Stencel, L. E. Makovsky, T. A. Starkus, J. De Vries, R. Thomas and J. Moulijn *J. Catal.* 90(1984) 314.
- [81] G. C. Bond and S. F. Tahir *Appl. Catal. A*:105 (1993) 281.
- [82] D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, K. Segawa, *J. Catal.* 120 (1989) 325.
- [83] H. Hu, I. E. Wachs and S. R. Bare, *J. Phys. Chem.* 9 (1995) 10897.
- [84] S. Mathew, C. S. Kumara, N. Nagaraju, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 255 (2006) 243.
- [85] H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, N. Kosugi, H. Kuroda, *J. Catal.* 138(1992)746.
- [86] A. N. Desikan, L. Huang and S. T. Oyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88(22) (1992) 3357.
- [87] H. C. Liu, P. Cheung, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 107(2003) 4118-4127.
- [88] T. Bhaskar, K. R.; Reddy, C. P. Kumar, M. R. V. S. Murthy, K. V. R. Chary, *Appl. Catal. A: Gen.* 211(2001)189-201.
- [89] K. V. R. Chary, K. R. Reddy, G. Kishan, J. W. Niemantsverdriet, G. Mestl, *J. Catal.* 226(2004) 283-291.
- [90] E. A. El-Sharkawy, A. S. Khder, A. I. Ahmed, *Micropor. Mesopor. Mat.* 102 (2007) 128-137.
- [91] Y. Okamoto, T. Imanaka, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7102.
- [92] E. Lede, M.C. Abello, O. Ferretti, F. Requejo, *Applied Catalysis A: General* 207.1-2 (2001) 421-431.
- [93] S. Xie, K. Chen, A. T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000)10059-10068.
- [94] I. Shupyk, J. Y. Piquemal, E. Briot, M. J. Vaulay, C. Connan, S. Truong, V. Zaitsev, F. Bozon-Verduraz, *Appl. Catal. A: Gen.* 325 (2007) 140-153.
- [95] A. Christodoulakis, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, S. Boghosian, *J. Catal.* 242 (2006) 16.
- [96] B. Mahipal Reddy, K. Narsimha, P. Kanta Rao, *Langmuir* 7 (1991) 1551.
- [97] I. Nova, L. Lietti, L. Casagrande, L. Dall'Acqua, E. Giamello, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environmental* 17 (1998) 245.
- [98] M. Shetty, K. Murugappan, W. H. Green, Y. Roman-Leshkov, *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2017) 1-21.

- [99] A. A. Ibrahim, G.A. El-Shobaky, *Thermochim. Acta* 147 (1989) 175.
- [100] J. Grimblot, E. Payen, *Surf. Prop. Catal. Non-Metals* 38 (1983) 189.
- [101] S. Wei, L. Hai-yan, R. Dong-mei, M. Zhuo and S. Wen-dong, *Chem. Res. Chinese U.* 22 (3) (2006) 364.
- [102] C. Guo, S. Yao, J. Cao, et al., *Appl. Catal. A* 107 (1994) 229.
- [103] A. Calafat, L. Avilan, J. Aldana, *Applied Catalysis A: General* 201 (2000) 215.
- [104] S. Samantaray, G. Hota, B.G. Mishra, *Catalysis Communications* 12 (2011) 1255–1259.
- [105] Y. Okamoto, S. Umeno, Y. Arima, K. Nakai, T. Takahashi, K. Ushikawa, N. Katada, H. Yoshida, M. Yamada, Y. Akai, K. Segawa, A. Nishijima, H. Matsumoto, M. Niwa, T. Uchijima, *Appl. Catal. A* 170 (1998) 343.
- [106] A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *J. Catal.* 188 (1999) 102.
- [107] C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas, *Appl. Catal. A* 197 (2000) 79.
- [108] W. Eltzner, M. Breyse, M. Lacroix, C. Leclercq, M. Vrinat, A. Muller, E. Diemann, *Polyhedron* 7 (1988) 2405.
- [109] A. Muller, E. Diemann, A. Branding, F.W. Baumann, M. Breyse, M. Vrinat, *Appl. Catal.* 62 (1990) L13.
- [110] X. Carrier, J. F. Lambert, S. Kuba, H. Knozinger, M. Che, *Journal of Molecular Structure* 656 (2003) 231.
- [111] C. Martin, G. Solana, P. Malet, V. Rives, *Catalysis Today* 78 (2003) 365.
- [112] B. Baker, N. Clark, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 30 (1987) 483.
- [113] B. Baker, M. Jasieniak, *Springer Proceeding in Physics*, Vol. 73, p. 279.
- [114] V. Lebarbier, G. Clet, M. Houalla, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 22608-22617.
- [115] V. Lebarbier, G. Clet, M. Houalla, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13905-13911.
- [116] W. Zhou, E. I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, M. S. Wong, I. E. Wachs, C. J. Kiely, *Nat. Chem.* 1(2009) 722-728.
- [117] R. Thomas, J. Moulijn, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 161.
- [118] P. Biloen, G. Pott, *J. Catal.* 30 (1973) 169.
- [119] M. Valigi, D. Gazzoli, I. Pettiti, G. Mattei, S. Colonna, S. De Rossi, G. Ferraris, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 159.
- [120] D.S. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal. A* 106 (1996) 93.
- [121] E. Iglesia, D.G. Barton, S.L. Soled, S. Miseo, J.E. Baumgartner, W.E. Gates, G.A. Fuentes, G.D. Meitzner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 533.
- [122] D.G. Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes, E. Iglesia, *J. Catal.* 181 (1999) 57.
- [123] F. Di Gregorio, V. Keller, *J. Catal.* 225 (2004) 45.
- [124] A. Martinez, G. Prieto, M.A. Arribas, P. Concepcion, J.F. Sanchez-Royo, *Journal of Catalysis* 248 (2007) 288–302.
- [125] M.A. Cortes-Jacome, J.A. Toledo, C. Angeles-Chavez, M. Aguilar, J.A. Wang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22730.
- [126] A. Barrera, J.A. Montoya, M. Viniegra, J. Navarrete, G. Espinosa, A. Vargas, P. del Angel, G. Pérez, *Appl. Catal. A* 290 (2005) 97.

- [127] R.A. Boyse, E.I. Ko, *J. Catal.* 171 (1997) 191.
- [128] P. Grange, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 135.
- [129] **(a)** J. Handzlik, J. Stoch, J. Ogonowski, M. Mikolajczyk, *J. Mol. Catal. A* 157 (2000) 237. **(b)** J.C. Mol In G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds) *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Wiley-VCH Weinheim (1997) 2387.
- [130] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 335.
- [131] J. Zhu, B. Robenstorf, S.L.T. Andersson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85 (1989) 3645.
- [132] Y. Iwasawa, H. Tanaka, *Proc. 8th Int. Congr. Catal.*, Berlin, vol. 4, 1984, p. 381.
- [133] K. Kikutani, *J. Mol. Catal. A* 142 (1999) 265.
- [134] A. Muramatsu, T. Tatsumi, H. Tominaga, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1334.
- [135] **(a)** H. Matralis, S. Theret, Ph. Bastians, M. Ruwet and P. Grange *Appl. Catal. B* : 5 (1995) 271 **(b)** J. Engweiler, J. Harf and A. Baiker *J. Catal.* 159 (1996) 259.
- [136] **(a)** R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Stoczyński, J. Stoch, K. Wcisto *Appl. Catal. A* 125 (1995) 129. **(b)** C. D. Baertsch, K. T. Komala, Y.-H Chua, and E. Iglesia, *J. Catal.* **205** (2002) 44.
- [137] Legislation L76, Directive 2003/17/EC of European Parliament and of the Council, *Official J. Eur. Union* 46 (2003) 10.
- [138] J. Ramirez, L. Ruiz, L. Cedenio, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, *Appl. Catal.* 93 (1993) 163.
- [139] Z.B. Wei, S.C. Jiang, Q. Xin, S.S. Sheng, G.X. Xieng, *Catal. Lett.* 11 (1991) 365.
- [140] S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Appl. Catal. A* 125 (1995) 257.
- [141] B. Scheffer, P. Molhoek, J.A. Moulijn, *Appl. Catal.* 46 (1998).
- [142] A. Satsuma, F. Okada, A. Hattori, A. Miyamoto, T. Hattori, Y. Murakami, *Appl. Catal.* 72 (1991) 295.
- [143] K.V.R. Chary, V. Venkat Rao, G. Muralidhar, P. Kanta Rao, *Catal. Lett.* 7 (1990) 389.
- [144] M. Najbar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 1673.
- [145] X. Zhang, D-h. He, Q-j. Zhang, Q.Ye, B-q. Xu, Q-m. Zhu, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 107.
- [146] S. Okasaki, M. Kumasaka, J. Yoshida, K. Kosaka, K. Tanabe, *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* 20 (1981) 301.
- [147] H. Wise, in: L. Klimisch, J.G. Larson (Eds.), *the Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides*, Plenum, New York, (1975) 235.
- [148] E. J. Boake, A. Boaks, Roberts and Co, Patent 110787 (October 1917).; H.W. Brandt, K. Flittard, J.P. Damand, R. Wambach, H. Wolz, BAYER Society, Patent 1221621 (August 1964).
- [149] D. S. Kim, I. E. Wachs, K. Segawa, *J. Catal.* 146 (1994) 268.
- [150] C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, C. Chaumont, M. J. Ledoux, *J. Catal.* 190(2000) 92
- [151] R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Słoczyński, J. Stoch, K. Wcisło *Appl. Catal. A* 125(1995) 129.
- [152] M.C. Abello, M.F. Gomez, O. Ferretti, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 421.
- [153] K.D. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 195 (2000) 244.
- [154] A. D. Wadsley, *Rev. Pure Appl. Chem*, 5 (1955) 165.
- [155] J. Engweiler, J. Harf and A. Baiker *J. Catal.* 159 (1996) 259.
- [156] M. Niwa, J. Igarashi, *Catal. Tod.* 52 (1999) 71.

- [157] 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.
- [158] C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hodar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodriguez-Castellon *Appl. Catal. A* : 183 (1999) 345.
- [159] H. M. Ismail, C. R. Theocharis, D. N. Waters, M. I. Zaki and R. B. Fahim *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1) (1987) 1601.
- [160] K. Segawa, W. K. Hall, *J. Catal.* 76 (1982) 133.
- [161] S. Rajagopal, J. A. Marzari and R. Miranda *J. Catal.* 151 (1995) 192.
- [162] A. M. Turek, I. E. Wachs, and Elaine DeCanio, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5000.
- [163] J.A. Linnekoski, A.O.I. Krause, A. Holmen, M. Kjetsa, K. Moljord, *Appl. Catal. A Gen.* 174 (1998) 1.
- [164] L. de Mourges, F. Peyron, Y. Trambouze, M. Prettre, *J. Catal.* 7 (1967) 117.
- [165] A. Corma, V. Fornés, F. Rey, *J. Catal.* 148 (1994) 205.
- [166] A.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *React. Kinet. Catal. Lett.* 53 (1994) 397.
- [167] P. Berteau, B. Delmon, *Appl. Catal.* 70 (1991) 307.
- [168] P. Berteau, S. Ceckiewicz, B. Delmon, *Appl. Catal.* 31 (1987) 361.
- [169] M.G. Cutrufello, I. Ferino, V. Solinas, A. Primavera, A. Trovarelli, A. Auroux, C. Picciau, *J. Phys. Chem.* 1 (1999) 3369.
- [170] A. Auroux, P. Artizzi, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, *Micropor. Mater.* 11 (1997) 117.
- [171] M. Ai, S. Suzuki, *J. Catal.* 30 (1973) 362.
- [172] D. Haffad, A. Chambellan, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A*, 168 (2001) 153-164..
- [173] P. Sabatier, R. Mailhe, *Ann. Chim. Phys*, 20(1910) 289.
- [174] M. Ai, *J. Catal.*, 40 (1975) 318.
- [175] J.L. Luy, J.M. Parrera, *Appl. Catal.*, 26 (1986) 295.
- [176] J.R. Sohn, H.J. Jang, *J. Mol. Catal.*, 64 (1991) 349.
- [177] A.M. Youssef, A.I. Ahmed, S.E. Smara, *Matter. Lett.* 10 (1990)175.
- [178] A.M. Youssef, M.R. Mostafa *Bull. Soc. Chem. France*, 5 (1988) 807.
- [179] S.E. Smara, A.M. Youssef, A.I. Ahmed, *Bull. Soc. Chem. France*, 127 (1990) 174.
- [180] A. Aboulayt, Thèse de Doctorat, Université de Caen, (1994).
- [181] C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier, J.C.Lavalley, *J. Mol. Catal.*, 84 (1993) 283.
- [182] A. Auroux, A. Gervasini, *J. Chem. Phys*, 94 (1990) 6371.

Chapitre II

PARTIE EXPERIMENTALE

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 leur préparation ainsi que les principes des différentes techniques expérimentales utilisées pour les caractériser.

Dans une deuxième partie, nous présenterons le montage expérimental utilisé pour les tests catalytiques ainsi que les méthodes d'exploitation des résultats obtenus.

II.1. PREPARATION DES CATALYSEURS

II.1.1. Méthodes de préparation

II.1.1.a. Préparation des catalyseurs par imprégnation

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

- **imprégnation sans interaction** : le précurseur n'interagit pas avec le support.
- **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 :

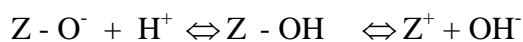
- la liaison électrostatique rencontrée dans l'échange ionique.
- la liaison chimique rencontrée dans l'adsorption hydrolytique, l'ancrage d'ions métalliques complexes ou de complexes organométalliques neutres.

Comment un support est-il échangeur ionique ?

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

II.1.1.b. Préparation des catalyseurs par précipitation

La précipitation 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), l'acide oxalique, l'ammoniaque ou encore des sels cyanures. Le précipité mixte obtenu (ou précurseur mixte) est filtré puis lavé. Le composé final, est obtenu par calcination du précurseur dans des conditions de température 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.

II.2. PROTOCOLE DE PREPARATION 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 la préparation.

Les catalyseurs que nous avons étudiés sont à base de molybdène ou de tungstène sous forme d'oxydes supportés. 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 d'oxyde.

Pour les deux procédures, le molybdène (ou le tungstène) est déposé à différents pourcentages.

L'origine et la pureté des produits utilisés pour la synthèse des catalyseurs sont reportées dans le tableau suivant :

Produit	Fournisseur	Pureté (%)
TiCl ₄	Merk	99
ZrOCl ₂ .8H ₂ O	Alfa aesar	99
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	Strem Chemicals	≥99
(NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ .6H ₂ O	Strem Chemicals	≥99
NH ₄ OH	Merck	25
H ₂ PtCl ₆ .6H ₂ O	Sigma Aldrich	>99,95
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Alfa aesar	98

II.2.1. Préparation par imprégnation du support sous forme de précurseur

1^{er} étape : On a d'abord préparé et séché les hydroxydes (Zr(OH)₄ et Ti(OH)₄).

Pour ce faire, une masse des sels précurseurs ZrOCl₂.8H₂O ou TiCl₄ est solubilisée dans de l'eau bidistillée, les hydroxydes sont précipités en rajoutant, goutte à goutte, à la solution obtenue de l'ammoniaque (NH₄OH) (2M) jusqu'à un pH égal à 10. Les précipités obtenus sont lavés et filtrés. L'élimination de NH₃ est considérée totale quand le pH du filtrat a atteint un pH neutre. Les hydroxydes formés sont séchés à l'étuve à 100°C pendant une nuit. Les supports obtenus sont notés Zr(OH)₄ et Ti(OH)₄.

2^{eme} étape : Les catalyseurs supportés ont été préparés par une imprégnation classique du support (Zr(OH)₄ et Ti(OH)₄) suivant la méthode dite d'Ippatieff [1]. Le support est mis en contact avec la solution du précurseur métallique d'heptamolybdate d'ammonium (NH₄)₆Mo₇O₂₄, ou métatungstate d'ammonium (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₁ de concentration connue et de pH environ égal à 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 80°C. Le produit obtenu (sous forme de pâte) est séché à l'étuve pendant une nuit à 100°C puis broyé. Les poudres sont ensuite calcinées, sous flux d'air, à 450 et 700°C, pendant 4 heures.

II.2.2. Préparation par imprégnation du support sous forme oxyde

Les supports oxydes ont été obtenus par calcination des hydroxydes à 450°C. Les catalyseurs ont été préparés par une imprégnation classique du support (TiO_2 ou ZrO_2) en utilisant les mêmes étapes utilisées dans la procédure a.

II.2.3. Notation des solides étudiés

Les catalyseurs préparés ont été notés comme suit :

- Les catalyseurs préparés par imprégnation sur l'hydroxyde seront notés : **X-YMOH-T**.
- Les catalyseurs préparés par imprégnation sur l'oxyde seront notés : **X-YMO₂-T**.

X= Pourcentage du molybdène ou du tungstène

Y= Mo, W

M = Zr, Ti

T = la température de calcination

La figure **II.1** représente un organigramme qui regroupe toutes les étapes de préparation des catalyseurs.

Préparation des catalyseurs

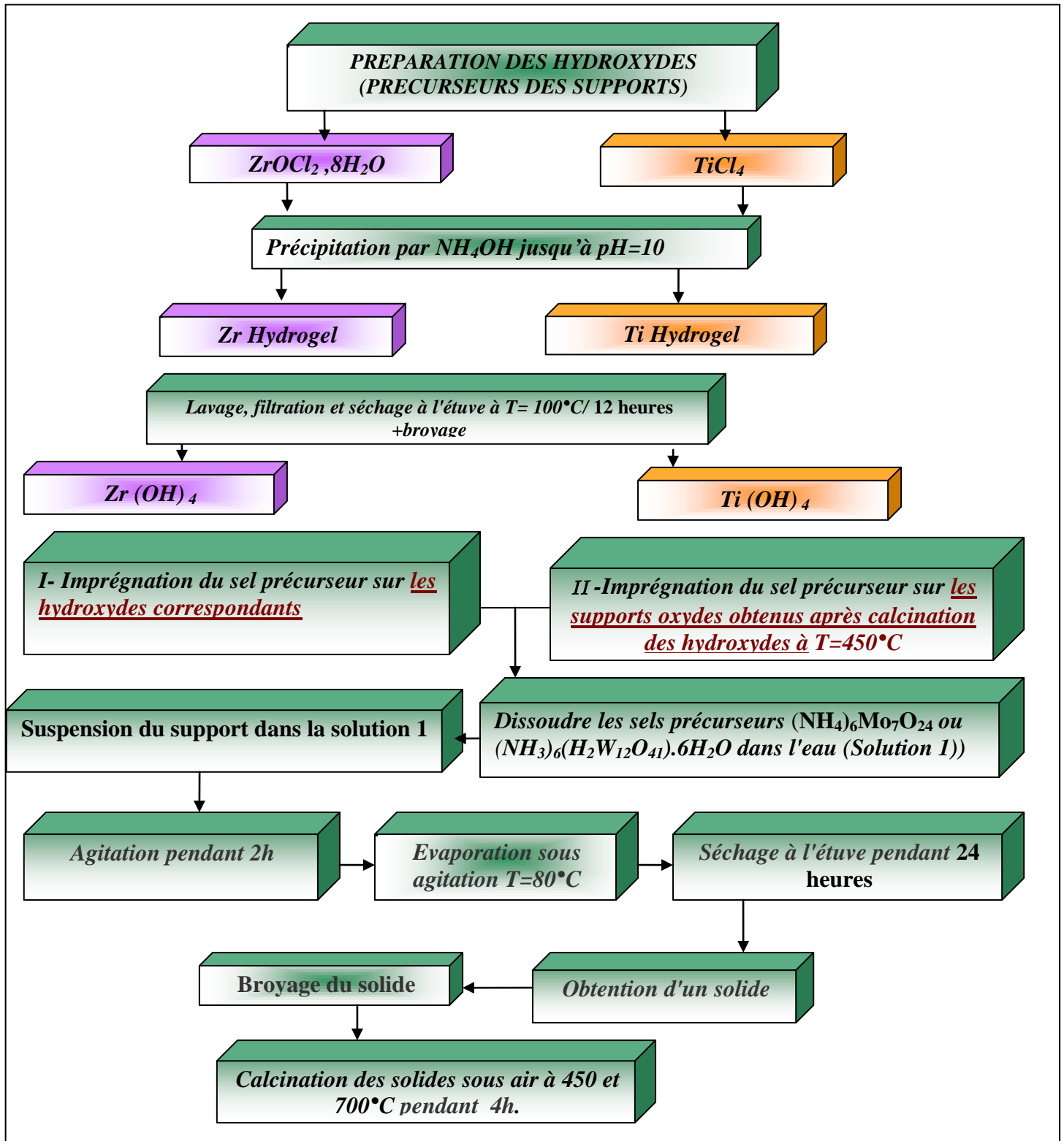


Fig .II.1. Récapitulatif de la préparation des différents catalyseurs à base d'oxyde de molybdène et de tungstène.

II.3. Techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs préparés

Les catalyseurs élaborés ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques d'analyse telle que :

- la mesure des aires spécifiques par la méthode BET,
- la fluorescence X,
- la diffraction des rayons X(DRX),
- la Spectroscopie Raman à Laser (SRL),
- la réduction en température programmée (RTP).

II.3.1. Mesure de la surface spécifique B.E.T. (S_{BET})

La connaissance des propriétés texturales d'un catalyseur a une grande importance car la taille et la porosité des grains 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 dont l'analyse des isothermes d'adsorption qui est certainement l'une des méthodes les plus connues.

La surface spécifique (exprimée en m^2 par gramme) 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, mesurée à l'équilibre de l'adsorption. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [2] est décrit par l'équation suivante:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{c - 1}{cV_m} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

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 : la constante BET qui est caractéristique de l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, elle est égale à $\exp((E_1-E_L)/RT)$ où E_1 est la chaleur d'adsorption du gaz pour la première couche et E_L est sa chaleur de liquéfaction.

En portant $P/V(P_o-P)$ en fonction de P/P_o , on obtient une droite, la détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite permet de calculer V_m ; ((P/P_o) doit être compris entre 0,05 et 0,35 ; domaine de validité de l'équation). La valeur de V_m est directement proportionnelle à la surface spécifique [3].

$$S = \sigma \frac{V_m}{V_M N_A 22400}$$

Avec :

S : Surface spécifique.

V_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

N_A : 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).

Les mesures des surfaces spécifiques ont été réalisées dans un appareil automatique ASAP 2060. Les mesures ont été effectuées avec l'azote à la température d'adsorption de -196°C . La masse de catalyseur utilisée est de 100 mg. Avant chaque mesure, l'échantillon est dégazé à 250°C pendant 1 heure.

II.3.2. Spectroscopie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse qualitative et quantitative qui permet de déterminer et de quantifier la composition élémentaire d'un échantillon. C'est une méthode spectroscopique non destructive de l'échantillon. Elle permet de mesurer des échantillons très variés : minéraux, métaux, huiles, eau, ciments, polymères... etc.

- **Principe**

On utilise les rayons X pour exciter les atomes qui sont dans l'échantillon, ce qui leur fait émettre des rayons X à énergie caractéristique de chaque élément présent. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées et utilisées pour déterminer la composition élémentaire en termes de concentrations massiques des éléments.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre type XEPOS en utilisant un tube à Rayons X pour exciter l'échantillon.

II.3.3. 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 de poudre RX, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Philips de type **PW 1710** fonctionnant avec une anticathode en cuivre ($\text{Cu } \alpha = 1,5418 \text{ \AA}$).

- **Conditions**

-Vitesse du goniomètre : $1^\circ/\text{mn}$

-2 θ : $20 \rightarrow 80^\circ$

-Temps : 1 seconde

-Température : 25°C

Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence ICDD (International Centre for diffraction Data).

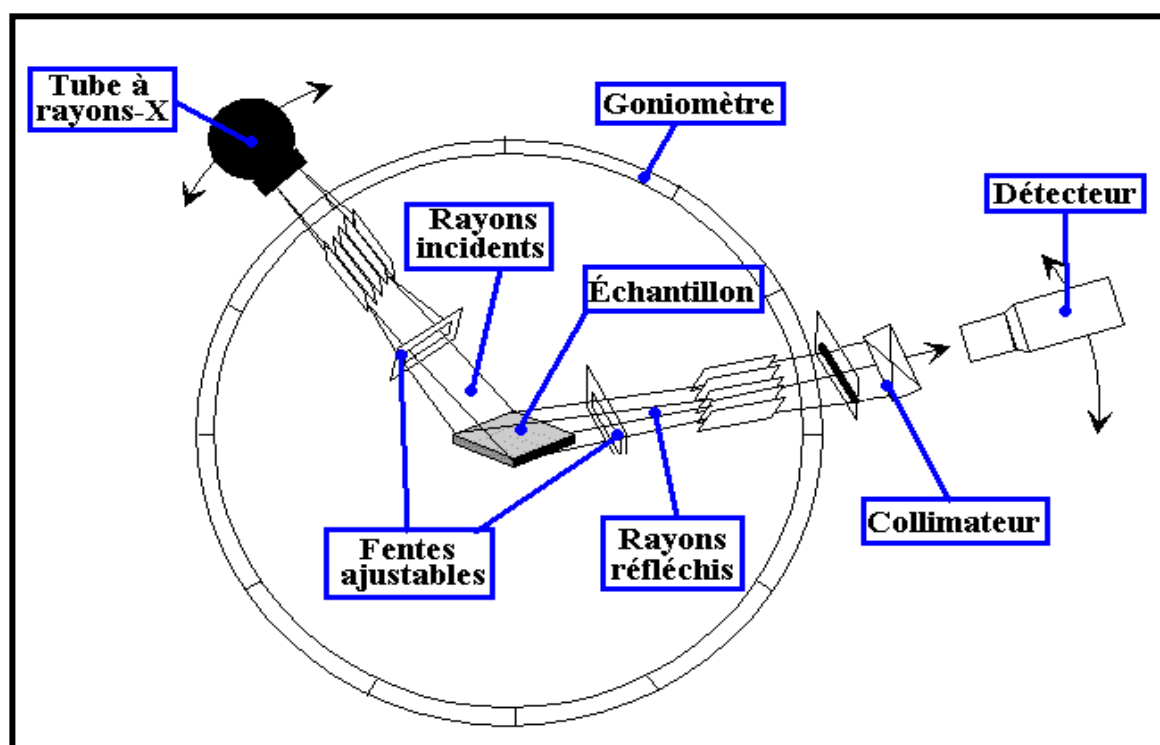
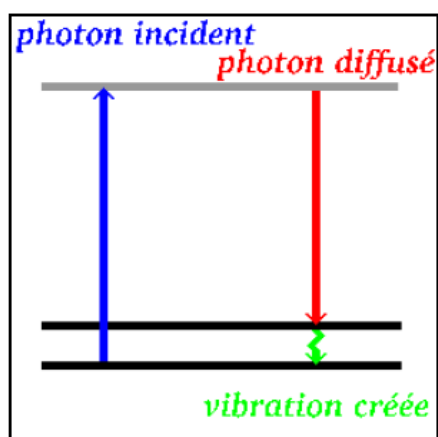


Fig .II.2. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X

II.3.4. Spectroscopie Raman à laser (SRL)

- **Principe**

Le principe de la spectroscopie Raman à laser est relativement simple. Il consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon à analyser. Les photons incidents sont détruits et leur énergie sert à créer des photons diffusés et à créer ou détruire des vibrations dans l'échantillon étudié. Ceci peut être schématisé de la façon suivante:



D'un point de vue pratique, pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut focaliser de la lumière (en général un laser) sur l'échantillon à étudier à l'aide d'une lentille. Ensuite la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur, puis son intensité est mesurée à l'aide d'un photomultiplicateur. La mesure de l'intensité du rayonnement diffusé conduit à un spectre, véritable empreinte structurale du composé étudié, sur lequel la fréquence des bandes est reliée aux énergies de vibration des liaisons atomiques de la matière éclairée.

- **Appareillage et conditions opératoires**

Les analyses SRL ont été effectuées sur l'appareillage BRUKER RAM II, équipé d'un détecteur Ge en utilisant la ligne d'excitation 1064 nm du laser ND YAG. Les données ont été rassemblées en gardant la puissance à 30 mW et en enregistrant 2000 balayages par spectre avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .

II.3.5. Réduction en température programmée (RTP)

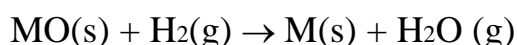
- **Principe**

La technique RTP est largement utilisée comme moyen de caractérisation chimique dans le domaine de la catalyse hétérogène. Elle consiste à suivre la réduction d'un catalyseur en fonction de la température de l'échantillon, qui augmente, à vitesse constante, sous mélange réducteur H₂/Ar. La connaissance de la quantité d'hydrogène consommée durant la RTP ainsi que de la température correspondant aux maxima de réduction donne des informations quantitatives et qualitatives sur la réductibilité des espèces présentes.

- **Appareillage et protocole expérimental**

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures RTP est un appareil «Micromeritics AutoChem 2910», muni d'un détecteur de conductivité thermique. Avant chaque test, l'échantillon est prétraité ex-situ à 450°C pendant 2h puis refroidi jusqu'à température ambiante. Une masse, d'environ 100 mg de l'échantillon, est placée dans un réacteur en quartz, il est chauffé sous gaz réducteur (25% H₂/Ar) avec un programme thermique de réduction entre 25 et 700°C à 7°C/mn. L'eau formée au cours de la réduction est piégée par un mélange froid (propan-2-ol + Azote liquide, T = 213 K).

La réduction d'un oxyde métallique MO par de l'hydrogène peut être décrite par l'équation suivante :



Le taux de réduction de l'oxyde peut être déterminé de manière continue, soit par la quantification de l'hydrogène consommé, soit par celle de l'eau formée.

II.4. Etude de la réactivité catalytique

II.4.1. Description du pilote de décomposition de l'isopropanol

La figure II.3 donne un schéma détaillé du dispositif catalytique qui a permis de tester la réactivité des solides dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. Il est constitué des parties suivantes :

- 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 débitmètres (contrôle du débit),
- un chromatographe en phase gazeuse,
- un intégrateur.

