

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

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présentée pour l'obtention du grade de

MAGISTER

Spécialité : CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Option : CATALYSE

PAR

LAMINE Nacéra épouse HAMIDOU

Thème

« TRANSFORMATION D'ALCANES LEGERS SUR DES
CATALYSEURS A BASE DE MOLYBDENE OU DE
TUNGSTENE SUPPORTES. »

Soutenue publiquement, le 12 décembre 2010 devant le Jury composé de :

Mme A. BARAMA
Melle A. BENADDA
M M. Chater
Mme L. Boudarene

Professeur à l'USTHB
Maître de Conférences à l'USTHB
Professeur à l'USTHB
Maître de Conférences à l'USTHB

Président
Directeur de mémoire
Examineur
Examineur

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents, qui m'ont élevé, qui m'ont tout donné. C'est
grâce à eux que je suis devenue la personne que je suis.*

A mon époux pour son soutien et pour sa constante confiance en moi

A tous ceux qui me sont très chers....

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

Mes remerciements vont tout particulièrement au Dr A. BENADDA, Maître de Conférences à l'USTHB, pour avoir bien voulu m'encadrer, pour avoir inspiré et suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail ; son soutien et sa confiance ont permis l'accomplissement de ce mémoire. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur M. Chater, Professeur à l'USTHB, qui a bien voulu se soustraire à ses nombreuses occupations et accepter d'être membre de ce jury.

Mes remerciements vont également à Madame L. Boudarene, Maître de Conférences à l'USTHB, pour m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Je remercie également Madame N. Touahri pour son aide, son amitié et sa bonne humeur. Qu'elle trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Merci à H. Boukhrouf pour l'aide précieuse apportée au cours de l'étude des DRX et pour tous ces « petits coups de mains » qui rendent de grands services.

Je ne peux oublier de remercier l'ensemble des chercheurs de laboratoire LMCCCO de L'USTHB, qui ont contribué à rendre les journées de travail plus agréables : Maha, Lamia, Rafik, Redouane, Sihem, Zina, Hafidha, Samira, Djamila, Hassiba.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Structure et propriétés catalytiques des oxydes de molybdène et de tungstène supportés	5
I.1.1. Structure des oxydes molybdène supportés	6
I.1.2. Structure des oxydes de tungstène supportés	10
I.1.3. Propriétés catalytiques des solides à base d'oxydes de molybdène et de tungstène supportés	12
I.2. Réactions d'isomérisation	17
I.2.1. Catalyseurs de l'isomérisation	17
I.2.1.a. Les catalyseurs de type Friedel et Crafts	17
I.2.1.b. Métal noble supporté par l'alumine chlorée ou les zéolites	17
I.2.1.c. Catalyseurs $ZrO_2-SO_4^{2-}$ et $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$	18
I.2.1.d. Les hétéropolyacides et leurs sels	18
I.2.1.e. Catalyseurs à base d'oxyde de molybdène partiellement réduit	19
I.2.2. Mécanismes de l'isomérisation	19
I.2.2. a. La catalyse métallique	19
I.2.2. b. La catalyse acide	20
I.2.2. c. La catalyse bifonctionnelle	21
Références bibliographiques	23

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Méthodes de préparation	28
II.1.1. Préparation des catalyseurs par imprégnation	29
II.1.2. Préparation des catalyseurs par précipitation	30
II.2. Protocole de préparation des catalyseurs	30
II.2.1. Préparation par imprégnation du support sous forme de précurseur	31
II.2.2. Préparation par imprégnation du support sous forme oxyde	31
II.2.3. Préparation des catalyseurs à base de platine ou de nickel	31
II.3. Méthodes physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des catalyseurs préparés	34
II.3.1. Mesure de la Surface spécifique B.E.T.	34
II.3.2. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des RX	35
II.3.3. Réduction en température programmée (TPR)	36

II.4. Etude de la réactivité catalytique	37
II.4.1. Description du pilote de décomposition de l'isopropanol	37
II.4.2. Procédure d'un test catalytique de décomposition de l'isopropanol	38
II.4.3. Conditions d'analyse	38
II.4.4. Exploitation des résultats : grandeurs calculées	38
II.5. Etude de la réaction d'isomérisation du n-butane	40
II.5.1. Description du pilote	40
II.5.2. Analyse des produits de réaction	41
II.5.3. Exploitation des résultats : grandeurs calculées	41
<i>Références bibliographiques</i>	43

CHAPITRE III : CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS

III.1. CARACTERISATION DES CATALYSEURS	44
III.1.1. Les résultats d'analyses de la mesure des surfaces spécifiques	44
III.1.1.a. Les catalyseurs imprégnés sur Al(OH) ₃ et Al ₂ O ₃	45
III.1.1.b. Les catalyseurs imprégnés sur Ti(OH) ₄ et TiO ₂	46
III.1.1.c. Les catalyseurs imprégnés sur Zr(OH) ₄ et ZrO ₂	47
III.1.2. Analyse structurale des catalyseurs Par diffraction des rayons X	47
III.1.2.a. Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène	48
➤ Les catalyseurs imprégnés sur Al(OH) ₃ et Al ₂ O ₃	49
➤ Les catalyseurs imprégnés sur Ti(OH) ₄ et TiO ₂	50
➤ Les catalyseurs imprégnés sur Zr(OH) ₄ et ZrO ₂	51
III.1.2.b. Les catalyseurs à base d'oxyde de tungstène	53
III.1.3. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR	58
III.1.3.a. Les catalyseurs imprégnés sur Ti(OH) ₄ et TiO ₂	58
III.1.3.b. Les catalyseurs imprégnés sur Zr(OH) ₄ et ZrO ₂	60
III.1.3.c. Les catalyseurs imprégnés sur Al(OH) ₃	61
III.2. Conclusion	66
<i>Références bibliographiques</i>	67

CHAPITRE IV : RÉACTIVITÉ CATALYTIQUE

IV.1. ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DES SOLIDES	70
IV.1.1. DECOMPOSTION DE L'ISOPROPANOL	70

IV.1.2. Mise en régime des solides à base de molybdène	71
IV.1.3. Mise en régime des solides à base de tungstène	72
IV.1.4. La décomposition de l'isopropanol sur les solides Mo-ZrOH, Mo-TiOH et Mo-AlOH	73
IV.1.4.a. Effet de la teneur en molybdène et de la température de calcination	73
✓ Les catalyseurs Mo-ZrOH	73
✓ Les catalyseurs Mo-TiOH	74
✓ Les catalyseurs Mo-AlOH	74
IV.1.4.b. Effet de la méthode de préparation	75
IV.1.5. La décomposition de l'isopropanol sur les solides à base d'oxyde de tungstène	77
IV.1.6. Corrélation acidité-structure	80
IV.1.7. Corrélation acidité – densité du molybdène en surface des solides	81
IV.2. ETUDE DE LA REACTION D'ISOMERISATION DU N-BUTANE	82
IV.2.1. Test catalytique	82
IV.2.1.a. Réactivité des solides Ni/Al ₂ O ₃ et Pt/Al ₂ O ₃	83
IV.2.1.b. Réactivité des solides à base de molybdène	83
IV.2.1.c. Réactivité des solides à base de tungstène	84
IV.3. Conclusion	89
<i>Références bibliographiques</i>	90

CONCLUSION GÉNÉRALE

Introduction générale

INTRODUCTION

La composition de l'essence provenant directement de la distillation du pétrole (formée essentiellement de paraffines), dont les caractéristiques sont considérées actuellement comme étant médiocres, ne répond plus aux normes internationales. 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. L'indice d'octane (I.O.) est la mesure utilisée pour caractériser la résistance à l'auto-inflammation des essences (ou pouvoir antidétonant). Il est numériquement égal au pourcentage volumique de l'isooctane dans un mélange (iso-octane + heptane).

Une étude des propriétés antidétonantes des hydrocarbures a montré que :

- l'indice d'octane des paraffines augmente avec le degré de ramification de la molécule et diminue avec la longueur de la chaîne carbonée.
- les oléfines ont un indice d'octane supérieur à celui des alcanes correspondants.
- de très hauts indices d'octanes sont obtenus avec les composés aromatiques [1].

Les réactions d'isomérisation des alcanes linéaires en alcanes ramifiées permettent, parmi d'autres procédés, de transformer la fraction naphta en reformat ayant des indices d'octane élevés, ces procédés de transformation sont regroupés sous l'appellation de reformage catalytique.

La recherche de catalyseurs performants pour les réactions de reformage des hydrocarbures a pris son essor dans les années 50. Aujourd'hui, bien que les hydrocarbures aromatiques et les oléfines possèdent de très bons indices d'octane, leurs concentrations dans les essences sont limitées. Ceci est dû au fait que ces molécules peuvent présenter un caractère négatif pour l'environnement (le benzène, par exemple, est un produit cancérigène et les oléfines participent à la destruction de la couche d'ozone). Ces inconvénients ont conduit les chercheurs à accentuer principalement leurs recherches sur l'obtention de catalyseurs favorisant les réactions d'isomérisation de squelette des paraffines au détriment des réactions d'aromatisation.

En plus de l'application des réactions de l'isomérisation dans le procédé de l'amélioration de l'indice d'octane, ces réactions conduisent à la formation de composés organiques de plus grande valeur ajoutée à partir des alcanes linéaires. En particulier, l'isomérisation du n-butane conduit à l'isobutane 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, 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].

Il est maintenant admis que l'isomérisation des paraffines procède selon un mécanisme acide ou bifonctionnel : métal-acide. Le terme bifonctionnel fait référence à la présence de deux fonctions catalytiques différentes : une fonction métallique et une fonction acide. Les catalyseurs utilisés doivent donc être des catalyseurs acides. Plusieurs générations de catalyseurs solides acides se sont succédées et certaines ont été commercialisées. 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 $\text{ZrO}_2-\text{SO}_4^{2-}$.

La zircone sulfatée a suscité beaucoup d'intérêt vers la fin des années 70, où Hino et Arata [5] ont signalé que le butane pourrait être transformé en isobutane sur la zircone sulfatée même à la température ambiante. En effet, la zircone sulfatée s'est révélée avoir une acidité plus forte que celle de l'acide sulfurique pur. Cependant, ce catalyseur se désactive rapidement, par empoisonnement des sites actifs et par la perte du soufre. Ceci a amené les chercheurs à développer une nouvelle classe de catalyseurs, et ce par le remplacement des groupements sulfates par des espèces qui seraient plus stables pendant la réaction. Dans ce contexte, Hino et Arata [6,7] ont proposé un nouveau catalyseur pour l'isomérisation des alcanes consistant en l'oxyde de tungstène supporté sur l'oxyde de zirconium. D'autres auteurs ont montré que l'addition du platine sur ce matériau conduit à un solide actif, sélectif et stable pour l'isomérisation du n-hexane [8], n-heptane et des hydrocarbures supérieurs [9].

Introduction Générale

Pour notre part, nous avons choisi d'étudier, les propriétés structurales et catalytiques des solides à base d'oxyde de molybdène et de tungstène supportés, ainsi que leurs propriétés acides.

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

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

et 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 1%(en masse) en platine ou en nickel préparés par imprégnation. Cette nouvelle série a été testée dans la réaction d'hydroisomérisation du n-butane.

Le plan de ce mémoire est le suivant :

Dans un premier temps, nous ferons une analyse bibliographique des propriétés des oxydes de molybdène et de tungstène (chapitre I). 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 de décomposition de l'isopropanol et par la suite la réactivité dans la réaction d'isomérisation du n-butane. Enfin, nous conclurons par une synthèse des principaux résultats.

Références bibliographiques

1. A. Guibet "Carburant et moteurs" Tome 1, ed. Techn., 1987.
2. F. Obenaus, W. Droste, Erdol Kohle, 33 (1980) 271.
3. J. Herwig, B. Schleppinghoff, S. Schulwitz, Hydrocarbon Process p. 86, June 1984.
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. Arata and H. Hino, in: *Proceedings 9th International Congress Catalysis*, eds. M.J. Phillips and M. Ternan (Chem. Inst. Canada, Ontario, 1988) p. 1727.
8. S.R. Vaudagna, R.A. Comelli and N.S. F'igoli, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 265.
9. E. Iglesia, D.G. Barton, S.L. Soled, S. Miseo, J.E. Baumgartner, W.E. Gates, G.A. Fuentes and G.D. Meitzner, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 101 (1996) 533.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Le remplacement des acides liquides par des solides est maintenant considéré comme fortement souhaitable afin de concevoir des processus propres pour une meilleure protection de l'environnement [1]. La plupart des catalyseurs solides acides utilisés dans diverses réactions chimiques sont basés sur les oxydes minéraux. Dans la plupart des cas, ces oxydes sont modifiés chimiquement ou physiquement afin d'obtenir l'activité catalytique désirée pour une réaction particulière.

Les oxydes métalliques supportés sur d'autres oxydes constituent une classe particulière de catalyseurs qui est largement étudiée. Pour la plupart de ces systèmes, l'oxyde métallique forme préférentiellement des espèces superficielles impliquant le support au lieu d'une phase cristalline séparée de ce dernier. La formation des espèces de surface, en interaction avec le support, est thermodynamiquement favorisée, par rapport à celle des espèces libres, car elle permet de diminuer l'énergie libre de surface du système [2,3].

Ces espèces de surface constituent la phase catalytiquement active de l'oxyde métallique supporté.

Les oxydes de rhénium, de chrome, de molybdène, de tungstène ou de vanadium supportés sur des oxydes de grande surface spécifique tels que Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 font partie de cette classe de catalyseurs.

I.1. STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES 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 des alcanes et la métathèse des oléfines [4-13].

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 [14-19].

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 la nature du support [3, 20-24] et de la teneur de la phase active [19, 25,26].

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. [27] 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 de molybdène et les groupements hydroxyles empêche la formation de cristallites MoO₃, contrairement à ce qui est observé pour l'alumine qui 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, dans ce cas, 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. [28] 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 de Oyama et al. [29] 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 de TiO₂.

La limite de dispersion du métal sur le support est déterminée par la formation d'une monocouche de molybdène bien dispersée sur toute la surface du support et toute quantité supplémentaire est convertie en MoO_3 [30]. Pour TiO_2 , les auteurs [14,31] affirment que la dispersion du molybdène à la surface de ce support est parfaite tant que la teneur en molybdène ne dépasse pas la valeur théorique nécessaire pour former la monocouche. En revanche, sur la surface de l'alumine [32], le trioxyde de molybdène est observé à la surface avant même que la monocouche théorique ne soit dépassée.

Pour les espèces molybdates isolées, plusieurs types de structures ont été proposés : des espèces dioxo (coordination tétraédrique) et des espèces monooxo (coordination pentaédrique) pour l'alumine [33,34] et la silice SiO_2 [34] tandis que des structures tétraogonales pyramidales $\text{O}=\text{Mo}(-\text{O}-\text{M})_4$ (M = cation du support) ont été proposées pour ZrO_2 [35 ,36] et TiO_2 [37].

Des structures octaédriques où le molybdène est en coordination pentaédrique et octaédrique ont été proposées pour les espèces polymériques $(\text{MoO}_x)_n$ dispersés sur Al_2O_3 et ZrO_2 [33 ,34-36] .

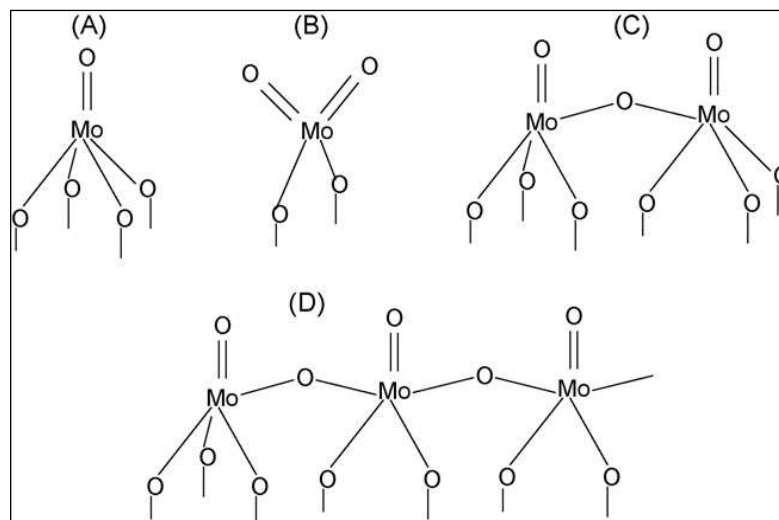


Fig1.1 : Les différentes configurations proposées pour les espèces MoO_x : (A) mono- oxo monomères MoO_5 avec la coordination pyramidale tétraogonale; (B) monomères MoO_4 (coordination tétraédrique); (c) espèces dimères avec la coordination pentaédrique ; (d) espèces polymères MoO_x pentaédrique [38].

➤ Influence de la teneur en molybdène

L'influence de la teneur en molybdène sur la structure de la surface des catalyseurs a été étudiée par plusieurs auteurs.

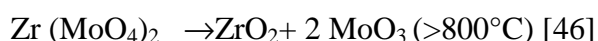
Kim et al. [39] ont identifié par spectroscopie Raman, la présence d'espèces $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ et MoO_4^{2-} (coordination tétraédrique) sur le catalyseur $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contenant 4,2% de MoO_3

tandis que les espèces $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ sont prédominantes sur le catalyseur contenant 13,9%. Okamoto et Imanaka [40] ont également rapporté, pour des catalyseurs $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que la coordinence tétraédrique est maintenue dans des échantillons contenant jusqu'à 3,5% de MoO_3 . Lede et al. [41] 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 MoO_3 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 [42], la structure de la phase de molybdène dispersé est constituée alors de groupements MoO_x isolés. Quand la teneur en molybdène augmente, légèrement, ces groupements isolés se développent en oligomères linéaires bidimensionnels par la formation de liaisons Mo-O-Mo . Enfin pour des teneurs plus importantes, la formation de cristallites de MoO_3 ou d'oxydes de métaux mixtes (ex $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [33], $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ [35]) 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. [43] ont évalué les propriétés catalytiques de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 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 [44] rapporte que l'activité catalytique des solides $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ dans la réaction de la réduction catalytique sélective (SCR) de NO augmente régulièrement avec la teneur en MoO_3 jusqu'à 8.7%. Par ailleurs, il a également été suggéré par Russell et Stokes [45] qu'une activité maximale des solides $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans la réaction de déshydrogénation du propane est atteinte quand la surface de Al_2O_3 est complètement recouverte par une monocouche de MoO_3 .

➤ 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/ZrO_2 , 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 $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$, de plus la calcination à des températures supérieures à 800°C conduit à la décomposition de la phase mixte $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ en MoO_3 et ZrO_2 selon l'équation :



Par ailleurs, il a également été montré que la calcination de catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ à des températures supérieures à 500°C , conduit à la formation de la phase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ [47,48], $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ se décompose en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et MoO_3 à des températures de calcination supérieures ou égales à 800°C .

➤ Influence de la méthode de préparation

Il est bien connu que les modifications dans les procédures de préparation peuvent affecter fortement les performances catalytiques des solides résultants.

Shi et al. [49] 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 [50]. 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 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ présentent des surfaces spécifiques plus grandes que celles obtenues par la précipitation simultanée du molybdène et du zirconium [51].

Dans une autre étude, des catalyseurs Mo/ZrO_2 préparés, par la méthode d'équilibre d'adsorption, en faisant varier la nature du précurseur, il a été montré que quand le précurseur est un complexe oxoperoxo de molybdène de faible nucléarité ($[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OH}_2)]$), la surface spécifique du solide résultant est plus élevée que celle du solide formé à partir du précurseur heptamolybdate et conduit alors à une densité plus faible en molybdène [52] pour une même teneur pondérale.

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 [53].

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 du molybdène ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) par d'autres précurseurs, oxyde (tel que les heteropolyanions) [54,55] ou sulfure [56, 57].

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 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ [58]. 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 et ce avant calcination. La formation de ce

composé conduit après calcination à la formation de MoO_3 . Au contraire, la réduction au minimum, du 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.2**.

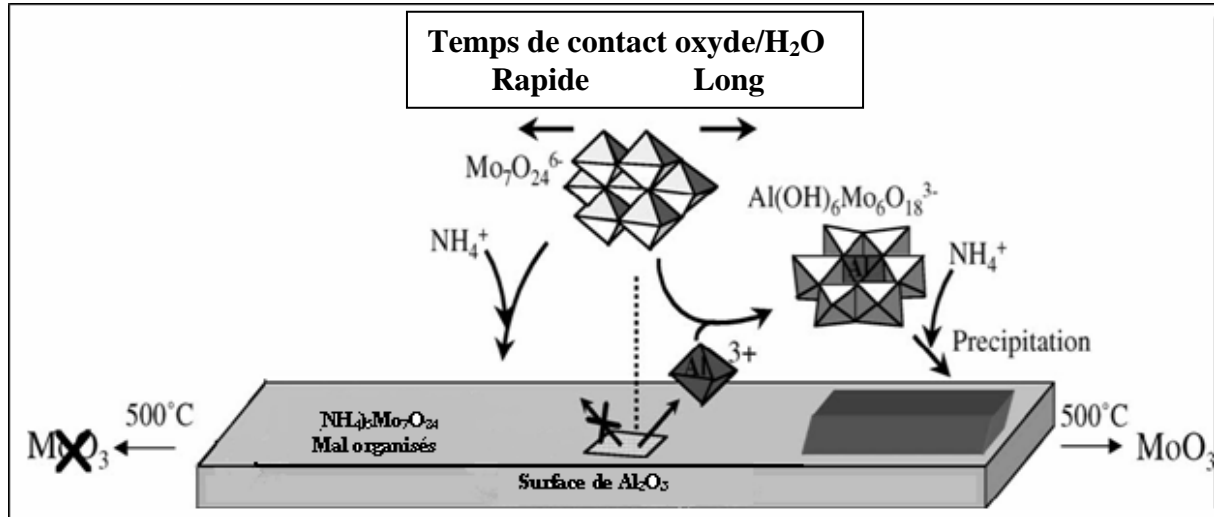


Fig.I.2 : Schéma représentatif des phénomènes se produisant à l'interface oxyde/ H_2O (imprégnation) et oxyde/gaz (calcination) à l'échelle moléculaire, pendant la préparation des solides $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [58].

I.1.2. Structure des oxydes de tungstène supportés

➤ Influence du support

Les propriétés structurales des échantillons $\text{WO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ préparés par imprégnation ont été comparées avec celles des catalyseurs supportés sur Al_2O_3 préparés par la même méthode.

Les résultats ont montré que la dispersion de WO_3 est meilleure sur l'oxyde de niobium par rapport à l'alumine, en effet, la formation des cristallites de WO_3 sur la surface de Nb_2O_5 exige des teneurs en tungstène beaucoup plus élevées que sur Al_2O_3 [59].

Baker [60,61], 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en tant que support modifie l'interaction "phase oxyde- support". Il a, ainsi, constaté que la réduction des catalyseurs supportés sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ était plus facile comparée à celle des catalyseurs supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

D'autre part, dans une étude menée sur des catalyseurs W/SiO_2 , les auteurs [62, 63,64] 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**

En ce qui concerne les catalyseurs à base de tungstène, plusieurs auteurs [65,66] 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 [67-69].

De plus, pour des solides WO_3/Al_2O_3 , il s'est avéré que la structure de l'oxyde de tungstène supporté varie en fonction de la densité du tungstène en surface [59].

- **En dessous de la monocouche (densité $< 5.5W/nm^2$)** : les diffractogrammes ne montrent que des raies correspondant au support.
- **En dessus de la monocouche (densité $\geq 5.5W/nm^2$)** : des raies caractéristiques de WO_3 orthorhombique apparaissent

➤ **Influence de la température de calcination**

C.Martin et al. [59] 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 menée sur des catalyseurs W/ZrO_2 , préparés par les méthodes d'imprégnation et de coprécipitation, les diffractogrammes de rayons X, ont montré que les raies, correspondant aux cristallites WO_3 , sont plus intenses dans le cas des solides préparés par la méthode d'imprégnation ; par conséquent, ils ont suggéré 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 confirmé une dispersion

plus importante des espèces WO_x , pour les catalyseurs préparés par la méthode de coprécipitation [70] et sol-gel [71] par rapport à ceux préparés par imprégnation.

D'autre part, Boyse et Ko [72] ont étudié le comportement des échantillons préparés par les deux méthodes d'imprégnation et sol-gel en fonction de la température de calcination, et ont trouvé qu'à teneur égale en tungstène, les échantillons obtenus par sol-gel ont exigé des températures de calcination plus élevées pour être actifs dans l'isomérisation du n-butane, cela est dû au 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 .