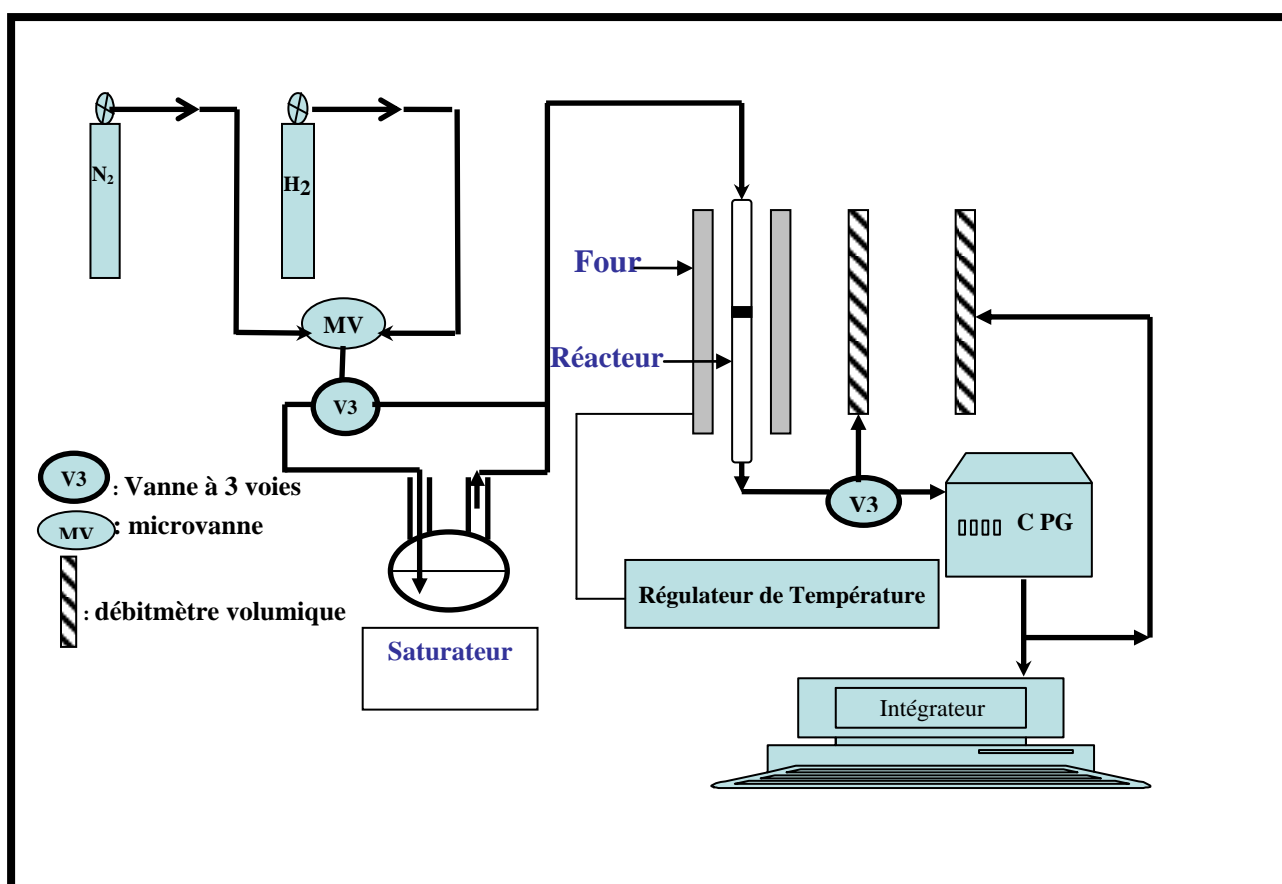


Fig .II.3 : Schéma représentatif du bâti catalytique utilisé pour la réaction de décomposition de l'isopropanol à pression atmosphérique.

II.4.2. Procédure d'un test catalytique de décomposition de l'isopropanol

1^{ère} étape: prétraitement thermique

Une masse de catalyseur préalablement pesée est disposée sur le disque fritté du réacteur qui est disposé au centre du four. Le solide est ainsi traité sous azote à 250°C pendant 1 heure. Le débit de l'azote N₂ est fixé à 40 ml/min et la vitesse de chauffe utilisée est de 5°C/min. Le solide est ensuite refroidi jusqu'à la température de la réaction : 120°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 **HP 3390A**.

II.4.3. Conditions d'analyse

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 de longueur 1,8 m et de diamètre 1/8". Pour une température de colonne de 55°C, la durée d'une analyse chromatographique est de 12 minutes.

Conditions d'analyse :

Température d'analyse : 60°C

Température d'injecteur : 150°C

Température du détecteur : 200°C

Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 0,5 l/h.

II.4.4. Exploitation des résultats : grandeurs calculées

Détermination de la conversion C (%) :

Elle correspond au pourcentage d'isopropanol qui a réagi.

$$C (\%) = \frac{\text{nombre de moles transformées du réactif}}{\text{nombre de moles initiales}} * 100$$

Avec :

$$\text{Nbre de moles transformées} = n_{\text{propène}} + 2 * n_{\text{Ether}} + n_{\text{Acétone}}$$

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* :

$$S_{\text{propène}}(\%) = (n_{\text{propène}} / \text{Nbre de moles d'isopropanol transformées}) * 100$$

$$S_{\text{acétone}}(\%) = (n_{\text{Acétone}} / \text{Nbre de moles d'isopropanol transformées}) * 100$$

$$S_{\text{éther}}(\%) = (2 * n_{\text{Ether}} / \text{Nbre de moles d'isopropanol transformées}) * 100$$

II.5. Etude de la réaction d'isomérisation du n-butane

II.5.1. Préparation des catalyseurs

Les solides possédant les meilleures activités catalytiques dans la réaction de décomposition de l'isopropanol ont été utilisés comme supports pour la préparation d'une série de catalyseurs à base de platine ou de nickel ; ils ont été préparés à partir de solutions aqueuses d'acide hexachloroplatinique $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la méthode d'imprégnation. Les catalyseurs ainsi préparés ont été calcinés à 450°C .

• Liste et notation des solides à base de platine ou de nickel

Catalyseur	Notation
0.5% Pt/15% W/Zr(OH) ₄	0.5Pt/15-WZrOH-700
1% Pt/15% W/Zr(OH) ₄	1Pt/15-WZrOH-700
1% Pt/20% W/Zr(OH) ₄	1Pt/20-WZrOH-700
0.5% Pt/15% W/TiO ₂	0.5 Pt/15-WTiO ₂ -450
1% Pt/15% W/TiO ₂	1Pt/15-WTiO ₂ -450
1% Pt/20% W/TiO ₂	1 Pt/20-WTiO ₂ -450
1% Ni/15% W/Zr(OH) ₄	NiWZr
1% Ni/15% W/TiO ₂	NiWTi
1% Pt/10% Mo/Zr(OH) ₄	PtMoZr
1% Ni/10% Mo/Zr(OH) ₄	NiMoZr
1% Pt/10% Mo/TiO ₂	PtMoTi
1% Ni/10% Mo/TiO ₂	NiMoTi

II.5.2. Description du pilote de l'isomérisation du n-butane

La figure II.4 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,
- une arrivée de butane muni d'une micro -vanne,
- un réacteur tubulaire en pyrex,
- un four muni d'un programmeur de température (chauffage du réacteur),
- une sortie vers le chromatographe,

- deux débitmètres (contrôle du débit),
- un chromatographe en phase gazeuse,
- un PC.

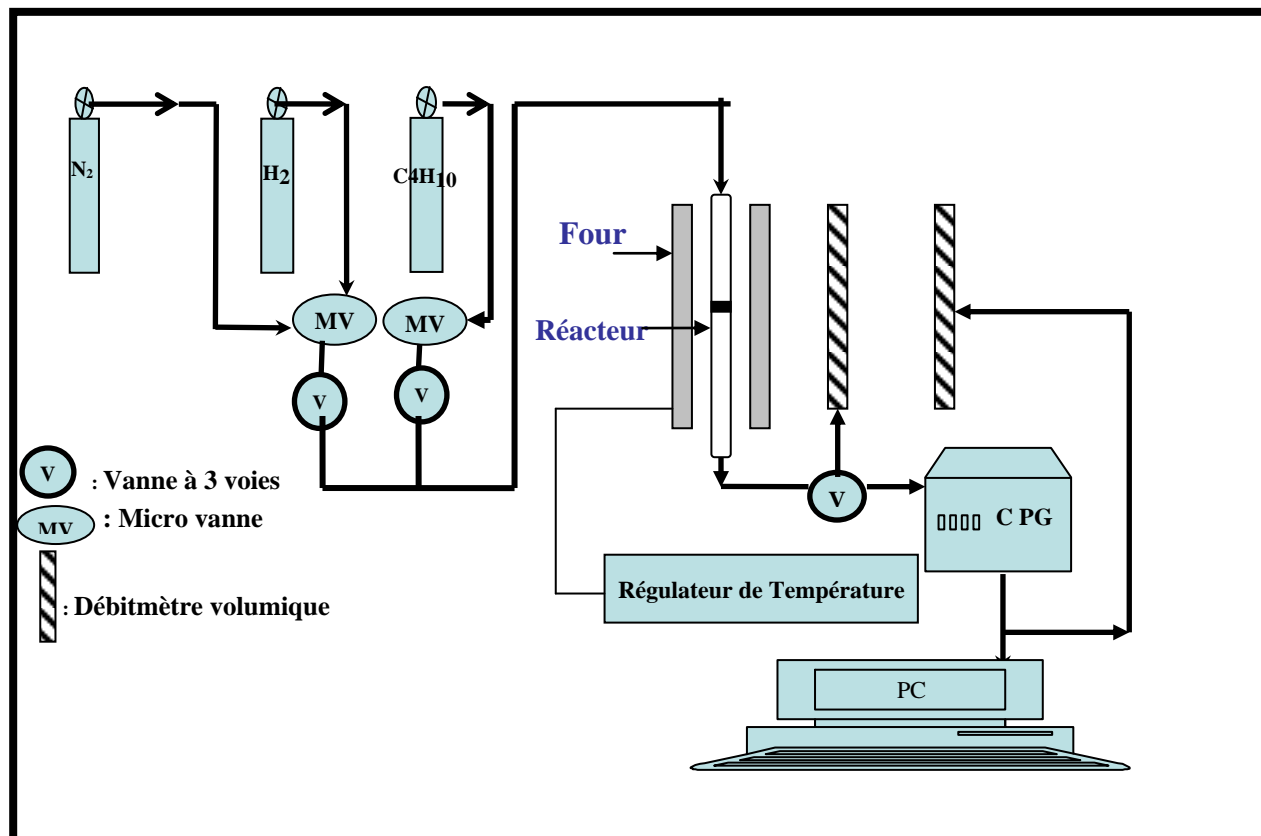


Fig .II.4 : Schéma représentatif du bâti catalytique utilisé pour l'isomérisation du n-butane.

II.5.3. Analyse des produits de 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 de type (Agilent technologies, Model # 7890A GC System) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire (50m x 200um x 0.5um PONA).

- **Conditions d'analyse :**

Température d'analyse : 60-200°C

Température d'injecteur : 150°C

Température du détecteur : 200°C

Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 3,5ml/min.

II.5.4. Exploitation des résultats : grandeurs calculées

Détermination de la conversion C (%) :

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

$$\boxed{C (\%) = (\text{nombre total de moles transformées} / \text{nombre de moles initiales}) * 100}$$

Le calcul du nombre de moles transformées ou qui ont réagi ($N_{\text{réagi}}$), pour le craquage et l'isomérisation du n-butane (C_4H_{10}), se fait en considérant les réactions suivantes :

Craquage:



Isomérisation :



Le nombre total de moles de butane ayant réagi s'écrit alors ($N_{t_{\text{réagi}}}$) :

$$N_{t_{\text{réagi}}} = \text{nb } C_1/4 + \text{nb } C_2/2 + \text{nb } C_3 \cdot 3/4 + \text{nb } C_4 \text{ isomérisées}$$

$$N_{\text{initial}} = \text{nb moles injectée} = N_{t_{\text{réagi}}} + N_{\text{restant}}$$

$$\boxed{C (\%) = \{ N_{t_{\text{réagi}}} / (N_{t_{\text{réagi}}} + N_{\text{restant}}) \} * 100}$$

Détermination de la sélectivité (%)

La sélectivité S_i (%) en un produit **i** est définie comme étant le nombre de moles N_{bi} du produit **i** formé sur le nombre total de moles de tous les produits de la réaction :

$$\boxed{S_i (\%) = 100 * N_{bi} / N_{t_{\text{réagi}}}}$$

Références bibliographiques

- [1] H. Pines, R. Olberg, V. Ipattieff, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 537.
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller, J. Amer. Chem. Soc, 60 (1938) 309.
- [3] A. McClellan et H.F. Hansberger, J. Coll. Inter. Sci, 23 (1967). 577.

Chapitre III

CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Dans le premier chapitre, nous avons relaté que les propriétés catalytiques des solides à base de molybdène ou de tungstène supportés dépendent de la structure des espèces présentes à la surface de ces solide qui, elle, dépend de plusieurs paramètres tels que : le support utilisé, la teneur, la température de calcination et la méthode de préparation.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de l'évolution des états de surface de nos solides en fonction des paramètres précités, pour cela, plusieurs techniques de caractérisation physico-chimiques ont été mises en œuvre pour étudier les propriétés structurales et texturales des catalyseurs après leur calcination. Les catalyseurs ont été caractérisés par les techniques suivantes: la fluorescence des rayons X, la mesure de surfaces spécifiques, la diffraction des Rayons X, la spectroscopie Raman, la réduction en température programmée: RTP et la mesure des propriétés acido-basiques par la réaction test de décomposition de l'isopropanol.

III.1. Caractérisation des catalyseurs monofonctionnels

III.1.1. Résultats de la mesure des surfaces spécifiques (B.E.T)

Les surfaces spécifiques des catalyseurs supportés ont été mesurées en utilisant la méthode BET.

Les aires **BET** des supports et des catalyseurs, les teneurs en molybdène ou en tungstène déterminés par FRX ainsi que les densités en molybdène et en tungstène par unité de surface du support sont regroupées dans les tableaux **III.1- III.4**.

La densité de MoO₃ et celle de WO₃ à la surface des catalyseurs ont été calculées en utilisant la relation suivante :

$$D = \frac{X \cdot N_A}{100 \cdot M \cdot S_{Catalyseur} \cdot 10^{18}}$$

N_A: Nombre d'Avogadro N= 6,023 10²³

S_{catalyseur} : Surface du catalyseur en (m²/g) ;

M : Masse molaire du métal (molybdène ou tungstène) : M_{Mo}=95.94g/mol; M_W=183.85g/mol.

X : Pourcentage massique du molybdène ou du tungstène.

De manière globale, l'examen des résultats de la mesure des aires spécifiques permet de dégager les remarques suivantes :

- les valeurs des surfaces spécifiques des catalyseurs dépendent de la méthode de préparation, de la teneur en phase active (molybdène ou tungstène), du support utilisé et de la température de calcination.
 - l'augmentation de la température de calcination, que ce soit pour les supports ou bien pour les catalyseurs, entraîne une diminution de la surface spécifique et par conséquent une augmentation de la densité du molybdène ou du tungstène à la surface des catalyseurs.
- Nous rapportons dans ce qui suit une analyse des résultats de la mesure des surfaces spécifiques de chaque série des catalyseurs étudiés.

III.1.1.a. Catalyseurs à base de molybdène

✓ Catalyseurs à base de molybdène supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2

Tableau III.1: Caractérisations structurales des solides à base de molybdène supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2

Echantillons	%Mo ^(*)	Surfaces BET (m ² /g)	Densité en surface (at-Mo/nm ²)
Zr (OH)₄-450		68	-
Zr (OH)₄-700		25	-
5-MoZrOH-450	4	99	2.6
5-MoZrOH-700	4	49	5.2
10-MoZrOH-450	8	111	4.5
10-MoZrOH-700	9	99	5.9
15-MoZrOH-450	13	67	11.8
15-MoZrOH-700	10	37	17.2
5-MoZrO₂-450	4	80	3.0
5-MoZrO₂-700	4	47	5.4
10-Mo-ZrO₂-450	8	90	5.8
10-Mo-ZrO₂-700	8	53	9.6
20-Mo-ZrOH-700	14	38	22.3

(*) : Valeurs calculées à partir de la fluorescence X

Les résultats, obtenus pour les solides à base de molybdène supportés sur la zircone, nous permettent de remarquer que :

- les surfaces des solides préparés par imprégnation sur $Zr(OH)_4$ (99-111 m²/g) sont supérieures à celles des solides préparés par imprégnation sur ZrO_2 (80-90 m²/g).

- quelle que soit la température de calcination, l'introduction du molybdène sur l'hydroxyde ou l'oxyde de zirconium entraîne une augmentation des surfaces des catalyseurs résultants, ceci peut être expliqué par l'interaction forte entre MoO_3 et le support, laquelle réduit la diffusion du zirconium vers l'extérieur et par conséquent empêche l'agglomération [1], conduisant à l'augmentation des surfaces spécifiques. Ces résultats vont dans le sens de ceux obtenus par Zhao et al. [2] qui ont montré que les surfaces spécifiques des différents systèmes de catalyseurs supportés sur l'oxyde de zirconium, contenant : MoO_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , CuO et NiO , sont beaucoup plus grandes que celle de ZrO_2 pur calciné à la même température et ce indépendamment de la méthode de préparation.
- les surfaces des catalyseurs MoZrOH augmentent quand la teneur en molybdène augmente jusqu'à une teneur de 10%, elle diminue par la suite quand la teneur en molybdène atteint 15%. Une interaction forte entre les espèces de molybdène et la surface de Zr(OH)_4 au cours de la préparation empêcherait l'agglomération de ces espèces dans les pores jusqu'à une certaine teneur. Quand la teneur en molybdène dépasse cette valeur limite, l'agglomération ne peut plus être empêchée à cause de l'excès du molybdène qui ne peut plus interagir entièrement avec le support.
- de même, les surfaces des catalyseurs Mo/ZrO_2 augmentent avec l'augmentation de la teneur en molybdène et ceci n'est pas conforme aux résultats de la littérature, en effet, il est généralement connu que l'imprégnation d'un métal sur un oxyde conduit toujours à la diminution de la surface spécifique et cela est dû au fait que : (i) la phase active contribue au poids total du catalyseur et par conséquent diminue sa surface par le fait que la proportion de la surface spécifique du support est inférieure dans le catalyseur que dans le support seul (ii) la phase active peut partiellement bloquer les pores du support. Dans notre cas, l'augmentation de la surface spécifique est peut être due au fait que le molybdène existe sous forme d'espèces oxygénées, dans la solution d'imprégnation, et que l'oxyde de zirconium utilisé a été préparé au laboratoire (calcination de Zr(OH)_4 à 450°C pendant 4h), l'interaction entre les atomes d'oxygène liés au molybdène et les défauts de structure de la zircone préparée désagrège les particules de cette dernière, conduisant à l'augmentation de la surface spécifique [3].

✓ **Catalyseurs à base de molybdène supportés sur Ti(OH)₄ et TiO₂****Tableau III.2:** Caractérisations structurales des solides à base de molybdène supportés sur Ti(OH)₄ et TiO₂

Echantillons	%Mo ^(*)	Surfaces BET (m ² /g)	Densité en surface (at-Mo/nm ²)
Ti (OH)₄-450	-	64	-
Ti (OH)₄-700	-	2	-
5-MoTiOH-450	5	93	3.3
10-MoTiOH-450	7	115	3.8
10-MoTiOH-700	9	3	83.8
15-MoTiOH-450	12	93	7.9
5-MoTiO₂-450	5	37	8.7
5- MoTiO₂-700	-	2	142.6
10- MoTiO₂-450	8	73	6.6
10- MoTiO₂-700	-	6	108.2

A partir des résultats consignés dans le tableau **III.2**, on a dégagé les remarques suivantes :

- la surface spécifique de l'oxyde de titane préparé par calcination de l'hydroxyde à 700°C (2 m²/g) est beaucoup plus faible que celle du solide calciné à 450°C (64 m²/g), cette différence est due à un changement de phase de cristallisation de l'oxyde : anatase ←→rutile.
- de même que pour l'hydroxyde, Zr(OH)₄, les surfaces des catalyseurs Mo-TiOH, sont toujours plus importantes que celles de l'hydroxyde calciné aux mêmes températures.
- pour les catalyseurs supportés sur TiO₂ et calcinés à 450°C, une diminution de la surface spécifique est d'abord notée pour le catalyseur 5-Mo-TiO₂ par rapport à celle du support seul, ce fait est principalement dû à un blocage des pores par la formation de multicouches d'espèces de molybdates (tungstates) [4,5]. Lorsque la teneur en molybdène augmente de 5 à 10%, la surface spécifique augmente et devient plus grande que la surface initiale du support. Une variation non-monotonique de la surface des solides supportés sur TiO₂ avec l'augmentation de la teneur en métal de transition a été déjà rapportée dans les travaux de Tsilomelekis et Halkides [6,7]. Néanmoins, ce résultat est différent des résultats observés pour les solides supportés sur ZrO₂, qui présentent des surfaces supérieures à celle du support seul calciné à la même température, quelle que soit la teneur en molybdène. Cette différence peut être attribuée à la différence du degré de cristallinité entre ZrO₂ et TiO₂. En effet, la diffraction des rayons X a montré que ZrO₂ est légèrement moins bien cristallisé que TiO₂.

- les catalyseurs, calcinés à 700°C, semblent avoir un comportement différent, en effet, les surfaces spécifiques des solides supportés semblent être plus élevées que celle de l'hydroxyde calciné à la même température, néanmoins l'augmentation de la surface reste insignifiante (<6m²/g) pour être discutée. Globalement, les solides supportés sur Ti(OH)₄ et TiO₂ calcinés à 700°C présentent des surfaces spécifiques très faibles et par conséquent des densités en molybdène trop élevées.

III.1.1.b. Catalyseurs à base de tungstène

✓ Catalyseurs à base de molybdène supportés sur Zr(OH)₄ et ZrO₂

Tableau III.3: Caractérisations structurales des solides à base de tungstène supportés sur Zr(OH)₄ et ZrO₂

Echantillons	%W ^(*)	Surfaces BET (m ² /g)	Densité en surface (at-W/nm ²)
Zr (OH) ₄ -450		68	
Zr (OH) ₄ -700		25	
10-WZrOH-450	-	98	3.3
10-WZrOH-700	-	31	10.5
15-WZrO ₂ -450	11	60	6.0
15-WZrO ₂ -700	8	41	6.4
15-WZrOH-700	12	60	6.6
20-WZrOH-700	15	45	10.9

Les résultats, obtenus pour les solides à base de tungstène supportés sur la zircone, nous permettent de remarquer que :

- quelle que soit la température de calcination, l'introduction du tungstène sur l'hydroxyde ou l'oxyde de zirconium entraîne une augmentation des surfaces des catalyseurs résultants, ceci peut être expliqué par l'interaction forte entre WO₃ et le support.
- de même que pour les solides à base de molybdène, les surfaces des solides WZrOH-700, augmentent avec l'augmentation de la teneur en tungstène jusqu'à une teneur de 15% et diminuent par la suite quand la teneur en tungstène atteint 20%, ceci montre que la présence du tungstène à la surface de la zircone empêche le frittage des particules de la zircone jusqu'à la teneur 15%.

✓ Catalyseurs à base de molybdène supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2 **Tableau III.4:** Caractérisations structurales des solides à base de tungstène supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2

Echantillons	% W ^(*)	Surfaces BET (m ² /g)	Densité en surface (at-W/nm ²)
Ti (OH)₄-450	-	64	-
Ti (OH)₄-700	-	2	-
10- WTiOH-450	-	87	3.8
15- WTiOH-450	12	92	4.0
15- WTiO₂-450	15	73	6.5
20- WTiO₂-450	12	47	8.4

A partir des résultats consignés dans le tableau **III.4**, on peut remarquer les surfaces des catalyseurs W-TiOH calcinés à 450°C, sont toujours plus importantes que celles de l'hydroxyde calciné à la même température tout comme pour les solides à base de molybdène.

III.1.2. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X

Cette technique fournit des informations sur les différentes phases présentes au sein des échantillons préparés. En effet, chaque substance a un diagramme de poudre caractéristique. Il est donc aisé, par comparaison avec les fiches ICDD, d'identifier une substance au sein d'un mélange à partir du diagramme des raies de diffraction de ce dernier.

Les fichiers de référence ICDD (International Centre for diffraction Data) utilisés sont les suivants :

- **MoO₃** : Fiche n° 5-0506.
- **WO₃** : Fiche n° 32-1395.
- **TiO₂ (Anatase)** : Fiche n° 21-1272.
- **TiO₂ (Rutile)** : Fiche n° 21-1276.
- **ZrO₂ (Tetragonale)** : Fiche n° 42-1164
- **ZrO₂ (Monoclinique)** : Fiche n° 42-1484
-

Les figures **III.1-III.3** regroupent les diffractogrammes obtenus pour les différents solides.

Les paramètres examinés dans cette étude sont les suivants :

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

III.1.2.a. Catalyseurs à base de molybdène

- Catalyseurs supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2

La figure III.1 regroupe les diffractogrammes des solides à base de molybdène supportés sur oxyde et hydroxyde de zirconium calcinés à 450 et 700°C.

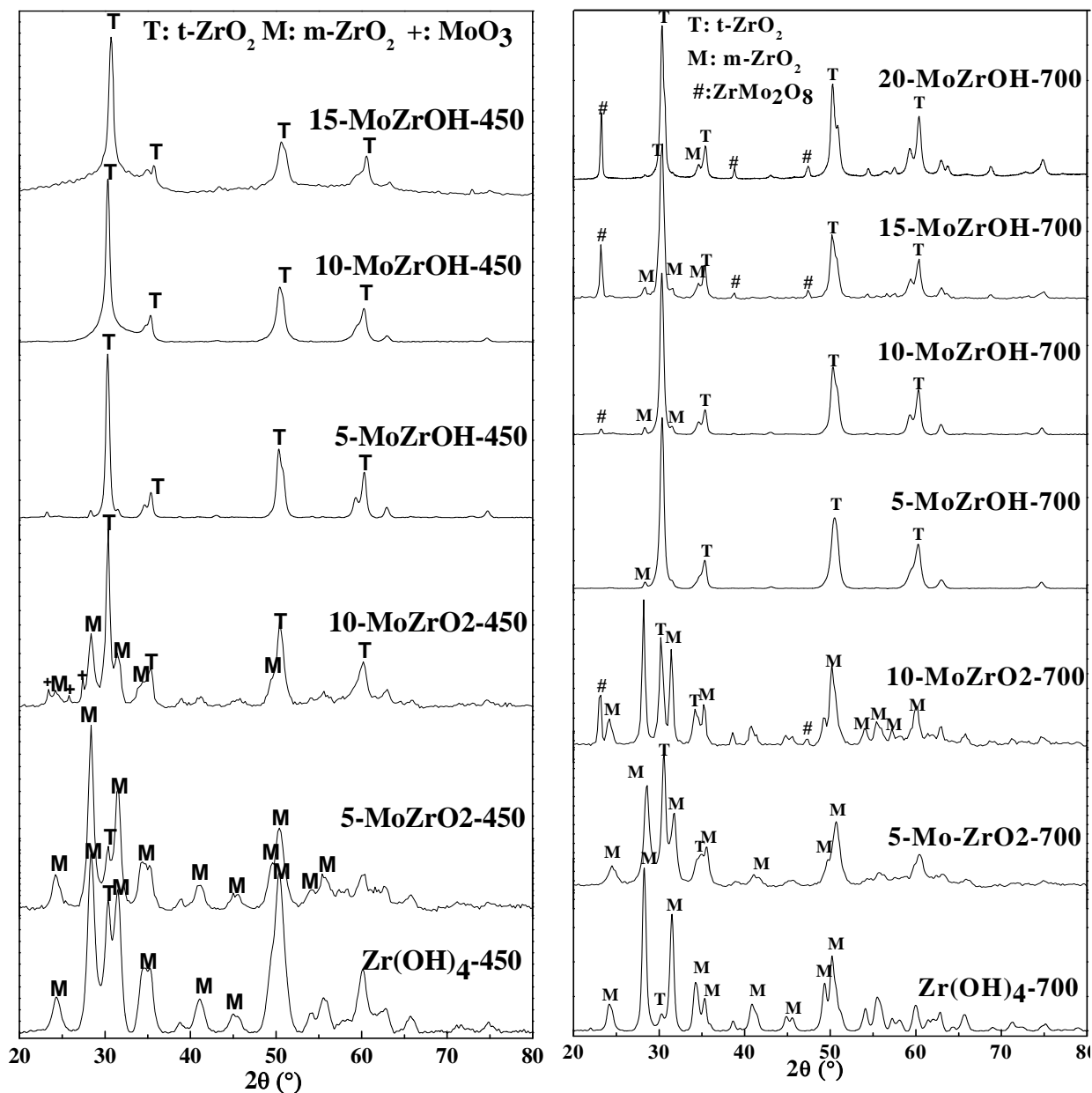


Fig.III.1. Diffractogrammes des catalyseurs supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2 calcinés à 450°C et 700°C

L'oxyde de zirconium, ZrO_2 obtenu par les différentes méthodes chimiques est souvent sous sa forme métastable : phase tétragonale [8,9] ; la transformation de cette dernière en phase monoclinique stable [10] commence dès $600^\circ C$, ce processus est accompagné par une diminution de la surface spécifique [9].

L'examen de La figure **III.1** montre que :

- l'hydroxyde de zirconium, calciné à 450 et à $700^\circ C$, est constitué d'un mélange des deux variétés de la zircone, monoclinique et tétragonale, avec une prédominance de la phase monoclinique notamment à $700^\circ C$. Ce résultat est en accord avec des études précédentes qui ont montré que la phase tétragonale métastable se forme à basse température de calcination, sa proportion est maximale à $400^\circ C$ et diminue après calcination à des températures plus élevées (jusqu'à $1200^\circ C$) en raison de la transformation tétragonale \leftrightarrow monoclinique [10, 11].
- pour les solides imprégnés sur $Zr(OH)_4$, l'ajout du molybdène résulte en la stabilisation de la phase tétragonale thermiquement instable, au détriment de la phase monoclinique, en effet, la phase tétragonale est la forme principale de la zircone dans les solides $MoZrOH$ et ce quelle que soit la température de calcination (450 ou $700^\circ C$). Ceci confirme clairement que le molybdène stabilise la phase tétragonale métastable au cours de la calcination [12,13].
- pour les solides préparés par imprégnation de ZrO_2 et calcinés à $450^\circ C$, le diffractogramme du solide $5-MoZrO_2-450$ est similaire à celui de $Zr(OH)_4-450$ avec une prédominance de la phase monoclinique, tandis que pour une teneur plus élevée (10%), la proportion de la phase tétragonale est plus importante que dans le support calciné à la même température. A $700^\circ C$, la proportion de la phase tétragonale est plus importante dans le solide contenant du molybdène que dans le support calciné à la même température.
- pour les solides imprégnés sur ZrO_2 , la calcination du catalyseur implique, un traitement thermique additionnel pour ZrO_2 , à 450 ou $700^\circ C$ après la première calcination de $Zr(OH)_4$ à $450^\circ C$. Ce deuxième traitement thermique conduit à une cristallisation supplémentaire de ZrO_2 ; la présence du molybdène pendant ce traitement favorise la formation de t- ZrO_2 au détriment de la phase m- ZrO_2 , menant à une augmentation de la proportion de la phase tétragonale dans les solides Mo/ZrO_2 comparés au support seul.

- les diffractogrammes indiquent également l'absence des raies caractéristiques de MoO_3 , à l'exception du solide 10-MoZrO₂-450, ceci indique une bonne dispersion des espèces molybdates à la surface, sous la forme d'une monocouche [12, 14, 15].
- la calcination, à 700°C, entraîne la formation de la phase mixte $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, à des teneurs en molybdène supérieures ou égales à 10%, et ce quelle que soit le support de départ, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ou ZrO_2 , indiquant qu'une réaction solide-solide a lieu suite aux fortes interactions créées entre le molybdène et le zirconium à haute température. Ce résultat va dans le sens des résultats obtenus par Calafat et al. [13] qui rapporte que la phase $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, n'est détectée que dans le cas des catalyseurs contenant des teneurs en molybdène élevées et calcinés à 700°C.

- **Catalyseurs supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2**

La figure III.2 regroupe les diffractogrammes des solides à base de molybdène supportés sur oxyde et hydroxyde de titane calcinés à 450°C .

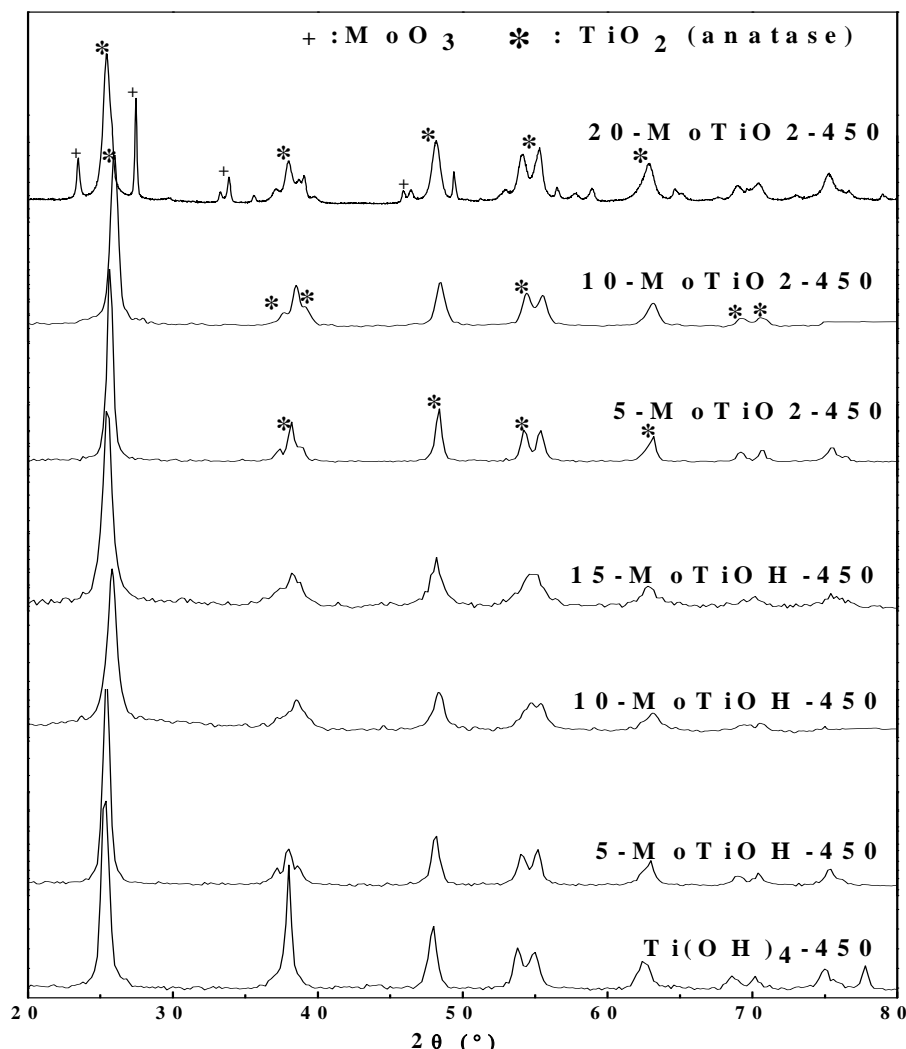


Fig.III.2. Diffractogrammes des catalyseurs supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2 calcinés à 450°C

L'oxyde de titane, TiO_2 , cristallise sous la forme de trois phases différentes : anatase, brookite et rutile. A haute température, le rutile est stable tandis que les phases anatase et brookite sont stables à des températures inférieures à 500°C . L'examen des diffractogrammes obtenus permet de dégager les remarques suivantes :

- les diffractogrammes de tous les solides supportés sur l'hydroxyde de titane, calcinés à 450°C , sont identiques et ne présentent que des raies correspondant à la variété « anatase » de l'oxyde de titane, TiO_2 , et ce quelque soit la teneur en molybdène. La transformation de phase anatase \leftrightarrow rutile a lieu à partir de 400°C et est complète à 800°C selon une étude de Sohn et al.

[16], la présence du molybdène semble retarder cette transformation et stabiliser la phase anatase à 450°C.

- l'absence des raies correspondantes à MoO_3 dans le cas des solides ayant une teneur <20%, indique que cette phase est finement dispersée ou que le molybdène existe sous forme d'espèces liées au support (formation d'une monocouche de Mo).

III.1.2.b. Catalyseurs à base de tungstène

• Catalyseurs supportés sur $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et ZrO_2

La figure III.3 regroupe les diffractogrammes des solides à base de tungstène supportés sur hydroxyde de zirconium calcinés à 700°C.

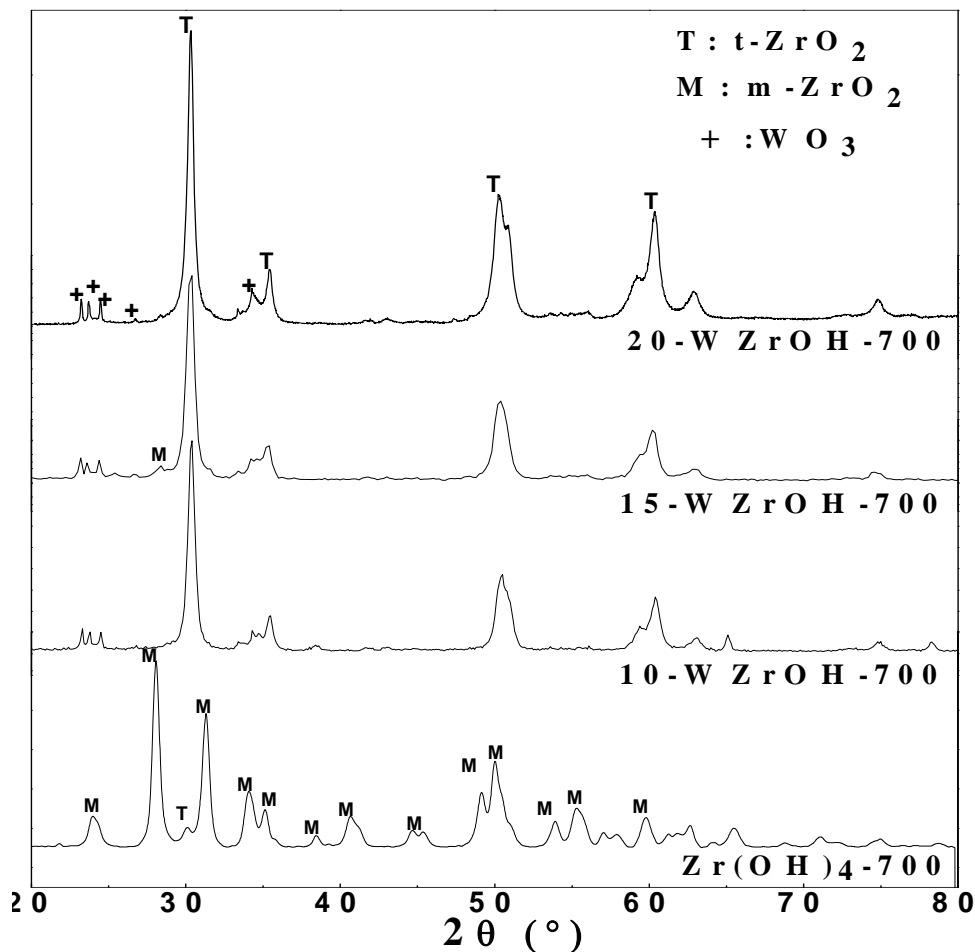


Fig.III.3. Diffractogrammes des catalyseurs supportés sur $\text{Zr}(\text{OH})_4$ calcinés à 700°C

L'examen des diffractogrammes obtenus pour les solides à base d'oxyde de tungstène supportés sur hydroxydes de zirconium permet de dégager les remarques suivantes :

- tout comme pour les solides à base de molybdène, en présence de tungstène, la phase tétragonale thermiquement instable est favorisée à 700°C quand la teneur en tungstène varie de 10 à 20%. Ce résultat rejoint celui obtenu par Sohn et Park. [17], qui rapportent un retardement du début de la cristallisation de la zircone amorphe en zircone tétragonale de 430°C pour un échantillon de ZrO_2 pure à 454°C pour un solide contenant du tungstène. Plus généralement, ce résultat est conforté par ceux de la littérature où l'effet stabilisateur de la phase tétragonale par l'ajout du tungstène a été rapporté [18], en effet, la phase monoclinique est supprimée en augmentant la teneur en tungstène pour des températures de calcination comprises entre 500 et 800°C.
- tous les catalyseurs présentent la formation des cristallites WO_3 , ce qui montre qu'il y a agglomération des espèces WO_x liées à la surface du support pour les teneurs utilisées. En effet, quand la densité en tungstène atteint la capacité théorique de la monocouche, le tungstène en excès forme le trioxyde de tungstène WO_3 [19-21].

- **Catalyseurs supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2**

La figure III.4 regroupe les diffractogrammes des solides à base de tungstène supportés sur hydroxyde et oxyde de titane calcinés à 450°C .

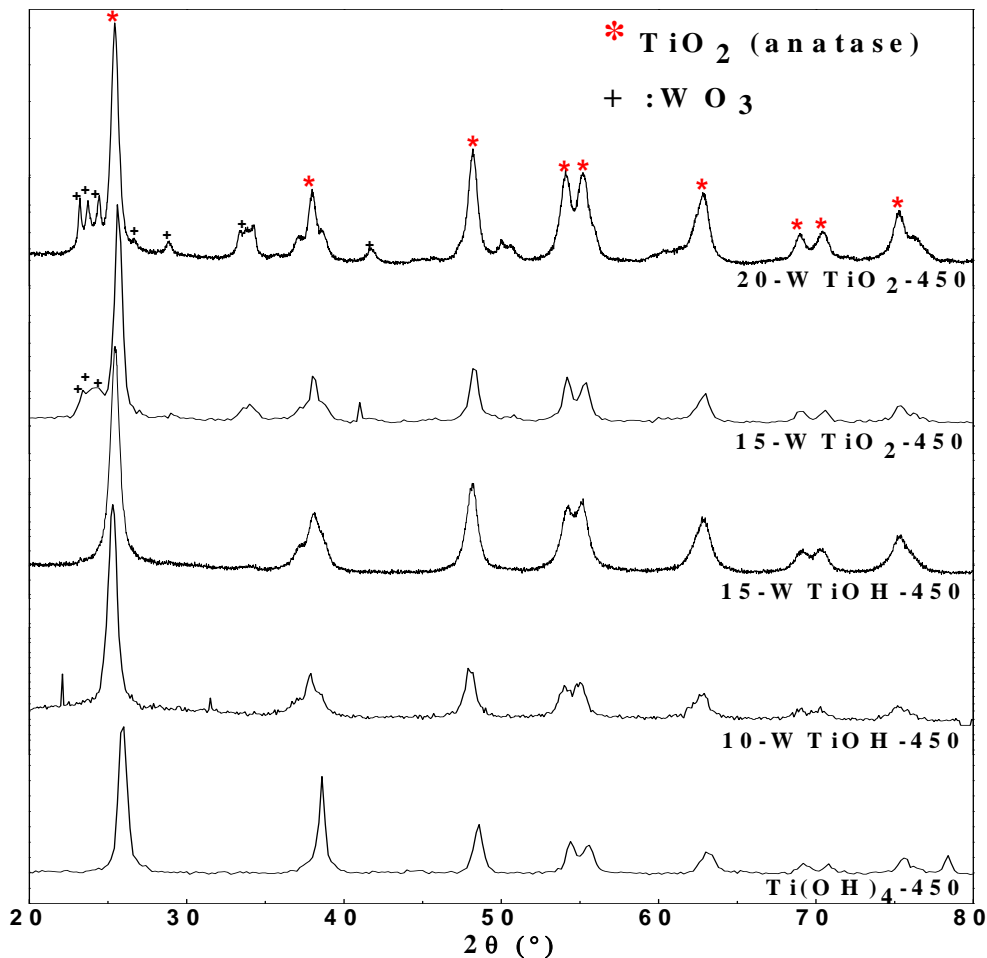


Fig.III.4. Diffractogrammes des catalyseurs supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2 calcinés à 450°C

L'examen des diffractogrammes obtenus permet de faire les remarques suivantes :

- 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. Ces résultats vont dans le sens d'une étude de Djerad et al. [22] qui ont comparé l'évolution structurale de TiO_2 et de catalyseurs contenant du 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. Selon Yang et al. [23], la phase anatase de l'oxyde de titane est stabilisée par les sites vacants

d'oxygène, l'ajout de W^{6+} , entraîne la création de nouveaux défauts d'oxygène conduisant à la stabilisation de TiO_2 sous forme d'anatase.

- en plus des raies de l'anatase, on observe l'apparition de raies correspondant au trioxyde de tungstène WO_3 , pour les solides imprégnés sur l'oxyde, l'intensité de ces raies augmente avec la teneur en tungstène.
- pour les solides imprégnés sur l'hydroxyde, les seules raies présentes sur les diffractogrammes sont celles de la variété anatase de TiO_2 , l'absence des raies caractéristiques de WO_3 indique que cette phase est finement dispersée (formation d'une monocouche de W) ou qu'elle est présente dans un état amorphe à la surface du support.

III.1.3. Analyse structurale des catalyseurs par spectroscopie Raman

Les catalyseurs supportés à base de molybdène ou de tungstène ont été largement étudiés par la spectroscopie Raman dans la littérature, l'attribution des bandes Raman est basée sur un examen précis de ces rapports antérieurs.

III.1.3.a. Catalyseurs à base de molybdène

- Catalyseurs supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2

La Figure III.5 représente les spectres Raman des systèmes Mo-Zr calcinés à 450 et 700°C.

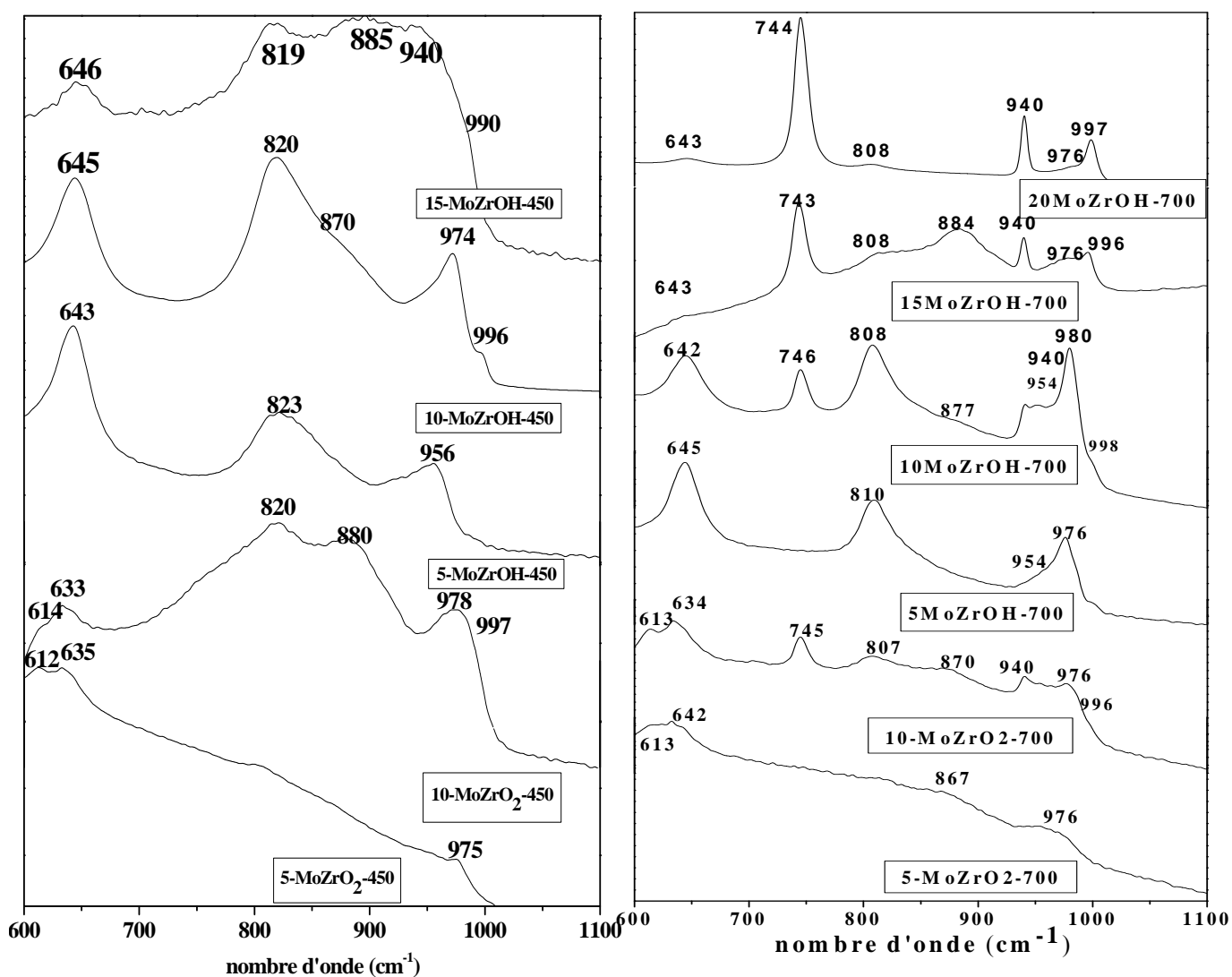


Fig.III.5. Spectres Raman des catalyseurs supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2 calcinés à 450°C et 700°C.

L'examen des spectres Raman obtenus pour les solides supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2 permet de faire les attributions suivantes :

❖ Solides Mo-Zr calcinés à 450°C

- l'oxyde de zirconium sous sa forme métastable ($t-ZrO_2$), est caractérisé par une bande qui apparaît à 613 cm^{-1} , tandis que, la forme stable ($m-ZrO_2$) est caractérisée par d'autres bandes apparaissant entre 612 et 645 cm^{-1} .
- les bandes apparaissant entre 950 et 996 cm^{-1} ont été attribués aux liaisons terminales $Mo=O$ (vibration d'élongation) [24-28]. En effet, il a été rapporté que, quand cette bande apparaît à une longueur d'onde élevée ($\sim 990-997\text{ cm}^{-1}$) et qu'elle est accompagnée d'une bande à $819-820\text{ cm}^{-1}$ [24,25], ceci indique la formation de cristallites MoO_3 . Ces bandes peuvent être observées à une concentration de molybdène pour laquelle les cristallites MoO_3 ne sont pas détectables par DRX à cause de la petite taille des particules. Par conséquent, 10-MoZrOH-450, 15-MoZrOH-450 et 10-MoZrO₂-450 contiennent de petites cristallites de MoO_3 .
- la bande correspondant aux liaisons ($Mo=O$) dans les octaèdres MoO_6 (polymolybdates) est située aux faibles longueurs d'onde ($\sim 974-978\text{ cm}^{-1}$). Cette bande est associée à une autre bande située entre $870-885\text{ cm}^{-1}$, qui est due aux vibrations $Mo-O-Mo$ dans les polymolybdates bidimensionnels [28-30]. A partir de ces attributions, on peut confirmer que les solides 5-Mo-ZrO₂-450, 10-MoZrO₂-450, 10-MoZrOH-450 et 15-MoZrOH-450 contiennent des polymolybdates.
- les molybdates isolés sont caractérisés par la bande $\nu(Mo=O)$, située aux faibles longueurs d'onde, $\sim 956\text{ cm}^{-1}$ [24,29], ce qui indique que le solide 5-MoZrOH-450 contient des molybdates isolés. La deuxième bande, observée à 821 cm^{-1} sur le spectre de ce solide peut être attribuée au mode de vibration antisymétrique des liaisons $Mo-O-Zr$ [24,31].

❖ Solides Mo-Zr calcinés à 700°C

- pour tous ces solides, les deux bandes caractéristiques de la formation de MoO_3 sont absentes et de nouvelles bandes à 940 et 740 cm^{-1} apparaissent. Elles ont été assignées, avec la bande située à 996 cm^{-1} , correspondant au mode $\nu(Mo=O)$, à la formation de l'oxyde mixte $Zr(MoO_4)_2$

[24,25]. Ces trois bandes apparaissent clairement sur les spectres des solides 10-MoZrOH, 15-MoZrOH, 20-MoZrOH et 10-MoZrO₂, ces solides possèdent les densités de molybdène les plus élevées.

- les spectres Raman des solides ayant de faibles teneurs en molybdène (5%) montrent une bande large correspondant aux liaisons Mo=O (vibration d'élongation). La largeur de cette bande indique qu'elle peut être constituée de plusieurs contributions correspondant à différents types de liaisons Mo=O existant dans les molybdates isolés et les polymolybdates.

- **Catalyseurs supportés sur Ti(OH)₄ et TiO₂**

La Figure III.6 représente les spectres Raman des systèmes Mo-Ti calcinés à 450°C

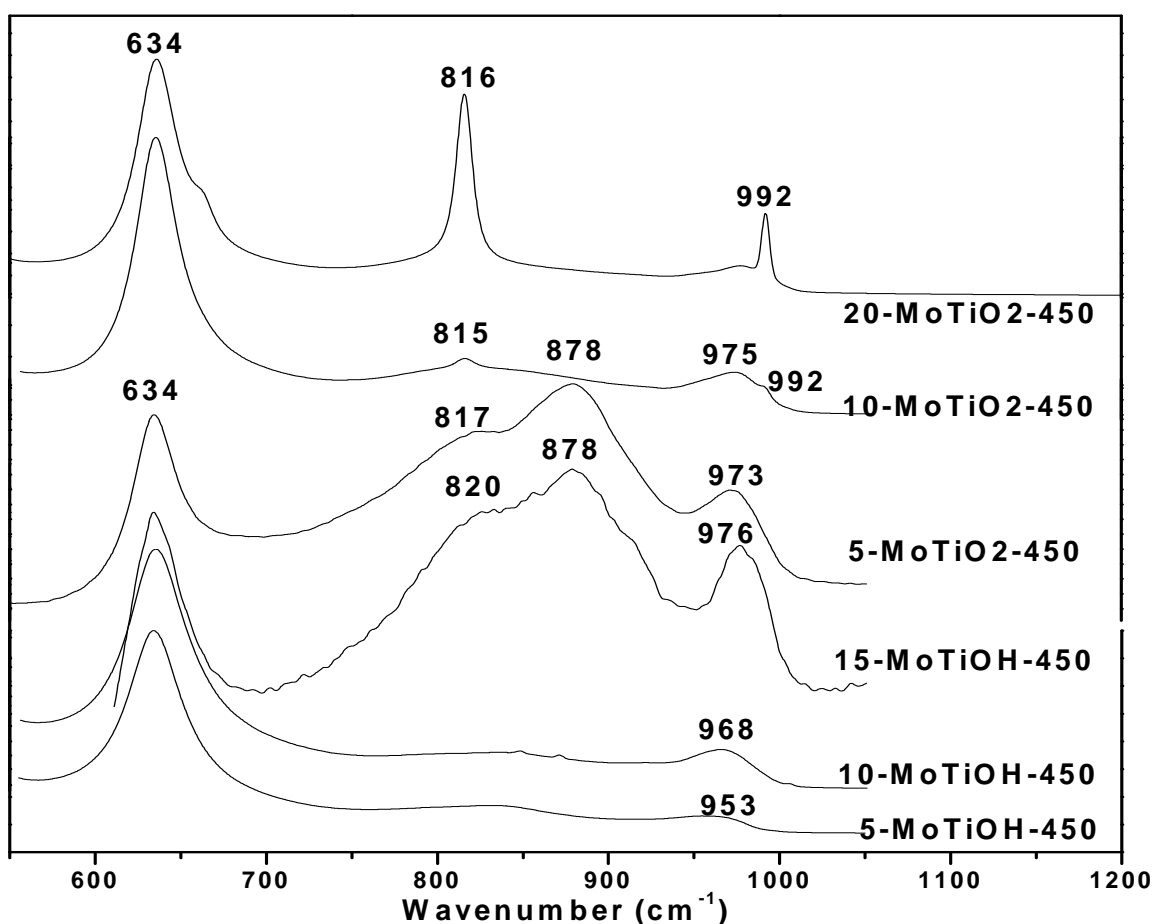


Fig.III.6. Spectres Raman des catalyseurs supportés sur Ti(OH)₄ et TiO₂.

L'examen de spectres Raman obtenus pour les solides supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2 nous permet de faire les attributions suivantes :

- tous les spectres présentent une bande à $953\text{-}976\text{ cm}^{-1}$; Cette bande a été attribuée aux liaisons terminales $\text{Mo}=\text{O}$ des espèces molybdates isolés ou polymolybdates, elle est déplacée vers les grandes longueurs d'onde quand la teneur du molybdène augmente à cause de la formation des espèces polymolybdates octaédriques [29].
- tous les spectres Raman des solides supportés, présentent des bandes caractéristiques des cristallites MoO_3 , situées entre $815\text{-}820\text{ cm}^{-1}$ à l'exception des deux solides 5-MoTiOH et 10-MoTiOH. Une autre bande supposée due aux cristallites MoO_3 , située autour de 995 cm^{-1} , est observée sur les spectres des catalyseurs 10-MoTiO₂ et 20-MoTiO₂. Cette bande peut être masquée par la bande intense à 976 cm^{-1} dans les spectres des solides 5-MoTiO₂ et 15-MoTiOH.
- la bande à 878 cm^{-1} est attribuée aux liaisons Mo-O-Mo dans les polymolybdates [29].

III.1.3.b. Catalyseurs à base de tungstène

La Figure III.7.représente les spectres Raman des systèmes de W-Zr et W-Ti

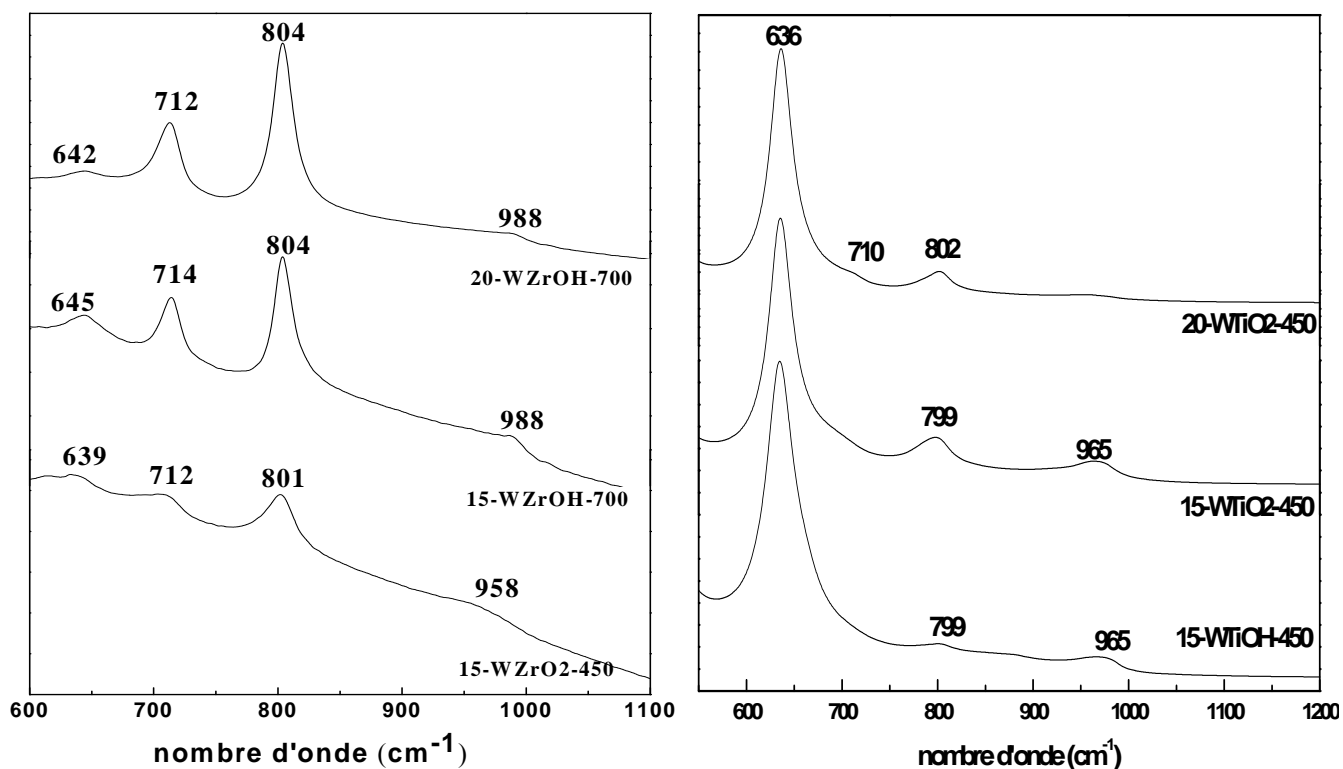


Fig.III.7.Spectres Raman des catalyseurs supportés à base de tungstène

L'examen des spectres Raman obtenus pour les solides supportés à base de tungstène permet de faire les attributions suivantes :

- Les bandes apparaissant entre 639-645 et 642 cm^{-1} , sont attribuées aux phases t-ZrO₂ et à TiO₂ anatase respectivement.
- pour tous ces solides, les deux bandes caractéristiques de WO₃ apparaissent à environ 800 et 710-714 cm^{-1} , confirmant la formation de cristallites de WO₃ déjà signalée lors de l'étude des solides par l'analyse DRX [32].
- une bande à 958-988 cm^{-1} , apparait pour tous les solides elle peut être assignée aux liaisons W=O (vibration d'élongation) dans les espèces octaédrique fortement déformées [33], l'existence d'une bande à 990 cm^{-1} caractéristique des vibrations W=O indique, cependant, qu'une partie de polytungstates est convertie en cristallites WO₃.