I.1.3. Propriétés catalytiques des solides à base d'oxydes de molybdène et de tungstène supportés

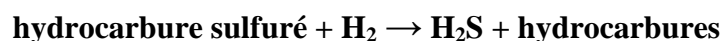
L'intérêt pour l'étude des espèces de molybdène et de tungstène, supportés sur différents oxydes, est justifié par la variété de leurs applications catalytiques, telles que :

- L'hydrodésulfuration [73].
- La métathèse des oléfines [74].
- L'oxydation sélective des hydrocarbures [75,76].
- La déshydrogénation oxydante des alcools [77,78].
- La formation des alcools mixtes dans l'hydrogénation de CO [79].
- Les réactions d'isomérisation [80].
- La réduction de NO_x par NH_3 [81].
- La déshydratation des alcools [82].

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 :



Des études ont été faites ces dernières années 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 . 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 [83]. 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 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été étudié de manière très étendue [84]. 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 [85–87], ce qui rend la formation de MoS_2 à partir de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ plus facile qu'à partir de $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

✓ **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 [75,76, 88-90]. Zhang et al. [91] ont attribué, l'oxydation du méthane en formaldéhyde, aux groupements Mo=O de la phase mixte $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$ qui se forme au sein du solide Mo/ZrO_2 , 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 SO_2 en SO_3 ; les oxydes de molybdène et de tungstène sont utilisés comme additifs au catalyseur industriel $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ et ce pour limiter l'oxydation de SO_2 . Les catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ 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 [92,93].

✓ **Oxydation des alcools**

L'oxydation partielle du méthanol est d'un grand intérêt pour les applications industrielles [94]. Kim et al. [95] ont rapporté que l'oxydation du méthanol en formaldéhyde est favorisée sur des catalyseurs $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, 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 à la monocouche.

Cette réaction a été également étudiée par Wachs et al. [96,66] sur les catalyseurs Mo/ZrO_2 , ils ont constaté que l'activité catalytique pouvait être corrélée aussi bien à la réductibilité des espèces d'oxyde de molybdène à 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 [97,23, 98]. Abello et al. [99] 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 coordination octaédrique. Dans une étude de Iglesia et al [100], sur la déshydrogénation oxydante du propane, en présence de catalyseurs Mo/ZrO_2 , les auteurs ont constaté que l'addition d'un oxyde basique (Cs_2O , K_2O , Li_2O) empêche la réduction des groupements MoO_x et conduit ainsi à une diminution du taux d'activation de la liaison C-H.

✓ **La déshydratation des alcools : étude de l'acidité des solides**

La déshydratation des alcools est un test catalytique important pour identifier les sites acides et basiques sur les catalyseurs hétérogènes [101,102]. Elle permet d'établir la force, la distribution et la densité des sites. La déshydratation de l'isopropanol [103,104], du 1-butanol [105,106] et du 4-méthyl-2-pentanol [107,108] sont les réactions les plus souvent rapportées. La réaction des alcools a été étudiée d'une manière extensive en utilisant la décomposition en température programmée (TPD), étude cinétique, spectroscopie microcalorimétrique in situ,... [109]

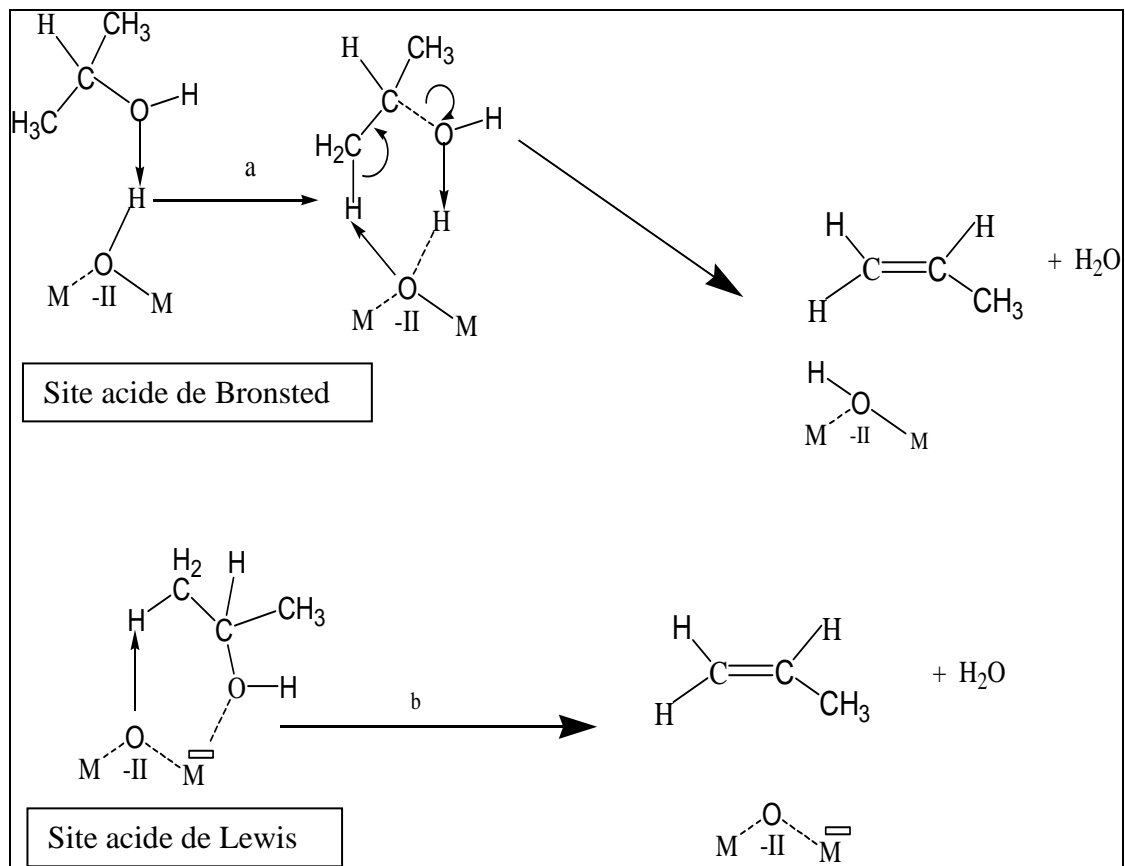
Particulièrement, la décomposition de l'isopropanol a longtemps été considérée comme réaction test des propriétés acido-basiques de la surface des catalyseurs [110].

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 [110] ont été les premiers à avoir corrélé différentes propriétés acides et basiques des oxydes métalliques aux vitesses des réactions de déshydratation et de 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.

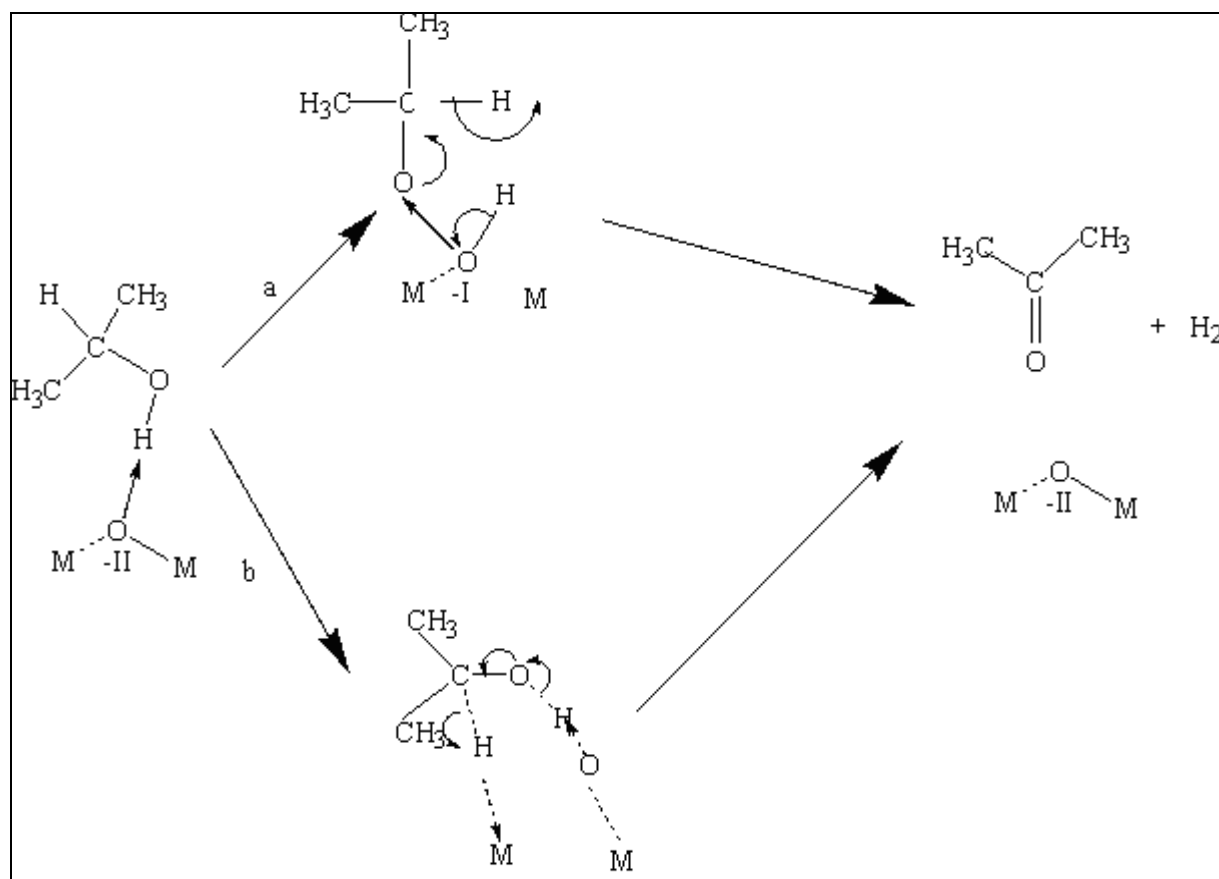
Pour expliquer comment se produit la réaction de déshydratation, tous les mécanismes proposés font intervenir une attaque acide, sur un site acide de Lewis ou de Bronsted, de l'oxygène alcoolique suivie du transfert d'un hydrogène vers un site basique. Dans la première étape, l'isopropanol se comporte 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 [111].



FigI.3 : 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 possédant 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 de l'acétone à partir de la forme alkoxy adsorbée nécessite la perte d'un hydrogène, donc, la participation d'un centre basique (Fig. I.4 chemin a) [111]. La seconde étape peut faire intervenir le cation avec formation d'une espèce hydrure (Fig I.4 chemin b). [112]



FigI.4 : Formation de l'acétone : modèle 'acide-base'

✓ Les réactions d'isomérisation

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 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 qui sont nocifs pour l'environnement.

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

Alcane_isomère	Indice d'octane
n-butane_isobutane	113-122
n-pentane_isopentane	62-100
n-hexane_2-méthylpentane	19-82
n-octane_triméthylpentane	0-100

Tableau I.1 : Valeurs de l'indice d'octane pour différents produits selon la référence [113].

Par ailleurs, l'isobutane, issu de l'isomérisation du n-butane, est utilisé dans les procédés d'alkylation et dans la synthèse du méthyltertiobutyléther (MTBE) après déshydrogénation en isobutène.

I.2. REACTIONS D'ISOMÉRISEMENT

I.2.1. 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 :

I.2.1.a. Les 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°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.

I.2.1.b. Métal noble supporté par l'alumine chlorée ou les zéolites

Ces catalyseurs constituent une amélioration non négligeable dans l'utilisation de 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, soit une zéolithe de type mordenite contenant aussi du platine. Ils ne présentent pas les inconvénients précédents 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 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$;
- 250°C en présence du catalyseur $\text{Pt}/\text{mordenite}$.

En raison de soucis d'ordre environnemental, le platine supporté sur les alumines chlorées n'est pas le meilleur choix comme catalyseur pour des 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 [114]. Ces catalyseurs ont fait l'objet de nombreuses applications industrielles pour l'isomérisation du n-hexane [115].

I.2.1.c. Catalyseurs $ZrO_2-SO_4^{2-}$ et $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$

La zircone sulfatée a suscité beaucoup d'intérêt vers la fin des années 70, quand Hino et Arata [116] 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. Ainsi d'autres auteurs ont comparé l'acidité importante de ces solides à celle que possèdent les zéolites telle que la zéolite HY [117,118]. Néanmoins, il a été montré que ce n'est pas le cas, en arguant que les zéolites exigent des températures beaucoup plus élevées pour conduire aux conversions obtenues sur la zircone sulfatée [119,120]. Récemment, il a été proposé que les performances catalytiques particulières de la zircone sulfatée dans l'isomérisation du n-butane soient dues à ses propriétés redox (déshydrogénation oxydante) [121-124].

Toutefois, pour palier à l'inconvénient majeur que présente ce solide qu'est la désactivation rapide, l'ajout de promoteurs a été proposé [125]. Ainsi, divers métaux de transition ont été ajoutés comme promoteurs. Parmi ces métaux, le platine, le fer et le manganèse ont conduit aux meilleurs résultats en améliorant l'activité catalytique [126]. Parmi les trois métaux, le platine a montré l'activité la plus élevée.

I.2.1.d. Les hétéropolyacides et leurs sels

Les hétéropolyacides (HPA), tels que $H_3PW_{12}O_{40}$ et $H_4SiW_{12}O_{40}$, 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. [127] ont montré que la présence de l'oxyde mixte cérium-palladium, réduit, 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, difficile à obtenir via une attaque directe, sur un site acide (proton).

I.2.1.e. Catalyseurs à base d'oxyde de molybdène partiellement réduit

Ces catalyseurs réduits (à des températures proches de 350°C par exemple) sont actifs dans l'hydroisomérisation des alcanes C₄-C₇ [128 -135]. Ils peuvent être plus sélectifs que les solides 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 [130-132].

I.2.2. Mécanismes de l'isomérisation :

Plusieurs mécanismes ont été proposés dans la littérature, ils dépendent de la nature du catalyseur mis en jeu. Nous distinguerons trois types de catalyse : la catalyse monofonctionnelle métallique, la catalyse monofonctionnelle acide, et la catalyse bifonctionnelle.

I.2.2.a. La catalyse métallique

Les métaux, et en particulier les métaux nobles, sont à même de catalyser l'isomérisation des alcanes et leurs scissions par hydrogénolyse. Selon la taille des cristallites, deux mécanismes ont été proposés afin de rendre compte de l'isomérisation monofonctionnelle métallique des hydrocarbures :

➤ Le mécanisme par migration de liaison « bond-Shift » :

Il a été proposé par Anderson [136] pour expliquer l'isomérisation de l'isobutane et du néopentane sur film de platine.

La figure I.5 illustre l'isomérisation du 2-méthylpentane en 3-méthylpentane par déplacement de liaison selon la référence [136].

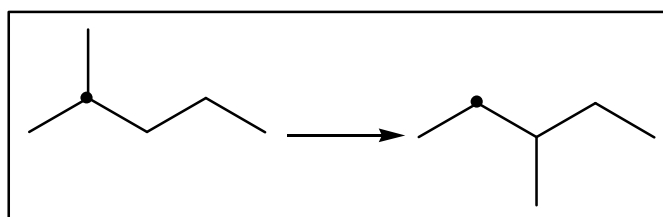


Fig.I.5 : Isomérisation du 2-méthylpentane en 3-méthylpentane par déplacement de liaison.

► **Le mécanisme «cyclique» :**

Ce mécanisme a été proposé par Gault [137] sur des catalyseurs Pt/alumine où le métal est hautement dispersé. Il met en jeu un intermédiaire 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) [138]. Ce mécanisme ne peut intervenir que pour des hydrocarbures ayant 6 carbones ou plus.

I.2.2.b. La 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.

La première étape de ce mécanisme est la protonation du réactif RH sur un site acide de Brønsted qui conduit à la formation d'un ion carbonium [139]. L'ion carbonium est ensuite déshydrogéné en un ion carbénium.

La figure I.6 représente le mécanisme de formation de l'ion carbénium

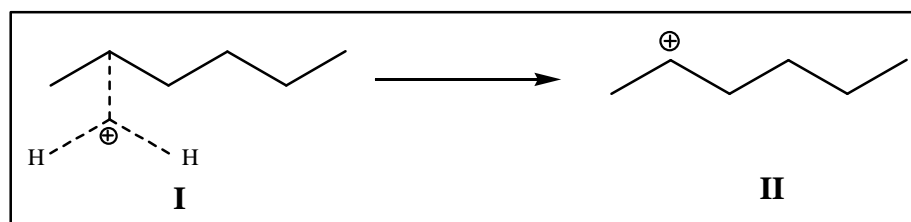


Fig.I.6 : Transformation d'un ion carbonium (I) en un ion carbénium (II).

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



La formation d'un intermédiaire cyclopropane protoné, à partir des ions carbéniums, a été proposée par plusieurs auteurs [140]

Les carbocations formés sur sites acides peuvent également se craquer par β -scission [141], 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.7.

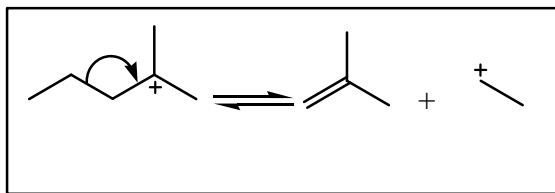


Fig.I.7 : Le schéma représentant le craquage par β -scission.

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

I.2.2.c. La catalyse bifonctionnelle

Dans le cas d'un solide contenant les deux fonctions : métallique et acide, l'isomérisation passe par 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 gazeux non désirables [114]

Le schéma ci-dessous illustre quelques processus réactionnels pour l'hydroisomérisation du n-hexane sur un catalyseur bifonctionnel :

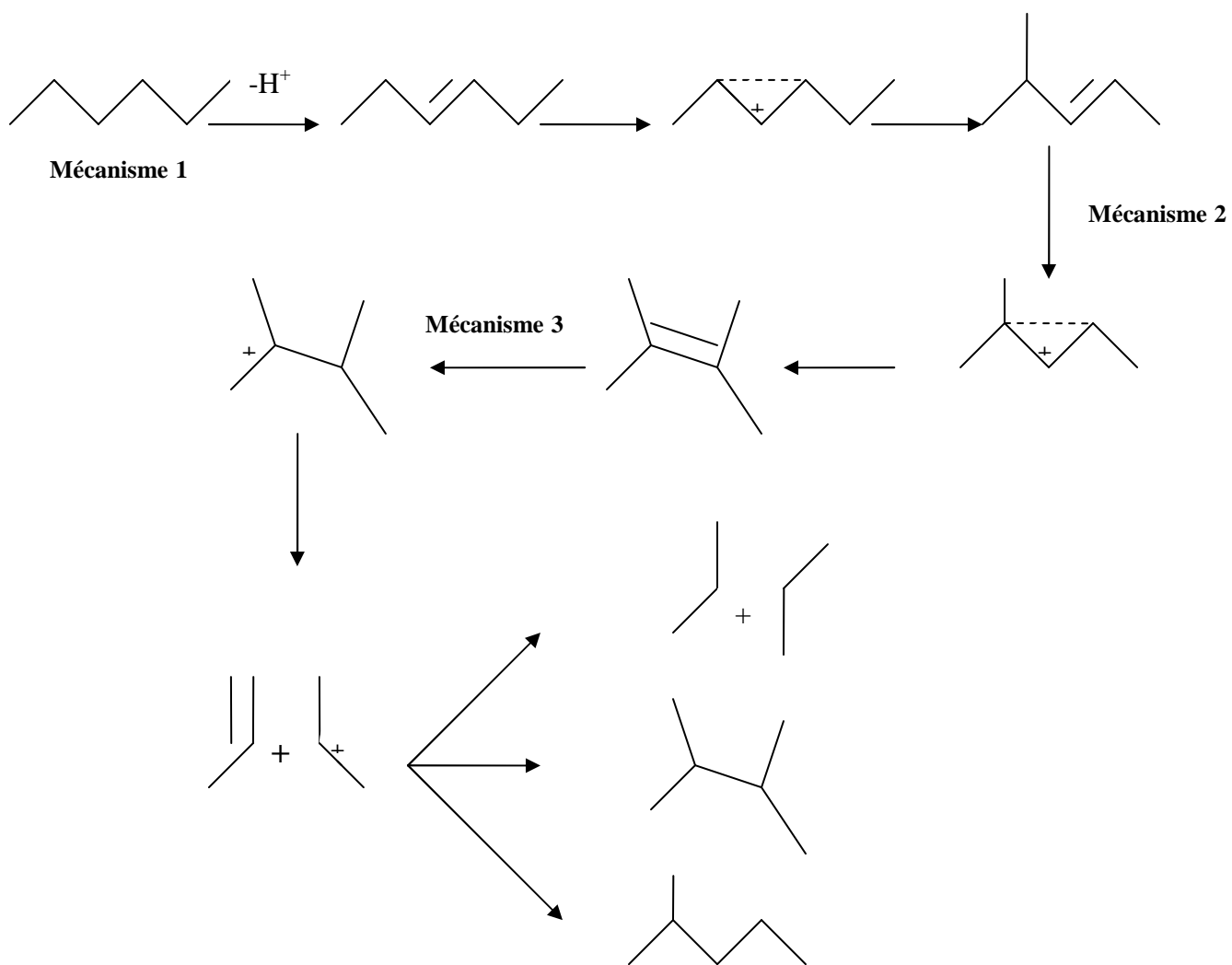


Fig.I.8 : l'hydroisomérisation du n-hexane sur un catalyseur bifonctionnel [114]

Références bibliographiques

1. J. Navarrete, T. Lopez, R. Gomez, *Langmuir* 12 (1996) 4385.
2. Y-C Xie and Y-Q. Tang. *Adv. Catal.*, 37 (1990) 1.
3. I. E. Wachs, *Catal. Today*, 2 (1996) 437.
4. H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Springer, Berlin, 1996.
5. R. Prins, *Adv. Catal.*, 46 (2001) 399.
6. J. Handzlik, J. Stoch, J. Ogonowski, M. Mikolajczyk, *J. Mol. Catal. A* 157 (2000) 237.
7. J.C. Mol In G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds) *Handbook of Heterogeneous Catalysis* Wiley-VCH Weinheim (1997) 2387.
8. E. Filipek, B. Grzybowska, E. Serwicka, Y. Barboux, J.P. Bonnelle and J. Grimblot, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 55 (1990) 767.
9. M. Ai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49 (1976) 1328.
10. 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.
11. F. Verpoort, A. R. Bossuyt, L. Verdonck *J. Mol. Catal. A* 95 (1995) 75.
12. M. Kazuta, K.I Tanaka *J. Catal.* 123(1990),16.
13. D.J. Moodley, C. van Schalkwyk, A. Spamer, J..M. Botha, A.K. Datye, *Appl. Catal.* 318 (2007) 155.
14. K.Y.S. Ng, E. Gulari, *J. Catal.* 92 (1985) 340.
15. Y. S. Jin, A. Auroux, J. C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1989) 4179.
16. H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, F. Hatayama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2291.
17. T. Ono, H. Miyata, Y. Kubokawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1987) 1761.
18. H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, F. Hatayama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 3659.
19. T. Kim, A. Burrows , C. J.Kiely, I. E.Wachs.*J. Catal.* 246 (2007) 370.
20. H. Matralis, S. Theret, Ph. Bastians, M. Ruwet, P. Grange, *Appl. Catal. B* : 5 (1995) 271.
21. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia and A. T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421.
22. 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.
23. K. Chen, S. Xie, A. T. Bell and E. Iglesia, *J. Catal.* 198 (2001) 232.
24. K. V. R. Chary, T. Bhaskar, K. K. Seela, K. Sri Lakshmi, K. R. Reddy, *Appl. Catal. A* 208(2001)291.
25. 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.
26. van Grondelle, H. H. Brongersma, and R. A. van Santen, *J. Catal.* 173 (1998) 28.
27. S. Mathew, C. S. Kumara, N. Nagaraju, *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical* 255 (2006) 243.
28. H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijima, N. Kosugi, H. Kuroda, *J. Catal.* 138(1992)746.
29. A. N. Desikan, L. Huang and S. T. Oyama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88(22) (1992) 3357
30. F. E. Massoth, *Advances in Catalysis*, 27 (1978) 265.
31. T. Machej, J. Haber, A. M. Turek and I. E. Wachs, *Appl. Catal.* 70(1991) 115.
32. C. P. Cheng and G.L. Schrader, *J. Catal.* 60 (1979) 276.

33. A. Christodoulakis, E. Heracleous, A.A. Lemonidou, S. Boghosian, *J. Catal.* 242 (2006) 16.
34. G. Mestl, T.K.K. Srinivasan, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 40 (4) (1998) 451.
35. S. Xie, K. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10059.
36. B.M. Weckhuysen, J.-M. Jehng, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7382.
37. H. Hu, I.E. Wachs, S.R. Bare, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10897.
38. G. Tsilomelekis, A. Christodoulakis, S. Boghosian, *Catalysis Today* 127 (2007) 139.
39. D.S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I. Wachs, *J. Catal.* 136 (1992) 539.
40. Y. Okamoto, T. Imanaka, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7102.
41. E. Lede, M.C. Abello, O. Ferretti, F. Requejo, submitted for publication.
42. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A.T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421.
43. B. Mahipal Reddy, K. Narsimha, P. Kanta Rao, *Langmuir* 7 (1991) 1551.
44. I. Nova, L. Lietti, L. Casagrande, L. Dall'Acqua, E. Giamello, P. Forzatti, *Appl. Catal. B: Environmental* 17 (1998) 245.
45. A.S. Russell, J.J. Stokes Jr., *Ind. Eng. Chem.* 38 (1946) 1071.
46. E.A. El-Sharkawy, A.S. Khder, A.I. Ahmed, *Microporous and Mesoporous Materials* 102 (2007) 128.
47. A.A. Ibrahim, G.A. El-Shobaky, *Thermochim. Acta* 147 (1989) 175.
48. J. Grimblot, E. Payen, *Surf. Prop. Catal. Non-Metals* 38 (1983) 189.
49. S. Wei, L. Hai-yan, R. Dong-mei, M. Zhuo and S. Wen-dong, *Chem. Res. Chinese U.* 22 (3) (2006) 364.
50. C. Guo, S. Yao, J. Cao, et al., *Appl. Catal. A* 107 (1994) 229.
51. A. Calafat, L. Avilan, J. Aldana, *Applied Catalysis A: General* 201 (2000) 215.
52. I. Shupyk, J.-Y. Piquemal, E. Briot, M.-J. Vaulay, C. Connan, S. Truong, V. Zaitsev, F. Bozon-Verduraz, *Applied Catalysis A: General* 325 (2007) 140.
53. 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.
54. A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *J. Catal.* 188 (1999) 102.
55. C.I. Cabello, I.L. Botto, H.J. Thomas, *Appl. Catal. A* 197 (2000) 79.
56. W. Eltzner, M. Breyse, M. Lacroix, C. Leclercq, M. Vrinat, A. Muller, E. Diemann, *Polyhedron* 7 (1988) 2405.
57. A. Muller, E. Diemann, A. Branding, F.W. Baumann, M. Breyse, M. Vrinat, *Appl. Catal.* 62 (1990) L13.
58. X. Carrier, J. F. Lambert, S. Kuba, H. Knozinger, M. Che, *Journal of Molecular Structure* 656 (2003) 231.
59. C. Martin, G. Solana, P. Malet, V. Rives, *Catalysis Today* 78 (2003) 365.
60. B. Baker, N. Clark, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 30 (1987) 483.
61. B. Baker, M. Jasieniak, *Springer Proceeding in Physics*, Vol. 73, p. 279.
62. M. Molière, Thèse Université de Strasbourg, 1978.
63. R. Thomas, J. Moulijn, *J. Mol. Cat.*, 8 (1980) 161.
64. P. Biloen, G. Pott, *J. Catal.* 30 (1973) 169.

65. M. Valigi, D. Gazzoli, I. Pettiti, G. Mattei, S. Colonna, S. De Rossi, G. Ferraris, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 159.
66. D.S. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal. A* 106 (1996) 93.
67. 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.
68. D.G. Barton, S.L. Soled, G.D. Meitzner, G.A. Fuentes, E. Iglesia, *J. Catal.* 181 (1999) 57.
69. F. Di Gregorio, V. Keller, *J. Catal.* 225 (2004) 45.
70. M.A. Cortes-Jacome, J.A. Toledo, C. Angeles-Chavez, M. Aguilar, J.A. Wang, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 22730.
71. A. Barrera, J.A. Montoya, M. Viniegra, J. Navarrete, G. Espinosa, A. Vargas, P. del Angel, G. Pérez, *Appl. Catal. A* 290 (2005) 97.
72. R.A. Boyse, E.I. Ko, *J. Catal.* 171 (1997) 191.
73. P. Grange, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 21 (1980) 135.
74. (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.
75. G. Deo, I.E. Wachs, *J. Catal.* 146 (1994) 335.
76. J. Zhu, B. Robenstorf, S.L.T. Andersson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 85 (1989) 3645.
77. Y. Iwasawa, H. Tanaka, *Proc. 8th Int. Congr. Catal., Berlin*, vol. 4, 1984, p. 381.
78. K. Kikutani, *J. Mol. Catal. A* 142 (1999) 265.
79. A. Muramatsu, T. Tatsumi, H. Tominaga, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 1334.
80. (a) L.H. Gielgens, M. Van Kampen, M. Broek, R. Van Hardeveld and V. Ponec, *J. Catal.* 154 (1995) 201. (b) V. Logie, G. Maire, D. Michel and J. Vignes, *J. Catal.* 188 (1999) 90.
81. (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.
82. (a) R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Stoczyfiski, J. Stoch, K. Weisto *Appl. Catal. A* 125 (1995) 129. (b) C. D. Baertsch, K. T. Komala, Y.-H Chua, and E. Iglesia, *J. Catal.* 205 (2002) 44.
83. Legislation L76, Directive 2003/17/EC of European Parliament and of the Council, *Official J. Eur. Union* 46 (2003) 10.
84. J. Ramirez, L. Ruiz, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, *Appl. Catal.* 93 (1993) 163.
85. Z.B. Wei, S.C. Jiang, Q. Xin, S.S. Sheng, G.X. Xieng, *Catal. Lett.* 11 (1991) 365.
86. S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Appl. Catal. A* 125 (1995) 257.
87. B. Scheffer, P. Molhoek, J.A. Moulijn, *Appl. Catal.* 46 (1998).
88. A. Satsuma, F. Okada, A. Hattori, A. Miyamoto, T. Hattori, Y. Murakami, *Appl. Catal.* 72 (1991) 295.
89. K.V.R. Chary, V. Venkat Rao, G. Muralidhar, P. Kanta Rao, *Catal. Lett.* 7 (1990) 389.
90. M. Najbar, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 82 (1986) 1673.
91. X. Zhang, D-h. He, Q-j. Zhang, Q.Ye, B-q. Xu, Q-m. Zhu, *Applied Catalysis A: General* 249 (2003) 107.

92. S. Okasaki, M. Kumasaka, J. Yoshida, K. Kosaka, K. Tanabe, *Ind. Eng. Chem. Res. Dev.* 20 (1981) 301.
93. H. Wise, in: L. Klimisch, J.G. Larson (Eds.), *The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides*, Plenum, New York, 1975p. 235.
94. E.J. Boake, A. Boaks, Roberts and Co., Patent 110,787 (October 1917).; H.W. Brandt, K. Flittard, J.P. Damand, R. Wambach, H. Wolz, BAYER Society, Patent 1,221,621 (August 1964).
95. D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, and K. Segawa, *J. Catal.* 120(1989) 325.
96. D. S. Kim, I. E. Wachs, K. Segawa, *J. Catal.* 146 (1994) 268.
97. C. Bouchy, C. Pham-Huu, B. Heinrich, C. Chaumont, M. J. Ledoux, *J. Catal.* 190(2000) 92
98. R. Grabowski, B. Grzybowska, K. Samson, J. Słoczyński, J. Stoch, K. Wcisło *Appl. Catal. A* 125(1995), Pages 129.
99. M.C. Abello, M.F. Gomez, O. Ferretti, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 421.
100. K.D. Chen, A.T. Bell, E. Iglesia, *J. Catal.* 195 (2000) 244.
101. J.A. Linnekoski, A.O.I. Krause, A. Holmen, M. Kjetsa, K. Moljord, *Appl. Catal. A Gen.* 174 (1998) 1.
102. L. de Mourges, F. Peyron, Y. Trambouze, M. Prettre, *J. Catal.* 7 (1967) 117.
103. A. Corma, V. Fornés, F. Rey, *J. Catal.* 148 (1994) 205.
104. A.A. Aramendia, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *React. Kinet. Catal. Lett.* 53 (1994) 397.
105. P. Berteau, B. Delmon, *Appl. Catal.* 70 (1991) 307.
106. P. Berteau, S. Ceckiewicz, B. Delmon, *Appl. Catal.* 31 (1987) 361.
107. M.G. Cutrufello, I. Ferino, V. Solinas, A. Primavera, A. Trovarelli, A. Auroux, C. Picciau, *J. Phys. Chem.* 1 (1999) 3369.
108. A. Auroux, P. Artizzi, I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, *Micropor. Mater.* 11 (1997) 117.
109. J.E. Rekoske, M.A. Barteau, *J. Catal.* 165 (1997) 57.
110. M. Ai, S. Suzuki, *J. Catal.* 30 (1973) 362.
111. D. Haffad, A. Chambellan, J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal. A*, 168 (2001) 153.
112. D. V. Fikis, W. J. Murphy, R. A. Ross, *Can. J. Chem* 56 (1978) 2530.
113. Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons, ASTM STP 225 (1958).
114. R. Roldan, F. J. Romero, C. Jimenez-Sanchidrian, J. M. Marinas, J. P. Gomez, *Applied Catalysis A: General* 288 (2005) 104.
115. C. Thonon in " Le pétrole: raffinage et génie chimique " sous la direction de Pierre Wuithier, Chapitre 12 : Isomérisation Ed. Technip (1965).
116. M. Hino, K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6440.
117. V. Adeeva, J.W. Dehaan, J. Janchen, G.D. Lei, V. Schunemann, L.J.M. Vandeven, W.M.H. Sachtler, R.A. Vansanten, *J. Catal.* 151 (1995) 364.
118. D. Spielbauer, G.A.H. Mekhemer, E. Bosch, H. Knozinger, *Catal. Lett.* 36 (1996) 59.
119. M.T. Tran, N.S. Gnep, M. Guisnet, P. Nascimento, *Catal. Lett.* 47 (1997) 57.
120. A. Corma, V. Fornes, M.I. Juanrajadell, J.M.L. Nieto, *Appl. Catal. A Gen.* 116 (1994) 151.
121. 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.

122. C.R. Vera, J.C. Yori, J.M. Parera, *Appl. Catal. A Gen.* 167 (1998) 75.
123. A. Ghenciu, D. Farcasiu, *Catal. Lett.* 44 (1997) 29.
124. D. Farcasiu, A. Ghenciu, J.Q. Li, *J. Catal.* 158 (1996) 116.
125. V.C.F. Holm, G.C. Bailey, US Patent 3,032,599 (1962) pp. 1–4.
126. G.D. Yadav, J.J. Nair, *Micropor. Mesopor. Mater.* 33 (1999) 1–48.
127. W. Kuang, A. Rives, B. Ouled ben tayeb, M. Fournier, R. Hubaut, *J. Colloids Interface Sci.* 248 (2002) 123.
128. R. Burch, *J. Chem. Soc. Faraday I* 74 (1978) 2982.
129. G.A. Tsigdinos, W.W. Swanson, *Ind. Eng. Chem. Res.* 17 (1978) 208.
130. A.P.E. York, C. Pham-Huu, P. Delgallo, E.A. Blekkan, M.J. Ledoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 672.
131. P. Delgallo, C. Pham-Huu, A.P.E. York, M.J. Ledoux, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3302.
132. T. Matsuda, K. Watanabe, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A: Gen.* 242 (2003) 267.
133. A. Bennada, A. Katrib, A. Barama, *Appl. Catal. A: Gen.* 251 (2003) 93.
134. H. Al-Kandari, F. Al-Khorafi, H. Belatel, A. Katrib, *Catal. Comm.* 5 (2004) 225.
135. F.C. Meunier, *Chem. Comm.* (2003) 1954.
136. J. R. Anderson, M. R. Avery *J. Catal.* 5(1966)446.
137. F. G. Gault, *Adv. Catal.* 30 (1981)1.
138. J. H. Sinfelt, *J. Catal.* 29 (1973) 808.
139. T. Yamagushi, *Appl. Catal.* 61 (1990) 1.
140. J. Martens, and P.A. Jacobs, in “Handbook of heterogenous catalysis (G.Ertl, H. Knozinger and J. Weitkamp Eds, VCH, 1997) p1137.
141. J. Weitkamp, P.A. Jacobs, and J.A. Martens, *Appl. Catal.* 8 (1983) 123.

Chapitre II

Partie Expérimentale

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, une description brève des méthodes de préparation des catalyseurs et donnerons le protocole expérimental utilisé pour la préparation de nos solides ainsi que les principes des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les solides (la mesure des aires spécifiques BET, la réduction en température programmée, TPR, et la diffraction des rayons X, DRX). 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. Méthodes de préparation des catalyseurs

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

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

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

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

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

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

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

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

II.1.1. Préparation des catalyseurs par imprégnation

Deux grands types d'imprégnation peuvent être utilisés pour déposer le précurseur [1]:

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

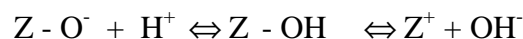
Deux grands types d'interaction peuvent être distingués :

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

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

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

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



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

- **Le séchage des catalyseurs imprégnés**

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

- **La calcination**

La calcination permet la formation d'espèces totalement oxydées et bien dispersées en éliminant les ions non désirables tels que les ions nitrate, ammonium et carbonate.

II.1.2. Préparation des catalyseurs par précipitation

La précipitation [2] 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 cyanure. 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 supportés**

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 hydroxyde.

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

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

- ✓ **Les supports**

- **L'Alumine γ** : préparé à partir de nitrates d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck 99.9%).
- **L'oxyde de titane TiO_2** : préparé à partir de tétrachlorure de titane TiCl_4 (Merck 99 %)
- **L'oxyde de zirconium ZrO_2** : préparé à partir de dichlorure d'oxyde de zirconium $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Alfa aesar 99.9%)

- ✓ **Le sel précurseur du molybdène** (de chez Strem Chemicals):

L'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ est le sel précurseur que nous avons utilisé. Son choix est motivé par l'élimination facile des ions ammonium pendant la calcination.

- ✓ **Le sel précurseur du tungstène** (de chez Strem Chemicals):

Le métatungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est le sel précurseur que nous avons utilisé.

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

1^{er} étape : On a d'abord préparé et séché les hydroxydes $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Pour ce faire, une masse des sels précurseurs $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et TiCl_4 est solubilisée dans de l'eau bidistillée, les hydroxydes sont précipités en rajoutant, goutte à goutte, à la solution obtenue de l'ammoniaque (NH_3) (2M) (Merck, 25% ammoniac) jusqu'à un pH égal à 10. Les précipités obtenus sont lavés et filtrés. L'élimination de NH_3 est considérée totale quand le pH du filtrat a atteint un pH neutre. Les hydroxydes formés sont séchés à l'étuve à 100°C pendant une nuit.

2^{eme} étape : Les catalyseurs supportés ont été préparés par une imprégnation classique du support ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et $\text{Ti}(\text{OH})_4$) suivant la méthode dite d'Ippatieff [3]. Le support est mis en contact avec la solution du précurseur métallique d'heptamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, ou métatungstate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6 \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ de concentration connue et de pH environ égale 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 . Les poudres sont ensuite calcinées, sous flux d'air, à 450°C 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 à 450°C des hydroxydes. Les catalyseurs ont été préparés par une imprégnation classique du support (Al_2O_3 , TiO_2 ou ZrO_2) en utilisant les mêmes étapes utilisées dans la procédure a.

II.2.3. Préparation des catalyseurs à base de platine ou de nickel

Les solides possédant les meilleurs activités catalytiques dans la réaction de décomposition de l'isopropanol ont été utilisés comme supports dans la préparation d'une série de catalyseurs à base de platine et de nickel ; ils ont été préparés à partir de solutions aqueuses d'acide hexachloroplatinique $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) ou de nitrate de nickel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99 %) par la méthode d'imprégnation. Les catalyseurs ainsi préparés ont été calcinés à 450°C .

Liste et notation des solides étudiés☞ **Catalyseurs à base de molybdène**

Catalyseur	Température de calcination (°C)	Notation
X% Mo/Al ₂ O ₃	450	X-Mo-Al ₂ O ₃ -450
X% Mo/Al ₂ O ₃	700	X-Mo-Al ₂ O ₃ -700
X% Mo/Al(OH) ₃	450	X-Mo-AlOH-450
X% Mo/Al(OH) ₃	700	X-Mo-AlOH-700
X% Mo/TiO ₂	450	X-Mo-TiO ₂ -450
X% Mo/TiO ₂	700	X-Mo-TiO ₂ -700
X% Mo/Ti(OH) ₄	450	X-Mo-TiOH-450
X% Mo/Ti(OH) ₄	700	X-Mo-TiOH-700
X% Mo/ZrO ₂	450	X-Mo-ZrO ₂ -450
X% Mo/ZrO ₂	700	X-Mo-ZrO ₂ -700
X% Mo/Zr(OH) ₄	450	X-Mo-ZrOH-450
X% Mo/Zr(OH) ₄	700	X-Mo-ZrOH-700

☞ **Catalyseurs à base de tungstène**

Catalyseur	Température de calcination (°C)	Notation
X% W/Al(OH) ₃	700	X-W-AlOH-700
X% W/ Zr(OH) ₄	700	X-W- ZrOH-700
X% W/ TiO ₂	450	X-W- TiO ₂ -450

- **Remarque :** Pour le tungstène, les solides listés ont été dégagés lors d'une étude précédente au laboratoire [4]. Ils présentent les meilleures acidités de surface.

☞ **Catalyseurs à base de platine ou de nickel**

Catalyseur	Température de calcination (°C)	Notation
Pt/10%Mo/TiO ₂	450	Pt/10-Mo-TiO ₂ -450
Ni/10%Mo/TiO ₂	450	Ni/10-Mo-TiO ₂ -450
Pt/15%W/ Zr(OH) ₄	450	Pt/15-W-ZrOH-700

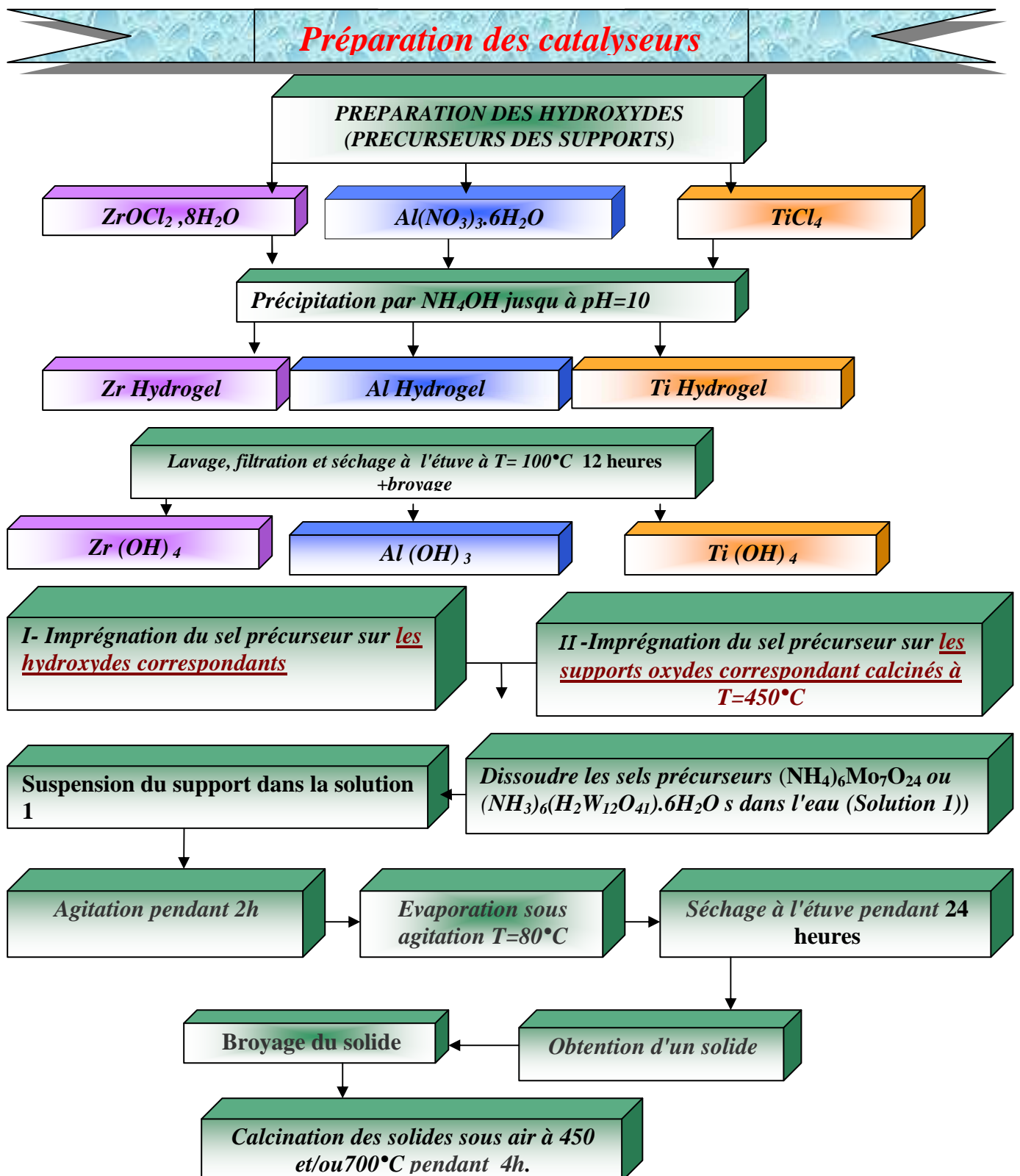


Fig. II.1. Récapitulatif de la préparation des différents catalyseurs à base d'oxyde de molybdène et de tungstène

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

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

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

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. Le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (BET) [5] est décrit par l'équation suivante:

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

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

P_0 : pression de vapeur du gaz à la température T

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

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

En portant $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on obtient une droite, la détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite permet de calculer V_m ; (P/P_0 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 [6].

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

Avec : S : Surface spécifique.

v_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

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

V_M : Volume molaire de l'adsorbat.

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

Les mesures des surfaces spécifiques ont été réalisées dans un appareil automatique Coulter SA3100. Les mesures ont été effectuées avec l'azote à la température d'adsorption de -200°C . La masse de catalyseur utilisée est variable et comprise entre 100 et 500 mg. Avant chaque mesure, l'échantillon est dégazé à 250°C pendant 1 heure.

II.3.2. Analyse structurale des catalyseurs par diffraction des RX

Cette technique fournit des informations sur les différentes phases présentes dans les solides de synthèse et permet également d'avoir une idée sur le degré de cristallinité de l'échantillon. Les diagrammes de poudre RX, ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Philips de type **PW 1710** fonctionnant avec une anticathode en cuivre ($\text{Cu } k\alpha = 1,5418\text{\AA}$).

Conditions :

-Vitesse du goniomètre : $1\text{\AA}/\text{mm}$

-2 θ : $2 \rightarrow 90^\circ$

-Temps : 1 seconde

-Température : 25°C

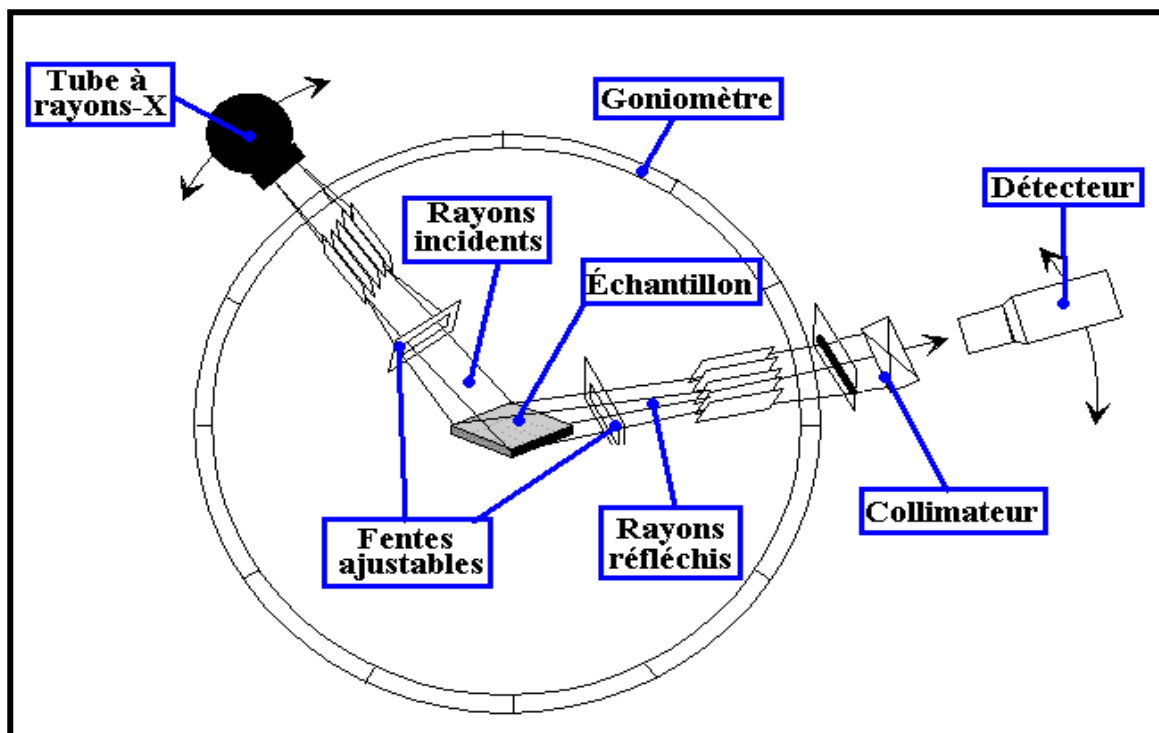


Fig. II.3. Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.