Discussion

De nombreuses équipes de recherche ont étudié les systèmes catalytiques à base d'oxyde de molybdène [28,34-36], et de tungstène [37-41] déposés sur différents supports (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, SiO₂ et MgO). Ils ont examiné les différents facteurs influençant la structure de l'oxyde de molybdène et de tungstène à la surface des catalyseurs.

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

Maity et al. [42] ont montré par TPR et FTIR, dans le cas de solides Mo/ZrO₂, que le molybdène existe sous la forme d'espèces tétraédriques à faible teneur et sous la forme d'espèces octaédriques à teneur plus importante.

Pour des solides Mo/TiO₂, Hu et al.[29] ont montré par XANES, la présence d'espèces molybdates tétraédriques à faible teneur, quand la teneur en molybdène augmente, ces espèces se transforment en molybdates octaédriques. D'autre part, en utilisant la spectroscopie Raman, Machej et al. [43] ont rapporté la présence d'une couche de molybdène polymérique

bidimensionnelle, qui est formée d'octaèdres déformés, MoO_6 , en forte interaction avec le support.

Par ailleurs, il est admis que la limite de dispersion du métal sur le support est déterminée par la formation d'une monocouche, de ce métal, bien dispersée sur toute la surface du support ; toute quantité supplémentaire est convertie en oxyde massique [44].

Plusieurs auteurs [45-48] ont conclu que la densité du molybdène correspondant à la saturation d'une monocouche, pour plusieurs supports, est proche de 5 Mo/nm^2 . Néanmoins, Payen et al. [49], ont montré par Raman et XPS que la densité correspondant à la formation d'une monocouche dépend du support utilisé, en effet, une densité de 5 Mo/nm^2 correspond à la formation d'une monocouche pour Al_2O_3 alors que pour ZrO_2 la formation de MoO_3 a lieu pour une densité en molybdène de 7 Mo/nm^2 . La figure III.8 représente le changement dans la nature des espèces de molybdène identifiées par Raman.

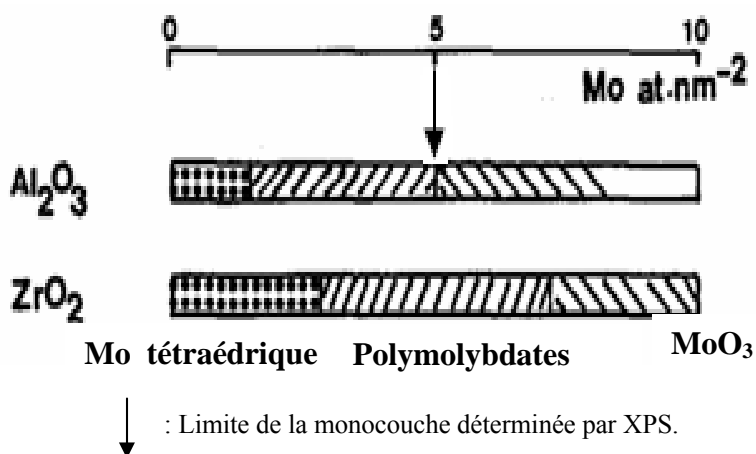


Fig.III. 8. Schéma représentatif de l'évolution de la nature des espèces de molybdène et leur répartition sur Al_2O_3 et ZrO_2 en fonction de la teneur [49].

La méthode de préparation semble être, également, un facteur déterminant pour la structure des espèces molybdates ou tungstates de surface ; en effet, dans une étude menée sur des catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2$, Calafat et al. [13] ont montré par DRX et TPR qu'une meilleure dispersion du molybdène est obtenue pour des échantillons préparés par addition de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ au gel $\text{Zr}(\text{OH})_4$ comparés avec des solides obtenus par coprécipitation du molybdène et du zirconium.

Dans une étude comparative menée sur des catalyseurs, à base de tungstène, supportés sur alumine Al_2O_3 et oxyde de niobium Nb_2O_5 , Martin et al. [50] montrent que les deux supports ont

un comportement très différent, en effet, WO_3 se forme à partir de $5,5 \text{ W/nm}^2$ sur Al_2O_3 alors que pour Nb_2O_5 , WO_3 ne se forme que pour une densité de $20,36 \text{ W/nm}^2$.

D'autre part, Wachs et al. [51] ont déterminé la structure de l'oxyde de tungstène à la surface des catalyseurs supportés sur différents supports Al_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 et ZrO_2 en fonction de la teneur en tungstène, en utilisant les spectroscopies UV-VIS et LRS (Spectroscopie Raman à Laser), ils ont montré qu'un recouvrement en monocouche de la surface du support est atteint pour une densité de $4,5 \text{ W/nm}^2$ en tungstène et que la nature des espèces tungstates varie comme suit en fonction de la densité :

- densité $< 4,5 \text{ W/nm}^2$: le tungstène existe sous la forme d'espèces monotungstates WO_4 où le tungstène est dans un environnement tétraédrique et sous la forme de polytungstates (WO_5/WO_6), le rapport polytungstates/ monotungstates augmente avec l'augmentation de la teneur en tungstène.
- densité entre $4,5\text{-}9 \text{ W/nm}^2$: formation de nanoparticules de WO_3 .
- densité $> 9 \text{ W/nm}^2$: croissance de grosses particules de WO_3 .

Par ailleurs, il a été rapporté que l'addition d'oxydes de métaux à la surface de la zirconie réduit le taux d'agglomération de celle-ci, et ce par la formation d'une couche bidimensionnelle sur la surface des particules d'oxyde de zirconium, ce qui a pour effet de réduire la mobilité des défauts de la surface [5, 52]. Dans ce contexte, Srinivasan et al. [53] ont montré que les groupements sulfates retardent la transformation de phase : tétragonale \longrightarrow monoclinique et ont relié ce fait à la disparition des sites responsables de la transformation de phase qui sont recouverts par les groupements sulfates. Un effet similaire a été observé dans le cas du molybdène [54, 55] et aussi du tungstène [56]. Cependant, l'efficacité de l'oxyde dopant sur la transformation de phase de la zirconie dépend de la méthode de préparation, en effet, la stabilisation de la phase tétragonale est plus accentuée quand la préparation se fait par imprégnation de l'hydroxyde par rapport au cas d'un solide préparé par coprécipitation [13].

D'autre part Nakagaki et al. [18], ont étudié la variation de la densité du tungstène pour les systèmes catalytiques WZr préparés par la méthode d'imprégnation et calcinés à 800°C , le schéma ci-après résume les résultats obtenus par ces auteurs :

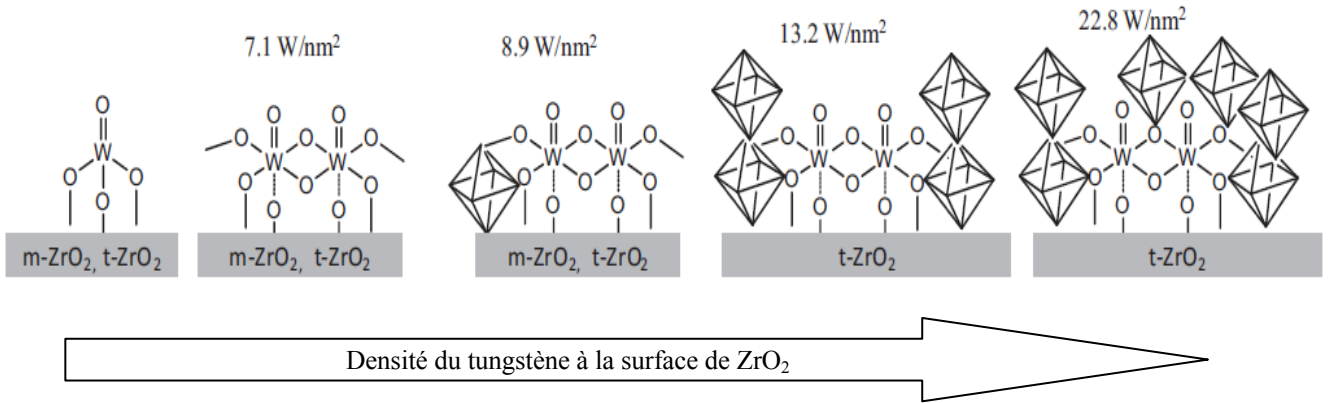


Schéma.1. Structures possibles de WZr calcinés à 800°C en fonction de la densité du tungstène [18]

Pour notre part, la caractérisation par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman ont montré que :

➤ pour les catalyseurs supportés sur ZrO₂ :

- à faible densité, le molybdène existe sous forme d'espèces molybdates isolés quelle que soit la température de calcination et la méthode de préparation.
- pour des densités moyennes et pour une calcination à 450°C, la formation de polymolybdates est observée.
- les cristallites MoO₃ sont formées dans le cas des solides contenant des densités >4,46 at-Mo/nm² et calcinés à 450°C.
- à 700°C, MoO₃ ne se forme jamais, par contre, la phase mixte Zr(MoO₄)₂ est observée dans le cas des solides ayant des densités > 5,9 at-Mo/nm².

➤ pour les catalyseurs supportés sur TiO₂ :

- MoO₃ est détecté pour des densités de molybdène $\geq 6,6$ Mo/nm².
- Pour des densités inférieures, le molybdène reste en interaction avec le support.

- dans le cas des solides supportés à base de tungstène, WO_3 est observé pour les deux supports et pour des densités ≥ 4 at-W/nm², la monocouche semble donc avoir été atteinte pour les densités correspondant à ces solides (densité entre 4 et 10.9 W/nm²).

III.1.4. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP

L'étude de la réductibilité des oxydes supportés peut être utilisée pour déterminer la taille des domaines MO_x (M= Mo, W) 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 massif MO_3 à cause de la formation de liaisons M'-O-M 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 d'oxyde massif 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 cet effet, pour le molybdène, avec plusieurs supports [57] et dans le cas de WO_3 , sur les supports Al_2O_3 et TiO_2 [58].

Le principe et le protocole expérimental que nous avons utilisé pour l'étude de nos solides sont donnés dans le chapitre II. Les profils TPR obtenus sont donnés sur les figures **III.9- III.12**.

III.1.4.a. Catalyseurs à base de molybdène

• Catalyseurs supportés sur $Zr(OH)_4$

La figure III.9 donne les profils TPR obtenus pour les catalyseurs 5-MoZrOH-450, 5-MoZrOH-700, 10Mo-ZrOH-450, 10Mo-ZrOH-700 et 20-MoZrOH-700

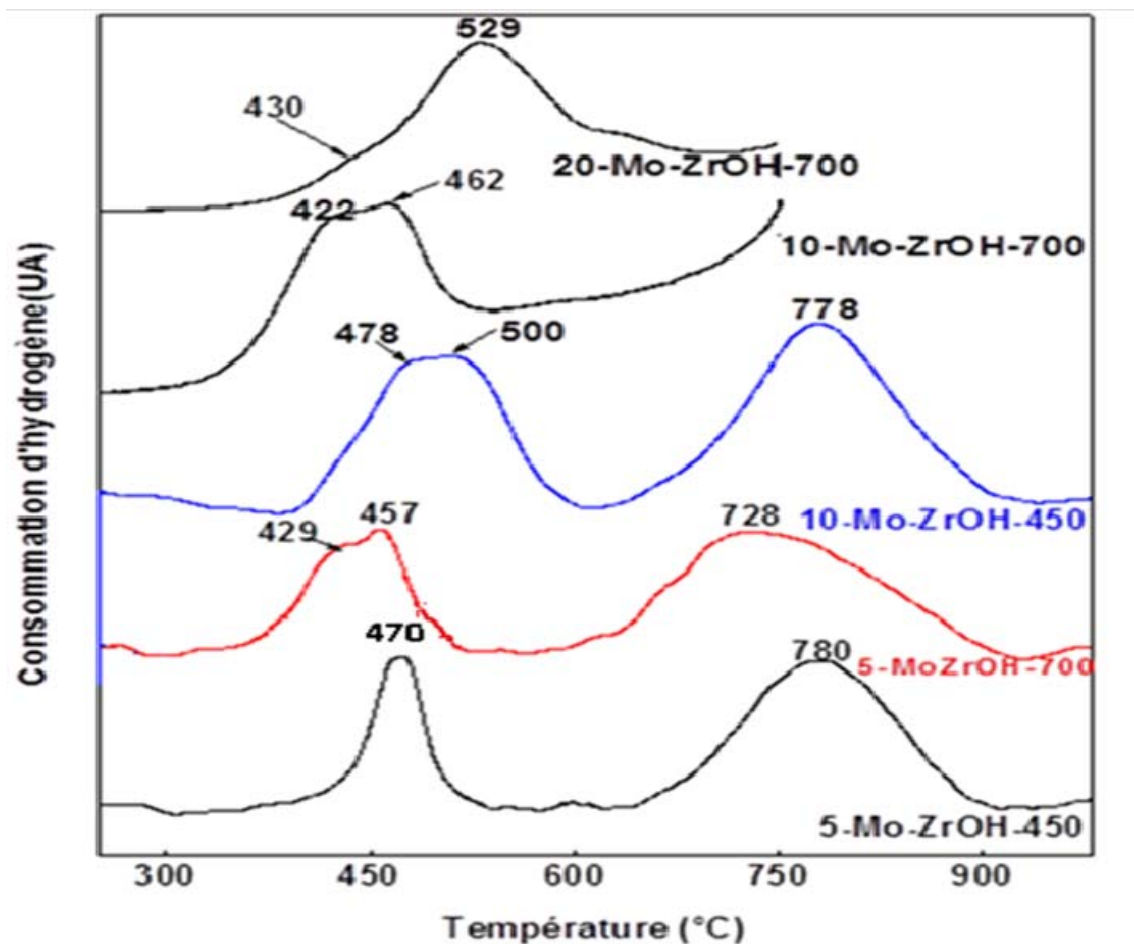


Fig III. 9. Profils TPR des catalyseurs supportés sur $Zr(OH)_4$

Les résultats obtenus conduisent aux observations suivantes :

- tous les catalyseurs présentent deux pics de réduction de différentes intensités, dans les deux derniers profils, le deuxième pic n'est pas complet ceci est dû aux conditions opératoires (palier à 700°C).
- la température, correspondant au premier pic, augmente avec le pourcentage du molybdène, elle passe de 470°C pour le 5-MoZrOH-450 à 500°C pour le 10-MoZrOH-450 et passe de 462°C pour le 10-MoZrOH-700 à 529°C pour le 20-MoZrOH-700, par contre,

cette température diminue quand la température de calcination augmente de 450 à 700°C pour la même teneur en molybdène. La température du 2ème pic est, en revanche, indépendante de la teneur en molybdène.

➤ **Catalyseurs supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2**

La figure III.10 regroupe les profils TPR obtenus pour les catalyseurs : 10-MoTiOH-450, 15-MoTiOH-450, 10-MoTiO₂-450 et 20-MoTiO₂-450.

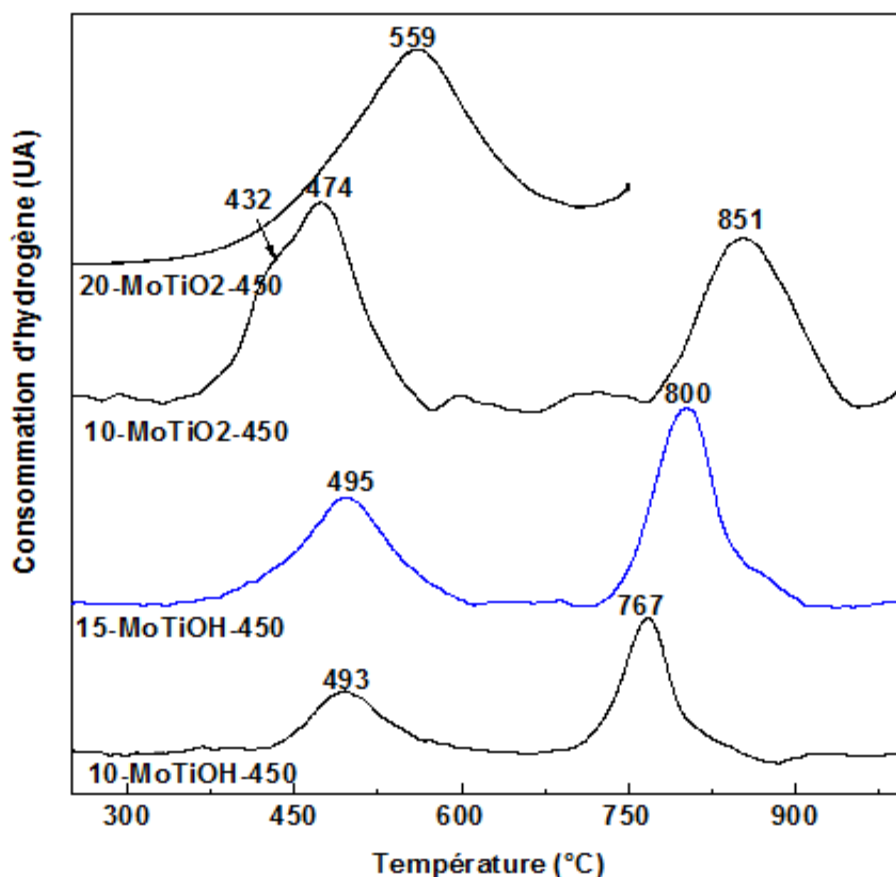


Fig III.10. Profils TPR des catalyseurs supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2 .

L'examen des profils TPR obtenus permet de dégager les remarques suivantes :

- tous les catalyseurs présentent deux pics de réduction d'intensités différentes sauf le solide 20-MoTiO₂-450 pour lequel la réduction a été arrêtée à 700°C.
- la méthode de préparation a un effet remarquable sur les deux étapes de réduction, en effet, la température du premier pic a diminué de 493°C pour le 10-MoTiOH-450 à 474°C pour le 10-Mo-TiO₂-450, cependant celle du deuxième pic a augmenté de 767°C à 851°C.

- dans le cas des solides imprégnés sur l'oxyde, la température de réduction du premier pic, augmente de 474°C pour le 10-MoTiO₂-450 à 559°C pour le 20-MoTiO₂-450°C.

III.1.4.b. Catalyseurs à base de tungstène

- Catalyseurs supportés sur Zr(OH)₄ et ZrO₂:

La figure III.11 regroupe les profils TPR obtenus pour les catalyseurs : 15-WZrO₂-450, 15-WZrO₂-700 et 15-WZrOH-700.

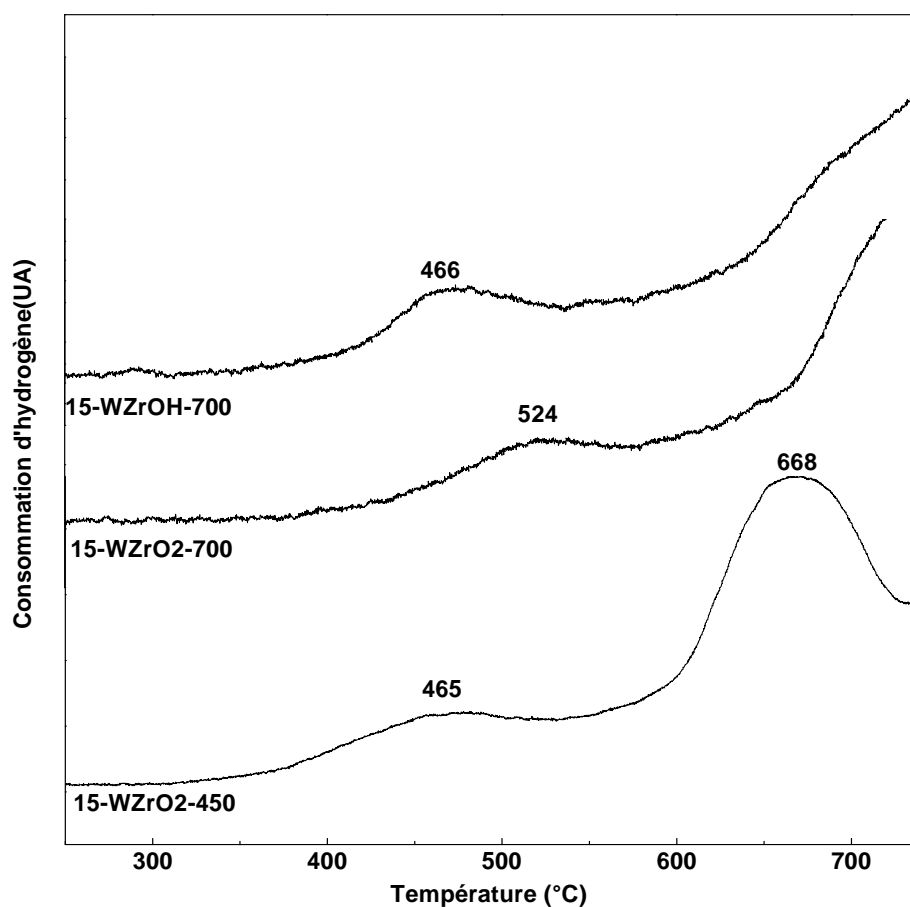


Fig III.11. Profils TPR des catalyseurs supportés sur Zr(OH)₄ et ZrO₂

L'examen des profils TPR obtenus permet de faire les remarques suivantes :

- tous les catalyseurs présentent deux pics de réduction d'intensités différentes.
- la température de calcination a un effet remarquable sur la première étape de réduction, en effet, la température du premier pic augmente de 465°C pour le 15-WZrO₂-450 à 524°C pour le 15-WZrO₂-700.
- la température, correspondant au premier pic, change en passant d'une méthode à l'autre, en effet, elle diminue de 524°C pour le 15-WZrO₂-700 à 466°C pour le 15-WZrOH-700. La température est, en revanche, indépendante de la teneur en tungstène.

• **Catalyseurs supportés sur Ti(OH)₄ et TiO₂:**

La figure III.12 donne les profils TPR obtenus pour les catalyseurs : 15-WTiOH-450, 15-WTiO₂-450 et 20-WTiO₂-450.

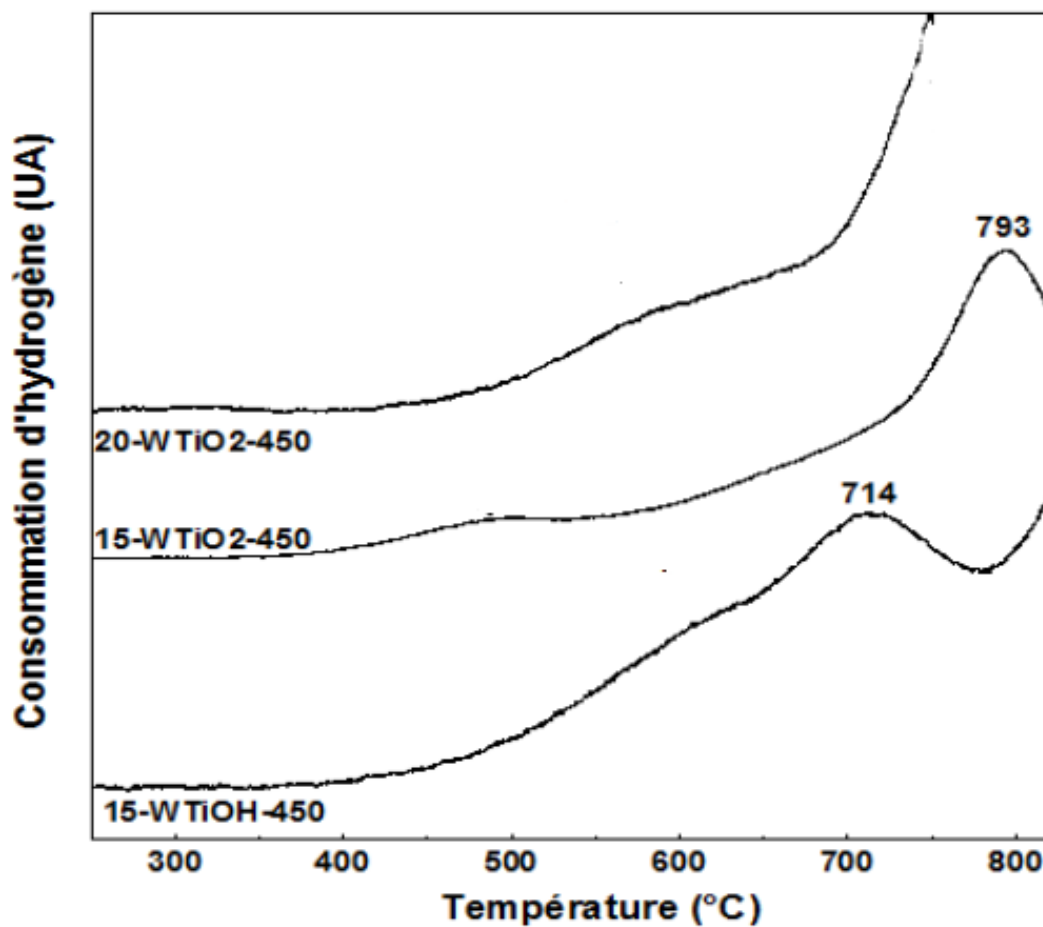


Fig III.12. Profils TPR des catalyseurs supportés sur Ti(OH)₄ et TiO₂

Les résultats obtenus conduisent aux observations suivantes :

- la température de réduction varie selon la méthode de préparation et la teneur en tungstène, en effet, elle passe de 714°C pour le catalyseur 15-WTiOH-450 à 793°C pour le solide 15-WTiO₂-450 et continue à augmenter pour le 20-WTiO₂-450.

Discussion

De façon générale, la réduction de l'oxyde massique, MoO₃, en molybdène métallique se fait en deux étapes principales via la formation de MoO₂ [59, 60]:

- une première étape, ayant lieu à 1040K (767°C): $\text{MoO}_3 \longrightarrow \text{MoO}_2$
- une deuxième étape, ayant lieu à 1270K (797°C) : $\text{MoO}_2 \longrightarrow \text{Mo}^\circ$

Les profils TPR, rapportés dans la littérature pour les catalyseurs au molybdène supportés, sont très divers. Cette diversité est due aux différentes conditions opératoires utilisées mais aussi aux différents teneurs en molybdène et à la nature des supports utilisés.

La réduction du molybdène supporté se fait toujours à des températures plus faibles par rapport au molybdène dans l'oxyde massique sauf dans le cas de phases mixtes formées entre le molybdène et le support qui sont, elles, difficiles à réduire [61].

Plusieurs auteurs [62,63] observent deux étapes principales de réduction pour une série de catalyseurs Mo/TiO₂. La température, correspondant au premier pic de réduction, augmente avec la teneur en molybdène; mais reste cependant inférieure à celle du premier pic de réduction de l'oxyde massique MoO₃.

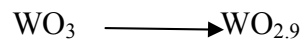
L'étude de la réductibilité du molybdène sur le support ZrO₂ a été rapportée par Zhang et al. [64] pour des teneurs en molybdène entre 3 et 30%, ils obtiennent des profils TPR constitués de deux pics dont les températures augmentent régulièrement avec la teneur en molybdène. A l'inverse, Chary et al. [65] notent que la température du premier pic diminue d'abord quand la teneur en MoO₃ augmente de 2 à 6.6%, puis croît pour des teneurs au-delà de 9%.

De même, la réductibilité des oxydes supportés à base de tungstène a été largement étudiée dans la littérature, en effet, il a été rapporté que les propriétés catalytiques de ces systèmes sont

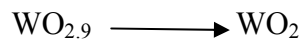
améliorées en les traitant sous hydrogène et par conséquent, elles sont directement reliées à l'état d'oxydation des espèces de tungstène [66].