II.3.3. Réduction en température programmée (TPR)

◆ Principe

La technique TPR est largement utilisée comme moyen de caractérisation chimique dans le domaine de la catalyse hétérogène. Elle consiste à suivre la réduction d'un catalyseur par de l'hydrogène dilué en fonction de la température de l'échantillon, qui augmente, à vitesse constante, sous mélange réducteur H_2/Ar . La mesure de la consommation d'hydrogène en fonction de la température donne des informations quantitatives sur la réductibilité des espèces présentes.

◆ Appareillage et Protocole expérimental

L'appareil utilisé pour effectuer les mesures TPR est un appareil « Micromeritics AutoChem 2910 », muni d'un détecteur de conductivité thermique. L'échantillon, (entre 0.05 et 0.1 g), logé dans un réacteur de quartz, est prétraité à la température de calcination préalable ($450^\circ C$), pendant une heure sous air (débit= 30 ml/min), puis refroidi jusqu'à température ambiante. L'air est arrêté et remplacé par le gaz réducteur (25% H_2/Ar) avec un programme thermique de réduction entre 50 et $1000^\circ C$ à $5^\circ C/mn$. L'eau formée au cours de la réduction est piégée par un mélange froid (propan-2-ol + Azote liquide, $T=-60^\circ C$).

II.4. Etude de la réactivité catalytique

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

La figure II.4 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 de :

- ◆ Une arrivée d'hydrogène (H_2) ou d'azote (N_2) 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.

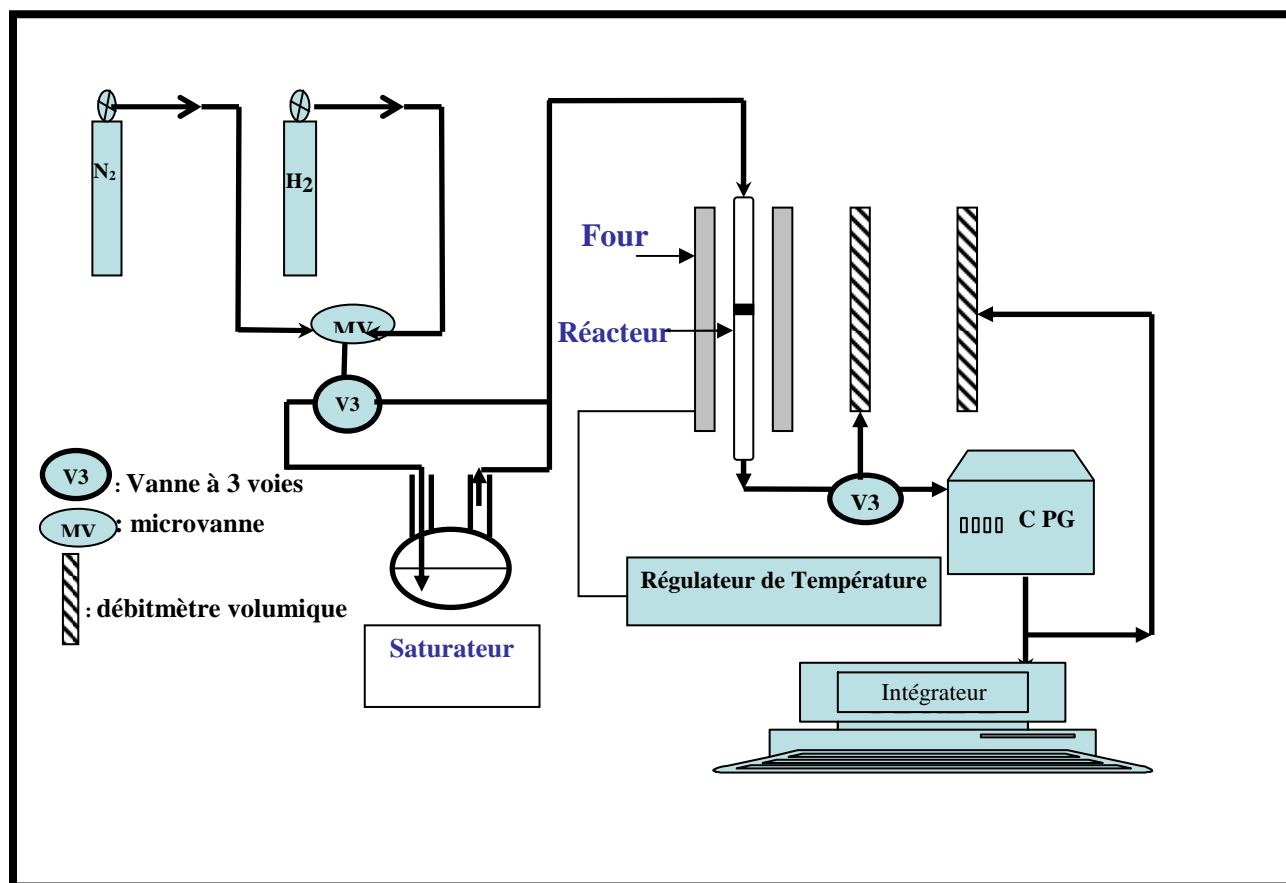


Fig. II.4 : Schéma représentatif du bâti catalytique utilisé pour la réaction de décomposition de l'isopropanol à pression atmosphérique.

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 40ml/min et la vitesse de chauffe utilisée est de 5°C/min.

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

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 1.8m et de diamètre 1/8". Pour une température de colonne de 60°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

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

Le traitement d'un chromatogramme nous donne donc, pour un composé **i**, l'accès à la surface **Si** du pic chromatographique correspondant. La proportionnalité, entre le nombre de moles du composé **i** et la surface **Si** du pic correspondant, est obtenue en affectant un facteur **Di** à la masse molaire **Mi** du composé. **Di** est le coefficient de sensibilité de Dietz [7]. Pour

chaque composé **i** formé, la relation suivante permet de calculer le nombre de moles correspondant:

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

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

Les facteurs de Dietz des différents produits sont donnés dans le tableau II.1.

Produit	Facteur de Dietz
Propène	0.963
Ether	0.309
Acétone	0.549
Isopropanol	1

Tableau II.1. Coefficients de Dietz relatifs aux différents produits de la réaction de décomposition de l'isopropanol.

Détermination de la conversion C (%) :

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

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

Avec :

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

$$\text{Nbre de moles initiales} = \text{Nbre de moles transformées} + \text{Nbre de moles restantes}$$

Détermination de la sélectivité (%)

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

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

$$S_{\text{acétone}}(\%) = (N_{\text{Acétone}} / \text{Nbre de moles transformées}) * 100$$

$$S_{\text{ether}}(\%) = (2 * N_{\text{Ether}} / \text{Nbre de moles transformées}) * 100$$

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

II.5.1. Description du pilote

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

- ◆ Une arrivée d'hydrogène (H_2) ou d'azote (N_2) 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 intégrateur.

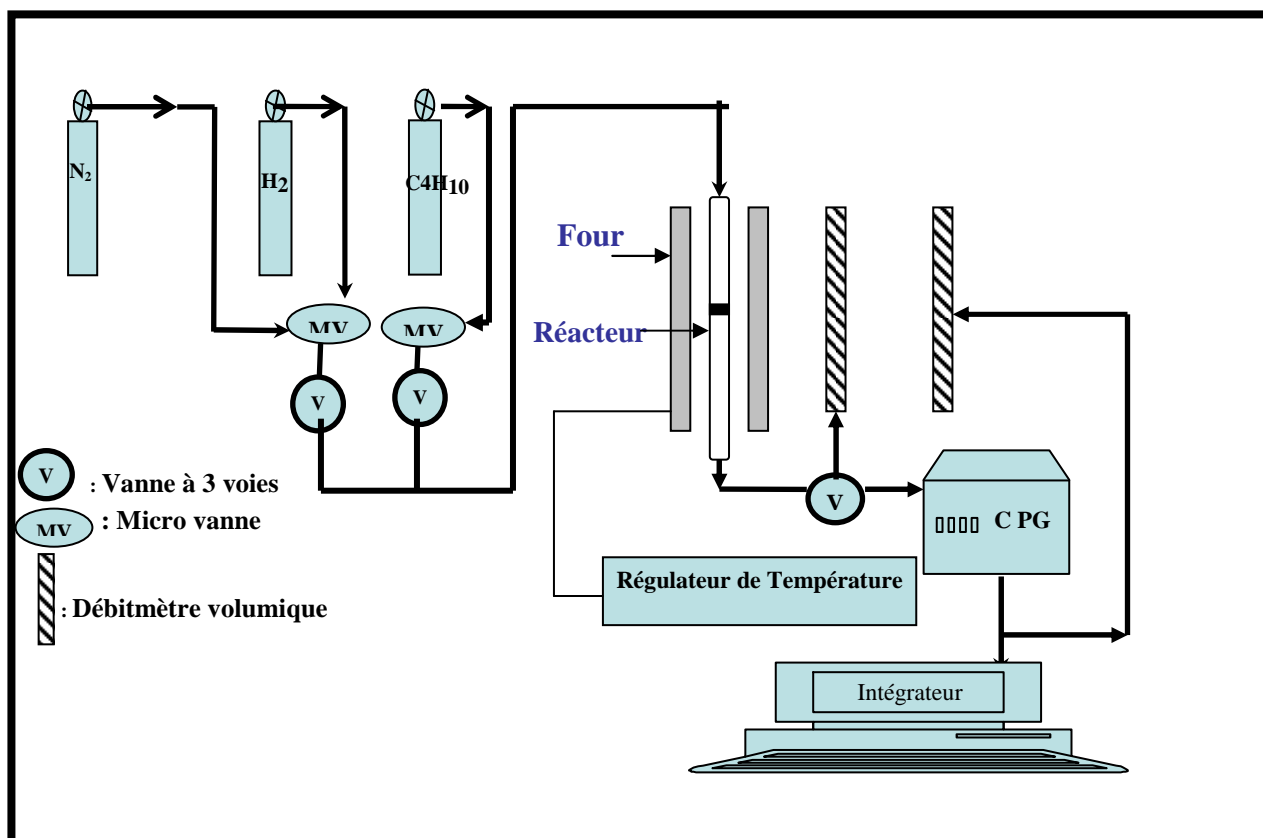


Fig. II.5 : Schéma représentatif du bâti catalytique utilisé pour l'isomérisation du n-butane.

II.5.2. 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 DELSI IGC121 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne remplie en acier inoxydable de type Porapak de longueur 2m et de diamètre 1/8".

Conditions d'analyse :

Température d'analyse : 150°C

Température d'injecteur : 150°C

Température du détecteur : 200°C

Débit du gaz vecteur dans la colonne d'analyse : 40ml/min.

II.5.3. Exploitation des résultats : grandeurs calculées

Le traitement d'un chromatogramme nous donne, pour un composé **i**, l'accès à la surface **Si** du pic chromatographique correspondant. La proportionnalité, entre le nombre de moles du composé **i** et la surface **Si** du pic correspondant, est obtenue en affectant un facteur **Di** à la masse molaire **Mi** du composé. **Di** est le coefficient de sensibilité de Dietz [8]. Pour chaque hydrocarbure **i** formé, la relation suivante permet de calculer le nombre de moles correspondant:

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

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

Les facteurs de Dietz des différents produits sont donnés dans le tableau II.2

Numéro	Hydrocarbure	Abréviation	Facteur de Dietz
1	Méthane	C1	0.97
2	Ethane	C2	0.97
3	Propane	C3	0.98
4	Isobutane	Ic4	1.05

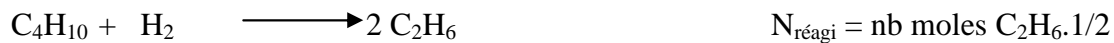
Tableau II.2 : Coefficients de Dietz relatif aux différents hydrocarbures [8].

Détermination de la conversion C (%) :

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

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

Un exemple de 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}), est donné ci-dessous :

Craquage :***Isomérisation :***

Le nombre total de moles d'un 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. J.F. Lepage, Catalyse de contact, Editions Technip, 1978.
2. R.G. Hermann, K. Klier, G.W. Simmons, B.P. Finn, J.B. Bulko et T.P. Kobylinski, J. Catal., 56, 407, (1979).
3. H. Pines, R. Olberg, V. Ipattieff, J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 537.
4. L. Kadir, Mémoire de Magister, USTHB (2010).
5. S. Brunauer, P.H. Emmet et E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
6. A. McClellan et H.F. Hansberger, J. Coll. Inter. Sci., 23, 577, (1967).
7. W. A. Dietz, J. Gas Chromatography (1967) 68.

Chapitre III

CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons constaté que les propriétés catalytiques des solides à base d'oxyde de molybdène et/ou de tungstène supportés dépendent de la structure des espèces oxométallates présentes à la surface de ces solides. Nous avons également relaté que la structure dépend de plusieurs paramètres tels que : le support utilisé, la température de calcination, la méthode de préparation,.....

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'évolution des états de surface de nos solides en fonction des paramètres précités, pour cela nous avons caractérisé nos catalyseurs par les techniques de mesure de surfaces spécifiques, Diffraction des Rayons X et Réduction en Température Programmée : TPR.

III.1. Caractérisation des catalyseurs

III.1.1. Les résultats d'analyses 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 ainsi que les densités de molybdène et de tungstène par unité de surface du support sont regroupées dans les tableaux III.1, III.2 et III.3.

La densité de MoO₃ et de WO₃ à la surface des catalyseurs a été calculée en utilisant la relation suivante :

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

N: 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.
- Parmi les trois hydroxydes, Al(OH)₃ possède la surface spécifique la plus élevée et ce quelle que soit 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. Les catalyseurs imprégnés sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ et Al_2O_3 :

Tableau III.1. Aires BET des solides supportés sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ et Al_2O_3 .

Echantillons	Température de calcination	Surfaces BET (m^2/g)	Densité en surface (Mo/nm^2) (W_0/nm^2)
Catalyseurs à base d'oxyde de molybdène			
$\text{Al}(\text{OH})_3$-450°C	450	173	
5 -Mo-Al_2O_3-450	450	290	1
10- Mo-Al_2O_3-450	450	68	9
10- Mo-AlOH-450	450	303	2
15-MoAlOH-450	450	98	10
Catalyseurs à base d'oxyde de tungstène			
$\text{Al}(\text{OH})_3$-700°C	700	150	
5 -Mo-Al_2O_3-700	700	136	2
10 -Mo-Al_2O_3-700	700	6	114
10 -Mo-AlOH-700	700	253	3
15 - W-AlOH-700	700	107	5

Les résultats illustrés dans le tableau 1 nous permettent de faire les remarques suivantes :

- Les surfaces spécifiques des solides imprégnés sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ sont beaucoup plus importantes que celles des solides imprégnés sur Al_2O_3 .
- Après calcination à 700°C, les surfaces spécifiques des solides supportés sur Al_2O_3 ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ diminuent par rapport aux mêmes solides calcinés à 450°C, cette évolution est peut être due à une meilleure cristallisation de l'alumine- γ , et/ou à la formation de la phase mixte $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$.
- Les surfaces des solides Mo- Al_2O_3 diminuent sensiblement lorsque la teneur en phase active augmente, ce comportement est conforme à celui observé par d'autres équipes [1,2] et correspond à un blocage progressif des pores du support par les espèces supportés. A l'inverse, les surfaces des catalyseurs Mo- AlOH augmentent quand la teneur en molybdène augmente jusqu'à une teneur de 10%, et diminue par la suite quand la teneur en molybdène atteint 15 %. Une interaction forte entre les espèces de molybdène et la surface de $\text{Al}(\text{OH})_3$ empêcherait l'agglomération des espèces de molybdène dans les pores jusqu'à une teneur en molybdène de 10%. Quand la charge en molybdène dépasse une certaine teneur, l'agglomération ne peut plus

être empêchée à cause d'une présence excessive du molybdène qui ne peut plus interagir entièrement avec le support.

III.1.1.b. Les catalyseurs imprégnés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2 :

Tableau III.2. Aires BET des solides imprégnés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2 .

Echantillons	Température de calcination	Surfaces BET (m^2/g)	Densité en surface (Mo/nm^2) (W/nm^2)
Catalyseurs à base d'oxyde de molybdène			
Ti (OH)₄-450°C	450	60	
10-Mo-TiOH-450	450	104	6
5-Mo-TiO₂-450	450	50	6
10- Mo-TiO₂-450	450	44	14
Catalyseurs à base d'oxyde de tungstène			
Ti (OH)₄-700°C	700	1	
10Mo-TiOH-700	700	2	369
5- Mo-TiO₂-700	700	2	143
10- Mo-TiO₂-700	700	6	108
Catalyseurs à base d'oxyde de tungstène			
15- W-TiO₂-450	450	44	11

A partir des résultats enregistrés dans le tableau ci-dessus, on a dégagé les remarques suivantes :

- La surface spécifique de l'oxyde de titane préparé par calcination de l'hydroxyde à 700°C est beaucoup plus faible que celle du même solide calciné à 450°C, cette différence est due à un changement de phase de cristallisation de l'oxyde : anatase \longleftrightarrow rutile.
- Pour les catalyseurs supportés sur TiO_2 et calcinés à 450°C, l'incorporation de MoO_3 a été accompagnée par une diminution de la surface, par rapport à celle du support seul calciné à la même température, ce fait est principalement dû à un blocage des pores par la formation de multicouches d'espèces molybdates (tungstates) octaédriques [3,4].
- 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 ($<5\text{m}^2/\text{g}$) pour être discutée.
- Pour les solides imprégnés sur l'hydroxyde, et tout comme pour $\text{Al}(\text{OH})_3$, l'introduction du molybdène ou du tungstène entraîne une augmentation de l'aire BET des solides, cette augmentation est d'autant plus importante que la teneur en molybdène et en tungstène est élevée. Ainsi, l'incorporation du molybdène ou du tungstène empêche le processus d'agglomération des particules du support.

III.1.1.c. Les catalyseurs imprégnés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2

Tableau III.3. Aires BET des solides imprégnés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2 .

Echantillons	Température de calcination	Surfaces BET (m^2/g)	Densité en surface (Mo/nm^2) (W/nm^2)
catalyseurs à base d'oxyde de molybdène			
Zr (OH)₄-450	450	68	
5-Mo-ZrOH-450	450	89	4
10-Mo-ZrOH-450	450	110	6
Zr (OH)₄-700	700	13	
5-Mo-ZrOH-700	700	42	8
10- Mo-ZrOH-700	700	55	11
catalyseurs à base d'oxyde de tungstène			
15- W-ZrOH-700	700	46	11

Les résultats, obtenus pour les solides imprégnés sur la zircone, nous permettent de remarquer que :

- De même que pour les deux hydroxydes, $Ti(OH)_4$ et $Al(OH)_3$, les surfaces des catalyseurs W-ZrOH et Mo-ZrOH sont toujours plus importantes que celles de l'hydroxyde calciné aux mêmes températures, ceci peut être expliqué par l'interaction forte entre MO_3 [$M=Mo, W$] et le support, qui réduit la diffusion du zirconium vers l'extérieur et par conséquent empêche l'agglomération [5] et stabilise la phase tétragonale à cette température conduisant à l'augmentation des surfaces spécifiques. Ces résultats vont dans le sens de ceux obtenus par Zhao et al. [6] qui ont montré que les surfaces spécifiques des différents systèmes de catalyseurs supportés sur l'oxyde de zirconium, comme par exemple : 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. Des résultats semblables ont été obtenus par Arata et al. [7,8] pour des systèmes catalytiques similaires à ceux de la présente étude.

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. La méthode des poudres a été utilisée dans ce travail comme technique d'identification des différentes phases constituant les solides. En effet, chaque substance a un diagramme de poudre caractéristique. Il est donc aisé, par comparaison avec les fiches JCPDS, d'identifier une substance au sein d'un mélange à partir du diagramme des raies de diffraction de ce dernier.

Les fichiers de référence JCPDS (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
- **Alumine γ** : Fiche n° 10-0425.
- **Al₂(MoO₄)₃** : Fiche n° 23-0764.

Les figures III.1, III.2, III.3 et III.4 regroupent les diffractogrammes obtenus avec les différents solides.

Les paramètres examinés dans cette étude sont les suivants :

- L'effet de la 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. Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène :

➤ Les catalyseurs imprégnés sur Al(OH)₃ et Al₂O₃ :

La figure III.1 regroupe les diffractogrammes des solides à base de molybdène imprégnés sur oxyde et hydroxyde d'aluminium calcinés à 450 et 700°C.

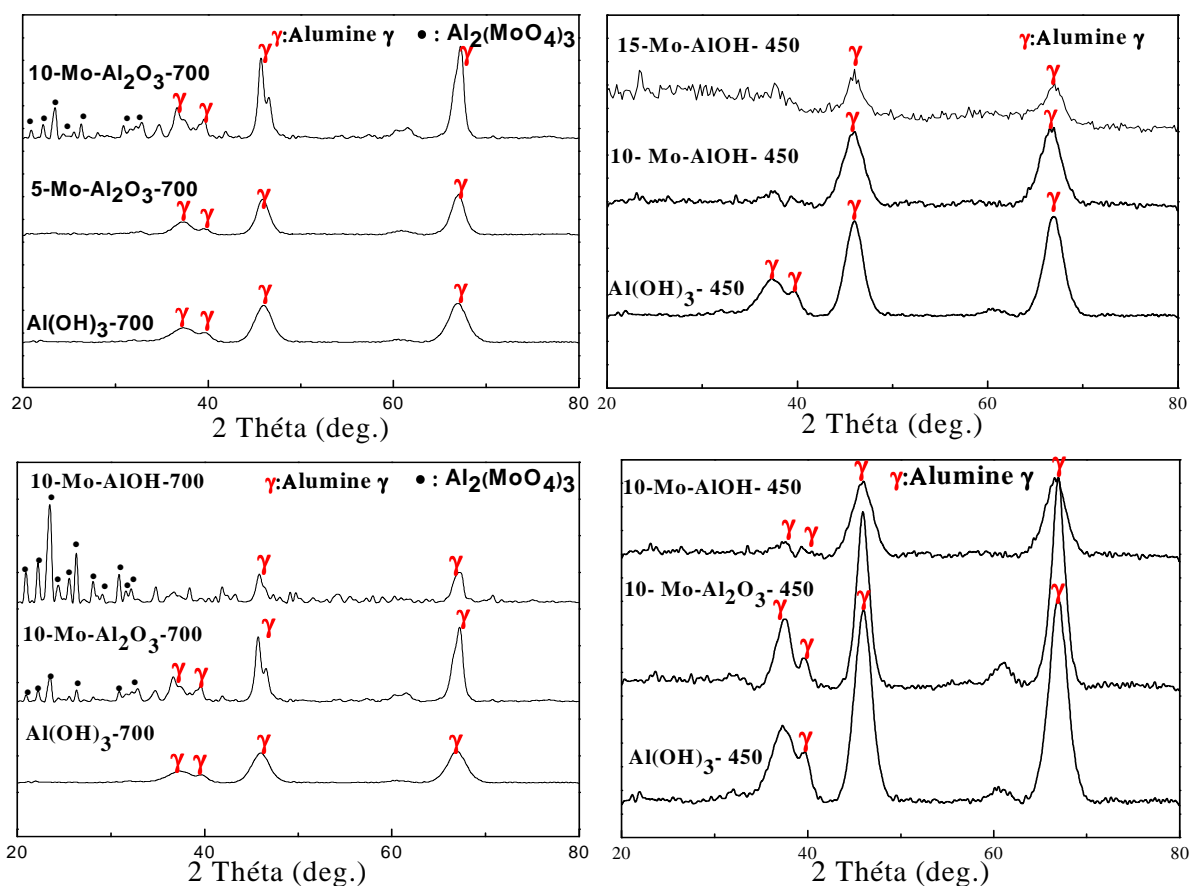


Fig.III. 1 Diffractogrammes des catalyseurs imprégnés sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ et Al_2O_3 calcinés à 450°C et 700°C

Les résultats obtenus conduisent aux observations suivantes :

- Les diffractogrammes des solides imprégnés sur $\text{Al}(\text{OH})_3$ et Al_2O_3 , calcinés à 450°C, ne présentent que les raies de l'alumine- γ , d'autre part, ceux calcinés à 700°C présentent en plus de la phase γ , la phase mixte $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, qui est une phase thermodynamiquement stable, pour laquelle, il a été rapporté qu'elle ne se forme qu'à partir de 720°C et pour des teneurs en molybdène suffisamment élevées [9].
- A 450°C, l'absence de raies correspondant à l'oxyde de molybdène ou à la phase mixte $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ pourrait suggérer que le molybdène existe soit sous forme d'espèces tétraédriques isolées ou bien de polymolybdates octaédriques [10]. Ce résultat va dans le sens de celui obtenu par Cheng et Schrader [11], qui ont montré, en utilisant la spectroscopie Raman, que le molybdate d'aluminium ne se forme pas sur des catalyseurs calcinés à 550°C pour des teneurs en MoO_3 inférieures ou égales à 20 % en poids.

- La procédure de préparation n'a pas d'effet sur les phases cristallines présentes sur les solides calcinés à 450°C, cependant, à 700°C, l'intensité des raies dues à la phase mixte est beaucoup plus importante dans le cas du solide 10-Mo-AlOH comparée à celle obtenue sur le catalyseur 10-Mo-Al₂O₃, ceci est dû à une meilleure interaction entre le molybdène et l'hydroxyde favorisant la formation de la phase mixte durant l'étape de calcination.

- **Les catalyseurs imprégnés sur Ti(OH)₄ et TiO₂ :**

La figure III.2 regroupe les diffractogrammes des solides à base de molybdène imprégnés sur oxyde et hydroxyde de titane calcinés à 450 et 700°C.

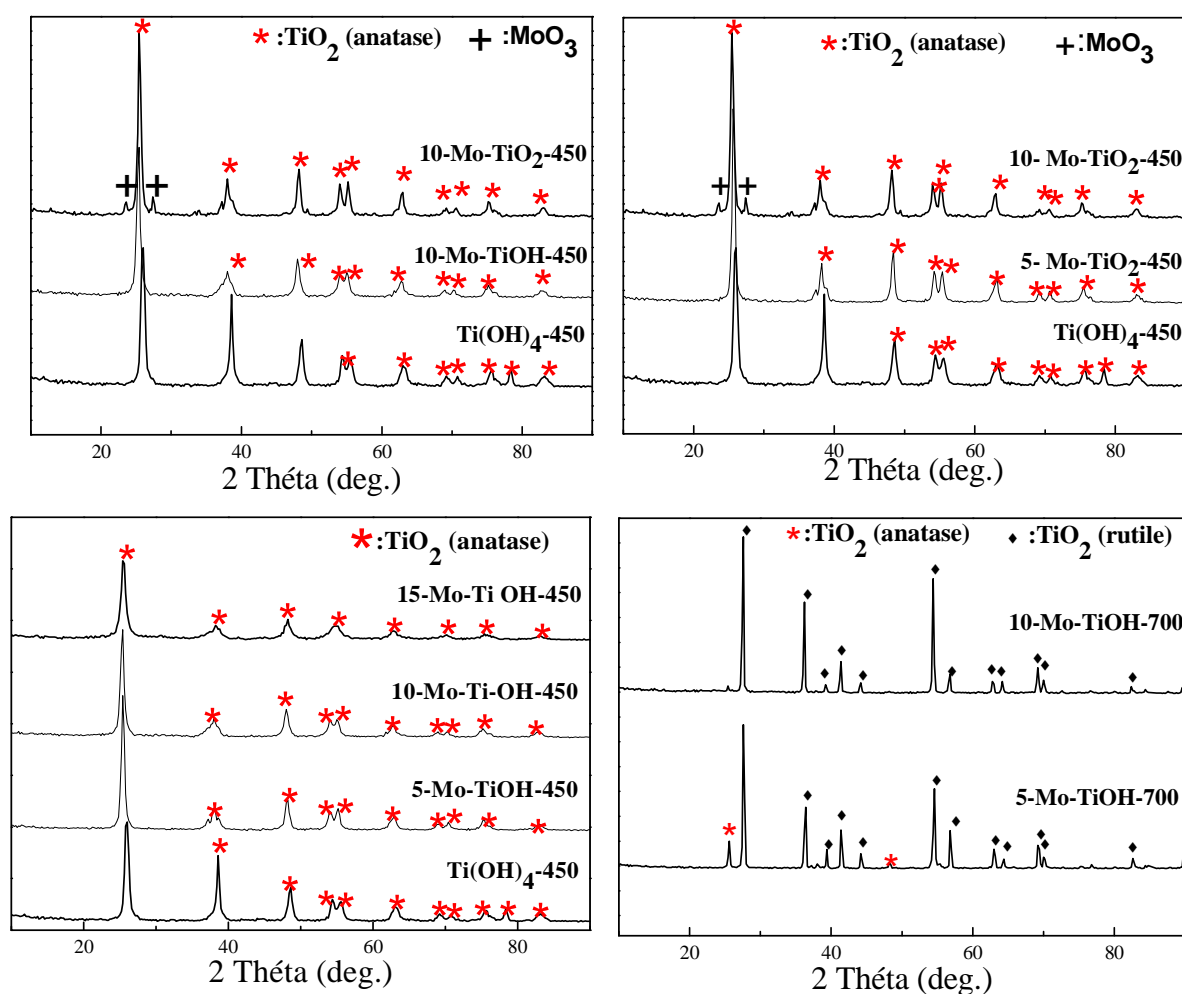


Fig III. 2. Diffractogrammes des catalyseurs imprégnés sur Ti(OH)₄ et TiO₂ calcinés à 450°C et 700°C

L'oxyde de titane, TiO₂, 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 :

- Lorsque la température de calcination augmente, les spectres montrent un affinement des raies dû, probablement, à un accroissement de la taille des particules.
- Les diffractogrammes de tous les solides imprégnés 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.
- L'absence des raies dues à MoO_3 , indique que cette phase est finement dispersée (formation d'une monocouche de Mo) ou qu'elle est présente dans un état amorphe sur la surface du support.
- Sur tous les spectres des échantillons calcinés à 450°C, aucune raie correspondant à la formation de composés mixtes entre le molybdène et le titane n'est observée.
- Les catalyseurs imprégnés sur l'oxyde de titane, contenant 10% en MoO_3 et calcinés à 450°C, présentent en plus des raies correspondant à la phase anatase, des raies caractéristiques de MoO_3 .
- La calcination des catalyseurs à 700°C, conduit à la transformation de la phase anatase en rutile. Ce résultat va dans le sens de Sohn et al. [12], qui rapportent que la transformation de phase anatase-rutile a lieu à partir de 400°C et est complète à 800°C, et que la présence du molybdène semble retarder cette transformation et stabiliser la phase anatase à 450°C. Hercules et al. [13] rapportent, également que la transformation de TiO_2 anatase↔rutile a lieu entre 450°C et 550°C et que la présence du molybdène retarde cette transformation jusqu'à 600-650°C.
- **Les catalyseurs imprégnés sur $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et ZrO_2**

La figure III.3 regroupe les diffractogrammes des solides à base de molybdène imprégnés sur oxyde et hydroxyde de zirconium calcinés à 450 et 700°C.

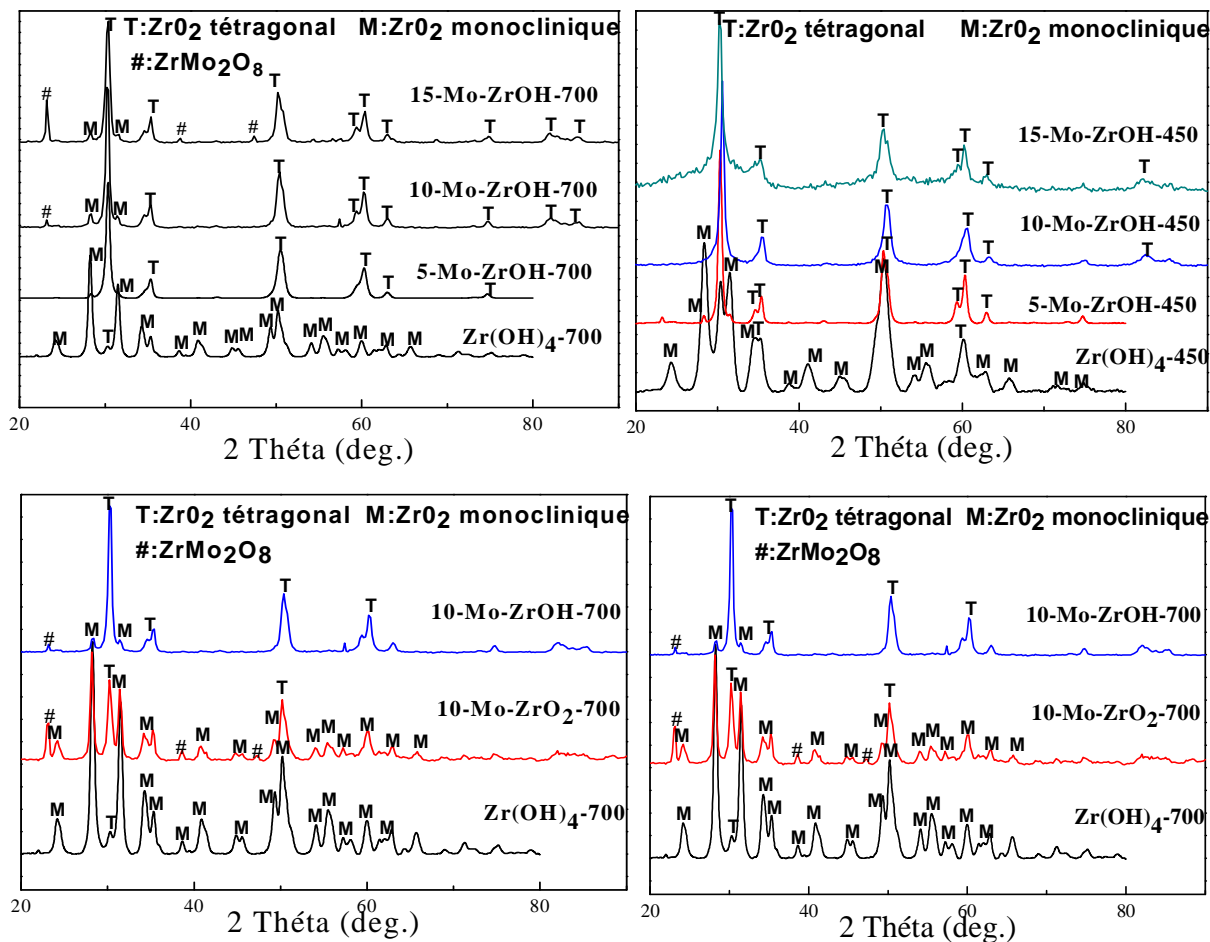


Fig.III.3. Diffractogrammes des catalyseurs imprégnés sur $Zr(OH)_4$ et ZrO_2 calcinés à 450°C et 700°C

L'oxyde de zirconium, ZrO_2 obtenu par les différentes méthodes chimiques est souvent sous sa forme métastable : phase tétragonale [14,15]. Il commence à se transformer en phase monoclinique stable après un traitement thermique à 600°C, ce processus est accompagné par une diminution de la surface spécifique [15].

La figure 3 montre que :

- L'hydroxyde de zirconium, calciné à 450 et à 700°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°C.
- L'ajout du molybdène résulte en la stabilisation de la phase tétragonale thermiquement instable, au détriment de la phase monoclinique.
- L'intensité des raies de la phase tétragonale dans les solides supportés sur l'hydroxyde est beaucoup plus importante que celles des raies observées dans le cas des solides supportés sur l'oxyde de zirconium. En effet, le catalyseur **10-Mo- ZrO_2** calciné à 450°C, contient une proportion importante de ZrO_2 monoclinique, la proportion de cette phase augmente avec la

température de calcination, contrairement au solide **10-Mo-ZrOH** où la phase tétragonale est présente exclusivement à 450°C, et majoritairement à 700°C. Pour le catalyseur **10-Mo-ZrOH**, la présence du molybdène, durant la transformation de l'hydroxyde en oxyde de zirconium, stabilise la phase tétragonale.

- Les diffractogrammes indiquent également l'absence des raies caractéristiques de MoO_3 , ceci indique une bonne dispersion des espèces molybdates à la surface, sous la forme d'une monocouche [16-18].
- 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 quelque 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. [19] 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.

III.1.2.b. Les catalyseurs à base d'oxyde de tungstène

La figure III.4 regroupe les diffractogrammes des solides à base de tungstène, imprégnés sur oxyde et hydroxyde de zirconium, d'aluminium et de titane, calcinés à 450 et 700°C.

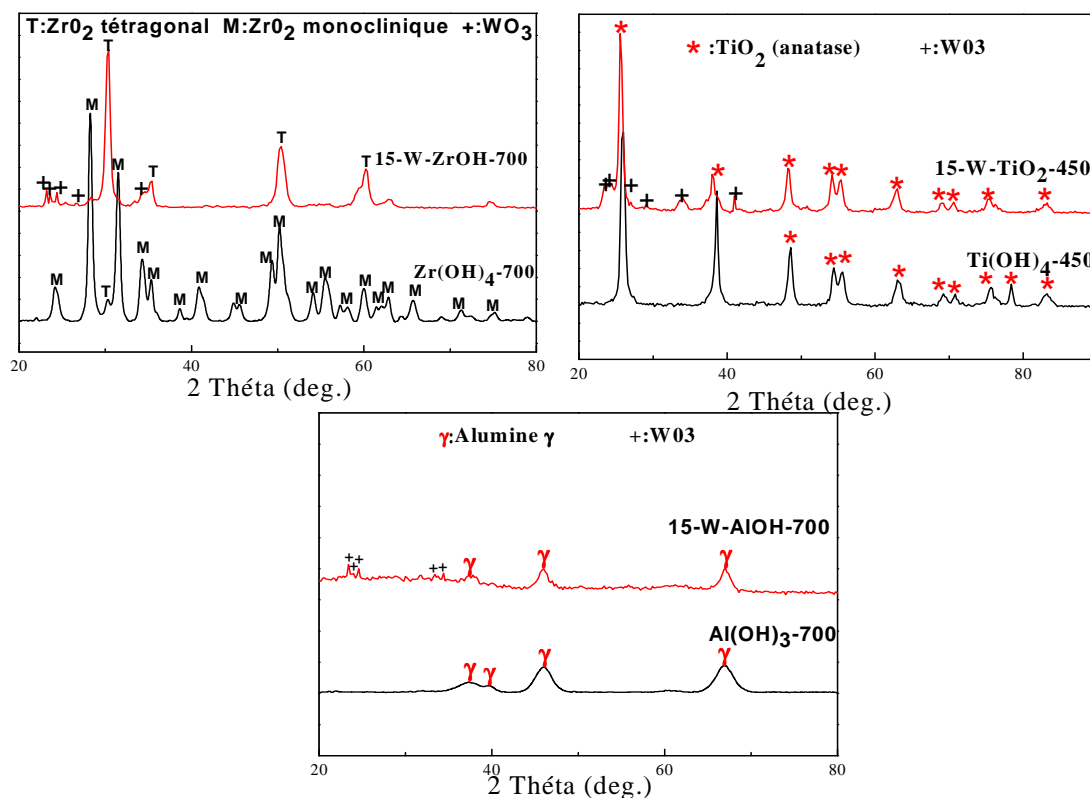


Fig III. 4. Diffractogrammes des catalyseurs à base d'oxyde de tungstène.

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

- Le solide imprégnés sur $Zr(OH)_4$ et calciné à $700^\circ C$ ne présente pour la zirconie que la phase tétragonale. Ce résultat rejoint celui obtenu par Sohn et Park. [20], qui rapportent un retardement du début de la cristallisation de la zirconie amorphe en zirconie tétragonale de $430^\circ C$ pour un échantillon de ZrO_2 pure à $454^\circ C$ pour un solide 20% W/ ZrO_2 .
- En présence de 15% de tungstène, tous les catalyseurs présentent des traces de WO_3 , ce qui montre qu'à cette teneur en tungstène et pour les températures de calcination, utilisées, il y a agglomération des espèces WO_x liées à la surface du support. 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 [21-23].

Discussion

De nombreuses équipes de recherche ont étudié les systèmes catalytiques à base d'oxyde de molybdène [24-27], et de tungstène [28-32] déposés sur différents supports (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , SiO_2 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** et de **la teneur en molybdène ou en tungstène**.

Dans le but d'élucider la structure des espèces molybdates de surface, de nombreuses études ont été effectuées sur les catalyseurs Mo- ZrO_2 , Mo- Al_2O_3 et Mo- TiO_2 .

Chen et al. [16] ont déterminé la structure de l'oxyde de molybdène à la surface de catalyseurs supportés sur ZrO_2 , par DRX, UV-VIS et Raman, ils ont classé ces solides en deux groupes en fonction de la densité du molybdène et de la température de calcination.

- Solides présentant une densité > 5 Mo/nm² et calcinés à $600^\circ C$: les catalyseurs sont constitués principalement de $ZrMo_2O_8$ supporté sur ZrO_2 .
- Solides avec une densité < 5 Mo/nm² et calcinés à $450^\circ C$: les catalyseurs sont constitués de groupements MoO_x supportés sur ZrO_2 .

Par ailleurs, Maity et al. [33] ont montré par TPR et FTIR, dans le cas de solides Mo- ZrO_2 , que le molybdène existe sous la forme d'espèces tétraédriques à faible teneur et sous la forme d'espèces octaédriques à teneur plus importante.

Dans une étude menée sur des catalyseurs $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, la formation d'une couche de polymolybdates a été signalée, pour une densité de 4,8 Mo/nm². Quand la densité du molybdène dépasse la valeur requise pour la formation de la monocouche, des cristallites de MoO_3 se forment et ce pour une calcination à une température inférieure à 600°C, tandis que pour des températures de calcination supérieures à 600°C, la présence de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ a été rapportée [34]. Des études LRS et FTIR, rapportées pour des catalyseurs $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, ont indiqué la coexistence d'espèces molybdates tétraédriques et octaédriques à faible teneur en molybdène : ces espèces résultent de la réaction de l'acide polymolybdique avec les groupements OH de la surface du support [35-37]. Pour des teneurs importantes (plus de 20%), la présence de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ et MoO_3 a été rapportée [36, 38,39], leur formation est favorisée par l'augmentation de la température et de la durée de calcination [36]. Il a été également signalé que la calcination à des températures < 350°C peut améliorer légèrement la dispersion du molybdène à la surface de l'alumine, mais que la calcination à 450°C favorise la formation de liaisons Mo-O-Al et par conséquent conduit à une meilleure dispersion du molybdène à la surface du support [40,41].

Pour des solides Mo/TiO₂, Hu et al. [42] 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 par des octaèdres déformés, MoO_6 , en forte interaction avec le support.

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 [39].

Plusieurs auteurs [44-47] ont conclu que la densité du molybdène correspondant à la saturation d'une monocouche, par plusieurs supports, est proche de 5 Mo/nm². Néanmoins, Payen et al. [48], ont montré par LRS et XPS que la densité correspondant à la formation d'une monocouche dépend du support utilisé, en effet, une densité de 5 Mo/nm² 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/nm². La figure III.5 représente le changement dans la nature des espèces de molybdène identifiées par LRS.

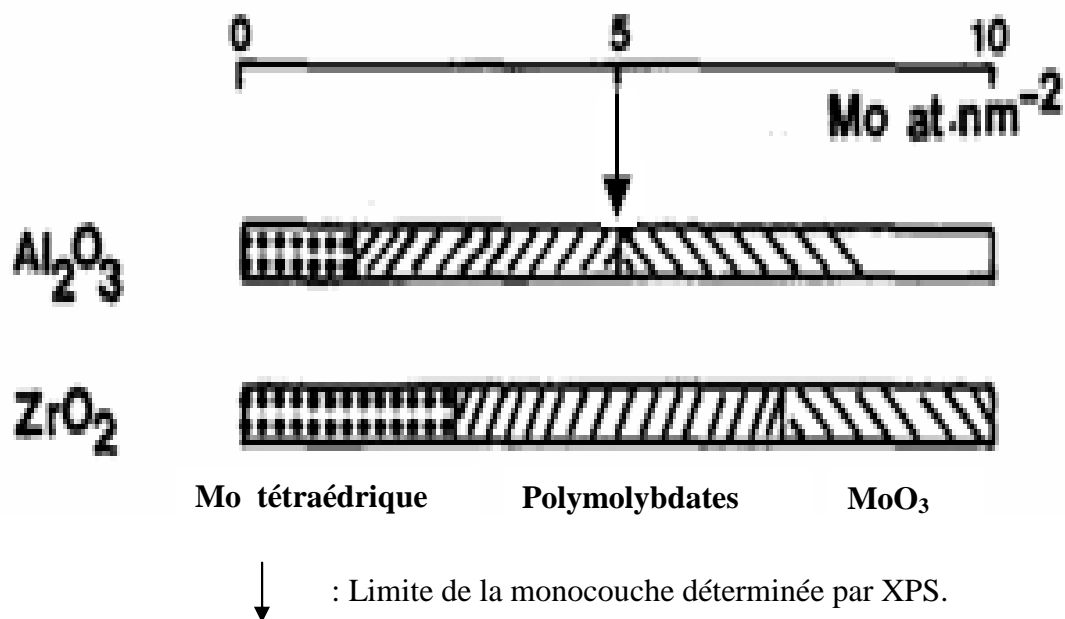


Fig.III. 5. Schéma représentatif de l'évolution de la nature des espèces de molybdène et leur répartition sur Al_2O_3 et ZrO_2 en fonction de la teneur [48].

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 récente menée sur des catalyseurs $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$, Calafat et al. [19] ont montré par DRX et TPR qu'une meilleure dispersion du molybdène est obtenue sur 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 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. [49] montrent que les deux supports ont un comportement très différent, en effet, WO_3 se forme à partir de 5.5 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 W/nm^2 .

D'autre part, Wachs et al. [50] 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 (Laser Raman Spectroscopy), ils ont montré qu'un recouvrement en monocouche est atteint pour une densité de 4.5 W/nm^2 en tungstène et que la nature des espèces tungstates varie comme suit en fonction de la densité :

- densité $\ll 4.5 \text{ W}/\text{nm}^2$: le tungstène existe sous la forme d'espèces monotungstates WO_4 où le tungstène est dans un environnement tétraédrique.
- densité $< 4.5 \text{ W}/\text{nm}^2$: le tungstène existe sous la forme de polytungstates (WO_5/WO_6).
- densité à 4.5-9 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 zircone 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 [4, 51]. Dans ce contexte, Srinivasan et al. [52] 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. Cet effet des groupements sulfates a été observé dans le cas du molybdène [53-54] et aussi du tungstène [55]. Cependant, l'efficacité de l'oxyde dopant sur la transformation de phase de la zircone 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 [19].

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

- On n'observe pas la formation de trioxyde de molybdène, dans le cas de l'alumine, pour toutes les teneurs utilisées dans ce travail (teneurs inférieures ou égales à 15%) et pour les deux températures de calcination 450 et 700°C ; cependant la phase mixte $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ a été détecté pour une teneur de 10% et une calcination à 700°C. Dans le cas de ce support, le molybdène existerait sous la forme de molybdates de surface jusqu'à une densité de 9.6 Mo/nm².
- De même, pour les catalyseurs imprégnés sur ZrO_2 , MoO_3 n'est jamais détecté, la phase mixte ZrMo_2O_8 est observée pour les solides calcinés à 700°C et ayant des teneurs égales à 10 et 15%. Pour la zircone, le molybdène reste lié à la surface du support jusqu'à une teneur de 7.5 Mo/nm².
- Dans le cas de TiO_2 , le trioxyde est détecté pour une densité de 14.3 Mo/nm². Pour des densités inférieures ou égales à 8.7 Mo/nm², le molybdène reste en interaction avec le support.
- Dans le cas des solides supportés à base de tungstène, WO_3 est observé dans le cas des trois supports, la monocouche semble donc avoir été atteinte pour les densités correspondant à ces solides (densité entre 4.6 et 11.2 W/nm²).

Par ailleurs, nos résultats ont montré que l'addition du molybdène ou du tungstène affecte la cristallisation de la zircone, en effet, la transformation de phase tétragonale \longrightarrow monoclinique pour ces solides a été retardée et la phase tétragonale stabilisée jusqu'à 700°C.

III.1.3. Etude de la réductibilité des catalyseurs par TPR

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 [56] et dans le cas de WO_3 , sur les supports Al_2O_3 et TiO_2 [57].

Le principe et le protocole expérimental que nous avons utilisé pour l'étude de nos solides est donné dans le chapitre II. Les profils TPR obtenus sont donnés sur les figures III.6, III.7 et III.8.

III.1.3.a. Les catalyseurs imprégnés sur $Ti(OH)_4$ et TiO_2 :

La figure III.6 donne les profils TPR obtenus pour les catalyseurs 10-Mo-TiOH-450, 10-Mo-TiOH-700, 10-Mo- TiO_2 - 450 et 15-Mo-TiOH-450.