Dans une étude récente menée sur des catalyseurs W/TiO₂, Guo et al. [32] rapportent que l'oxyde pur WO₃ présente trois pics de réduction, à 768, 861 et un pic en dessus de 1000°C, les températures de réduction des systèmes supportés en revanche, sont inférieures à celles de l'oxyde massif, la réduction des espèces W⁶⁺, dans ces systèmes, se fait également en trois étapes, ces auteurs ont proposé les attributions suivantes :

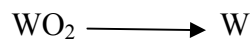
- une 1^{ère} étape située entre 500 et 600°C, correspondant à la réaction de réduction :



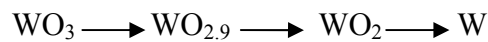
- une 2^{ème} étape, caractérisée par un pic large entre 600 et 800°C, correspondant à la réaction de réduction:



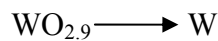
- une 3^{ème} étape de pic de réduction au-delà de 1000°C correspond à la réduction :



Les mêmes attributions ont été rapportées par Barton et al. [67], pour les systèmes catalytiques WO_x-ZrO₂, en effet, ils ont montré que les profils TPR de ces solides sont très larges et ont pu être déconvolués en 4 contributions : les 3 premières sont les mêmes que celles présentes sur le profil de WO₃ correspondant aux étapes de réduction :



La quatrième contribution correspondrait à la réduction des espèces WO_x fortement liées au support ZrO₂, cette réduction a lieu en une seule étape à haute température (927°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, Benitez et al. [68], ont montré que les températures de réduction des espèces de tungstène augmentent dans le sens suivant :

Espèces octaédriques WO₆ < espèces tétraédriques dimériques W₂O₇ < espèces tétraédriques monomériques WO₄.

A partir des résultats de la littérature et de ceux que nous avons obtenus au cours de ce travail, nous pouvons suggérer, pour l'analyse de nos profils TPR, les propositions qui suivent:

Tout d'abord, la revue de la littérature rapportée ci-dessus a permis de dégager que la réduction du molybdène se fait en deux étapes principales, selon le schéma suivant :



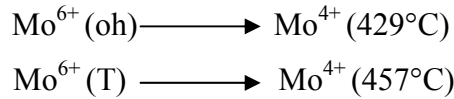
❖ Catalyseurs supportés à base de molybdène

✓ Catalyseurs supportés sur l'hydroxyde de zirconium

L'examen des profils TPR obtenus permet de dégager les conclusions suivantes :

- quand la teneur du molybdène augmente, le premier pic de réduction se déplace vers les basses températures et devient plus large : ceci traduirait l'apparition d'une nouvelle coordinence pour le molybdène quand sa teneur augmente.
 - la deuxième étape de réduction ne dépend pas de la teneur en molybdène et correspond à la réduction des ions Mo⁴⁺ produits lors de la première étape de réduction.
- Pour les solides contenant 5 et 10% en molybdène :
- les profils des solides calcinés à 450°C présentent des pics plus fins que ceux des solides calcinés à 700°C.
 - les températures de réduction des solides calcinés à 450°C sont plus élevées que celles des solides calcinés à 700°C.

Tenant compte de ces deux points et des densités de nos solides, on peut affirmer que le solide, contenant 5% en molybdène calciné à 450°C est constitué d'espèces molybdates tétraédriques difficiles à réduire et que le solide calciné à 700°C est constitué d'espèces molybdates tétraédriques et octaédriques, ce qui confirme les résultats de la spectroscopie Raman.

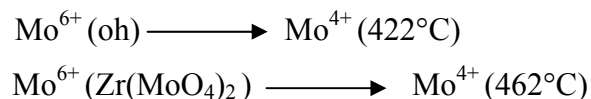


Par ailleurs, la largeur considérable du pic à haute température sur le profil du solide calciné à 700°C, indiquerait qu'il y a une interaction forte entre le molybdène et la zircone où le molybdène serait incorporé dans la matrice de la zircone.

Par contre, le solide contenant 10% en molybdène calciné à 450°C, est constitué d'espèces polymolybdates et de cristallites MoO₃. On peut, alors, faire les attributions suivantes :



La calcination à 700°C entraîne la formation de la phase mixte (révélée par l'analyse DRX et SLR), par conséquent, le solide calciné à 700°C contient des espèces polymolybdates et la phase mixte Zr(MoO₄)₂ :



✓ Catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane

Tout comme pour les catalyseurs à base de zirconium, la réduction se fait en deux étapes principales.

- Dans le cas des solides supportés sur hydroxyde de titane nous pouvons faire les observations suivantes :

- le profil TPR du solide contenant 10 % en molybdène est constitué de deux contributions. Le premier pic est large et devrait, donc, correspondre à la réduction du molybdène dans plusieurs environnements, tenant compte du fait que ce solide contient des molybdates isolées dans

lesquels le molybdène possède une coordinence tétraédrique, on peut attribuer ce pic large à la réduction des molybdates isolés et des polymolybdates tétraédriques.

- le profil TPR du solide contenant 15 % en molybdène est semblable à celui contenant 10 %, néanmoins ce solide contient des polymolybdates, nous avons donc attribué le pic large à la réduction du molybdène en environnement octaédrique et dans les particules de MoO_3 .

• pour les solides Mo-TiO_2 , la présence de MoO_3 a été révélée par la spectroscopie Raman. Nous avons donc attribué le pic de réduction à 474°C à la réduction des cristallites MoO_3 et l'épaulement situé sur la montée de ce pic à 435°C à la réduction des espèces molybdates en coordinence octaédrique, en effet les polymolybdates se réduisent avant MoO_3 [69,70].

❖ Catalyseurs supportés à base de tungstène

✓ Catalyseurs supportés sur l'oxyde de zirconium

➤ Pour les solides supportés sur ZrO_2 :

En se basant sur l'analyse DRX et la spectroscopie Raman qui ont révélé la présence des cristallites WO_3 et vu la largeur du premier pic de réduction, on peut conclure que ce pic correspond à la réduction des polytungstates octaédriques et à celle de WO_3 .

➤ Pour les solides supportés sur Zr(OH)_4 :

Quand la teneur du tungstène augmente, la largeur du premier pic de réduction augmente : ceci est peut être dû à l'augmentation de la proportion de WO_3 à la surface de ce solide quand la teneur augmente, ce résultat est également confirmé par l'augmentation de la densité de surface.

✓ Catalyseurs supportés sur l'oxyde de titane

La température du premier pic de réduction augmente en passant du solide imprégné sur l'hydroxyde à celui imprégné sur l'oxyde, elle augmente aussi lorsque la teneur augmente, ceci montre que la taille des cristallites WO_3 augmente puisque il a été montré que les pics de réduction à $T < 900^\circ\text{C}$ correspondent à la réduction de WO_3 .

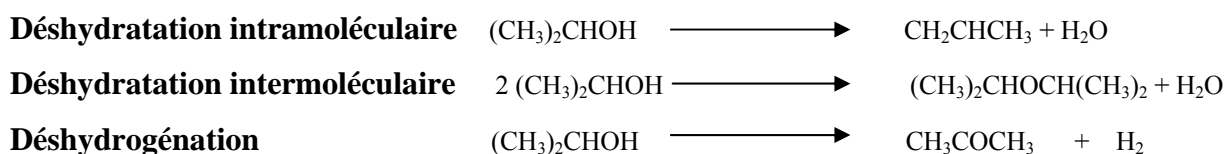
III.2. Test d'acidité : décomposition de l'isopropanol

Introduction

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

Nous 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, la formation du propène est une estimation de l'acidité de l'oxyde tandis que celle de l'acétone est une mesure de son caractère basique.

L'isopropanol se décompose selon les réactions suivantes :



Avant la mesure de l'activité catalytique, dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, les solides ont été traités à 250°C sous azote. Les conditions adoptées pour les tests sont les suivantes :

- Masse du catalyseur : **0.05g**
- Température de réaction : **120°C**
- Flux N_2 : **40ml/mn**
- Pression partielle de l'isopropanol : **9mmHg**
-

III.2.1. Décomposition de l'isopropanol sur les solides à base de molybdène

• Catalyseurs supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2

Le tableau III.5 regroupe les résultats de test d'acidité des solides à base de molybdène supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2 .

Tableau III.5: Résultats du test d'acidité des catalyseurs $Mo-Zr(OH)_4$ et $Mo-ZrO_2$ dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.

Solide	T _{calcination}	Conversion (%)	S _{propène} (%)	S _{éther} (%)	S _{acétone} (%)
5-MoZrOH	450°C	inactif	-	-	-
	700°C	17	66	33	1
10-MoZrOH	450°C	19	63	24	13
	700°C	60	97	3	1
15-MoZrOH	450°C	41	94	4	3
	700°C	39	100	0	0
5-MoZrO₂	450°C	10	53	16	31
	700°C	27	83	11	6
10-MoZrO₂	450°C	38	85	10	5
	700°C	17	85	11	4

- Le support ZrO_2 , obtenu par calcination de $Zr(OH)_4$, à 450 ou 700°C ne montre aucune activité dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.
- Les produits issus de la décomposition de l'isopropanol, sur les solides $MoZrOH$ et $MoZrO_2$ sont le propène, l'éther et l'acétone avec une proportion importante de propène.
- Le solide **5-MoZrOH** ne montre aucune activité catalytique dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, l'augmentation de la température de calcination à 700°C conduit à une conversion de 17%, avec une sélectivité en propène de 66%.
- L'augmentation de la teneur en molybdène à 10 et 15% dans le cas des solides **Mo-ZrOH** entraîne une amélioration importante de l'activité des solides calcinés à 450°C.
- Le catalyseur **10-MoZrOH** calciné à 700°C exhibe la meilleure activité accompagnée d'une sélectivité importante en propène (96,6%).

- **Catalyseurs supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2**

Le tableau III.6 regroupe les résultats de test d'acidité des solides à base de molybdène supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2 .

Tableau III.6: Résultats du test d'acidité des catalyseurs **Mo-TiOH** et **Mo-TiO₂** dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.

Solide	T _{calcination}	Conversion (%)	S _{propène} (%)	S _{éther} (%)	S _{acétone} (%)
5-MoTiOH	450°C	1	59	31	10
10-MoTiOH	450°C	12	75	22	3
15-MoTiOH	450°C	56	95	2	3
5-MoTiO₂	450°C	21	75	16	9
10-MoTiO₂	450°C	75	98	1	1

- Le support TiO_2 calciné à 450 ou 700°C ne montre aucune activité dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.
- Contrairement aux catalyseurs à base de zirconium, les solides imprégnés sur l'oxyde de titane sont plus actifs que ceux imprégnés sur l'hydroxyde.
- Tous les solides **MoTiOH** et **MoTiO₂** 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 molybdène. La distribution des produits montre que le propène se forme préférentiellement ; cependant, l'éther et l'acétone se forment tout de même en proportions non négligeables
- Quand les solides MoTiOH sont calcinés à 700°C leur activité devient nulle.

III.2.2. Décomposition de l'isopropanol sur les solides à base de tungstène

• Catalyseurs supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2

Le tableau III.7 regroupe les résultats de test d'acidité des solides à base de tungstène supportés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2 .

Tableau III.7: Résultats du test d'acidité des catalyseurs **W-ZrOH** et **W-ZrO₂** dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.

Solide	T _{calcination}	Conversion (%)	S _{propène} (%)	S _{éther} (%)	S _{acétone} (%)
10-WZrOH	450°C	3	76	24	0
	700°C	17	91.4	8.6	0
15-WZrOH	450°C	3	100	0	0
	700°C	87	100	0	0
15-WZrO₂	450°C	52	99.9	0.1	0

- Les catalyseurs WZrOH montre une activité catalytique acide, cette activité augmente quand la température de calcination passe de 450 à 700°C.

- L'activité des solides est exclusivement acide, en effet, l'acétone ne se forme pas.

• Catalyseurs supportés sur $Ti(OH)_4$ et TiO_2

Le tableau III.8 regroupe les résultats de test d'acidité des solides à base de tungstène supportés sur $Ti(OH)_4$ et TiO_2 .

Tableau III.8: Résultats du test d'acidité des catalyseurs **W-TiOH** et **W-TiO₂** dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.

Solide	T _{calcination}	Conversion (%)	S _{propène} (%)	S _{éther} (%)	S _{acétone} (%)
10-WTiOH	450°C	15	76	24	0
15-WTiOH	450°C	49	99	2	0
15-WTiO₂	450°C	89	100	0	0

- Tout comme pour les catalyseurs à base de molybdène, le solide imprégné sur l'oxyde de titane est plus actif que celui imprégné sur l'hydroxyde.

- L'augmentation de la teneur en tungstène de 10 à 15%, améliore l'activité catalytique et la sélectivité du propène.

Discussion

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de l'acidité des solides à base de molybdène et 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.

De manière générale, dans la réaction de déshydratation des alcools, la formation de l'oléfine se fait sur des sites acides forts et celle de l'éther se fait sur des sites acides faibles [71].

Tout d'abord, il est à signaler que les deux supports (TiO_2 et ZrO_2) utilisés dans les différentes études ne possèdent que des sites acides de Lewis associés aux ions Ti^{4+} et Zr^{4+} respectivement [50,72]. Ceci a été démontré notamment par l'absence des bandes caractéristiques de l'ion pyridinium sur les spectres infrarouges après adsorption de la pyridine sur la surface des oxydes de titane et de zirconium [73-76].

Ces sites acides de Lewis semblent être inactifs dans la décomposition de l'isopropanol à 120°C . C'est probablement dû au fait qu'aux températures modérées, les sites acides de Lewis des oxydes utilisés sont hydroxylés et par conséquent leur acidité de Lewis est masquée (remplacé par une acidité de Brønsted faible liées aux hydroxyles de surface) ; un traitement thermique au-dessus de 300°C est nécessaire pour déshydroxyler les surfaces des oxydes [77-79]. De plus, considérant que la réaction de décomposition de l'isopropanol produit de l'eau, même si quelques sites acides de Lewis étaient présents après le prétraitement à 250°C , ils se désactivent immédiatement par réaction avec les molécules d'eau produites par la réaction.

D'autre part, Kiviat et Petrakis [80] ont été les premiers à relever une acidité de Brønsted pour l'oxyde de molybdène MoO_3 supporté sur l'alumine. Plus tard, Segawa et Hall [81] ont montré, sur des catalyseurs $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [$\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}$], que l'apparition de sites acides de Brønsted pour les systèmes $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, est liée à la formation de multicouches de molybdène, en remarquant que cette acidité n'apparaît pas pour de très faibles teneurs en molybdène. Le nombre de sites acides de Brønsted, ainsi que leur force, augmentent avec la teneur en molybdène jusqu'à l'apparition de cristallites de MoO_3 lesquels ne possèdent pas d'acidité de Brønsted propre.

Une étude, menée par Rajagopal et al. [82], aboutissent à des résultats analogues. Cependant, ces derniers auteurs proposent deux types de sites acides de Bronsted (figure III.13) : (i) à faible teneurs en molybdène, des sites de Bronsted, possédant une très forte acidité (Schéma a), sont dus à des molybdates tétraédriques liées directement au support. (ii) à forte teneur en molybdène (Schéma b), de nouveaux sites acides de Bronsted apparaissent et sont dus à des molybdates tétraédriques se formant sur une multicouche de polymolybdates; ces espèces tétraédriques semblerait donc liées à des espèces octaédriques favorisées à forte teneur en molybdène. Selon ces auteurs, à faible teneur en molybdène, les sites acides de Lewis sont associés à des espèces tétraédriques (Schéma c) et à forte teneur en molybdène ils seraient exclusivement liés à la formation de cristallites de MoO_3 .

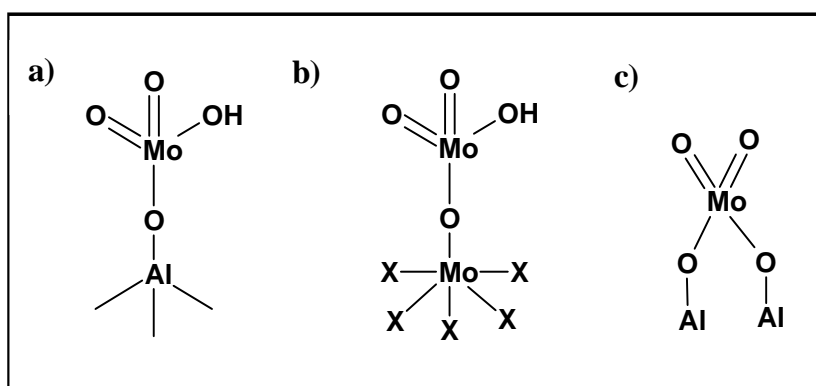


Fig.III.13 : Les différents types de sites acides sur des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Pour Rodriguez-Ramos et al. [83], l'apparition de sites acides de Bronsted, pour des teneurs en molybdène correspondant à la monocouche, serait plutôt attribuée aux espèces octaédriques capables de fixer les molécules d'eau formées par déshydroxylation de l'alumine au cours de son imprégnation par le molybdène.

Pour les catalyseurs à base de tungstène, 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 [84,85], en effet, ces auteurs ont été les premiers à montrer que le solide $15\% \text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ catalyse la réaction d'isomérisation du n-butane et du n-pentane qui sont des réactions qui nécessitent des sites acides très forts.

L'apparition de sites acides de Bronsted après incorporation du tungstène sur différents supports [50,86-88] a été rapportée, le nombre de ces sites augmente avec la teneur en tungstène jusqu'à une certaine limite.

Il a été rapporté pour des systèmes catalytiques WO_x/TiO_2 [89] et WO_x/ZrO_2 [90] que la sélectivité en propène dans la réaction de décomposition de l'isopropanol dépend de l'abondance des sites acide de Bronsted et que la création et le développement de ces sites sont associés à l'apparition de tungstates polymériques à la surface du support. De plus, ces auteurs ont montré que les catalyseurs ayant des densités en tungstène faibles ($1.7\text{at}/\text{nm}^2$), ne possèdent pas des sites acides de Bronsted et par conséquent ils étaient inactifs dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, la sélectivité en propène augmente progressivement avec l'augmentation de la densité de surface et par conséquent avec la teneur du tungstène.

D'autre part, Akurati et al. [91] 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 de 25%, la diminution du rapport B/L coïncide avec la formation de cristallites de WO_3 observés par spectroscopie Raman.

L'effet de la température de calcination sur le nombre et la nature des sites acides a été examiné pour des solides à base de tungstène supportés sur ZrO_2 calcinés à 560, 700 et 800°C [87], il en ressort que le nombre total des sites acides passe par un maximum pour les solides calcinés à 700°C. Ces auteurs attribuent les sites acides de Bronsted du solide calciné à 560°C aux hydroxyles terminaux liés aux groupements tungstates. La calcination à 700°C entraîne 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 à 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. [92], qui n'observe qu'une faible activité à 130°C pour l'alumine- γ dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol.

L'ajout du molybdène et/ou du tungstène aux différents solides a permis de faire apparaître dans la plus part des cas une activité déshydratante intéressante. Ceci va nous permettre de n'attribuer l'activité de nos solides qu'aux sites acides de Brönsted. Cette attribution est confortée par les résultats de Baertsch et al. [92] qui rapportent que la déshydratation du 2-

butanol à 100°C sur des catalyseurs W/ZrO₂ a lieu sur des sites acides de Bronsted puisque les solides qui n'ont montré qu'une acidité de Lewis se sont avérés inactifs dans cette réaction.

III.3. Corrélation acidité-structure

La corrélation entre les résultats de la caractérisation et de la réactivité de nos solides dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, nous a permis de faire les attributions suivantes :

➤ Catalyseurs à base de molybdène

- les catalyseurs testés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol ont montré divers comportements. Ceux qui se sont avérés actifs ont manifesté des propriétés acides.
- pour des densités de molybdène comprises entre 0 et 3.3 Mo/nm² (5-MoZrOH-450, 5-MoTiOH-450, 5-MoZrO₂-450): le molybdène existe sous forme d'espèces molybdates isolés, l'activité de ces solides est faible ou nulle, cela signifie que les molybdates isolés n'ont pas des sites acides de Bronsted.
- pour des densités de molybdène comprises entre 3.5 et 5.3 Mo/nm² (10-MoTiOH-450, 10-MoZrOH-450, 5-MoZrOH-700, 5-MoZrO₂-700): le molybdène existe sous forme de polymolybdates et molybdates isolés. Pour ces solides la conversion d'isopropanol est comprise entre 12 et 27% et la sélectivité de propène varie entre 63 et 83%, ceci indique la formation des sites acides de force différente.
- pour des densités de molybdène proche de 6 Mo/nm² (10-MoZrOH-700, 10-MoTiO₂-450) La spectroscopie Raman et l'analyse DRX ont montré que ces solides contiennent des espèces polymolybdates avec la formation d'une faible proportion de MoO₃ pour le 10-MoTiO₂-450 et Zr(MoO₄)₂ pour le 10-MoZrOH-700. Ces solides présentent la plus grande proportion de polymolybdates et permettent d'obtenir le rendement en propène le plus élevé et par conséquent avoir les surfaces les plus acides.
- à fortes densités en molybdène (8–22 Mo/nm²), La spectroscopie Raman et l'analyse DRX ont révélé la formation, soit de cristallites MoO₃ et de polymolybdates (15-MoZrOH-450, 15-MoTiOH-450 et 5-MoTiO₂-450), soit de molybdates isolés, de polymolybdates et d'oxyde mixte

ZrMo₂O₈(10-MoZrO₂-700 et 15-MoZrOH-700), la formation d'importantes proportions de MoO₃ et d'oxyde mixte ZrMo₂O₈, entraîne la diminution de la proportion des espèces molybdates à la surface du catalyseur et conduit par conséquent à la diminution de la productivité en propène.

- pour les solides supportés sur oxyde de titane, la calcination à 700°C semble créer une très forte interaction entre le métal et le support, ce qui conduirait à ce que le molybdène ou 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, quelle que soit la teneur en phase active.

➤ Catalyseurs à base de tungstène

- les catalyseurs testés dans la réaction de décomposition de l'isopropanol ont montré des propriétés acides exclusives (pas d'acétone).

- pour les solides ayant de faibles densités en tungstène (3.3- 3.8W/nm²), la conversion de l'isopropanol est faible, ceci implique que ces solides contiennent des espèces tungstates isolés, pour lesquelles l'acidité de Bronsted est faible.

- pour les catalyseurs possèdent des valeurs de densités en tungstène autour de 6- 6.5W/nm² : La spectroscopie Raman et l'analyse DRX ont montré que ces solides contiennent des espèces polymolybdates avec la formation d'une faible proportion de WO₃, Pour ces solides la conversion d'isopropanol est comprise entre 46.3 et 87% et la sélectivité de propène est entre 51.4 et 89 %, ceci indique la formation des sites acides de force différente.

Tenant compte de la discussion ci-dessus, nous pouvons conclure que les polymolybdates ou les polytungstates sont les espèces de molybdène ou de tungstène responsables de la présence des sites acides forts de Bronsted capables de décomposer l'isopropanol en propène. La proportion optimale est atteinte à une densité autour de 6 At/nm² dans les deux cas.

III.4. Corrélation acidité – densité du métal en surface des solides

✓ Catalyseurs à base de molybdène

Nous avons essayé de corréler l'acidité des catalyseurs à la densité du molybdène ou du tungstène à la surface. Sur la **figure III.14 et III.15**, nous avons porté le rendement en propène en fonction des densités du métal en surface déterminées pour une partie des catalyseurs étudiés.

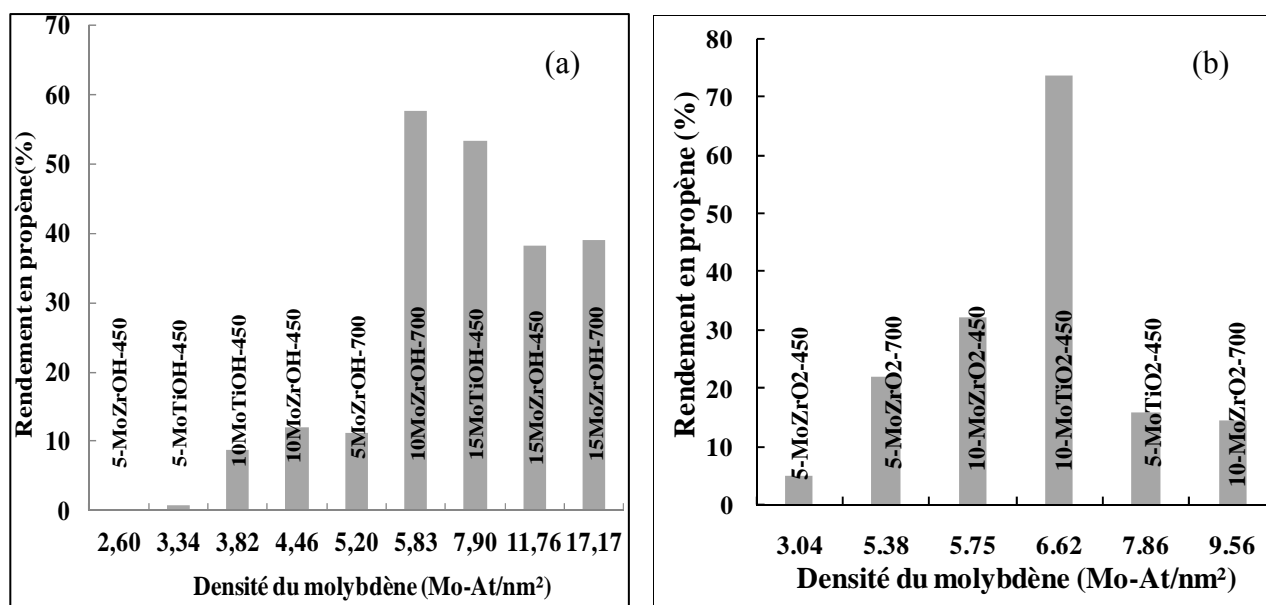


Figure III.14. Evolution du rendement en propène en fonction de la densité en molybdène selon les deux méthodes de préparation : (a) imprégnation sur les hydroxydes (b) imprégnation sur les oxydes.

La figure **III.14** montre que la corrélation entre le rendement en propène et la densité du molybdène est très bonne en considérant les deux protocoles de préparation séparément. En effet, pour les deux méthodes de préparation le rendement maximal en propène est obtenu pour les solides présentant une densité en molybdène autour de 6 Mo/nm². Ceci indique que ces solides présentent la proportion la plus élevée des sites acides forts puisque l'activité de déshydratation en propène augmente avec la force des sites acides [78]. Les solides ayant des densités en-dessous de 5 Mo/nm² conduisent à de faibles rendements en propène, mais présentent d'importantes sélectivités en éther importantes. Ceci indique clairement qu'ils contiennent des sites acides faibles car la déshydratation en éther ne nécessite pas des sites acides forts. De plus, le protocole de préparation influe sur le nombre et la force des sites acides créés. En effet, si nous comparons le rendement du propène obtenu sur des solides présentant des valeurs de densités de

molybdène proches et imprégnés sur le même support, mais synthétisés par différents protocoles (le tableau III.9), nous observons que l'imprégnation sur l'hydroxyde conduit toujours à un rendement en propène plus élevé et par conséquent à une surface avec des sites acides plus forts.

Tableau.III.9 Rendements en propène et en isopropylether des solides ayant des valeurs des densités proches de molybdène et préparés par différents protocoles.

Densité (at-Mo-At/nm ²)	~6		~8		~10	
Densité (Mo-At/nm ²)	5.75	5.89	7.86	7.9	9.56	11.76
Solide	10MoZrO 2-450	10MoZrO H-700	5MoTiO2- 450	15MoTiO H-450	10MoZrO 2-700	15MoZrO H-450
Rendement en propène(%)	32	58	16	53	15	38
Rendement en isopropyleter (%)	4	2	3	1	2	1

✓ Catalyseurs à base de tungstène

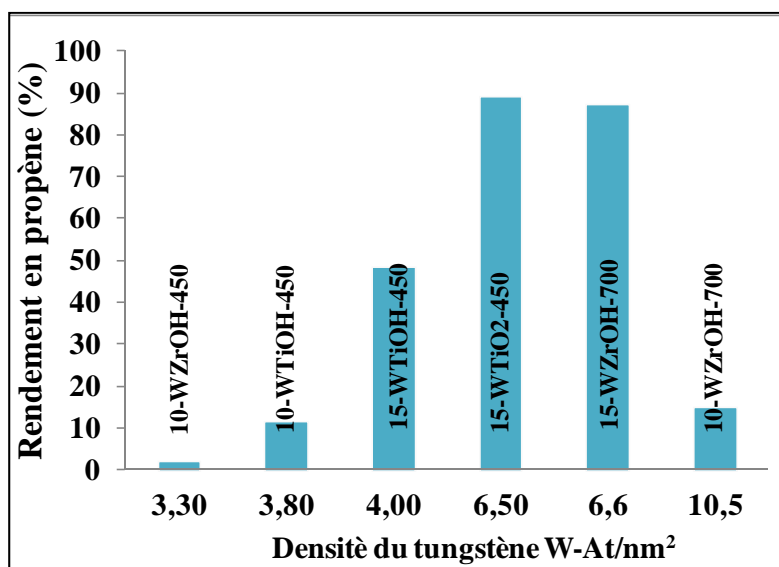


Figure III.15. Evolution du rendement en propène en fonction de la densité en tungstène.

Une très bonne corrélation entre la densité en tungstène et le rendement en propène a été trouvée. Le rendement maximal en propène est obtenu pour les solides présentant une densité de tungstène autour de 6 W/nm².

Conclusion

L'analyse globale de l'évolution des performances catalytiques des solides à base de molybdène et de tungstène dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, montre que l'acidité de surface dépend de plusieurs paramètres tels que: la nature du support, la méthode de préparation et la température de calcination. Les catalyseurs les plus actifs sont : le **10-MoZrOH-700**, le **10-MoTiO₂-450**, le **15-WZr(OH)₄-700** et le **15-WTiO₂-450**. Ces catalyseurs ont été utilisés comme support pour la préparation d'une deuxième série de catalyseurs à base de platine ou de nickel.

III.5. Caractérisation des catalyseurs bifonctionnels

III.5.1. Mesure des surfaces spécifiques (B.E.T)

Le tableau III.10 regroupe les surfaces spécifiques des solides contenant le platine ou le nickel ainsi que leurs supports.

Tableau III.10: Caractérisations structurales des solides bifonctionnels

Solides	Temperature de calcination (°C)	Surface BET (m ² /g)
Zr(OH)₄-700	700	25
10-MoZrOH-700	700	99
PtMoZr	450	105
NiMoZr	450	98
15-WZrOH-700	700	60
1Pt/15-WZrOH-700	450	-
NiWZr	450	-
Ti (OH)₄-450	450	64
10-MoTiO₂-450	450	73
PtMoTi	450	74
NiMoTi	450	65
15-WTiO₂-450	450	73
1Pt/15-WTiO₂-450	450	57
NiWTi	450	63

Les résultats, obtenus pour les solides bifonctionnels, nous permettent de remarquer que :

- l'ajout du platine ou du nickel aux catalyseurs à base de molybdène, est accompagné par une diminution des surfaces spécifiques, ce qui indique qu'une partie des pores est occupée ou bloquée par les espèces de platine ou de nickel, à l'exception du solide PtMoZr, qui présente quant à lui une légère augmentation de la surface spécifique.