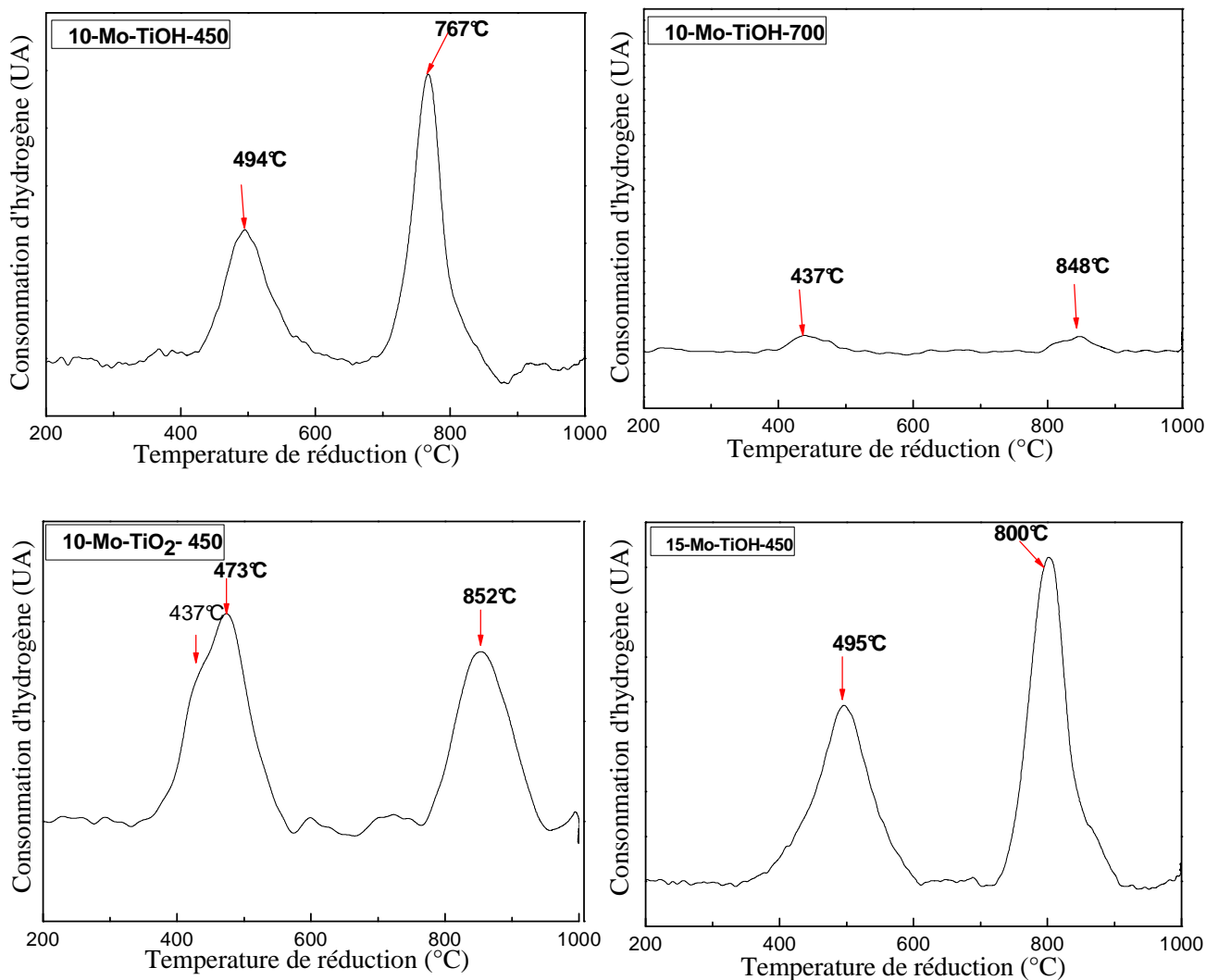


Fig III. 6. Profils TPR des catalyseurs imprégnés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et TiO_2 .

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

- Tous les catalyseurs présentent deux pics de réduction d'intensités différentes.
- Pour les deux solides supportés sur $\text{Ti}(\text{OH})_4$ et calcinés à 450°C, la température du premier pic est, indépendante de la teneur en molybdène (~495°C). La température, correspondant au deuxième pic, en revanche, augmente légèrement avec le pourcentage du molybdène, elle passe de 767°C pour le 10-Mo-TiOH-450 à 800°C pour le 15-Mo-TiOH-450.

- La méthode de préparation a un effet remarquable sur les deux étapes de réduction, en effet, la température du 1^{er} pic a diminué de 494°C pour le le10-Mo-TiOH-450 à 473°C pour le 10% Mo-TiO₂- 450°C, cependant celle du 2^{ème} pic a augmenté de 767°C à 852°C.
- Pour la calcination à 700°C, le solide semble très peu réductible, il présente néanmoins deux petits pics à 437 et 848°C

III.1.3.b. Les catalyseurs imprégnés sur Zr(OH)₄ et ZrO₂ :

La figure III.7 regroupe les profils TPR obtenus pour les catalyseurs : 5-Mo-ZrOH-450, 10-Mo-ZrOH-450 et 5-Mo-ZrOH-700.

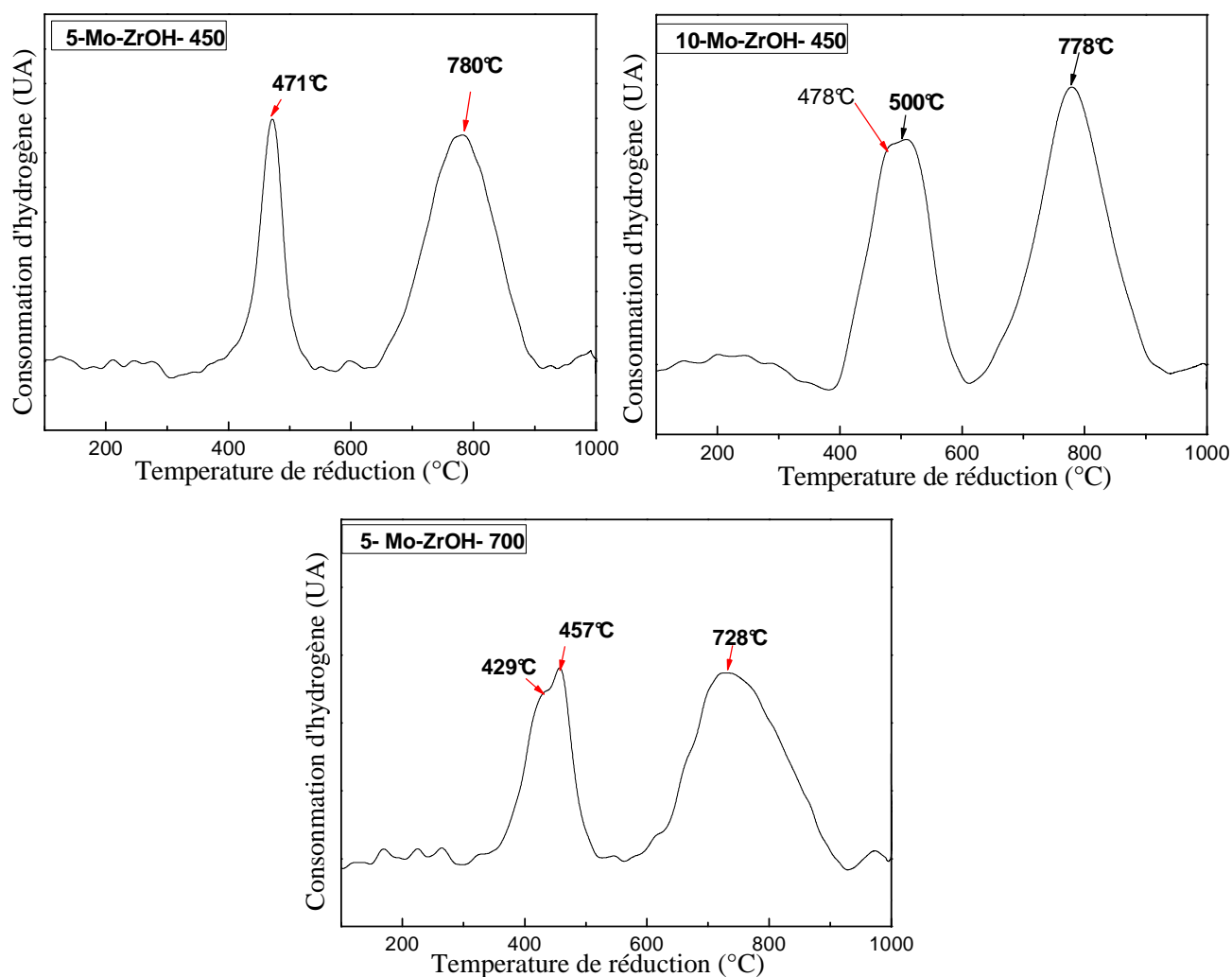


Fig III.7. Profils TPR des catalyseurs imprégnés sur Zr(OH)₄ et ZrO₂

Les résultats obtenus conduisent aux observations suivantes :

- Tous les catalyseurs présentent deux pics de réduction de différentes intensités.
- La température, correspondant au premier pic, augmente avec le pourcentage du molybdène, elle passe de 471°C pour le 5-Mo-ZrOH-450 à 500°C pour le 10-Mo-ZrOH-450. La température du 2^{ème} pic est, en revanche, indépendante de la teneur en molybdène (~780°C).
- En augmentant la température de calcination de 450 à 700°C, la température de réduction reste invariable pour le 1^{er} pic (~470°C) et elle diminue pour le 2^{ème} pic (de 780°C à 728°C).

III.1.3.c. Les catalyseurs imprégnés sur Al(OH)₃ :

La figure III.8 donne le profil TPR obtenu pour le catalyseur : 10-Mo-AlOH- 450.

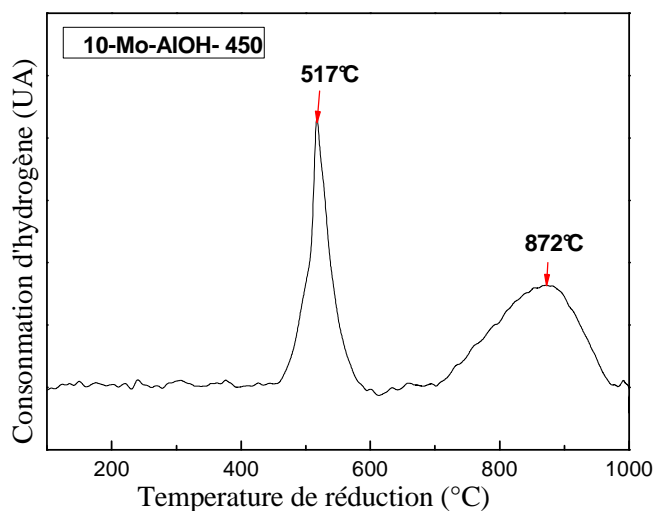


Fig III. 8 : Profil TPR du catalyseur imprégné sur Al(OH)₃

Le Profil TPR du solide 10-Mo-AlOH-450 est constitué de deux pics principaux situés à 517 et 872°C.

Discussion

De façon générale, la réduction de l'oxyde massique, MoO_3 , en molybdène métallique se fait en deux étapes principales via la formation de MoO_2 [58, 59]:

- 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): $\text{MoO}_2 \longrightarrow \text{Mo}^0$

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

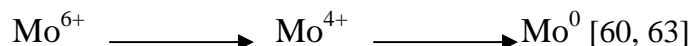
La réduction du molybdène supporté se fait toujours à des températures plus faibles par rapport au molybdène dans l'oxyde massique sauf dans le cas de phases mixtes formées entre le molybdène et le support qui sont, elles, difficiles à réduire [60].

Dans le cas des solides Mo- TiO_2 , Chary et al. [61] ont rapporté que la réduction se fait en deux étapes principales. A faible teneur, le profil de la réduction est constitué de deux pics, alors que pour de plus grandes charges en molybdène, un troisième pic de réduction apparaît à une température supérieure que celles des deux premiers pics ; l'intensité de ce pic croît avec la teneur témoignant de l'existence d'une nouvelle espèce de molybdène.

De même, Bond et al. [62] observent, eux aussi, deux étapes principales de réduction pour une série de catalyseurs Mo- TiO_2 . 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 MoO_3 . Ils attribuent les deux premiers pics de réduction des solides contenant de faibles charges en molybdène, à la réduction d'espèces Mo^{6+} en coordinence tétraédrique et octaédrique respectivement, en Mo^{4+} ; le troisième pic observé sur ces mêmes profils TPR correspondrait à la réduction de Mo^{4+} en Mo^0 .

L'étude de la réductibilité du molybdène sur le support ZrO_2 a été rapportée par Zhang et al. [63] 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 [64] notent que la température du premier pic diminue d'abord quand la teneur en MoO_3 augmente de 2 à 6.6%, pour croître pour des teneurs au-delà de 9%.

Dans le cas de l'alumine, Iglesia et al. [65] ont rapporté pour des solides $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (recouvrement inférieur à la monocouche) des profils TPR constitués de deux pics, dans le domaine de température [400-1200 K] et proposent un schéma de réduction classique, en deux étapes:



Ils rapportent également que la température de la première étape de réduction diminue quand la densité de molybdène augmente, suggérant que la réduction de Mo^{6+} en Mo^{4+} est plus rapide quand la taille des agrégats MoO_x augmente.

De même, Abello et al. [66] ont montré, pour des solides $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ contenant, entre 3.6 et 12.7% en molybdène, que le pic de réduction se déplace vers les basses températures quand la teneur en molybdène augmente et ont attribué ceci à un amoindrissement de l'interaction des espèces molybdène avec le support.

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 suivantes.

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



✓ Catalyseurs imprégnés sur l'oxyde de titane

- Dans le cas des solides supportés sur hydroxyde de titane nous pouvons faire les observations suivantes :
 - Une calcination à 700°C, conduit à un solide en apparence irréductible, cependant nous attribuons ce fait plutôt à une perte de molybdène après la calcination à 700°C. En effet, si le MoO_3 se forme pendant la calcination, celui-ci peut se sublimer à partir de 600°C.
 - Dans le cas des deux autres solides imprégnés sur Ti(OH)_4 , le profil TPR est constitué de deux contributions. Le premier pic est large et devrait, donc, correspondre à la réduction du molybdène dans plusieurs environnements, néanmoins vu la densité du molybdène à la surface, il est invraisemblable que ces solides contiennent des espèces molybdates tétraédriques. Nous avons donc attribué ce pic large à la réduction du molybdène en environnement octaédrique et à celle de particules de MoO_3 . Le pic est d'autant plus large que la teneur en molybdène est

importante ceci conforte notre proposition puisque la proportion de MoO_3 et d'espèces octaédriques augmente avec la teneur en molybdène.

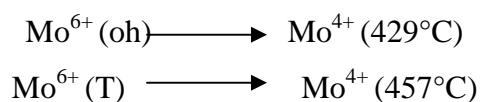
- Pour le solide supporté sur TiO_2 , la présence de MoO_3 a été révélée par l'analyse DRX. Nous avons donc attribué le pic de à 473°C à la réduction des cristallites MoO_3 , et l'épaulement situé sur la montée de ce pic à 437°C à la réduction des espèces molybdates en coordinence octaédrique. En effet, les polymolybdates se réduisent avant MoO_3 [67, 68].

✓ Catalyseurs imprégnés sur l'oxyde de zirconium

Tout comme pour les catalyseurs à base de titane, la réduction se fait en deux étapes principales. L'examen des profils TPR obtenus permet de dégager les conclusions suivantes :

- Pour les solides contenant 5% en molybdène :
 - * Le profil du solide calciné à 450°C présente des pics plus fins que ceux du solide calciné à 700°C .
 - * Les températures de réduction du solide calciné à 450°C sont plus élevées que celles du solide calciné à 700°C .

Ces deux points nous ont permis d'affirmer que le solide 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.



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.

- Pour les solides calcinés à 450°C :
 - * Quand la teneur du molybdène augmente, la largeur du premier pic de réduction augmente : 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 Mo^{4+} produits lors de la première étape de réduction.

✓ **Catalyseurs imprégnés sur l'alumine**

De même que pour les deux autres supports, le profil TPR du solide supporté sur alumine se présente sous la forme de deux principaux pics correspondant aux deux étapes de réduction :



Néanmoins, nous pouvons constater deux particularités :

- Le pic correspondant à la première étape est très fin et situé à haute température, traduisant la faible réductibilité des espèces de molybdène présentes à la surface de ce solide, ceci nous a laissé penser que ces espèces de molybdène sont tétraédriques et sont en forte interaction avec le support.
- Le deuxième pic de réduction est très large et de faible intensité, ceci nous a amené à supposer qu'une phase molybdate d'aluminium se forme en cours de la réduction, en effet cette phase se forme à haute température et est irréductible pour des températures en dessous de 900°C.

III.2. Conclusion

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

1. 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 métallique fait augmenter sa surface, par contre, l'imprégnation de l'oxyde conduit toujours à des solides possédant des surfaces spécifiques plus faibles que celles des supports.

2. Nous avons également montré, par DRX, que le trioxyde de molybdène MoO_3 et de tungstène WO_3 ne sont détectés que dans le cas des catalyseurs correspondant à des teneurs supérieures ou égales à 10 %.

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 la perte de surface spécifique.

4. Les analyses TPR ont montré, qu'à teneur égale, une meilleure réductibilité des catalyseurs supportés sur oxydes de titane et de zirconium comparés au solide supporté sur alumine.

5. L'analyse TPR a permis aussi de préciser la nature des espèces molybdates à la surface des solides analysés.

Références bibliographiques

1. B.F. Bartlett, W.T. Tysoe, *Catal. Lett.* 46 (1997) 101.
2. P.E. Eberly, J. *Phys. Chem.* 71 (1967) 1717.
3. B.M. Reddy, B. Chowdhury, *J. Catal.* 179 (1998) 413.
4. R. Lopez Cordero, F. J. Gil Llambias, A. Lopez Agudo, *Appl. Catal. A* 74 (1991) 125.
5. E. Iglesia, S.L. Sold, G.M. Kramer, *J. Catal.* 144 (1993) 238.
6. B. Zhao, X. Xu, H. Ma, D. Sun, J. Gao, *Catal. Lett.* 45 (1997) 237.
7. K. Arata, M. Hino, *Mater. Chem. Phys.* 26 (1990) 213.
8. K. Arata, *Adv. Catal.* 37 (1990) 165.
9. M. McMillan, J.S. Brinen, G.L. Haller, *J. Catal.* 97 (1986) 243.
10. H. Pines, W.O. Haag, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 247.
11. C.P. Cheng, G.L. Scharader, *J. Catal.* 60 (1979) 276.
12. R. Sohn and J. H. Bae *Korean J. Chem. Eng.*, 17(2000)86.
13. R. B. Quincy, M. Houalla, A. Proctor, and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 1520.
14. P.D.L. Mercera, V.J.G. Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burgraaff, J.R.H. Ross, *Appl. Catal.* 57 (1990) 127.
15. C.-H. Chang, R. Gopalan, Y.S. Lin, *J. Membr. Sci.* 91 (1994) 27.
16. K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, A.T. Bell, *J. Catal.* 189 (2000) 421.
17. Y. C. Xie, Y. Q. Tang, *Adv. Catal.* 37 (1990)1.
18. X. Y. Wang, B. Y. Zhao, Y. C.Xie, *Appl. Catal. A*, (1999), 188, 201.
19. A. Calafat, L. Avilan, J. Aldana, *Appl. Catal.* 20 (2000) 215.
20. J.R. Sohn, M.Y. Park, *Langmuir* 14 (1998) 6140.
21. A. Martinez, G. Prieto, M.A. Arribas, P. Concepcion, *Appl. Catal. A* 309 (2006) 224.
22. R.A. Boyse, E.I. Ko, *J. Catal.* 171 (1997) 191.
23. F. Di Gregorio, V. Keller, *J. Catal.* 225 (2004) 45.
24. K.Y.S. Ng, E. Gulari, *J. Catal.* 92 (1985) 340.
25. Y.S. Jin, A. Auroux, J.C. Vedrine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1989) 4179.
26. H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, F. Hatayama, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 2291.
27. T. Ono, H. Miyata, Y. Kubokawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 83 (1987) 1761.
28. C. Martin, V. Rives, G. Solana, *React. Kinet. Catal. Lett.* 58 (1996) 243.
29. C. Martin, P. Malet, V. Rives, G. Solana, *J. Catal.* 169 (1997) 516.
30. C. Martin, P. Malet, G. Solana, V. Rives, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 2759.
31. P. Malet, C. Martin, G. Solana, V. Rives, *Aspects of the Surface Chemistry of Oxidic Systems*, Edizioni Libreria Cortina, Torino, Italy, (1999). 39.
32. S.R.G. Carrazan, C. Martin, G. Solana, V. Rives, *Langmuir* 17 (2001) 6968.
33. S.K. Maity, M.S. Rana, B.N. Srinivas, S.K. Bej, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *Journal of Molecular GPoncelet, Eds* , Elsevier Amsterdam, 1 (1976) 405.
34. J.A. Bergwerff, T. Visser, B.R.G. Leliveld, B.D. Rossenaar, K.P. de Jong, B.M. Weckhuysen, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 14548.

35. D.M. Hercules, J.C. Klein, in: H. Windawi, F.F.L. Ho (Eds.), *Applied Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*, Wiley, New York, 1982, p. 172.
36. D.S. Zingg, L.E. Makovsky, R.E. Tischer, F.R. Brown, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 2898.
37. Y. Okamoto, T. Imanaka, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7102.
38. N.S. McIntyre, D. Johnston, L.L. Coatsworth, J.R. Brown, *Surf. Interf. Anal.* 9 (1986) 253.
39. F.E. Massoth, *Adv. Catal.* 27 (1978) 265.
40. S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, E. Payen, H. Toulhoat, Y. Jacquin, *Appl. Catal.* 7 (1983) 91.
41. T. Edmonds, P.C.H. Mitchell, *J. Catal.* 64 (1980) 492.
42. H. Hu, I.E. Wachs, S.R. Bare, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10897.
43. T. Machej, J. Haber, A.M. Turek, I.E. Wachs, *Appl. Catal.* 70(1991) 115.
44. C. Liu, G. L. Griffin, S. S. Chan and I. E. Wachs, *J. Catal.* 94 (1985) 108.
45. R. B. Quincy, M. Houalla, and D. M. Hercules *J. Catal.* 106 (1987) 85.
46. D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, and K. Segawa *J. Catal.* 120, (1989) 325.
47. L. Dong, Y. Chen, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 4589.
48. E. Payen, L Gengembre, F. Mauge, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, *Catalysis Today*, 10 (1991) 521.
49. C. Martin, G. Solana, P. Malet, V. Rives, *Catalysis Today* 78 (2003) 365.
50. I. E. Wachs, T. Kim, E. I. Ross *Catalysis Today* 116 (2006) 162.
51. R. Gopalan, C.-H. Chang, Y.S. Lin, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3075.
52. R. Srinivasan, T.R. Watkins, C.R. Hubbard, B.H. Davis, *Chem. Mater.* 7 (1995) 725.
53. H.Th. Rijnten, PhD Thesis, Delft Technical University, 1971.
54. P. Afanaiev, F. Geantet, M. Breysse, *J. Catal.* 153(1995)17.
55. G. Larsen, E. Lotero, S. Raghavan, R. D. Parra and C. A. Querini, *Appl. Catal. A*: 139(1996) 201.
56. J. Regalbuto, *J.W. Ha Catal. Lett.* 29 (1994) 189.
57. D. C. Vermaire, et P. C. Van Berge, *J. Catal.* 116 (1989) 309.
58. R. Thomas, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, *Bull. Chim. Belg.* 90 (1981) 12.
59. P. Arnoldy, J.C.M. de Jonge, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4517.
60. H. M. Ismail, M. I. Zaki, G. C. Bond and R. Shukri, *Appl. Catal.* 72 (1971) L1.
61. K.V.R. Chary, K.R. Reddy, C.P. Kumar, *Catalysis communication* 2(2001) 277.
62. G.C. Bond, S.F. Tahir, *Appl. Catal.* 105 (1993) 281.
63. X. Zhang, D. He, Q. Zhang, Q. Ye, B. Xu, Q. Zhu, *Appl. Catal. A*: 249 (2003) 107.
64. K.V.R. Chary, K. R. Reddy, G. Kishan, J.W. Niemantsverdriet, G. Mestl, *J. Catal.* 226 (2004) 283.
65. E. Iglesia, A. T. Bell, K. Chen, S.Xie, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 232.
66. M.C. Abello, M.F. Gomez, O. Ferretti, *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 421.
67. S.R. Seyedmonir, S. Abdo, R.F. Howe, *J. Phys. Chem.* 86(1982) 1233.
68. J. Laine, J.L. Brito, F. Severino, *J. Catal.* 131 (1991) 385.

Chapitre IV

REACTIVITE CATALYTIQUE

IV.1. ETUDE DES PROPRIETES CATALYTIQUES DES SOLIDES

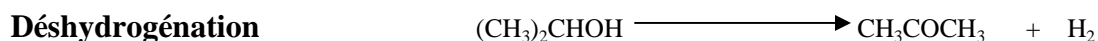
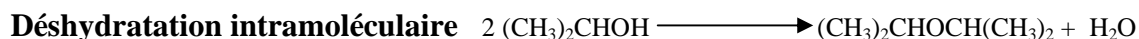
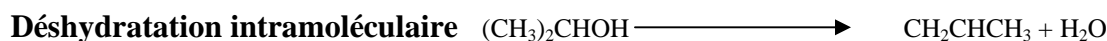
IV.1.1. DECOMPOSITION DE L'ISOPROPANOL

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**

Les paramètres influençant les performances catalytiques des solides dans la réaction de conversion de l'isopropanol examinés dans cette étude sont :

- ✓ la teneur en molybdène.
- ✓ la température de calcination.
- ✓ la méthode de préparation.
- ✓ La nature du support.