- l'ajout du nickel aux solides à base de molybdène ou de tungstène, entraîne dans tous les cas une diminution de la surface spécifique, ce résultat peut être dû au blocage des pores ou à la formation des phases NiMoO_4 ou NiWO_4 , détectées par la spectroscopie Raman.

III.5.2. Analyse structurale des catalyseurs par spectroscopie Raman

- Catalyseurs à base de molybdène

La Figure III.16 représente les spectres Raman des systèmes **PtMoZr**, **NiMoZr** et ceux des systèmes **PtMoTi**, **NiMoTi** respectivement.

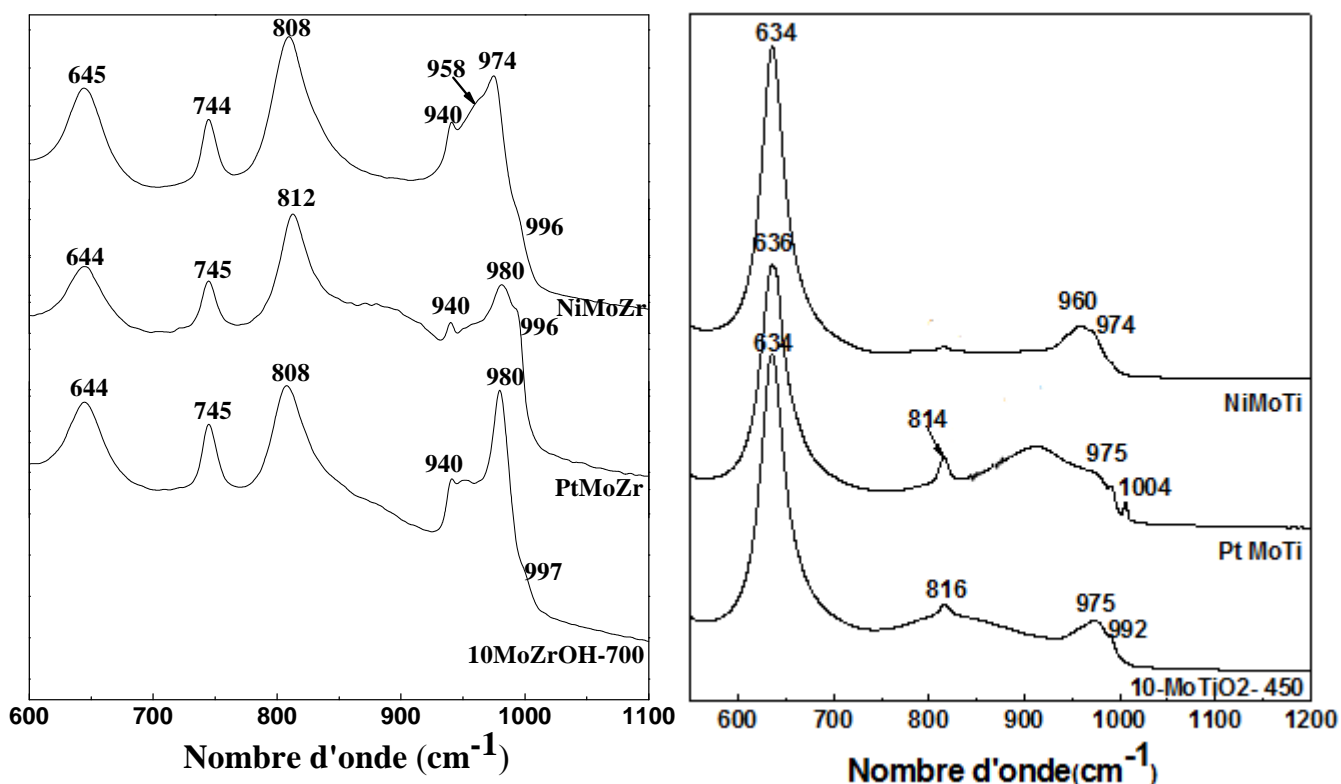


Fig III.16. Spectres Raman des catalyseurs à base de molybdène.

L'examen des spectres Raman obtenus pour les solides **PtMoZr** et **NiMoZr** montre que les bandes obtenues sont similaires à celles présentes sur le spectre du solide 10-MoZrOH-700, néanmoins l'aspect de la bande à 980 cm^{-1} est modifiée, elle apparaît plus large ce qui montre que de nouvelles liaisons impliquant le nickel et le platine sont formées, en effet, il a été rapportée la présence d'une bande à 958 cm^{-1} indique la formation de la phase NiMoO_4 [24]. La bande à 816 cm^{-1} disparue, dans le cas du solide NiMoTi , ceci est probablement due à la formation de la phase NiMoO_4 .

- **Catalyseurs à base de tungstène**

La Figure III.17 représente les spectres Raman des systèmes 1Pt/15-WZrOH-700, NiWZr et ceux des systèmes 1Pt/15-WTiO₂-450, NiWTi.

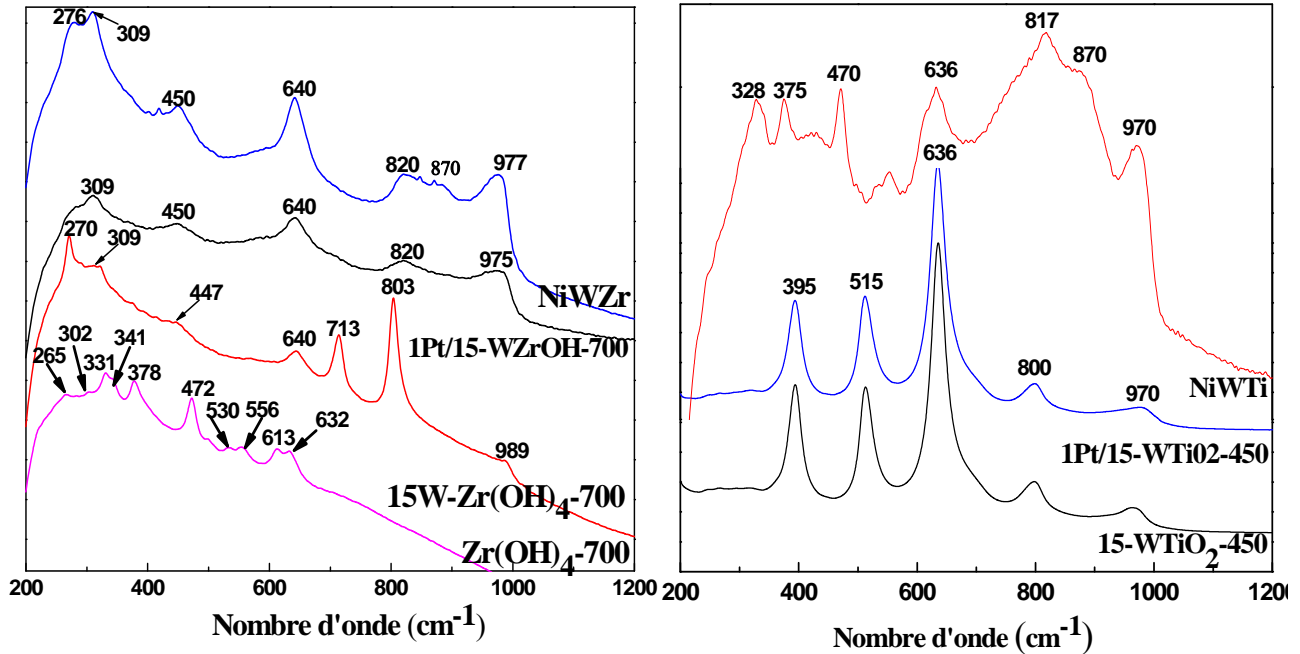


Fig III.17. Spectres Raman des catalyseurs à base de tungstène

L'examen des spectres Raman obtenus pour ces solides nous permet de faire attributions suivantes :

- les bandes caractéristiques de WO₃ (713 et ~800) disparaissent pour les solides 1Pt/15-WZrOH-700 et NiWZr et une augmentation de l'intensité de la bande (975 cm⁻¹) associée aux espèces tungstates liés au support est observée.
- une nouvelle bande apparaît à 870 cm⁻¹, indiquant la formation de la phase NiWO₄ [93].
- les spectres Raman des solides 1Pt/15-WTiO₂-450 et 15-WTiO₂-450 exhibent les mêmes bandes, ceci indique une bonne dispersion des espèces de platine à la surface.
- Le spectre Raman du solide NiWTi révèle la présence de la bande caractéristique de la phase NiWO₄ à 870 cm⁻¹.

III.5.3. Etude de la réductibilité des catalyseurs par RTP

L'étude de la réductibilité des solides supportés à base de platine ou de nickel a été réalisée dans des conditions opératoires similaires à celles décrites pour les catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène supportés.

- **Catalyseurs à base de molybdène**

La Figure III.18 représente les profils TPR des catalyseurs **PtMoZr**, **NiMoZr** et ceux des catalyseurs **PtMoTi**, **NiMoTi**.

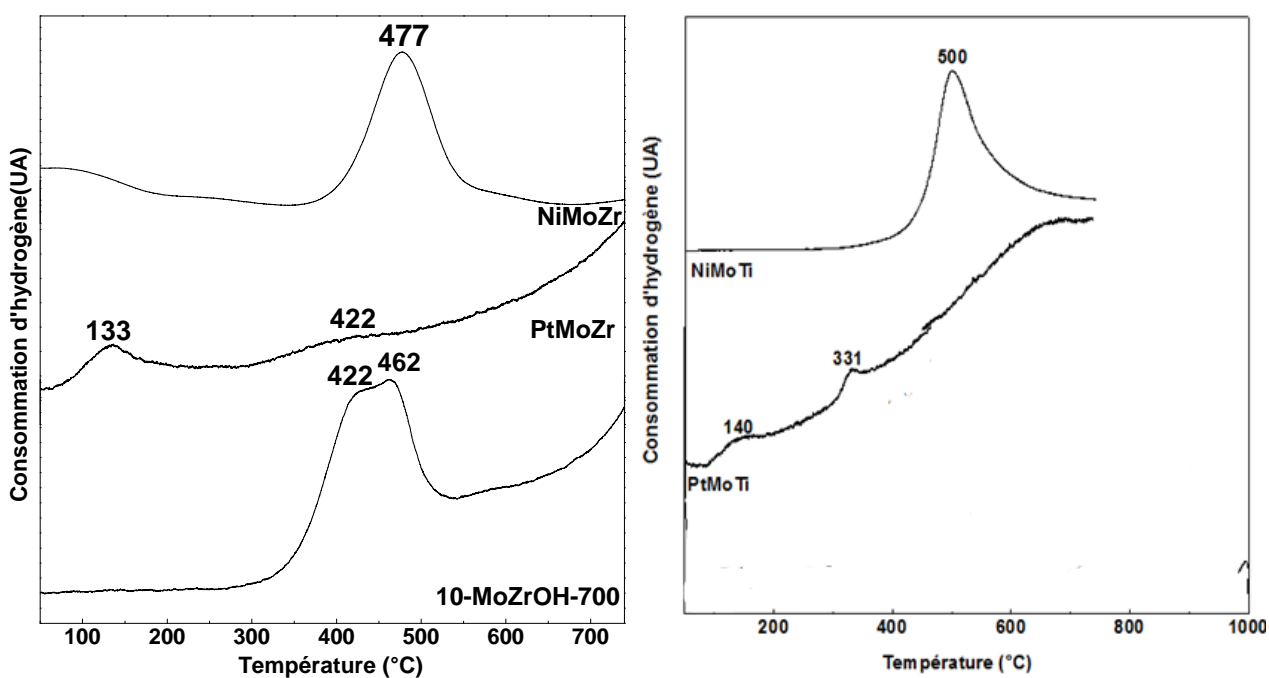


Fig III.18. Profils TPR des catalyseurs à base de molybdène.

L'examen des profils TPR des solides présentés ci-dessus, nous permet de faire les remarques suivantes :

- les profils de réduction de NiMoZr et NiMoTi ont la même allure, ils présentent un seul pic de réduction qui est large et pourrait donc correspondre à la réduction partielle du molybdène et à la réduction des phases NiO et/ou NiMoO₄. Laniecki et al [94] ont rapporté que la réduction de cette dernière phase a lieu dans l'intervalle de température [427-627°C], pour les supports ZrO₂ et TiO₂.

- les profils TPR des solides PtMoZr et PtMoTi présentent un pic de réduction à basse température, situé à 133-140°C, qui est dû à la réduction du platine, un pic de faible intensité est observé à 330°C et 420°C et qui serait dû à la formation d'un bronze par insertion d'atomes d'hydrogène formés par spillover sur le platine dans le réseau de MoO₃ tel que rapporté par [95]. Un pic de réduction a lieu à une température plus élevée et qui n'est pas complet dans les conditions utilisées, serait dû à la réduction du molybdène.

- **Catalyseurs à base de tungstène**

La Figure III.19 représente les profils TPR des catalyseurs 1Pt/15-WZrOH-700, NiWZr et ceux des catalyseurs 1Pt/15-WTiO₂-450, NiWTi.

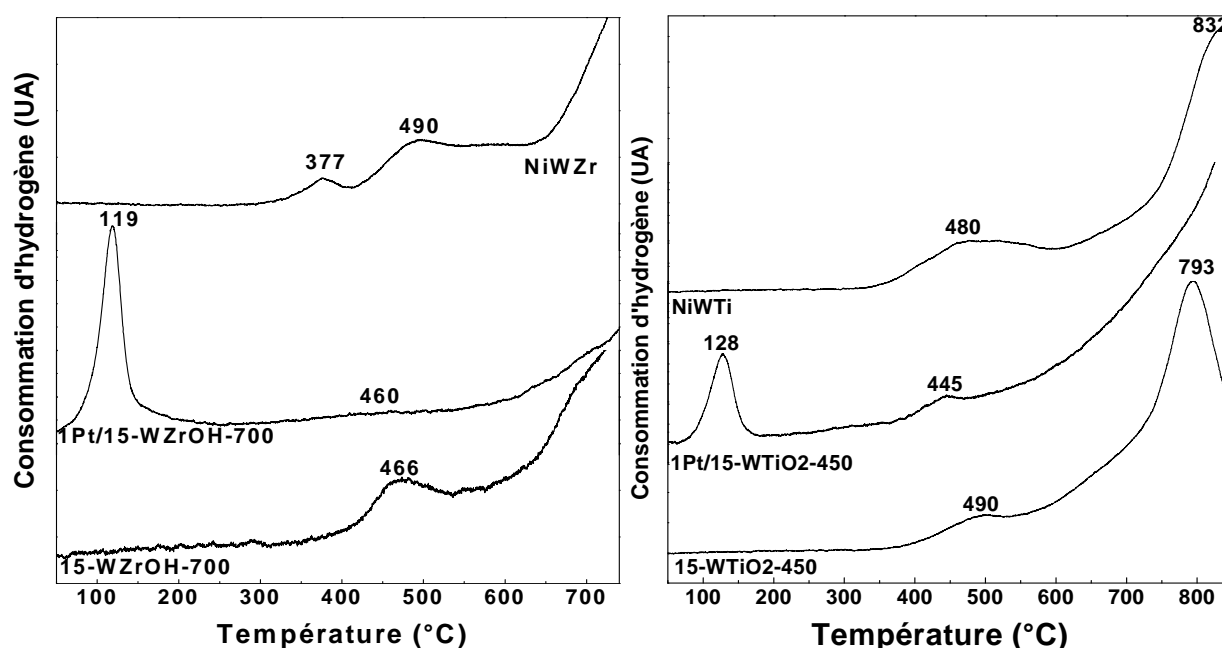


Fig III. 19 Profils TPR des catalyseurs à base de tungstène.

L'examen des profils TPR des solides à base de tungstène, nous permet de faire les remarques suivantes :

- les profils TPR obtenus pour les solides 1Pt/15-WZrOH-700 et 1Pt/15-WTiO₂-450, présentent trois pics de réduction :

- ✓ un premier pic situé à 119°C et 128°C, qui est dû à la réduction du PtO₂, en effet, il a été rapporté que pour des catalyseurs à base de platine supporté, si celui-ci est réduit au-dessous de 150°C, il contient principalement des particules de l'oxyde PtO₂ tandis

que quand la réduction se produit à température élevée, ceci indique que le platine existe sous forme d'espèces dispersées sur la surface du support [96].

- ✓ le deuxième pic situé à 445-460°C, est associé à la formation du bronze de tungstène [33].
 - ✓ le troisième pic de réduction situé à température élevée et incomplet, est associé à la réduction du tungstène.
- les profils TPR des solides NiWZr et NiWTi, quant à eux, présentent des pics de réduction à 377, 480-490 et $T > 700^\circ\text{C}$:
 - ✓ les pics à $T < 500^\circ\text{C}$ seraient dus à la réduction des microcristallites NiO, de la phase NiWO₄ et à une réduction partielle du tungstène.
 - ✓ Le pic incomplet à $T > 700^\circ\text{C}$ est associé à une réduction supplémentaire des espèces de tungstène formées lors de la première étape de réduction ainsi que la réduction des espèces de tungstène liées au support.

III.2. Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence certaines propriétés physico-chimiques (mesure des aires spécifiques, DRX, spectroscopie Raman et TPR) des oxydes de molybdène et de tungstène supportés sur ZrO₂ et TiO₂ tels quels ou modifiés avec du platine ou du nickel.

1. Les surfaces spécifiques dépendent de la méthode de préparation, de la teneur en phase active (molybdène ou tungstène) et de la température de calcination. En effet, l'introduction du molybdène et/ou du tungstène sur l'hydroxyde ou l'oxyde de zirconium conduit à des surfaces spécifiques plus élevées que celles des supports calcinés à la même température de calcination.

2. Les analyses DRX et spectroscopie Raman ont montré que le trioxyde de molybdène MoO₃ et de tungstène WO₃ ne sont détectés que dans le cas des catalyseurs correspondant à des densités $\geq 4.46 \text{ at-Mo/nm}^2$ et 6 at-W/nm^2 pour les catalyseurs supportés sur ZrO₂ et pour des densités $\geq 6.6 \text{ at-Mo/nm}^2$ et 4 at-W/nm^2 pour les catalyseurs supportés sur TiO₂.

3. L'introduction du molybdène et du tungstène à la surface de l'hydroxyde de zirconium a pour effet de retarder la transformation allotropique responsable de perte de surface spécifique.
4. L'analyse RTP a permis de préciser la nature des espèces molybdates ou tungstates à la surface des solides analysés.
5. L'activité des solides dans la réaction de décomposition de l'isopropanol dépend de différents paramètres : la nature du support, la teneur en phase active, la méthode de préparation ainsi que la température de calcination.
6. Les différents résultats ont permis de relier l'acidité à la présence de larges domaines d'espèces de molybdène et de tungstène où ces derniers sont dans un état de coordination octaédrique. Les solides ayant présenté les meilleures acidités, correspondent à des densités proches de 6 At/nm².
7. L'incorporation du platine ou du nickel sur les solides présentant les meilleures acidités, est accompagné par une légère diminution des surfaces spécifiques.
8. L'analyse par spectroscopie Raman à Laser (SRL) révèle la présence des phases NiMoO₄ et NiWO₄. Aucun composé mixte entre le platine et les supports utilisés n'a été détecté.
9. L'analyse RTP a montré que la réduction des solides contenant le platine passe d'abord par la formation d'un bronze d'hydrogène grâce à l'effet Spill over. Les solides à base de nickel se réduisent à plus haute température par rapport à leurs supports.

Références bibliographiques

- [1] E. Iglesia, S.L. Sold, G.M. Kramer, *J. Catal.* 144 (1993) 238.
- [2] Zhao, X. Xu, H. Ma, D. Sun, J. Gao, *Catal. Lett.* 45 (1997) 237.
- [3] N. Lamine, A. Benadda, A. Djadounb, A. Barama, J. Blanchard, *J. Mol. Catal. Chem.* 425 (2016) 157–165. 1717.
- [4] B.M. Reddy, B. Chowdhury, *J. Catal.* 179 (1998) 413.
- [5] R. Lopez Cordero, F. J. Gil Llambias, A. Lopez Agudo, *Appl. Catal. A* 74 (1991) 125.
- [6] G. Tsilomelekis, A. Christodoulakis, S. Boghosian, *Catal. Today.* 127 (2007) 139–147.
- [7] T.I. Halkides, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Appl. Catal. B Environ.* 41 (2003) 415–426.
- [8] P.D.L. Mercera, V.J.G. Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaff, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.* 57 (1990) 127.
- [9] C.H. Chang, R. Gopalan, Y.S. Lin, *J. Membr. Sci.* 91 (1994) 27.
- [10] E.I. Ross-Medgaarden, W.V. Knowles, T. Kim, M.S. Wong, W. Zhou, C.J. Kiely, I.E. Wachs, *J. Catal.* 256 (2008) 108–125.
- [11] K.T. Jung, A.T. Bell, *J. Mol. Catal. Chem.* 163(2000) 27–42.
- [12] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A.T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421–430.
- [13] A. Calafat, L. Avilan, J. Aldana, *Appl. Catal. Gen.* 201 (2000) 215–223.
- [14] Y. C. Xie, Y. Q. Tang, *Adv. Catal.* 37 (1990) 1.
- [15] X. Y. Wang, B. Y. Zhao, Y. C. Xie, *Appl. Catal. A*, (1999), 188, 201.
- [16] R. Sohn and J. H. Bae *Korean, J. Chem. Eng.*, 17(2000)86.
- [17] J.R. Sohn, M.Y. Park, *Langmuir* 14 (1998) 6140.
- [18] V.C. dos Santos, K. Wilson, A. F. Leeb, S. Nakagakia, *Appl. Catal. B*, 162 (2015) 75–84.
- [19] A. Martinez, G. Prieto, M.A. Arribas, P. Concepcion, *Appl. Catal. A*, 309 (2006) 224.
- [20] R.A. Boyse, E.I. Ko, *J. Catal.* 171 (1997) 191.
- [21] F. Di Gregorio, V. Keller, *J. Catal.* 225 (2004) 45.
- [22] S. Djerad, L. Tifouti, M. Crocoll, W. Weisweiler *J. Mol. Catal. A* 208 (2004) 257.
- [23] T.S. Yang, C.B. Shiu, M.S. Wong, *Surface Science* 548 (1–3) (2004) 75–82.
- [24] Z. Liu, Y. Chen, *J. Catal.* 177 (1998) 314–324.
- [25] G. Mestl, T.K.K. Srinivasan, *Catal. Rev.* 40 (1998) 451–570.
- [26] S. Xie, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10059–10068.
- [27] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.* 85(1981) 2344–2351.
- [28] T. Ono, H. Miyata, Y. Kubokawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Phys. Chem. Condens. Phases.* 83 (1987) 1761–1770.
- [29] H. Hu, I.E. Wachs, S.R. Bare, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10897–10910.
- [30] D.S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I.E. Wachs, *J. Catal.* 136 (1992) 539–553.
- [31] B. Zhao, X. Wang, H. Ma, Y. Tang, *J. Mol. Catal. Chem.* 108 (1996) 167–174.
- [32] W.Z. Guo, H. Lu, X.K. Li and G.P. Cao, *J. RSC Adv.* 6 (2016) 43171–43184.
- [33] S.R. Vaudagna, S.A. Canavese, R.A. Comelli, N.S. Figoli, *Applied Catalysis A: General* 168 (1998) 93–111.
- [34] K.Y.S. Ng, E. Gulari, *J. Catal.* 92 (1985) 340.
- [35] Y.S. Jin, A. Auroux, J.C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1989) 4179.
- [36] H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, F. Hatayama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2291.

- [37] C. Martin, V. Rives, G. Solana, *React. Kinet. Catal. Lett.* 58 (1996) 243.
- [38] C. Martin, P. Malet, V. Rives, G. Solana, *J. Catal.* 169 (1997) 516.
- [39] C. Martin, P. Malet, G. Solana, V. Rives, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2759.
- [40] P. Malet, C. Martin, G. Solana, V. Rives, *Aspects of the Surface Chemistry of Oxidic Systems*, Edizioni Libreria Cortina, Torino, Italy, (1999). 39.
- [41] S.R.G. Carrazan, C. Martin, G. Solana, V. Rives, *Langmuir* 17 (2001) 6968.
- [42] S.K. Maity, M.S. Rana, B.N. Srinivas, S.K. Bej, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *J. Molec. Catal.* 153 (2000) 121-127.
- [43] T. Machej, J. Haber, A.M. Turek, I.E. Wachs, *Appl. Catal.* 70(1991) 115.
- [44] F.E. Massoth, *Adv. Catal.* 27 (1978) 265.
- [45] C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan and I. E. Wachs, *J. Catal.* 94 (1985) 108.
- [46] R. B. Quincy, M. Houalla, and D. M. Hercules *J. Catal.* 106 (1987) 85.
- [47] D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, and K. Segawa *J. Catal.* 120, (1989) 325.
- [48] L. Dong, Y. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 4589.
- [49] E. Payen, L. Gengembre, F. Mauge, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, *Catalysis Today*, 10 (1991) 521.
- [50] C. Martin, G. Solana, P. Malet, V. Rives, *Catalysis Today* 78 (2003) 365.
- [51] I. E. Wachs, T. Kim, E. I. Ross *Catalysis Today* 116 (2006) 162.
- [52] R. Gopalan, C.H. Chang, Y.S. Lin, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3075.
- [53] R. Srinivasan, T.R. Watkins, C.R. Hubbard, B.H. Davis, *Chem. Mater.* 7 (1995) 725.
- [54] H.Th. Rijnten, PhD Thesis, Delft Technical University, 1971.
- [55] P. Afanaiev, F. Geantet, M. Breysse, *J. Catal.* 153(1995)17.
- [56] G. Larsen, E. Lotero, S. Raghavan, R. D. Parra and C. A. Querini, *Appl. Catal. A:* 139(1996) 201.
- [57] J. Regalbuto, *J.W. Ha Catal. Lett.* 29 (1994) 189.
- [58] D. C. Vermaire, et P. C. Van Berge, *J. Catal.* 116 (1989) 309.
- [59] R. Thomas, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, *Bull. Chim. Belg.* 90 (1981) 12.
- [60] P. Arnoldy, J.C.M. de Jonge, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4517.
- [61] H. M. Ismail, M. I. Zaki, G. C. Bond and R. Shukri, *Appl. Catal.* 72 (1971) L1.
- [62] G.C. Bond, S.F. Tahir, *Appl. Catal.* 105 (1993) 281.
- [63] K. V. R. Chary, T. Bhaskar, K. K. Seela, K. Sri Lakshmi, K. R. Reddy, *Appl. Catal. A* 208(2001)291.
- [64] X. Zhang, D. He, Q. Zhang, Q. Ye, B. Xu, Q. Zhu, *Appl. Catal. A:* 249 (2003) 107.
- [65] K.V.R. Chary, K. R. Reddy, G. Kishan, J.W. Niemantsverdriet, G. Mestl, *J. Catal.* 226 (2004) 283.
- [66] M.I. Zaki, N.E. Fouad, S.A.A. Mansour, A.I.M. Rabee, *Applied Surface Science* 282 (2013) 898– 907.
- [67] D. G. Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes and E. Iglesia, *J. Catal.* 181 (1999) 57.
- [68] V.M. Benitez, C.A. Querini, N.S. Figoli, *Appl. Catal. A* 252 (2003) 427.
- [69] S.R. Seyedmonir, S. Abdo, R.F. Howe, *J. Phys. Chem.* 86(1982) 1233.
- [70] J. Laine, J.L. Brito, F. Severino, *J. Catal.* 131 (1991) 385.
- [71] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori “New solid acids and bases” *Stud. Surf. Sci. Catal.* 51 (1989) 265.
- [72] C. Morterra, G. Ghiotti, E. Garrone, E. Fiescaro, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Phys. Chem. Condens. Phases.* 76 (1980) 2102–2113.
- [73] F. Cavani, S. Guidetti, L. Marinelli, M. Piccinini, E. Ghedini, M. Signoretto, *Applied Catalysis B: Environmental* 100 (2010) 197–204

- [74] Vijaykumar, S. Marakatti, Ganapati, V. Shanbhag, A.B. Halgeri, *Applied Catalysis A: General* 451 (2013) 71–78.
- [75] S. Yamazoe, Y. Masutani, K. Teramura, Y. Hitomi, T. Shishido, T. Tanaka, *Applied Catalysis B: Environmental* 83 (2008) 123–130.
- [76] O. Tomoya, T. Shouichiroh, I. Hidenobu, S. Hisao, M. Takeshi, *Materials Chemistry and Physics* 113 (2009) 119–123.
- [77] T.H. Ballinger, J.T. Yates, *Langmuir* 7 (1991) 3041–3045.
- [78] W. Turek, A. Krowiak, *Appl. Catal. Gen.* 417–418 (2012) 102–110.
- [79] K. Hadjiivanov, J.-C. Lavalley, *Catal. Commun.* 2(2001) 129–133.
- [80] F. E. Kiviat, L. Petrakis, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1232.
- [81] K. Segawa, W. K. Hall, *J. Catal.* 76 (1982) 133.
- [82] S. Rajagopal, J. A. Marzari and R. Miranda, *J. Catal.* 151 (1995) 192.
- [83] R. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, N. Homs, P. Ramirez de la Piscina, J. L. G. Fierro, *J. Mol. Catal. A* 95 (1995) 147.
- [84] M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1259.
- [85] M. Hino, K. Arata, *Proc. Ninth Int. Congr. Catal.* (1988). 1727.
- [86] M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, J. Navarrete, P. Toribio, J.A. Toledo, *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 178.
- [87] T. Onfroy, V. Lebarbier, G. Clet and M. Houalla *J. Mol. Catal. A* 318 (2010) 1
- [88] N.B. Shali, S. Sugunan, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1777.
- [89] T. Onfroy, G. Clet, S.B. Bukallah, T. Visser, M. Houalla, *Appl. Catal. A* 298 (2006).
- [90] T. Onfroy, G. Clet, M. Houalla, *Micropor. Mesopor. Mater.* 82 (2005) 99.
- [91] K. K. Akurati, A. Vital, J-P Dellemann, K. Michalowa, T. Graule, D. Ferri, A. Baiker *Appl. Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 53.
- [92] C. D. Baertsch, K.T. Komala, Y. Chua and E. Iglesia, *J. Catal.* 205 (2002) 44.
- [93] J. Sheng, X. Yi, F. Li, W. Fang, *Reac Kinet Mech Cat* 99 (2010) 371–379.
- [94] M. Laniecki, M. MaLecka-Grycz, F. Domka, *Applied Catalysis A: General* 196 (2000) 293–303.
- [95] S.D. Jackson, J. Willis, G.D. McLellan, G., Webb, M.B.T, Keegan, R.B. Moyes, S. Simpson, P.B. Wells, R. Whyman, *Journal of Catalysis*, 139 (1993) 191-206.
- [96] V. Pitchon, J.F. Zins, L. Hilaire, G. Maire, *React, Kinet, Catal, Lett*, 52 (1996) 203-209.

Chapitre IV

REACTIVITE CATALYTIQUE

IV. ETUDE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU N-BUTANE

L'objectif de la seconde partie de notre travail a été de concevoir et de mettre en marche un test catalytique pouvant servir à tester nos catalyseurs bifonctionnels dans les réactions d'isomérisation et de craquage des alcanes légers (C4-C7).

Nous avons utilisé ce dispositif dans l'étude de la réactivité de nos catalyseurs dans la réaction d'isomérisation du n-butane en vue de l'obtention de l'isobutane.

IV.1. Conditions du test catalytique

Avant la mesure de l'activité catalytique, dans la réaction de d'isomérisation du n-butane, les solides ont été traités à 250°C sous azote. Les conditions adoptées pour les tests sont les suivantes :

- masse du catalyseur : **0,5 g**
- température de réaction : **250-450°C**
- WSHV = **1 h⁻¹**
- $H_2/C_4 = 6$
- débit d'hydrogène H_2 : **20,4 ml/mn**
- débit de butane: **3,4 ml/mn**

Les paramètres influençant les performances catalytiques des solides dans la réaction d'isomérisation du n-butane examinés dans cette étude sont :

- la nature du métal assurant la fonction acide,
- la nature de la fonction métallique,
- la nature du support.

Nous rapportons dans ce qui suit les résultats des conversions et des rendements en isobutane dans la réaction d'isomérisation du n-butane sur les différents solides.

IV.2. Activité catalytique

IV.2.1. Catalyseurs à base de molybdène

La figure IV.1 montre les résultats des conversions et des rendements en isobutane obtenus dans la réaction d'isomérisation du n-butane sur les différents solides à base de molybdène.

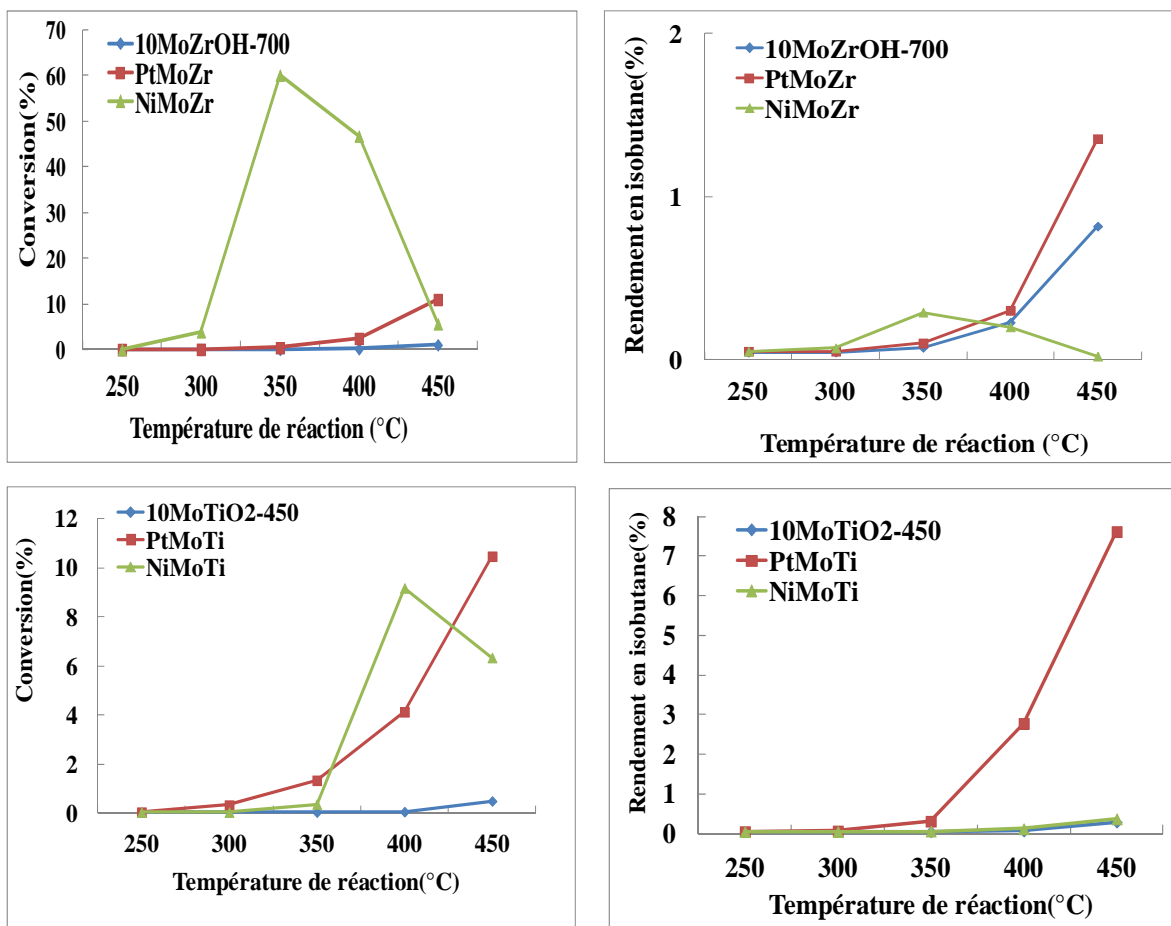


Fig IV. 1. Courbes de Conversion et de rendement des catalyseurs molybdène dans la réaction d'isomérisation du n-butane

L'examen des résultats obtenus nous a permis de tirer les observations suivantes:

- les catalyseurs à base de molybdène seul conduisent aux plus faibles conversions du butane et par conséquent aux plus faibles rendements en isobutane quelle que soit la température de réaction.
- l'incorporation du platine entraîne une légère amélioration dans l'activité catalytique mais elle reste inférieure à 15%.

- l'ajout du nickel conduit à une conversion maximale à 350°C, dans le cas du solide 10-MoZrOH-700 et diminue par la suite quand la température de réaction augmente, ceci est probablement dû à l'abondance de sites acides forts responsables de la formation de coke, ce qui conduit par la suite à un empoisonnement de la surface [1].
- le rendement en isobutane pour les deux catalyseurs à base de nickel supportés sur 10-MoZrOH-700 et 10-MoTiO₂-450 est faible quelque soit la température de réaction, le nickel conduit préférentiellement aux produits de craquage, ceci peut être dû à une augmentation du nombre et/ou de la force des sites acides, en effet, il a été montré par thermodésorption de la pyridine que l'addition du nickel produit une augmentation de la concentration des sites acides forts sur des solides WZr [1].
- l'activité et le rendement en isobutane, augmentent avec l'augmentation de la température de réaction dans le cas des catalyseurs contenant le platine.

IV.2.2. Catalyseurs à base de tungstène : Dans ce cas, on a voulu examiner l'influence de la teneur en tungstène et de celle en platine.

✓ **Réactivité des solides à base de zirconium**

La figure **IV.2** montre les résultats des conversions et des rendements en isobutane obtenus dans la réaction d'isomérisation du n-butane sur les différents solides à base de zirconium.

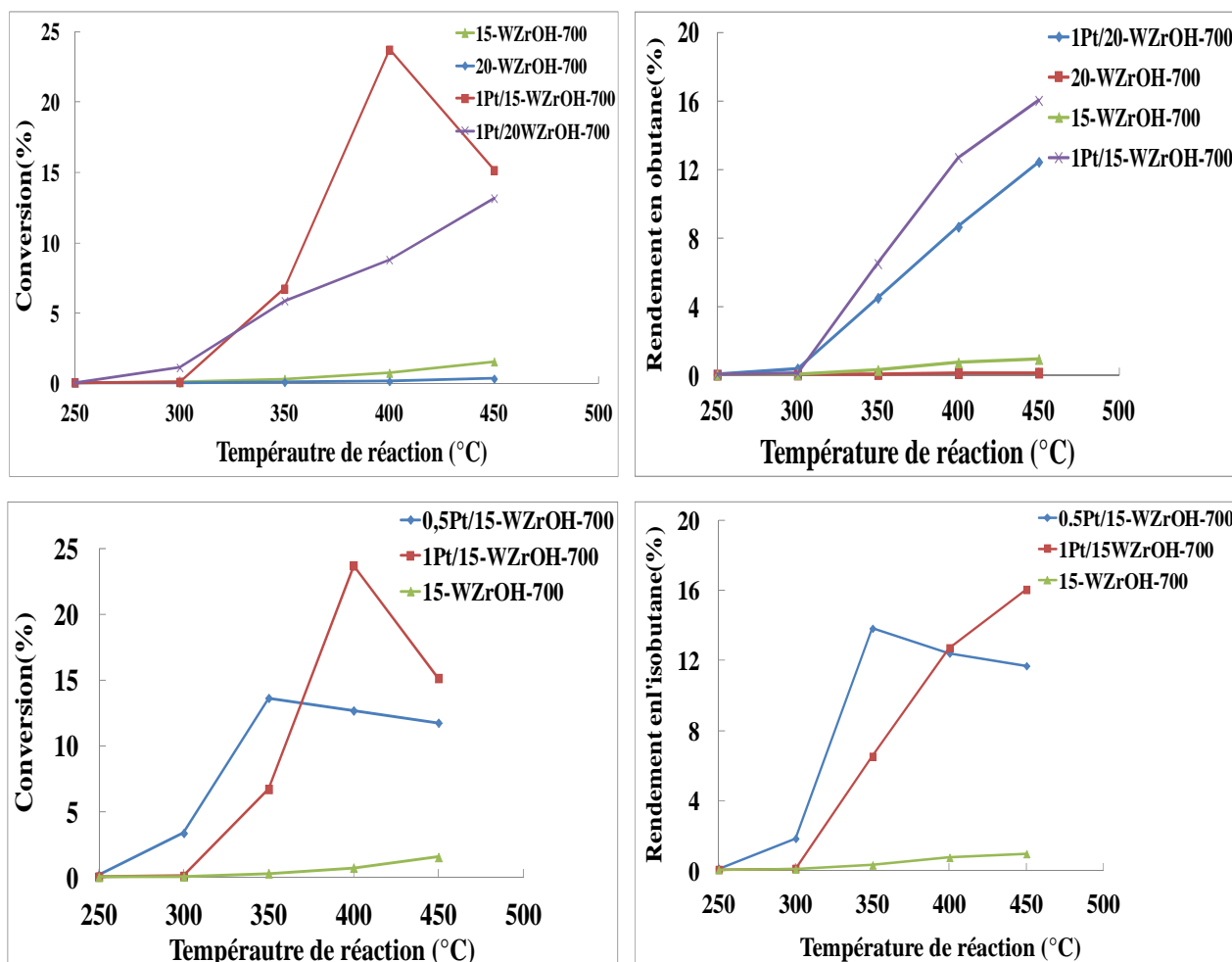


Fig IV. 2. Courbes de Conversion et de rendement des catalyseurs à base de zirconium dans la réaction d'isomérisation du n-butane

Les résultats obtenus montrent que :

- les catalyseurs à base de tungstène seul conduisent aux plus faibles conversions du n-butane et par conséquent aux plus faibles rendements en isobutane quelle que soit la température de réaction.
- l'augmentation de la teneur en tungstène de 15 à 20%, entraîne une diminution de la conversion du n-butane, ceci peut être expliqué par la disparition de certains sites acides causée par l'agglomération des espèces de tungstène à la surface du solide contenant 20% en tungstène, vu la densité élevée dans ce cas (**Tableau III.3**).

- l'incorporation du platine entraîne une amélioration remarquable de la conversion du n-butane et ainsi du rendement en isobutane, cette amélioration est attribuée à la contribution d'un mécanisme bifonctionnel métal-acide [2].
- l'augmentation de la température de réaction, entraîne une augmentation de la conversion du n-butane et du rendement en isobutane.
- le catalyseur 1Pt/15-WZrOH-700 est plus actif et sélectif que le solide 1Pt/20-WZrOH-700. L'ajout de 0.5 % de platine, conduit à une augmentation importante de la conversion du n-butane et ainsi dans le rendement de l'isobutane.
- l'augmentation de la teneur en platine fait améliorer la réactivité des catalyseurs à partir de la température de réaction de 350°C.
- dans le cas du catalyseur contenant 0.5% en platine, la conversion maximale est obtenue à 350°C, alors qu'elle est obtenue à 400°C pour le solide contenant 1% de platine.

✓ Réactivité des solides à base de titane

La figure **IV.3** montre les résultats des conversions et des rendements en isobutane obtenus dans la réaction d'isomérisation du n-butane sur les différents solides à base de titane.

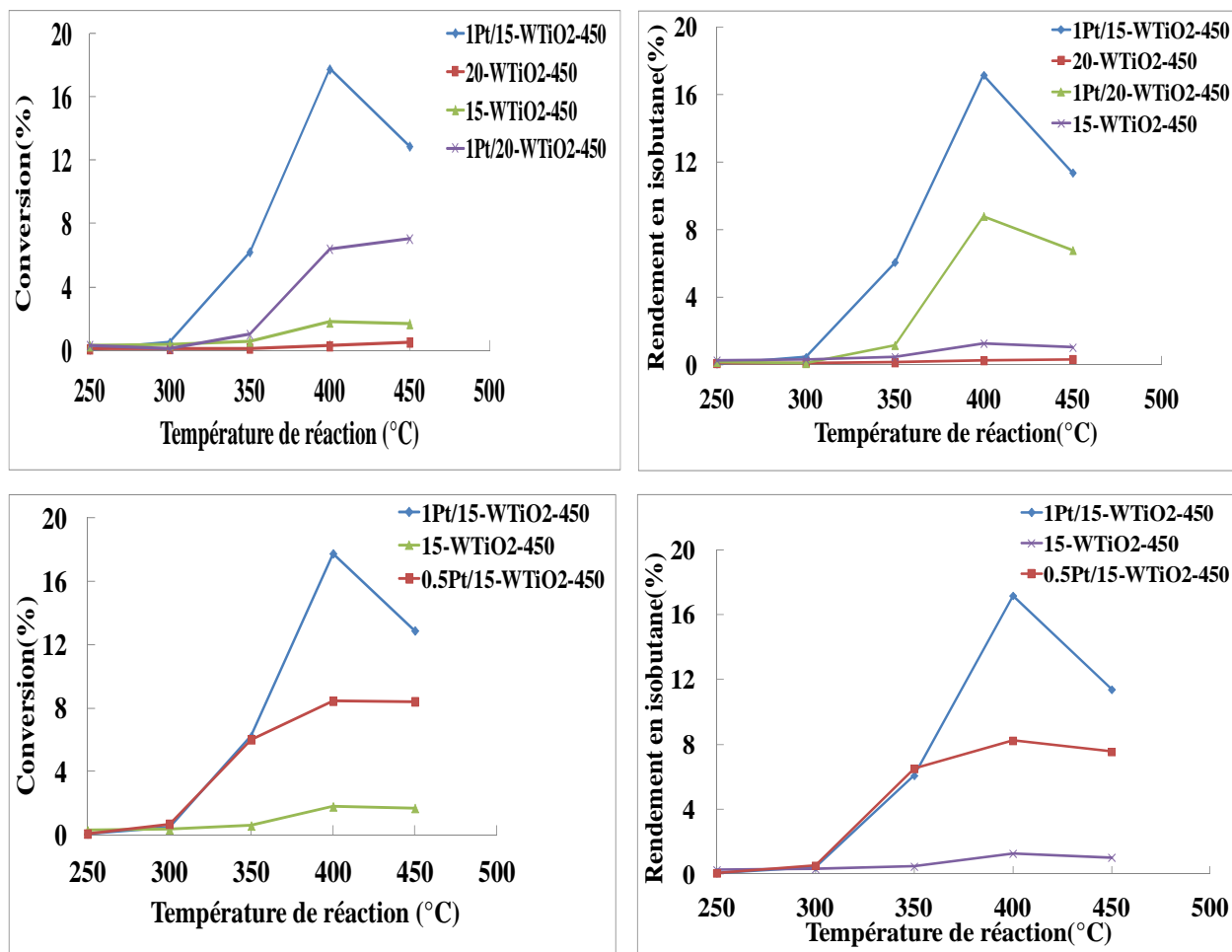


Fig IV. 3. Courbes de Conversion et de rendement des catalyseurs à base de titane dans la réaction d'isomérisation du n-butane

A partir de la figure IV.3 on remarque que :

- tout comme pour les catalyseurs à base de zirconium, les solides contenant du platine possèdent une meilleure réactivité et rendement en isobutane par rapport aux catalyseurs sans platine.
- l'activité des catalyseurs croît régulièrement jusqu'à 400°C.
- l'augmentation de la teneur en tungstène entraîne une diminution de la réactivité, ceci peut être expliqué par la disparition de certains sites acides par agglomération de la phase WO_3 .
- l'augmentation de la teneur en platine de 0,5 à 1%, entraîne une amélioration importante dans la réactivité des catalyseurs et ainsi dans le rendement en isobutane.

- Catalyseurs à base de nickel

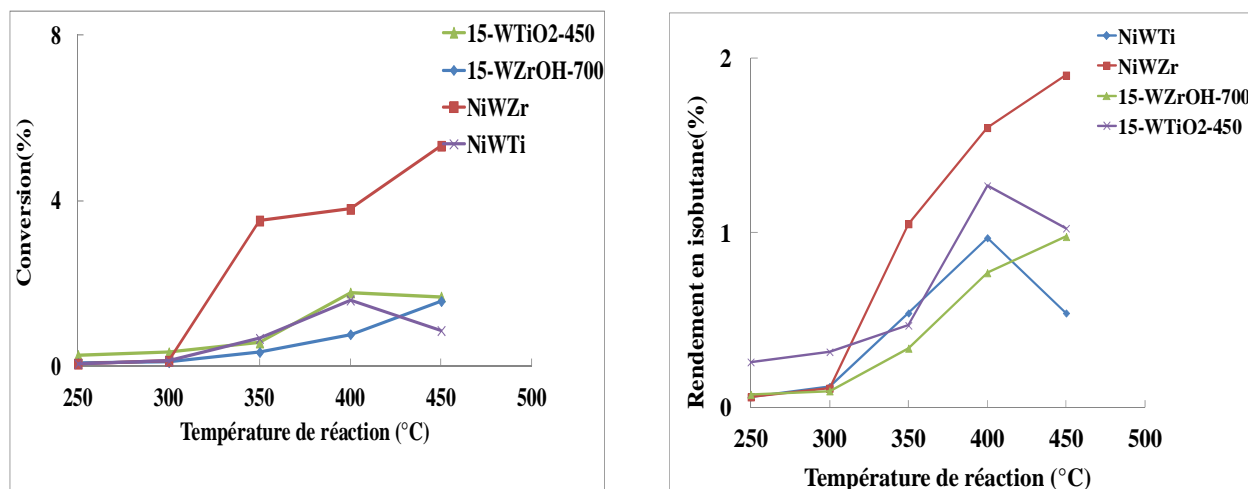


Fig IV. 4. Courbes de Conversion des catalyseurs 15-WTiO₂-450, NiWTi, 15-WZrOH-700 et NiWZr dans la réaction d'isomérisation du n-butane

Les résultats obtenus montrent que :

- l'ajout du nickel n'a aucune influence sur la réactivité et ainsi sur le rendement en isobutane des solides à base de titane.
- l'activité et le rendement en isobutane des solides à base de zirconium, augmentent légèrement, après l'incorporation du nickel, néanmoins cette augmentation reste insignifiante pour être discutée.

IV.3. Evolution de l'activité des catalyseurs en fonction du temps

La figure ci-dessous représente les courbes de mise en régime des solides les plus performants, dans la réaction d'isomérisation du n-butane à 400°C :

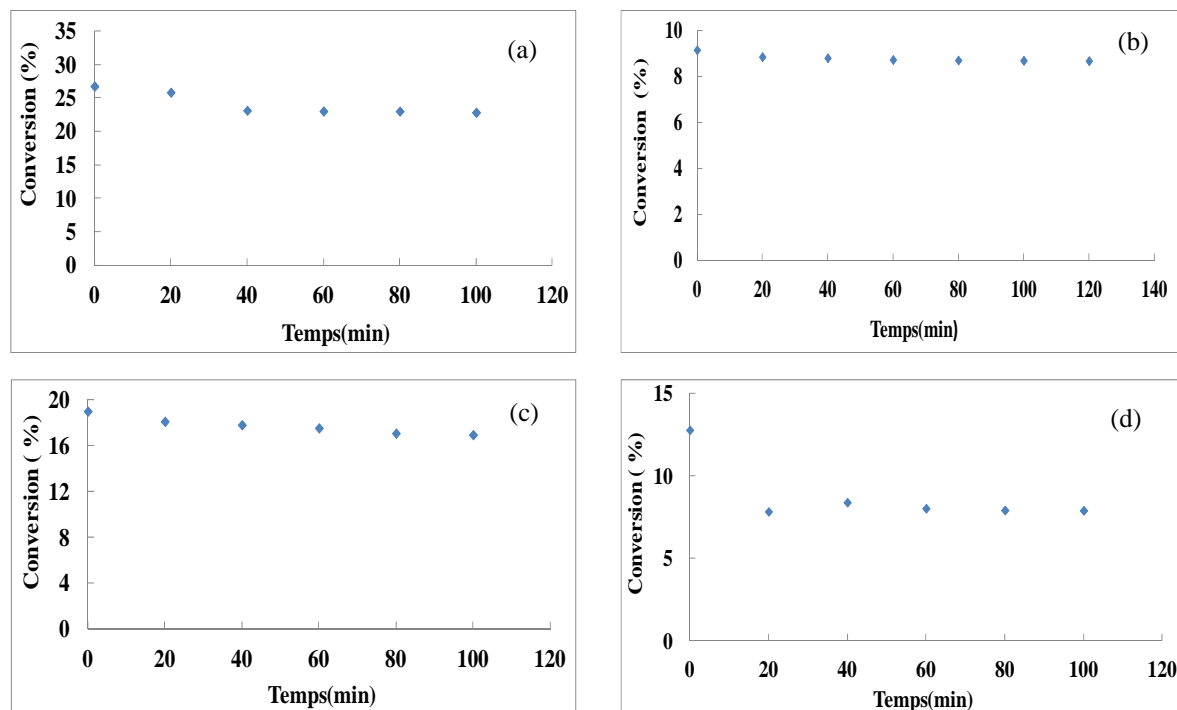


Fig. IV.5. Courbes de mise en régime des catalyseurs : (a) 1Pt/15-WZrOH-700, (b) 1Pt/20-WZrOH-700, (c) 1Pt/15-WTiO₂-450 et (d) 1Pt/20-WTiO₂-450 dans la réaction d'isomérisation du n-butane à 400°C

L'étude de l'évolution de l'activité des catalyseurs en fonction du temps sous mélange réactionnel effectuée à une température de réaction de 400°C, montre que les catalyseurs contenant du platine, présentent une bonne stabilité de la conversion en fonction du temps de la réaction, en effet, un état stationnaire est rapidement atteint dès les premières minutes de l'exposition au mélange réactionnel. Aucune désactivation notable n'est observée et la conversion du n-butane reste quasiment stable au cours du temps.

IV.4. Evolution de l'activité des catalyseurs réduits en fonction du temps

Nous avons voulu examiner l'effet d'une réduction préalable sur les propriétés catalytiques des solides. Pour cela, une masse de 0,5g est traitée sous hydrogène à 350°C pendant 2 heures.

La figure IV.6 Représente les courbes de la mise en régime des solides réduits, dans la réaction d'isomérisation du n-butane à 400°C :

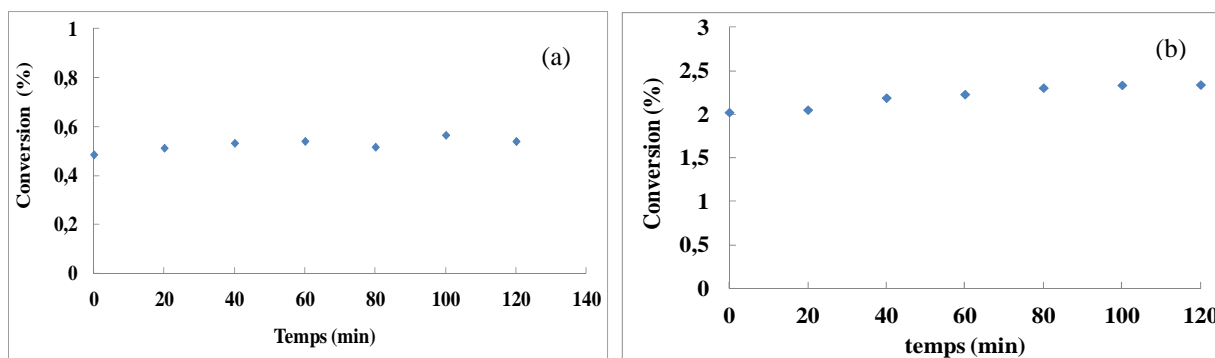


Fig.IV.6. Courbes de mise en régime des catalyseurs : (a) 1Pt/15-WZrOH-700 et (b) 1Pt/15-WTiO₂-450 préalablement réduit à 350°C pendant 2 heures dans la réaction d'isomérisation du n- butane à 400 °C

Par rapport aux catalyseurs bruts, on remarque que l'activité catalytique des solides réduits est très faible à 400°C, de plus, la conversion obtenue sur le catalyseur 1Pt/15-WZrOH-700 réduit est plus faible que celle obtenue pour le solide 1Pt/15-WTiO₂-450. La chute de l'activité catalytique après réduction est peut être due à la suppression de l'acidité de Bronsted à la surface de ces solides, en effet, Segawa et Hall ont montré qu'une réduction de catalyseurs Mo/Al₂O₃ à 500°C conduit à la suppression de l'acidité de Brønsted et à une augmentation du nombre de sites acides de Lewis [3], de plus, il a été rapporté qu'une réduction des catalyseurs Pt/zircone sulfatée à 350°C, a comme conséquence une perte significative dans l'activité catalytique des solides réduits testés dans la réaction d'isomérisation du n-butane et ce fait a été attribué à la réduction des groupements sulfates à la surface[4]. Par ailleurs, Hadjiivanov et al [5], ont étudié l'adsorption d'une molécule sonde NO sur des solides PtWZr réduits à différentes températures, ils ont constaté qu'une réduction à une température de 250°C, entraîne la formation de faibles proportions d'espèces W⁴⁺ et W⁵⁺, l'augmentation de la température de réduction à 300 et 400°C conduit à l'augmentation de la proportion de W⁴⁺, ces résultats montrent que le traitement des catalyseurs sous hydrogène a pour résultat la perte de l'acidité par formation des espèces W⁴⁺ car il est bien connu que l'acidité de ces espèces est inférieure à celle des espèces W⁵⁺ et W⁶⁺ ce qui conduit à la perte de l'activité dans la réaction d'isomérisation et de craquage du n-butane.

IV.5. Distribution des produits de la réaction d'isomérisation du n-butane

Les tableaux IV.1. et IV.2. regroupent les sélectivités obtenues dans la réaction d'hydrotraitement du n-butane à 400°C.

Tableau IV.1. Sélectivités en produits de la réaction d'isomérisation du n-butane pour les solides supportés sur Zr(OH)₄ calcinés à 700°C.

Solides	S _{isobutane} (%)	S _{propane} (%)	S _{éthane} (%)	S _{méthane} (%)	S _{isopentane} (%)	S _{pentane} (%)	S _{craquage} (%)
15-WZrOH-700	100	0	0	0	0	0	0
0.5Pt/15- WZrOH-700	97	1	1	1	0.3	0.2	2
1Pt/15- WZrOH-700	97	1	1	1	0.4	0	2
20-WZrOH-700	86	9	4	0	0	0	14
1Pt/20- WZrOH-700	99	1	0.3	0.1	0.2	0	1.4

Tableau IV.2. Sélectivités en produits de la réaction d'isomérisation du n-butane pour les solides supportés sur TiO₂ calcinés à 450°C

Solides	S _{isobutane} (%)	S _{propane} (%)	S _{éthane} (%)	S _{méthane} (%)	S _{isopentane} (%)	S _{pentane} (%)	S _{craquage} (%)
15-WTiO ₂ -450	72	22	6.5	0	0	0	28
0.5Pt/15-WTiO ₂ -450	98	1.0	0.4	0.3	0.4	0.3	2
1Pt/15-WTiO ₂ -450	97	1.4	0.4	0.2	0.2	0.5	2
20-WTiO ₂ -450	87	9.2	3.1	1	0	0	13
1Pt/20-WTiO ₂ -450	97	1.5	1	0.5	0.3	0.2	3

Les résultats illustrés dans les tableaux ci-dessous montrent que :

- le produit principal obtenu lors de la transformation du butane est l'isobutane.
- les produits du craquage sont le propane, l'éthane et le méthane avec une proportion plus importante en propane.

- le n-pentane et l'isopentane sont parmi les produits issus de la réaction d'hydroisomérisation du n-butane, ceci indique que la réaction d'isomérisation se produit via un mécanisme biomoléculaire.
- une amélioration de la sélectivité en isobutane est observée après l'ajout du platine quel que soit le catalyseur utilisé.