Les performances catalytiques des solides ont été caractérisées par la conversion de l'isopropanol et la sélectivité des différents produits.

IV.1.2. Mise en régime des solides à base de molybdène :

Les figures IV.1, IV.2 et IV.3 représentent la mise en régime des solides 10-Mo-ZrOH-700, 15-Mo-AlOH-450 et 10-Mo-TiO₂-450 dans la réaction de décomposition de l'isopropanol.

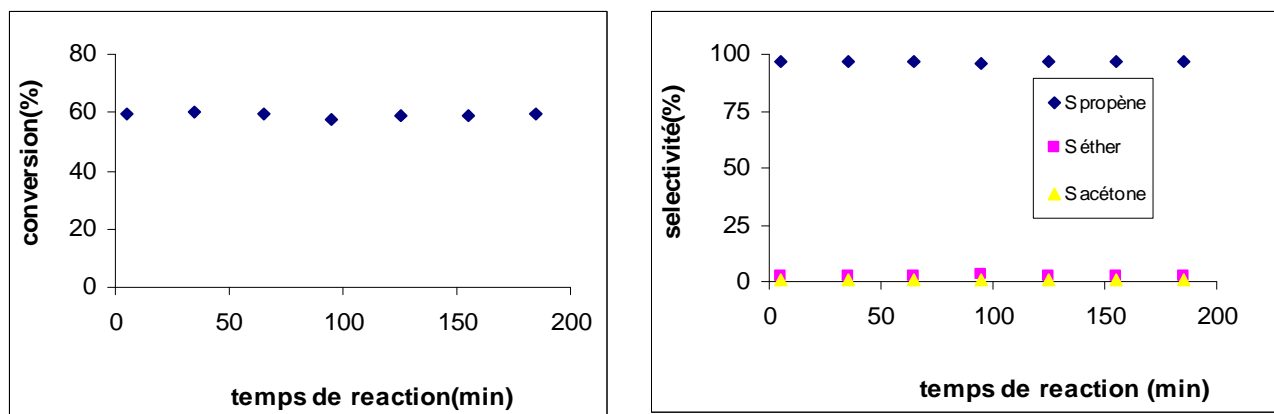


Fig IV .1 : Courbes de mise en régime dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur 10-Mo-ZrOH-700.

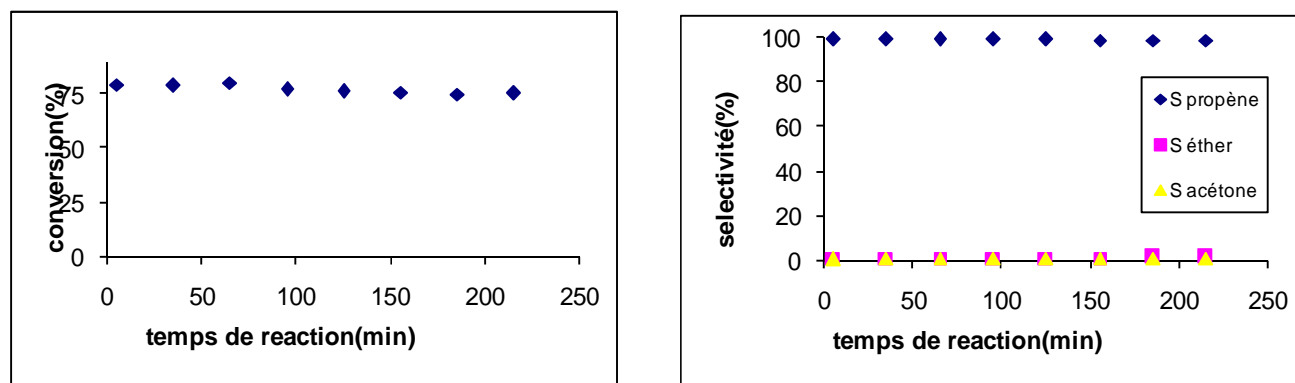


Fig IV .2 : Courbes de mise en régime dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur 15-Mo-AlOH-450.

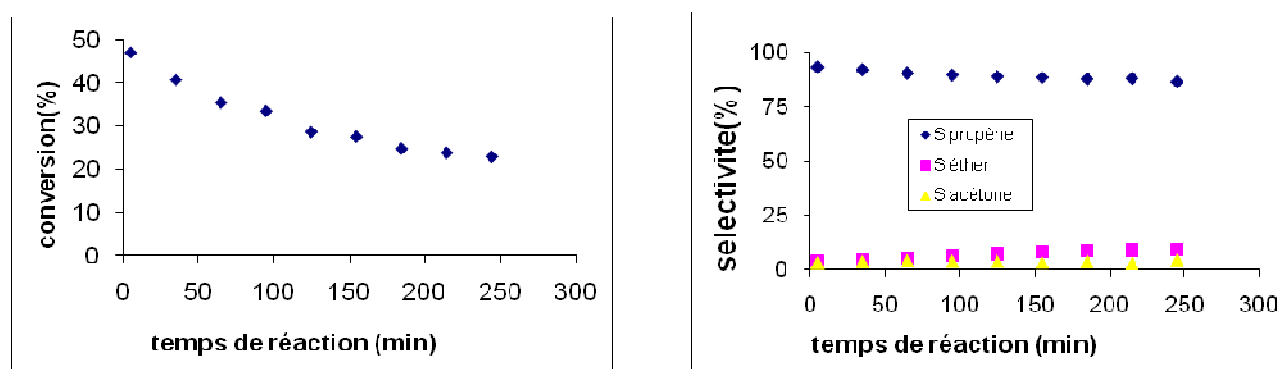


Fig IV .3 : Courbes de mise en régime dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur 10-Mo-TiO₂-450.

IV.1.3. Mise en régime des solides à base de tungstène:

Les figures IV.4, IV.5 et IV.6 représentent la mise en régime des solides 15-W-ZrOH-700, 15-Mo-AlOH-700 et 15-Mo-TiO₂-450 dans la réaction de décomposition de l'isopropanol.

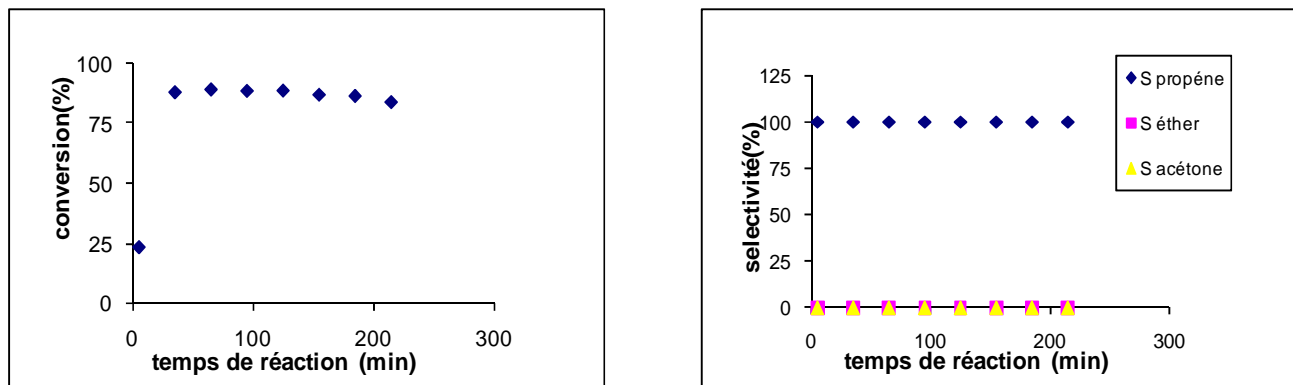
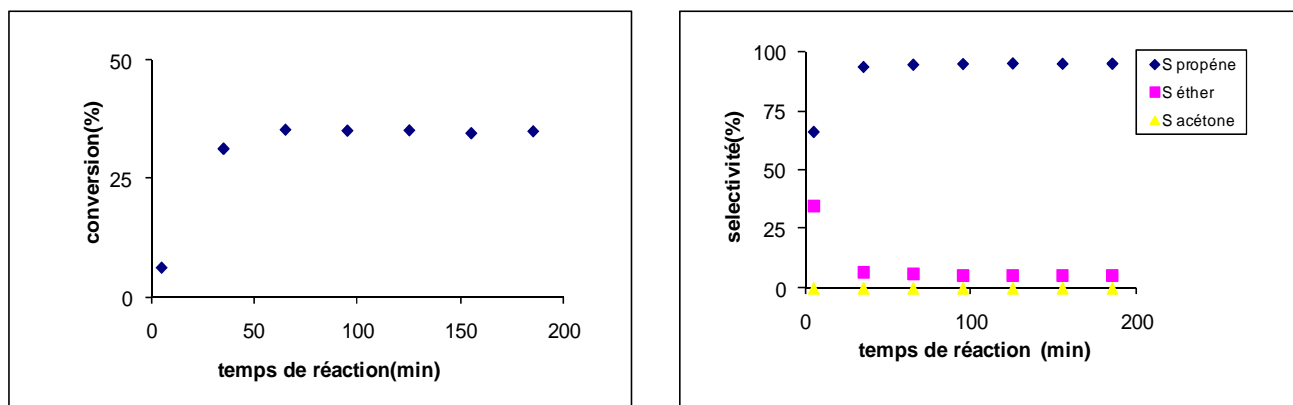


Fig IV .4 : Courbes de mise en régime dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur 15-W-ZrOH-700.



FigIV .5 : Courbes de mise en régime dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur 15-W-AlOH-700.

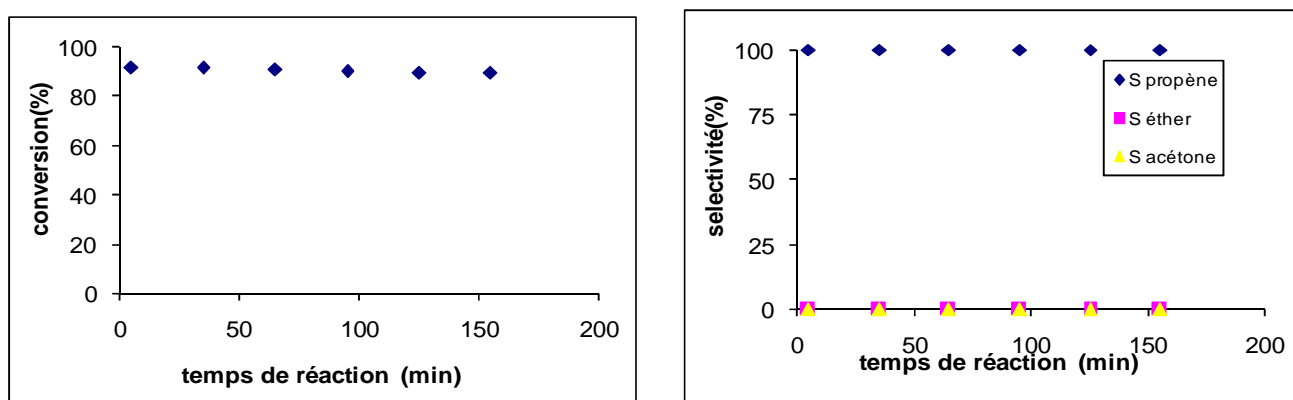


Fig IV .6 : Courbes de mise en régime dans la réaction de décomposition de l'isopropanol sur 15-W-TiO₂-450.

IV.1.4. La décomposition de l'isopropanol sur les solides Mo-ZrOH, Mo-TiOH et Mo-AlOH

IV.1.4.a. Effet de la teneur en molybdène et de la température de calcination :

✓ Les catalyseurs Mo-ZrOH :

Le tableau IV.1 regroupe les performances catalytiques des solides à base de molybdène imprégnés sur Zr(OH)₄.

Tableau IV.1: Les performances des catalyseurs **Mo-ZrOH** dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.

Solide	Tcalcination	Conversion (%)	Spropène(%)	Séther(%)	Sacétone(%)
5-Mo-ZrOH	450°C	inactif	-	-	-
	700°C	17,1	65,8	32,9	1,3
10-Mo-ZrOH	450°C	19,2	63,1	20,8	11
	700°C	59,6	96,6	2,8	0,6
15-Mo-ZrOH	450°C	40,7	93,8	3,7	2,5
	700°C	39,1	100	0	0

- Le support ZrO₂, obtenu par calcination de Zr(OH)₄, calciné 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 **Mo-ZrOH**, sont le propène, l'éther et l'acétone avec une proportion importante de propène.
- Le solide ayant une teneur de 5% 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 65%.
- L'augmentation de la teneur en molybdène à 10 et 15% entraîne une amélioration importante de l'activité des solides calcinés à 450°C, cette activité s'améliore encore plus pour les solides calcinés à 700°C.
- Le catalyseur **10-Mo-ZrOH** calciné à 700°C exhibe la meilleure activité accompagnée d'une sélectivité importante en propène (96,6%).

✓ Les catalyseurs Mo-TiOH:

Le tableau IV.2 regroupe les performances catalytiques des solides à base de molybdène imprégnés sur Ti(OH)₄.

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

Solide	Tcalcination	Conversion (%)	Spropène(%)	Séther(%)	Sacétone(%)
5-Mo-TiOH	450°C	1,4	58,2	27,9	10,4
	700°C	inactif	-	-	-
10-Mo-TiOH	450°C	11,8	74,9	20,2	2,7
	700°C	inactif	-	-	-
15-Mo-TiOH	450°C	56,1	95	2,2	2,8
	700°C	inactif	-	-	-

- Le support TiO₂ calciné à 450 ou 700°C ne montre aucune activité dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.
- Tous les solides **Mo-TiOH** 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 mais que l'éther et l'acétone se forment tout de même en proportions non négligeables.
- Quand les solides **Mo-TiOH** sont calcinés à 700°C, leur activité devient nulle.

✓ Les catalyseurs Mo-AlOH

Le tableau 3 regroupe les performances catalytiques des solides à base de molybdène imprégnés sur Al(OH)₃.

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

Solide	Tcalcination	Conversion (%)	Spropène(%)	Séther(%)	Sacétone(%)
10-Mo-AlOH	700°C	0,7	100	0	0
15-Mo-AlOH	450°C	23,7	88	9,1	2,9

- Le support Al₂O₃ calciné à 450 ou 700°C ne montre aucune activité dans la réaction de décomposition de l'isopropanol à 120°C.
- Les solides contenant des teneurs inférieures ou égales 10% montrent une activité nulle ou très faible.
- La meilleure activité est obtenue avec le solide **15-Mo-AlOH** calciné à 450°C.

IV.1.4.b. Effet de la méthode de préparation :

Dans le but d'examiner l'effet de la nature du précurseur du support sur l'acidité des solides à base de molybdène, nous avons testé les solides imprégnés sur les hydroxydes et les solides imprégnés sur les oxydes pour deux teneurs en molybdène 5 et 10%.

a- Teneur 5%

Le tableau IV.4 regroupe les conversions et sélectivités en produits pour les catalyseurs à base de **titane** calcinés à **450°C** et préparés par imprégnation de l'hydroxyde et de l'oxyde.

Tableau IV.4: Comparaison des performances catalytiques des solides **5-Mo-TiOH** et **5-Mo-TiO₂**.

Catalyseur	5-Mo-TiOH-450	5-Mo-TiO ₂ -450
Conversion (%)	1,4	21,3
Sélectivité en propène (%)	58,2	75,1
Sélectivité en éther (%)	27,9	16
Sélectivité en acétone (%)	10,4	9

Les deux solides montrent une activité vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol, cependant celui imprégné sur l'oxyde montre une conversion plus grande.

Les tableaux IV. 5 et IV. 6 regroupent les conversions et sélectivités en produits pour les catalyseurs à base de zirconium calcinés à 450°C et 700°C respectivement et préparés par imprégnation de l'oxyde et de l'hydroxyde.

Tableau IV.5: Comparaison des performances catalytiques des solides **5-MoZrO₂-450** et **5-Mo-ZrOH-450**

Catalyseur	5-Mo-ZrO ₂ -450	5-Mo-ZrOH-450
Conversion (%)	9,5	inactif
Sélectivité en propène (%)	53,1	-
Sélectivité en éther (%)	15,5	-
Sélectivité en acétone (%)	31,4	-

Tableau IV. 6: Comparaison des performances catalytiques des solides **5-Mo-ZrO₂-700** et **5-Mo-ZrOH-700**

Catalyseur	5-Mo-ZrO ₂ -700	5-Mo-ZrOH-700
Conversion (%)	26,6	17,1
Sélectivité en propène (%)	83	65,8
Sélectivité en éther (%)	10,8	32,9
Sélectivité en acétone (%)	6,2	1,3

Contrairement au solide **5-Mo-ZrOH** calciné à 450°C, qui ne présente aucune activité catalytique dans la réaction de décomposition de l'isopropanol, celui imprégné sur l'oxyde a

une conversion de 9,5%, l'élévation de la température de calcination à 700°C, entraîne une augmentation de la conversion jusqu'à 26% contre 17% pour celui imprégné sur l'hydroxyde. Pour conclure, à cette teneur le solide imprégné sur l'oxyde de zirconium et calciné à 700°C présente la meilleure conversion.

Remarque : A la teneur 5%, les solides à base d'aluminium ne présentent aucune activité catalytique, dans la réaction de décomposition de l'isopropanol.

b- Teneur 10%

Les tableaux IV.7, IV. 8, IV. 9 et IV.10 regroupent les conversions et sélectivités en produits pour les catalyseurs Mo-Ti calcinés à 450°C, Mo-Al calcinés à 450°C et Mo-Zr calcinés à 450°C et 700°C et préparés par imprégnation sur les hydroxydes et les oxydes.

Tableau IV.7: Comparaison des performances catalytiques des solides **10-Mo-TiOH** et **10-Mo-TiO₂** à 450°C.

Catalyseur	10-Mo-TiOH-450	10-Mo-TiO ₂ -450
Conversion(%)	11,8	74,8
Sélectivité en propène (%)	74,9	98,4
Sélectivité en éther (%)	20,2	0,9
Sélectivité en acétone(%)	2,7	0,7

De même que pour la teneur 5%, les deux solides montrent une activité vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol, cependant celui imprégné sur l'oxyde montre une conversion plus grande.

Tableau IV.8: Comparaison des performances catalytiques des solides **10-MoAl₂O₃-450** et **10-Mo-AlOH-450**.

Catalyseur	10-Mo-Al ₂ O ₃ -450	10-Mo-AlOH-450
Conversion (%)	3,1	inactif
Sélectivité en propène (%)	74,2	-
Sélectivité en éther (%)	13,3	-
Sélectivité en acétone (%)	12,6	-

Dans ce cas, seul le solide imprégné sur l'oxyde montre une activité moyenne vis-à-vis de la décomposition de l'isopropanol.

Tableau IV.9: Comparaison des performances catalytiques des solides **10-MoZrO₂-450** et **10-Mo-Zr-OH-450**.

Catalyseur	10-Mo-ZrO ₂ -450	10-Mo-ZrOH-450
Conversion (%)	37,8	19,2
Sélectivité en propène (%)	85,2	63,1
Sélectivité en éther (%)	10,1	20,8
Sélectivité en acétone (%)	4,7	11

De même que pour la teneur 5%, le solide imprégné sur l'oxyde est plus actif que celui imprégné sur l'hydroxyde.

Tableau IV.10: Comparaison des performances catalytiques des solides **10-Mo-ZrO₂-700** et **10-Mo-ZrOH-700**

Catalyseur	10-Mo-ZrO ₂ -700	10-Mo-ZrOH-700
Conversion (%)	17,25	59,2
Sélectivité en propène (%)	85,24	96,6
Sélectivité en éther (%)	10,66	2,8
Sélectivité en acétone (%)	4,1	0,6

L'analyse globale de l'évolution des performances catalytiques des solides en fonction de la variation de la méthode de préparation, montre que ce paramètre n'est pas seul responsable des variations observées. La nature du support et la température de calcination, semblent être les facteurs déterminants pour le développement de l'acidité de surface.

IV.1.5. La décomposition de l'isopropanol sur les solides à base d'oxyde de tungstène

Pour cette série de catalyseurs, nous rapportons les résultats obtenus pour les solides contenant 15% de tungstène et calciné à 450 et 700°C. Les tableaux IV.11, IV.12 et IV.13 regroupent les performances catalytiques, des catalyseurs à base d'oxyde de tungstène.

Tableau IV.11: Comparaison des performances catalytiques des solides **15-W-ZrOH-450** et **15-W-ZrOH-700**.

catalyseur	15-W-ZrOH-450	15-W-Zr-OH-700
Conversion (%)	2,5	87,1
Sélectivité en propène (%)	100	100
Sélectivité en éther (%)	0	0
Sélectivité en acétone (%)	0	0

Tableau IV. 12 : Comparaison des performances catalytiques des solides **15-W-TiO₂-450** et **15-W-TiO₂-700**.

catalyseur	15-W-TiO ₂ -450	15-W-TiO ₂ -700
Conversion (%)	89	inactif
Sélectivité en propène (%)	100	-
Sélectivité en éther (%)	0	-
Sélectivité en acétone (%)	0	-

Tableau IV.13 : Comparaison des performances catalytiques des solides **15-W-Al-OH-450** et **15-W-AlOH-700**.

catalyseur	15-W-Al-OH-450	15-W-Al-OH-700
Conversion (%)	10,4	34,6
Sélectivité en propène (%)	87,5	94,5
Sélectivité en éther (%)	12,5	5,5
Sélectivité en acétone (%)	0	0

Contrairement aux solides à base de molybdène, on remarque que l'acétone ne se forme pas, quelque soit le support utilisé et quelle que soit la température de calcination. Les catalyseurs les plus actifs de cette série sont : le **15-W-ZrOH-700**, le **15-W-TiO₂-450** et le **15-W-AlOH-700**.

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.

Tout d'abord, il est à signaler que les supports usuels (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂) utilisés dans les différentes études ne possèdent que des sites acides de Lewis associés aux ions Al³⁺, Zr⁴⁺ et Ti⁴⁺. Ceci a été démontré notamment par l'absence sur les spectres infrarouges des bandes caractéristiques de l'ion pyridinium après adsorption de la pyridine sur la surface des oxydes d'aluminium, de titane et de zirconium [1,2].

D'autre part, Kiviat et Petrakis [3] ont été les premiers à relever une acidité de Brønsted pour l'oxyde de molybdène MoO₃ supporté sur l'alumine. Plus tard, Segawa et Hall [4] ont montré, sur des catalyseurs M/Al₂O₃ [M=Cr, Mo, W, Re], que l'apparition de sites acides de Brønsted 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 des sites acides de Brønsted, ainsi que leur force, augmentent avec la teneur en molybdène jusqu'à l'apparition de cristallites de MoO₃ lesquels ne possèdent pas d'acidité de Brønsted propre.

Une étude plus récente, menée par Rajagopal et al. [5], aboutit à des résultats analogues. Cependant, ces derniers auteurs proposent deux types de sites acides de Brønsted (figure IV.1): (i) à faible teneur en molybdène, des sites de Brønsted, 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 Brønsted apparaissent et sont dus à des molybdates tétraédriques se formant sur une multicouche de polymolybdates; ces

espèces tétraédriques sembleraient 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 .

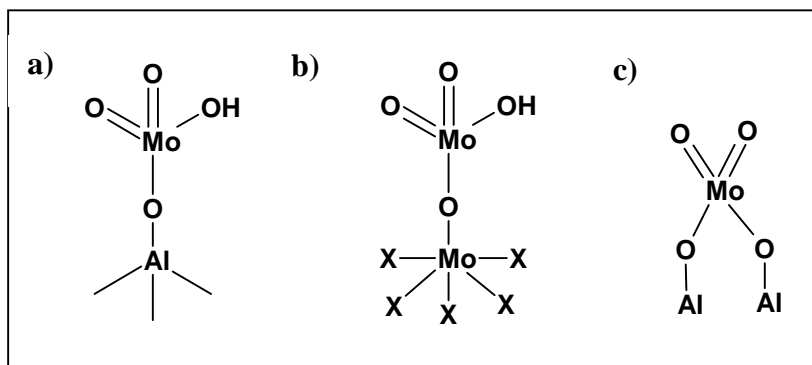


Fig IV. 7. : Les différents types de sites acides sur des catalyseurs $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

De manière générale, dans la réaction de déshydratation des alcools, la formation de l'oléfine se fait sur les sites acides forts et celle de l'éther se fait sur les sites acides faibles [6].

Pour Rodriguez-Ramos et al. [7], l'apparition de sites acides de Brønsted, pour des teneurs en molybdène atteignant 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.

D'autre part, l'effet de la température de calcination sur la nature et le nombre des sites acides a été examiné pour le catalyseur 15% $\text{Mo}-\text{ZrO}_2$ calciné à des températures entre 500 et 750°C, l'analyse FTIR de l'adsorption de la pyridine a permis de montrer que l'acidité de Bronsted passe par un maximum à 700°C [8].

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 [9,10], en effet, ces auteurs ont été les premiers à montrer que le catalyseur 15% WO_x-ZrO_2 catalyse la réaction d'isomérisation du n-butane et du n-pentane [8].

L'apparition de sites acides de Bronsted après incorporation du tungstène sur différents supports [1,11-13] a été rapportée, le nombre de ces sites augmente avec la teneur en tungstène jusqu'à une certaine limite.

D'autre part, 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 [11], il en ressort que le nombre total des sites acides passent par un maximum pour la température de calcination de 700°C. Ces auteurs attribuent les sites acides de Bronsted du solide calciné à 560°C aux hydroxyles terminaux liés aux groupements et l'acidité de Lewis aux ions Zr^{4+} déficients en électrons à cause du caractère attractif des tungstates W^{6+} incorporés dans la matrice de ZrO_2 , la calcination à 700°C, provoque 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 est responsable de la 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. [14], qui n'observe qu'une faible activité à 130°C pour de l'alumine- γ dans la réaction de déshydratation de l'isopropanol. L'ajout du 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 Brønsted. Cette attribution est confortée par les résultats de Baertsch et al. [14] qui rapportent que la déshydratation du 2-butanol à 100°C sur des catalyseurs W- ZrO_2 a lieu sur des sites acides de Brønsted puisque les solides qui n'ont montré qu'une acidité de Lewis se sont avérés inactifs dans cette réaction.

IV.1.6. Corrélation acidité-structure

La corrélation entre les résultats de la caractérisation et de la réactivité nous a permis de faire les attributions suivantes :

- 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 exclusives pour les solides à base de tungstène et prédominantes pour les solides à base de molybdène.
- Les catalyseurs possédant les meilleures conversions, présentent la formation de faibles proportions de trioxyde de molybdène ou de tungstène ou ont des teneurs proches de celles correspondant à la formation du trioxyde. L'espèce

active présentant une acidité est donc constituée de larges domaines de molybdène ou de tungstène où celui-ci est dans un état de coordination octaédrique.

- Pour les solides imprégnés 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 imprégnés sur TiO₂ calcinés à 700°C, quelle que soit la teneur en phase active.

IV.1.7. Corrélation acidité – densité du molybdène en surface des solides :

Nous avons essayé de corréler l'activité et l'acidité des catalyseurs à la densité du molybdène ou du tungstène à la surface. Sur la **figure IV.2 et IV.3** nous avons porté la conversion en isopropanol en fonction des densités du molybdène ou du tungstène en surface déterminées pour une partie des catalyseurs étudiés.

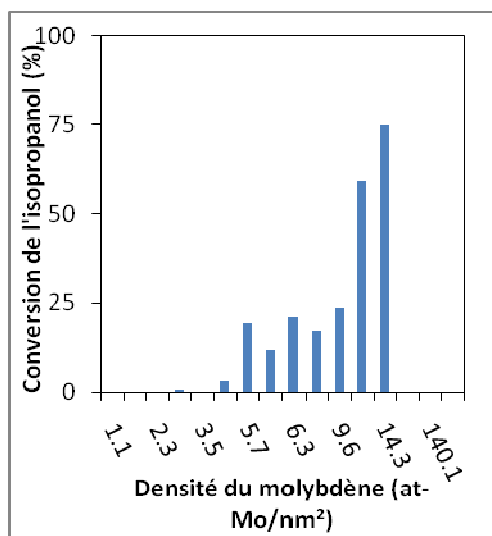


Figure IV.8 Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction de la densité en molybdène.

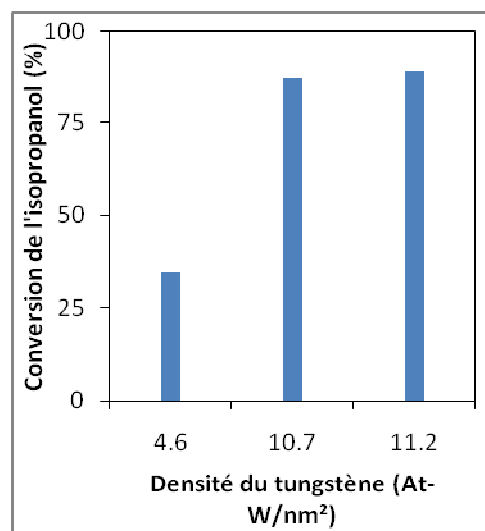


Figure IV.9 Evolution de la conversion de l'isopropanol en fonction de la densité en tungstène

Une bonne corrélation entre la densité en molybdène et en tungstène et l'activité catalytique déshydratante a été trouvée. En effet, l'acidité des solides est optimale pour une densité de 14,3 Mo/nm² pour le molybdène et autour de 10W/nm² pour le tungstène. Ces densités sont bien en dessus des valeurs rapportées dans la littérature pour la formation d'une monocouche.

IV.2. 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 les catalyseurs solides dans les réactions d'isomérisation et de craquage des alcanes légers (C4-C7).

Nous avons alors utilisé ce dispositif dans l'étude de la réactivité d'une deuxième série de catalyseurs dans la réaction d'isomérisation du n-butane en vue de l'obtention de l'isobutane, cette série a été préparée par l'incorporation de 1% de platine ou de nickel, sur les solides présentant la meilleure activité catalytique dans la réaction de décomposition de l'isopropanol. Les catalyseurs choisis sont : **10-Mo-TiO₂-450**, et **15-W-Zr-OH-700**.

IV.2.1. Test catalytique

Les conditions adoptées pour les tests sont les suivantes :

- Masse du catalyseur : 0.5g
- Température de réaction 250°C-280°C et 300°C
- WSHV = 1 h⁻¹
- H₂/C₄ = 6
- Flux de l'hydrogène H₂ (20.4 ml/mn)
- Flux du butane (3.4ml/mn)

Nous serons amenés à utiliser les abréviations suivantes :

C (%) : conversion totale du n-butane (%).

iC4 : sélectivité en isobutane.

C1 : sélectivité en méthane.

C2 : sélectivité en éthane.

C3 : sélectivité en propane.

La conversion et la sélectivité en produits de la réaction d'isomérisation du n-butane sur les différents solides sont reportées dans les tableaux IV.14, IV.15, IV.16, IV.17 et IV.18.

IV.2.1.a. Réactivité des solides Ni/Al₂O₃ et Pt/Al₂O₃

Tableau IV.14: conversion et sélectivité en produits de la réaction de reformage du n-butane sur le catalyseur 1% Pt/Al₂O₃.

Température de réaction (°C)	C (%)	iC4	C1	C2	C3
250	2,2	70,9	9,9	15,2	4
280	2,8	20,4	18,7	25,3	35,6
300	5,9	19,7	7,7	10,9	61,7

Tableau IV.15: conversion et sélectivité en produits de la réaction de reformage du n-butane sur le catalyseur 1% Ni/Al₂O₃.

Température de réaction (°C)	C (%)	iC4	C1	C2	C3
250	2,9	20,4	18,7	25,3	35,6
280	10,1	0	36	13,3	50,8
300	37	0	94,4	5,6	0

Les résultats obtenus montrent que :

- A 250°C, les deux solides présentent la même conversion du butane néanmoins le solide à base de platine présente une meilleure sélectivité en isobutane.
- Quand la température augmente la conversion du butane sur les deux solides s'améliore, cette amélioration de la conversion s'accompagne d'une augmentation des rendements en produits de craquage. Cette augmentation de la proportion des produits du craquage est beaucoup plus importante sur le solide à base de nickel, en effet, la sélectivité en produits de craquage est de 100% pour ce catalyseur à 300°C.

IV.2.1.b. Réactivité des solides à base de molybdène

Nous avons choisi d'utiliser les solides qui ont montré l'acidité la plus importante comme support pour les deux métaux platine et nickel. Le solide 10-Mo-TiO₂ semblait être le solide le plus acide parmi les solides à base de molybdène. Les résultats obtenus dans l'isomérisation du butane sur ce solide imprégné de platine et de nickel sont consignés dans les tableaux 15 et 16 respectivement.

Tableau IV.16: Conversion et sélectivité en produits de la réaction de reformage du n-butane sur le catalyseur **Pt/10-Mo-TiO₂-450**.

Température de réaction (°C)	C (%)	iC4	C1	C2	C3
250	2,8	64,2	25	1,2	9,5
280	17,1	45,8	11,9	10,2	32,1
300	20,5	38,8	13,6	6	41,8

- ✓ La sélectivité en isobutane diminue quand la température augmente, elle varie entre 64 et 40%.
- ✓ A 250°C, le méthane constitue le produit majoritaire parmi les produits de craquage.

Tableau IV.17: conversion et sélectivité en produits de la réaction de reformage du n-butane sur le catalyseur **Ni/10-Mo-TiO₂-450**.

Température de réaction (°C)	C (%)	iC4	C1	C2	C3
250	0,2	100	0	0	0
280	5,7	32,7	13,4	45,9	8
300	11,4	15,3	14,7	32,8	37,2

- ✓ La conversion très faible à 250°C, augmente jusqu'à 11% à 300°C.
- ✓ Contrairement au solide à base de platine, le nickel conduit à davantage de produits de craquage.

IV.2.1.c. Réactivité des solides à base de tungstène

Tableau IV.18: conversion et sélectivité en produits de la réaction d'isomérisation du n-butane sur le catalyseur **Pt/15-W-ZrOH-700**.

Température de réaction (°C)	C (%)	iC4	C1	C2	C3
250	5,2	54,1	2,4	2,2	41,2
280	5,4	31,5	6,7	33	28,7
300	13,4	4,9	17	49,6	31,6

- ✓ Le solide à base de tungstène conduit aux plus faibles rendements en isobutane quelque soit la température de réaction
- ✓ Le craquage à 280 et 300°C conduit majoritairement à la formation de l'éthane.

Discussion

L'optimisation des performances catalytiques 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 [15–21].

Lorsque le platine est déposé sur un support acide, une amélioration de l'activité dans les réactions d'isomérisation en présence d'hydrogène est observée, cette amélioration est attribuée à la contribution d'un mécanisme bifonctionnel métal-acide [22].

Il a été montré que les solides WO_x-ZrO_2 possèdent une activité catalytique inférieure à celle de leurs homologues promus au platine [23].

Le rôle du platine dans l'activité des solides à base de tungstène semble double selon la littérature :

- Il participe aux étapes hydrogénation/déshydrogénation
- Il contribue par dissociation d'hydrogène à la formation de nouveaux sites acides.
- Il a également été montré que la désactivation des catalyseurs par dépôt de coke est plus lente dans le cas des solides contenant le platine par rapport à ceux sans platine [22].

De même, il a été montré que l'activité catalytique augmente 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. [22] 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 faible teneur le platine, n'est pas capable d'intervenir dans un mécanisme bifonctionnel, néanmoins, il empêche la désactivation des catalyseurs.

Par ailleurs, l'effet de la teneur de tungstène sur l'activité catalytique dans les réactions d'isomérisation du n-butane a été étudié par Yori et al. [22] qui ont montré qu'une teneur de 15% conduisait à une activité optimale.

D'autre part, Vaudagna et al. [24] ont montré que la présence du platine avec ses propriétés métalliques, semble être nécessaire pour obtenir l'activité et la stabilité catalytiques les plus élevées dans la réaction d'isomérisation du n-hexane sur les catalyseurs Pt/ WO_3-ZrO_2 .

De plus, Yori et al. [25], ont montré qu'à basse température, les deux fonctions catalytiques (acide, métallique) des catalyseurs Pt/ WO_3-ZrO_2 agissent indépendamment dans la réaction de transformation du n-butane: l'isomérisation a lieu sur les sites acides, et le craquage se fait

sur les sites métalliques. Le mécanisme bifonctionnel, proprement dit, ne se produit qu'à partir de 250°C.

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

- Déshydrogénation sur sites métalliques 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 de ce mécanisme est donnée sur la **figure IV.4**.

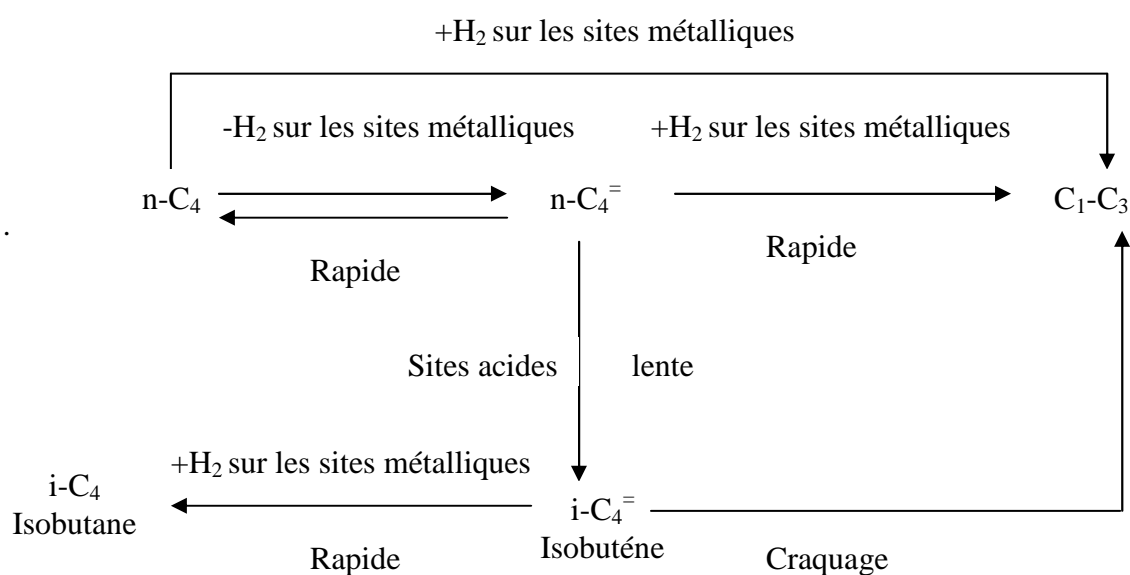


Fig IV.10 : Schéma représentatif du mécanisme de transformation du n-butane

Pour notre part, les résultats obtenus lors de la transformation du butane sur les solides Pt/alumine et nickel/alumine nous ont permis de monter le rôle du molybdène et/ou du tungstène dans les performances catalytiques de nos solides.

En effet, si l'on compare les activités et sélectivités en produits sur les solides contenant uniquement le métal, avec, le solide contenant le métal et le molybdène/tungstène : plusieurs disparités peuvent être relevées :

✓ **Pour le solide Pt-Mo :**

- La conversion du butane est assez faible sur le solide Pt/Al₂O₃, en effet, elle ne dépasse pas les 6%, en présence de molybdène, elle s'améliore et passe à 17%.

- On constate une amélioration de la sélectivité en isobutane dans le cas du solide contenant le molybdène, en effet, nous avons observé une sélectivité de 40% pour le solide Pt-Mo-TiO₂ contre une sélectivité de 20% pour le solide Pt/Al₂O₃ pour une température de réaction de 300°C.
- ✓ **Pour le solide Ni-Mo :**
 - Dans le cas du nickel, la conversion du butane est largement plus faible dans le cas du solide contenant le molybdène. La distribution des produits est aussi très différente, en effet le nickel seul favorise notamment le craquage au détriment de l'isomérisation.
- ✓ **Pour le solide Pt-W :**
 - De même que pour le solide à base de molybdène, la conversion du butane augmente quand le tungstène est présent, néanmoins le rendement en isobutane est plus faible, ceci semble indiquer que du fait de l'acidité de ce solide, il ya contribution de processus de craquage successifs.

Sur la **figure IV.11** nous avons porté le rendement en isobutane en fonction de température de réaction pour les catalyseurs étudiés.

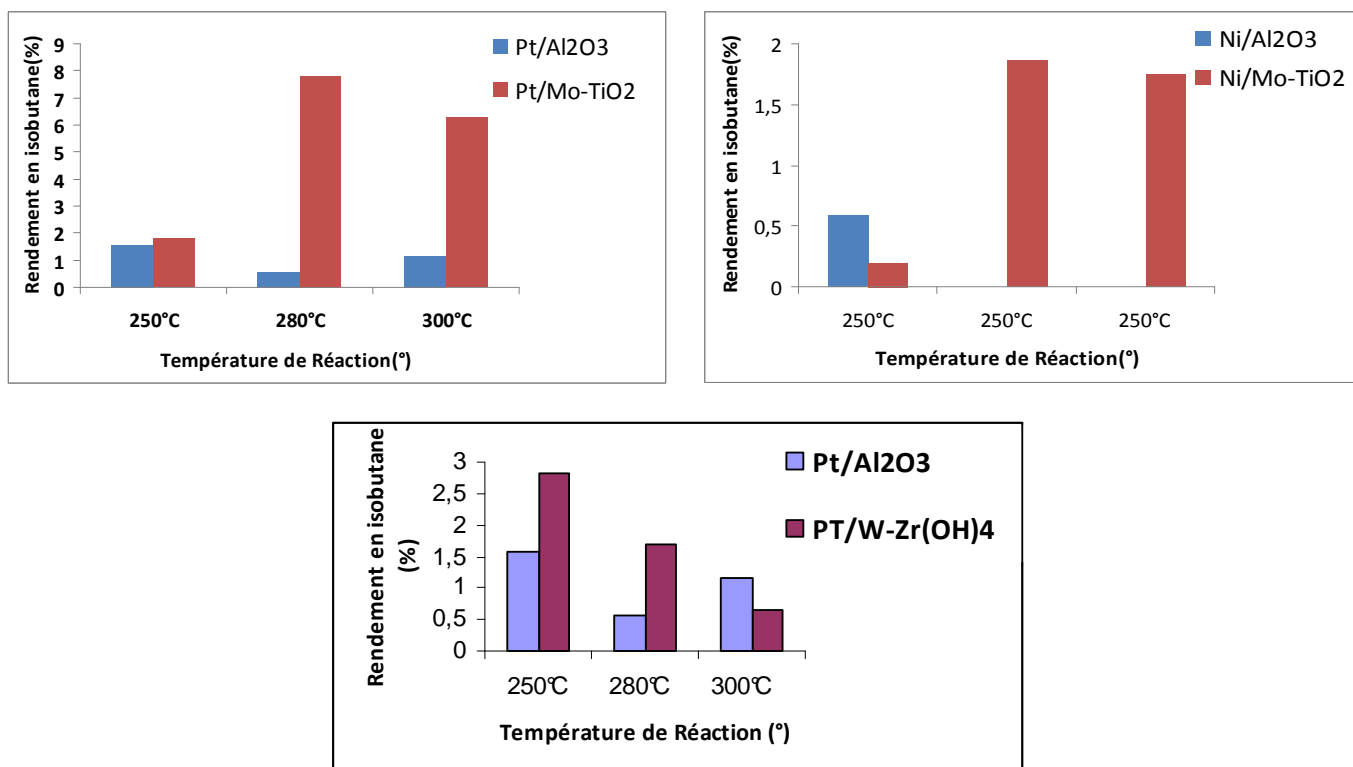


Fig. IV.11: Rendement en isobutane en fonction des températures de la réaction

Le solide Pt/Mo-TiO₂ conduit au rendement en isobutane le plus important, et ce à 280°C avec un rendement de 8%.

IV.3.Conclusion

L'étude de la réactivité des solides préparés ainsi que leur acidité nous a permis de conclure que :

- ☞ L'acidité des solides préparés dépend de différents paramètres : la nature du support, la teneur en phase active, la méthode de préparation ainsi que la température de calcination.
- ☞ A teneur égale et pour un même support, l'élévation de la température de calcination se traduit différemment selon les supports. Dans le cas de la zirconie, la calcination à 700°C améliore l'acidité 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 zirconie 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.
- ☞ Dans la réaction de transformation du n-butane les solides testés entre 250°C et 300°C, ont montré une activité moyenne.
- ☞ La sélectivité en isobutane est meilleure pour les solides à base de molybdène comparés au solide à base de tungstène.

Références bibliographiques

1. C.Martin, G.Solana, P.Malet, V.Rives, *Catal.Today* 78(2003)365.
2. C. Morterra, G.Ghiotti, E. Garrone, E. Fiscaro, *J.C.S. Faraday*, 76 (1980)2102.
3. F. E. Kiviat and L. Petrakis, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 1232.
4. K. Segawa and W. K. Hall, *J. Catal.* 76 (1982) 133.
5. S. Rajagopal, J. A. Marzari and R. Miranda, *J. Catal.* 151 (1995) 192.
6. K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori “New solid acids and bases” *Stud. Surf. Sci. Catal.* 51 (1989) 265.
7. R. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, N. Homs, P. Ramirez de la Piscina, J. L. G. Fierro, *J. Mol. Catal. A* 95 (1995) 147.
8. Biju M. Devassy, G.V. Shanbhag, S.B. Halligudi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 247 (2006) 162.
9. M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1987) 1259.
10. M. Hino, K. Arata, *Proc. Ninth Int. Congr. Catal*(1988). 1727.
11. M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, E. Lopez-Salinas, J. Navarrete, P. Toribio, J.A. Toledo, *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 178.
12. T. Onfroy, V. Lebarbier, G. Clet and M. Houalla *J. Mol. Catal. A* 318 (2010) 1
13. N.B. Shali, S. Sugunan, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1777.
14. C. D. Baertsch, K.T. Komala, Y. Chua and E. Iglesia, *J. Catal.* 205 (2002) 44.
15. T. Yashima, Z.B. Wang, A. Kamo, T. Yoneda, T. Komatsu, *Catal. Today* 29 (1996) 279.
16. R.A. Comelli, S.A. Canavese, N.S. Figoli, *Catal. Lett.* 45 (1997) 227.
17. R.A. Comelli, S.A. Canavese, N.S. Figoli, *Catal. Lett.* 55 (1998) 177.
18. A.K. Sinha, S. Sivasanker, *Catal. Today* 49 (1999) 293.
19. W.B. Demirci, F. Garin, *J. Mol. Catal. A* 188 (2002) 233–243.
20. M. Tromp, J.A. Van Bokhoven, M.T. Garriga Oostenbrink, J.H. Bitter, K.P. deJong, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 190 (2000) 209.
21. A. Wootsch, Z. Paal, *J. Catal.* 205 (2002) 86.
22. J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Applied Catalysis A: General* 181 (1999) 5.
23. S. V. Filimonova, A. V. Nosov, M. Scheithauer, and H. Knozinger, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 89.
24. S.R. Vaudagna, R.A. Comelli, S.A. Canavese, N.S. Figoli, *Actas Second Symposium on Catalysis JICA-CENACA, Santa Fe, Argentina, 1997*, p. 55.
25. J.C. Yori, C.L. Pieck, J.M. Parera, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 2441.

Conclusion générale

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 surfaces de catalyseurs à base d'oxyde de molybdène et/ou du tungstène supportés et modifiés par l'incorporation du platine et /ou du nickel. En effet, 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, (ii) sur oxyde d'aluminium et (iii) 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 diffraction des rayons X (DRX) ; la méthode BET et la réduction en température programmée (TPR) ; leur acidité a été évaluée dans la réaction de la déshydratation de l'isopropanol à la pression atmosphérique. 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 métallique fait augmenter sa surface, par contre, l'imprégnation de l'oxyde conduit toujours à des solides possédant des surfaces spécifiques plus faibles que celles des supports. 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 été également montré, par DRX, que la structure du molybdène ou du tungstène dans les solides préparés dépend notamment de la température de calcination, en effet :
 - A 450°C, le trioxyde de molybdène MoO_3 et de tungstène WO_3 ne sont détectés que dans le cas des catalyseurs correspondant à des densités en molybdène/tungstène supérieures ou égales à 10 at/nm².
 - A 700°C, il y a formation des phases mixtes ZrMo_2O_8 et $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ même à faible densité. Pour le tungstène, WO_3 est détecté à cette température de calcination à partir d'une densité de 5W/nm².

- L'analyse TPR a mis en évidence une meilleure réductibilité des catalyseurs supportés sur oxydes de titane et de zirconium comparés au solide supporté sur alumine et ce à teneur égale. Elle a permis, par ailleurs, de préciser la nature des espèces molybdates 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'activité 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 de 14 Mo/nm² et 10 W/nm².

A la suite de cette première partie du travail, les solides les plus acides ont été choisis comme support à des solides bifonctionnels par ajout d'une fonction métallique : platine et/ou nickel. Ils ont été testés dans la réaction de reformage du n-butane.

Les résultats de cette étude ont montré que :

- Dans la réaction de transformation du n-butane, les solides testés entre 250°C et 300°C, ont montré une activité moyenne.
- La sélectivité en isobutane est meilleure pour les solides à base de molybdène comparés au solide à base de tungstène.
- Le meilleur rendement en isobutane a été obtenu pour le solide Pt-MoTiO₂ à 280°C.

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.