Discussion

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'étude de la réaction d'isomérisation du n-butane sur des catalyseurs à base de zirconium sulfaté ou zirconium tungsté promu au Pt ou Pd [6-8]. En particulier, l'optimisation des performances des catalyseurs à base de platine déposé sur un support acide, dans les réactions d'isomérisation des alcanes est un sujet qui a suscité beaucoup d'attention pendant plusieurs années [9-17], en effet, il a été montré que les solides WO_x/ZrO_2 possèdent une activité catalytique inférieure à celle de leurs homologues promu au platine [18], de plus, il a également été montré que la désactivation des catalyseurs par dépôt de coke est plus lente dans le cas des solides avec le platine que pour ceux sans platine [7]. Cependant, la présence du platine ne mène à aucune amélioration de la stabilité des catalyseurs en l'absence de l'hydrogène.

De manière plus générale, lorsque le platine est déposé sur un support acide, une amélioration de l'activité dans les réactions d'isomérisation en présence d'hydrogène a lieu, cette amélioration de l'activité catalytique a été expliquée par le rôle important de ce métal, en effet :

- il conduit à un mécanisme bifonctionnel en participant aux étapes hydrogénation/déshydrogénation.
- il contribue par dissociation d'hydrogène à la formation de nouveaux sites acides en fournissant un H^+ , à un site acide de Lewis et par conséquent le site est converti en un site acide de Bronsted qui est actif dans l'isomérisation des alcanes et alcènes comme le montre le schéma suivant :

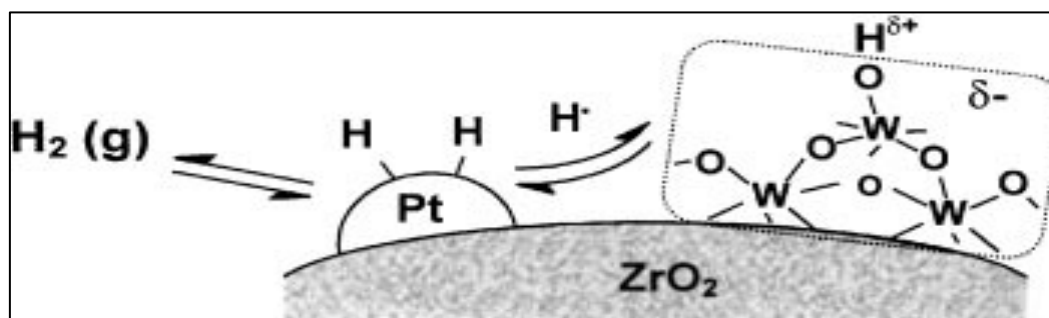


Fig.IV.7. Mécanisme de génération d'un site acide de Bronsted par réduction et délocalisation de la charge négative à la surface du catalyseur

- en présence de platine, l'hydrogène peut agir en tant que source d'hydrure, probablement par dissociation en H^+ et H^- , qui mène à la diminution de la concentration des ions carbénium par transfert d'hydrure, ce qui entraîne la désorption des espèces isomères avant leur craquage [19]. De plus, il a été montré que l'activité catalytique passe par un maximum quand la teneur en platine augmente, indiquant qu'une taille intermédiaire des clusters de platine est nécessaire pour la réaction d'isomérisation. En effet, Yori et al. [7] ont montré que l'introduction de 0,1% et de 0,5% de platine sur WO_3-ZrO_2 entraîne une faible augmentation de l'activité des catalyseurs, l'augmentation de la teneur de platine à 1% améliore nettement la conversion mais conduit en parallèle à l'augmentation des produits d'hydrogénolyse (C_1 , C_2 , C_3). Les auteurs suggèrent qu'à très faible teneur, le platine ne peut pas intervenir dans un mécanisme bifonctionnel, néanmoins, il empêche la désactivation des catalyseurs.

D'autre part, l'effet de la teneur en tungstène dans les systèmes WZr sur l'activité catalytique dans les réactions d'isomérisation du n-butane a été étudié par Yori et al. [7], ils montrent qu'une teneur de 15% conduit à une activité optimale, car elle correspond à des solides contenant des polytungstates octaédriques responsables de l'activité catalytique.

Par ailleurs, la cristallinité de la zircone semble être un facteur déterminant dans la réaction d'isomérisation du n-butane, en effet, il a été rapporté que le catalyseur obtenu à partir de la zircone amorphe a une activité beaucoup plus élevée que celui préparé à partir de la zircone cristallisée [20,21].

Dans d'autres travaux, le nickel a été utilisé en tant que phase active, supporté sur plusieurs solides acides au lieu du platine [1, 22-24]. En effet, Wender et al. [22,23] ont montré que les réactions d'hydroisomérisation et/ou d'hydrocraquage du n-hexadécane et des

polyparaffines conduisent à des taux de conversion importants en utilisant les catalyseurs Ni/WO₃-ZrO₂.

D'autre part, Yori et al. [1], ont évalué les performances catalytiques des solides WO₃/ZrO₂ promus au nickel en faisant varier son pourcentage de 0.1 à 5% dans l'isomérisation du n-butane, les valeurs de conversion les plus élevées (60-70%) ont été obtenues sur les catalyseurs contenant des teneurs élevées en nickel, néanmoins, cette activité chute rapidement ; ce fait a été expliqué par l'abondance de sites acides forts responsables de la formation du coke, en effet, d'après ces auteurs, à l'inverse du platine, le nickel ne peut activer la molécule d'hydrogène, phénomène responsable de la diminution de la concentration des précurseurs du coke par transfert d'hydrure.

L'isomérisation des paraffines de plus de quatre carbones se produit uniquement par l'intermédiaire d'un processus réactionnel monomoléculaire [25,26], à l'inverse de l'isomérisation du butane qui est controversé. Certains auteurs ont rapporté que le mécanisme monomoléculaire ne se produit pas sur les catalyseurs acides [27,28], ou se produit très lentement [29] ou difficilement [30], d'autres auteurs affirment que l'isomérisation se fait selon un mécanisme bimoléculaire [31-41].

❖ Le mécanisme monomoléculaire

L'isomérisation du n-butane sur des catalyseurs bifonctionnels via le mécanisme monomoléculaire se fait en deux étapes :

- déhydrogénation sur sites métallique et formation d'un alcène.
- l'alcène peut ensuite évoluer de deux façons différentes soit subir une hydrogénolyse sur un site métallique ou alors une isomérisation sur un site acide.
- l'alcène branché formé est réhydrogéné sur un site métallique.

Une représentation schématique du mécanisme monomoléculaire est donnée sur la **figure IV.8**.

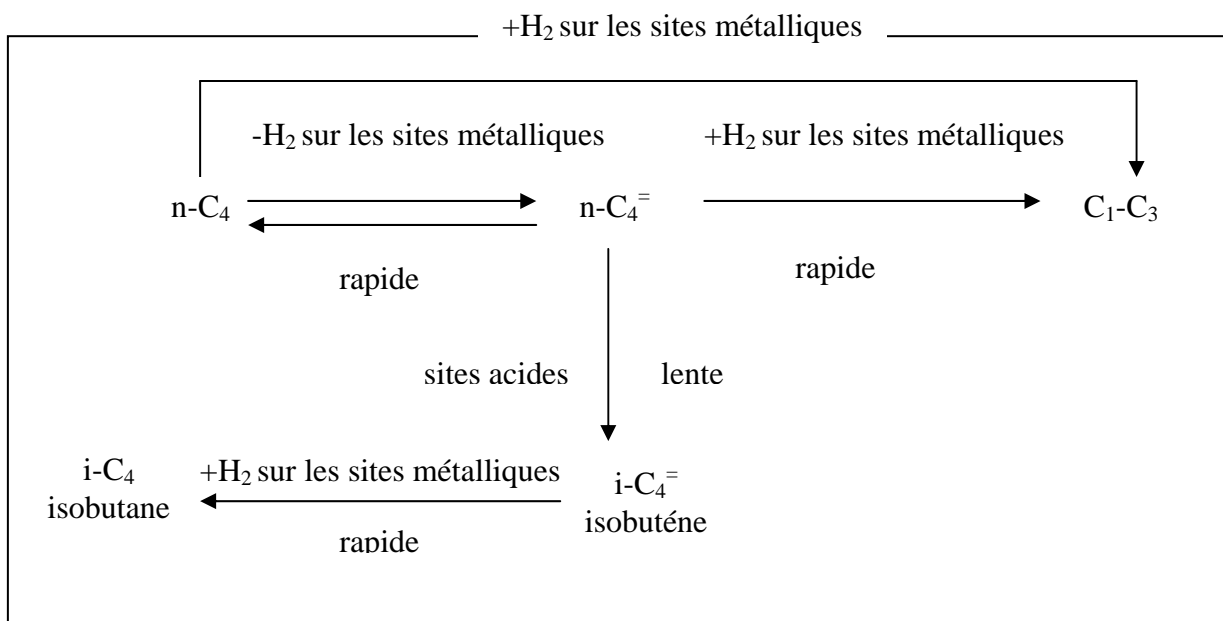


Fig IV.8. Schéma représentatif du mécanisme monomoléculaire de transformation du n-butane.

❖ Le mécanisme bimoléculaire

Ce mécanisme implique plusieurs étapes :

- protanation sur site acide fort de Bronsted pour former un ion carbonium.
- déshydrogénation de l'ion carbonium et formation d'un ion carbénium.
- le carbénium ainsi formé réagit avec un alcène (butène) formé sur un site métallique pour conduire à la formation d'un carbocation C_8 .
- le carbocation C_8 va ensuite réagir de deux façons différentes selon la température de réaction et la concentration des sites acides : soit il subit un réarrangement et conduit à un ion carbénium tert-butyl par β -scission, qui donne l'isobutane, soit il suit le chemin du craquage. Un schéma représentatif de ce mécanisme est donné sur la figure IV.9.

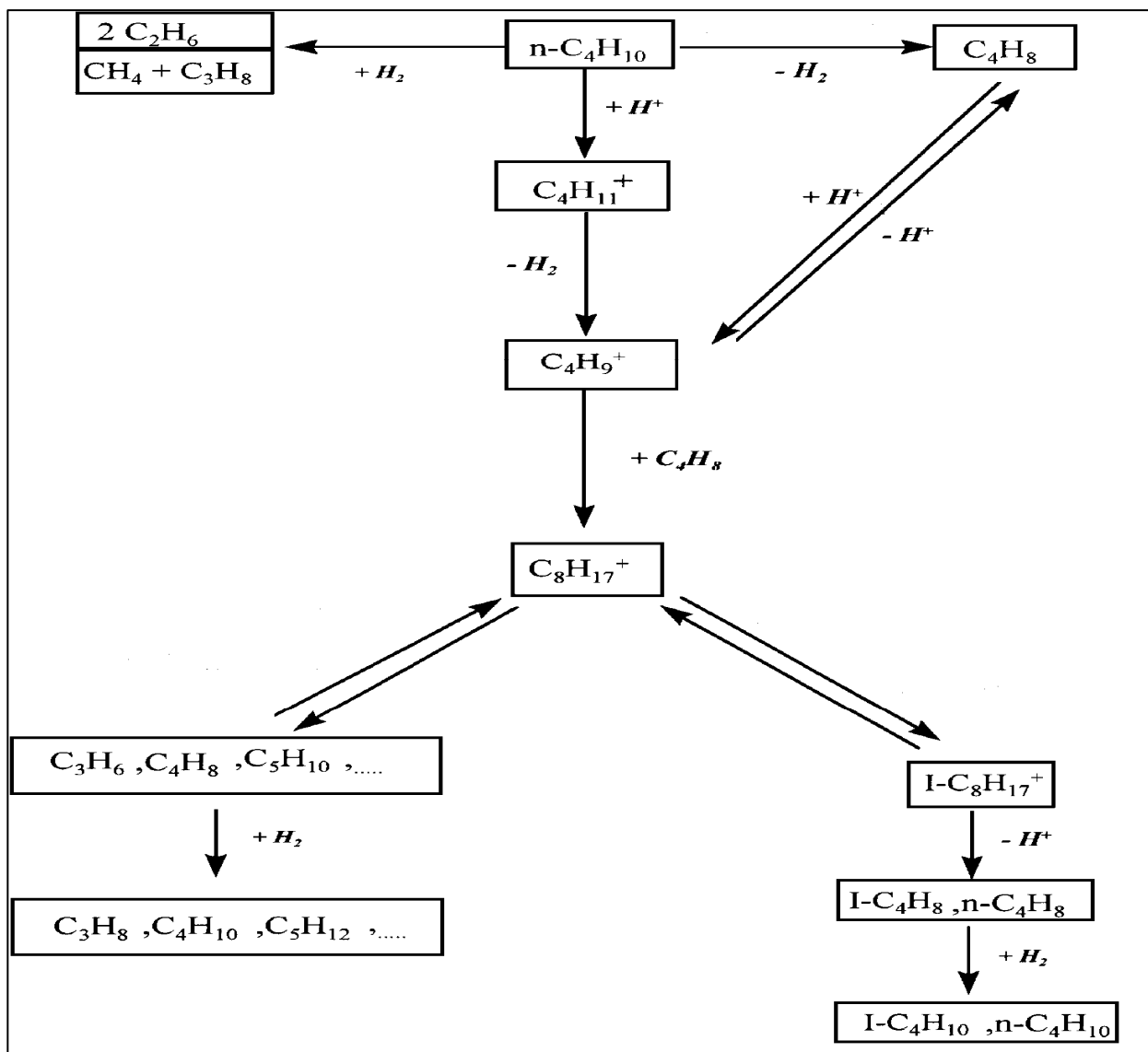


Fig IV.9. Schéma représentatif du mécanisme bimoléculaire de transformation du n-butane

Pour notre part, les résultats obtenus lors de la transformation du n-butane sur les différents catalyseurs nous ont permis : de montrer le rôle des différentes espèces présentes (molybdène, tungstène, platine et nickel) dans les performances catalytiques de nos solides et de les classer en deux catégories.

✓ **Catalyseurs inactifs :**

Cette catégorie comporte les solides suivants : 10-MoZrOH-700, 10-MoTiO₂-450, 15-WZrOH-700 et 10-MoTiO₂-450, en effet, la conversion dans ce cas ne dépasse pas les 1%. Cette activité peut être interprétée dans le cadre d'un mécanisme monofonctionnel acide,

néanmoins elle est très faible, ce qui indique que la force des sites acides n'est pas suffisante pour activer un alcane [7]. L'inactivité des solides à base de molybdène, dans la réaction d'isomérisation du n-butane a déjà été rapportée dans la littérature par Yori et al. [42] qui ont attribué l'inactivité de solides supportés à base de molybdène à l'absence de sites acides forts nécessaires à cette réaction. A l'inverse, dans le cas du tungstène, des solides WZr ont été décrits comme actifs dans la réaction d'isomérisation du n-butane [7], leur activité dépend fortement de la méthode de préparation et de la structure des espèces WO_x à la surface du support, cette activité a été attribuée à la présence exclusive d'espèces tungstates polymériques en forte interaction avec la zircone, la formation de WO_3 serait à l'origine de l'inactivité des solides, cependant, cette activité est très faible (8%) et chute très rapidement au cours du temps. Pour nos solides WZr et WTi, l'analyse DRX et la spectroscopie Raman ont révélé la présence de WO_3 ce qui expliquerait l'inactivité de nos solides dans la réaction d'isomérisation du n-butane.

✓ **Catalyseurs actifs :**

• **Catalyseurs à base de molybdène**

Pour les solides à base de molybdène, l'ajout du platine entraîne une faible amélioration de l'activité, en effet, la conversion du butane atteint 11 % pour le solide PtMoZr et 6% pour le solide NiMoZr, pour une température de réaction de 450°C. Dans le cas du solide à base de titane, la conversion atteint 10 % pour le solide PtMoTi et 6 % pour le solide NiMoTi.

Par ailleurs, la distribution des produits dépend fortement de la nature de la phase métallique, en effet, pour les solides à base de nickel, la sélectivité en isobutane est assez faible comparée aux solides à base de platine, le nickel favorise notamment le craquage au détriment de l'isomérisation. L'amélioration de l'activité catalytique est plus prononcée dans le cas du solide PtMoZr par rapport au solide NiMoZr, nous avons attribué cette amélioration à la contribution du platine au mécanisme bifonctionnel et à la présence des espèces Mo^{5+} à la surface du solide à base de platine, ces ions seraient formés par réduction des espèces Mo^{6+} assistée par le platine, les espèces Mo^{5+} comportent un groupement hydroxyle qui pourrait agir en tant que site acide de Bronsted. Nous avons attribué l'activité faible du solide contenant le nickel à la faible activité déshydrogénante du nickel comparée à celle du platine.

- **Catalyseurs à base de tungstène :**

De même que pour les solides à base de molybdène, la conversion du butane augmente après ajout du platine, cette augmentation est plus prononcée pour les solides à base de tungstène, et est d'autant plus importante que la teneur en platine est grande, par ailleurs, la conversion diminue quand la teneur du tungstène augmente de 15 à 20% à teneurs égales en platine. Dans le cas des solides contenant le nickel, une faible augmentation de la conversion est observée dans le cas du solide NiWZr alors que l'activité du solide NiWTi n'est pas modifiée par rapport à celle de WTi. Pour justifier ces résultats, nous proposons que :

- l'amélioration de l'activité après l'ajout de platine est expliquée par l'intervention d'un mécanisme bifonctionnel métal-acide.
- l'augmentation de la teneur en platine conduit à des conversions plus élevées et des sélectivités en isobutane constantes, ce qui montre que le rapport des nombres des sites acides et métalliques ainsi que les conditions opératoires sont en faveur de l'isomérisation et non pas du craquage. De plus, l'ajout de 1% de platine, entraîne la désagglomération des espèces WO_3 dans le solide 1Pt/15-WZrOH-700 (Spectre Raman **Fig.III.17**) et par conséquent, l'augmentation de la proportion des espèces WO_x liées au support. La disparition de WO_3 contribuerait à l'apparition de nouveaux sites acides et donc à l'amélioration de l'activité catalytique.
- la TPR a montré que le tungstène se réduit plus dans le solide à base de nickel comparé au solide à base de platine, cette réduction et/ou la faible activité déshydrogénante du nickel seraient à l'origine de la faible activité des solides NiWTi et NiWZr.

IV.6. Conclusion

L'étude de la réactivité des solides préparés, dans la réaction d'isomérisation du n-butane, nous a permis de conclure que :

- l'activité des solides préparés dépend de différents paramètres : la nature du support, la nature des fonctions acides et métalliques.
- les catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène seuls sont inactifs vis-à-vis de la réaction d'isomérisation du n-butane.
- l'incorporation du platine entraîne une amélioration remarquable de la conversion du n-butane et ainsi du rendement en isobutane, ceci nous a amené à conclure que le mécanisme mis en jeu, dans le cas de nos matériaux catalytiques, est un mécanisme bifonctionnel métal-acide.
- les catalyseurs bruts sont dotés d'une acidité de surface qui est responsable de l'isomérisation du n-butane.
- les catalyseurs bruts ont montré une stabilité en fonction du temps à 400°C, en effet, un état stationnaire est rapidement atteint dès les premières minutes de l'exposition au mélange réactionnel.
- nous avons montré, au cours de ce travail, que les catalyseurs réduits ne possédaient aucune activité dans les réactions d'isomérisation du n-butane, ce qui laisse penser que la réduction des solides étudiés conduit à la suppression des sites actifs responsables de l'isomérisation.
- la présence de l'isopentane et du n-pentane montre que le mécanisme mis en jeu dans cette réaction est le mécanisme bimoléculaire.
- la conversion et le rendement en isobutane sont meilleurs pour les solides à base de tungstène comparés aux solides à base de molybdène.

Références bibliographiques

- [1] G. C. Torres, D. L. Manuale, V. M. Benítez, C. R. Vera, J. C. Yori, *Quim. Nova* 35(4) (2012) 748-754.
- [2] G. Larsen, E. Lotero, S.N. Raghavan, R.D. Parra, C.A. Querini, *Appl. Catal. A* 139 (1996) 201.
- [3] K. Segawa and W. K. Hall, *J. Catal.* 76 (1982) 133.
- [4] W. Hua, J. Sommer, *Applied Catalysis A: General* 227 (2002) 279–286.
- [5] K. Hadjiivanov, P. Lukinskas, H. Knozinger, *Catalysis Letters*. 82 (2002) 1-2.
- [6] J.C. Yori, M.A. Damato, G. Costa, J.M. Parera, *Journal of Catalysis* 153 (1995) 218-223.
- [7] J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera – *Appl. Catal* 181(1999) 5.
- [8] G. Larsen, E. Lotero, R.D. Parra, L.M. Petkovic, H.S. Silva, S. Raghavan, *Appl. Catal. A* 130 (1995) 213.
- [9] T. Yashima, Z.B. Wang, A. Kamo, T. Yoneda, T. Komatsu, *Catal. Today* 29 (1996) 279.
- [10] R.A. Comelli, S.A. Canavese, N.S. Figoli, *Catal. Lett.* 45 (1997) 227.
- [11] R.A. Comelli, S.A. Canavese, N.S. Figoli, *Catal. Lett.* 55 (1998) 177..
- [12] A.K. Sinha, S. Sivasanker, *Catal. Today* 49 (1999) 293.
- [13] M. Tromp, J.A. Van Bokhoven, M.T. Garriga Oostenbrink, J.H. Bitter, K.P. deJong, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 190 (2000) 209.
- [14] A. Wootsch, Z. Paal, *J. Catal.* 205 (2002) 86.
- [15] W.B. Demirci, F. Garin, *J. Mol. Catal. A* 188 (2002) 233–243.
- [16] J.C. Yori, J.M. Grau, V.M. Benítez, C.R. Vera, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Catalysis letters* 100 (2005) 67-71.
- [17] J.C. Yori, R.J. Gastaldo, V.M. Benítez, C.L. Pieck, C.R. Vera, J.M. Grau, *Catal. Today* 339 (2008) 133-135.
- [18] S. V. Filimonova, A. V. Nosov, M. Scheithauer, and H. Knozinger, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 89.
- [19] E. Iglesia, S.L. Soled, G.M. Kramer, *J. Catal.* 144 (1993) 238.
- [20] R.A. Boyse, E.I. Ko, *J. Catal.* 171 (1997) 191.
- [21] K. Arata, M. Hino, in: M.J. Phillips, M. Ternan (Eds.), *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysts*, Calgary, 1988, Chemical Institute of Canada, Ottawa. (1988) 1727.
- [22] K. R. Venkatesh, J. Hu, W. Wang, G.D. Holder, J. W. Tierney, I. Wender, *Energy Fuels* 10 (1996) 1163.
- [23] M. Y. Wen, I. Wender, I. W. Tierney, *Energy Fuels* 4 (1990) 372.
- [24] Y. Rezugui, M. Guemini, *Energy Fuels* 2007, 21, 602.
- [25] M.T. Tran, N.S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, *J. Catal.* 174 (1998) 185.
- [26] Y. Ono, *Catal. Today* 81 (2003) 3.
- [27] C. Bearez, F. Chevalier, M. Guisnet, *React. Kinet. Catal. Lett.* 22 (1983) 405.
- [28] M. Guisnet, N.S. Gnep, *Appl. Catal.*, A 146 (1996) 33.
- [29] C. Bearez, F. Avendano, F. Chevalier, M. Guisnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3 (1985) 346.
- [30] M.T. Tran, N.S. Gnep, G. Szabo, M. Guisnet, *Appl. Catal.*, A 170 (1998) 49.
- [31] V. Adeeva, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. A* 118 (1994) L11.
- [32] S.Y. Kim, J.G. Goodwin Jr., D. Farcasiu, *Appl. Catal. A* 207 (2001) 281.
- [33] K.B. Fogash, R.B. Larson, M.R. Gonzalez, J.M. Kobe, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 163 (1996) 138.
- [34] T.K. Cheung, J.L. d'Itri, B.C. Gates, *J. Catal.* 151 (1995) 464.

- [35] V. Adeeva, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, *Catal. Lett.* 33 (1995) 135.
- [36] M.R. Guisnet, *Acc. Chem. Res.* 23 (1990) 392.
- [37] A.S. Zarkalis, C.Y. Hsu, B.C. Gates, *Catal. Lett.* 37 (1996) 1.
- [38] A.S. Zarkalis, C.Y. Hsu, B.C. Gates, *Catal. Lett.* 29 (1994) 235.
- [39] M.T. Trung, N.S. Gnep, M. Guisnet, P. Nascimiento, *Catal. Lett.* 47 (1997) 57.
- [40] V. Adeeva, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. A* 163 (1997) 237.
- [41] J.E. Tabora, R.J. Davis, *J. Catal.* 162 (1996) 125.
- [42] J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Catal. Lett.* 64 (2000) 141–146.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Nous avons pour but essentiel d'étudier la réaction d'isomérisation du n-butane en vue de l'obtention de l'isobutane sur des catalyseurs à base d'oxyde de molybdène et/ou du tungstène supportés et modifiés par l'incorporation du platine et /ou du nickel. Le choix de cette thématique est motivé par le fait que la réaction d'isomérisation du n-butane occupe une place importante dans l'industrie ; en effet, l'isobutane constitue un produit de départ pour plusieurs procédés industriels.

Tout d'abord, nous avons préparé les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène et/ou de tungstène supportés : (i) sur oxyde de zirconium et (ii) 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 aux températures : 450 et 700°C. Ils ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimique: la mesure des aires spécifiques par la méthode BET, la fluorescence X, la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Raman à Laser (SRL) et la réduction en température programmée (RTP) ; leur acidité a été évaluée dans la réaction de la déshydratation de l'isopropanol. L'influence de la teneur en phase active (molybdène ou tungstène), de la température de calcination et de la méthode de préparation, sur les propriétés acides a été examinée.

Les résultats des différentes caractérisations et de l'étude de l'acidité des solides ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- la mesure des aires **BET** a montré que les surfaces spécifiques dépendent de la méthode de préparation, de la teneur en phase active (molybdène ou tungstène) et de la température de calcination. En effet, l'introduction du molybdène et/ou du tungstène sur l'hydroxyde ou l'oxyde de zirconium conduit à des surfaces spécifiques plus élevées que celles des supports calcinés à la même température de calcination et cela jusqu'à une certaine teneur. Les surfaces des catalyseurs W-

TiOH et Mo-TiOH calcinés à 450°C, sont toujours plus importantes que celles de l'hydroxyde calciné aux mêmes températures. L'élévation de la température de calcination conduit à des surfaces spécifiques plus faibles et des densités en molybdène et/ou en tungstène plus grandes.

- il a également été montré, par DRX et spectroscopie Raman, que la structure du molybdène ou du tungstène dans les solides préparés dépend notamment de la teneur en phase active, en effet, le trioxyde de molybdène MoO₃ et de tungstène WO₃ ne sont détectés que dans le cas des catalyseurs correspondant à des densités ≥ 4.46 at-Mo/nm² et 6 at-W/nm² pour les catalyseurs supportés sur ZrO₂ et pour des densités ≥ 6.6 at-Mo/nm² et 4 at-W/nm² pour les catalyseurs supportés sur TiO₂.
- l'analyse TPR a permis de préciser la nature des espèces molybdates ou tungstates à la surface des solides analysés
- l'activité des solides dans la réaction de décomposition de l'isopropanol dépend de différents paramètres : la nature du support, la teneur en phase active, la méthode de préparation ainsi que la température de calcination, en effet, à teneur égale et pour un même support, l'élévation de la température de calcination se traduit différemment selon les supports. Dans le cas 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.
- pour une température de calcination de 450°C et à teneur égale, les solides imprégnés sur oxyde de titane présentent les meilleures acidités de surface. Pour une température de calcination de 700°C et à teneur égale, les solides imprégnés sur zircone sont les plus acides.
- les différents résultats ont permis de relier l'acidité à la présence de larges domaines d'espèces de molybdène et de tungstène où ces derniers sont dans un état de coordination octaédrique. Les solides ayant présenté les meilleures acidités, correspondent à des densités proches de 6 At/nm².

A la suite de cette première partie du travail, les solides les plus acides ont été choisis comme support pour des catalyseurs bifonctionnels par ajout d'une fonction métallique : platine et/ou nickel. Ils ont été caractérisés par : la mesure des aires spécifiques par la méthode BET, la Spectroscopie Raman à Laser (SRL) et la réduction en température programmée (RTP) et par la suite ils ont été testés dans la réaction de reformage du n-butane.

Les résultats de cette étude ont montré que :

- l'incorporation du platine ou du nickel, est accompagné par une légère diminution des surfaces spécifiques.
- l'analyse par spectroscopie Raman à Laser (SRL) révèle la présence des phases NiMoO_4 et NiWO_4 . Aucun composé mixte entre le platine et les supports utilisés n'a été détecté.
- l'analyse RTP a montré que la réduction des solides contenant le platine passe d'abord par la formation d'un bronze d'hydrogène grâce à l'effet Spill over. Les solides à base de nickel se réduisent à plus haute température par rapport à leurs supports.
- l'analyse des résultats, obtenus lors de l'étude de la réaction d'isomérisation du n-butane, a montré que l'ajout du platine aux solides à base de molybdène ou de tungstène, améliore considérablement l'activité et la sélectivité en isobutane.
- le n-pentane et l'isopentane sont parmi les produits issus de la réaction d'isomérisation du n-butane, ceci implique que la réaction, suit un mécanisme bimoléculaire.
- la formation des produits de craquage est favorisée dans le cas des catalyseurs à base de nickel.
- le catalyseur bifonctionnel 1Pt/15-WZrOH-700 a conduit aux meilleures conversions et sélectivité en isobutane dans la réaction d'isomérisation du n-butane par rapport aux autres solides préparés.

Perspectives :

Le présent travail constitue une initiation de l'étude des réactions de reformage des alcanes légers au laboratoire des Matériaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique. Par conséquent, il reste beaucoup de travail à faire. Particulièrement, pour le thème du présent travail, nous pensons à :

- Etudier d'autres solides ayant présenté une acidité de surface appréciable dans la réaction d'isomérisation des alcanes.
- Approfondir l'étude pour départager les rôles des fonctions métallique et acide.
- Réaliser des études cinétiques pour élucider le mécanisme du craquage du n-butane.
- Etendre l'étude à d'autres teneurs en molybdène et en tungstène.