

THESE présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Discipline: CHIMIE PHYSIQUE

par Umüt Bilge DEMIRCI

**CARACTERE BIFONCTIONNEL PARTICULIER
DES CATALYSEURS Pt, Ir, OU Pd
SUPPORTES SUR ZIRCON SULFATEE
DANS LES REACTIONS DE REFORMAGE D'ALCANES**

Présentée et Soutenue publiquement le 25-06-2002

MEMBRES DU JURY

Rapporteur Interne : **M. JEAN SOMMER**
Rapporteur Externe : **MME CHRISTINE TRAVERS**
Rapporteur Externe : **M. JEAN-PIERRE GILSON**
Examineur : **M. GILBERT MAIRE**
Membre invité : **M. GEORGES HADZIOANNOU**
Directeur de Thèse : **M. FRANÇOIS GARIN**

LABORATOIRE DES MATERIAUX SURFACES ET PROCEDES POUR LA CATALYSE (LMSPC)
UMR7515 CNRS, ECPM, UNIVERSITE LOUIS PASTEUR – 25 rue Becquerel, F-67083 Strasbourg Cedex

Babama - A mon Père

Anneme - A ma Mère

Kardeslerime - A mon Frère et a ma soeur

Esime - A mon épouse

AVANT-PROPOS - REMERCIEMENTS

Mes trois années de Doctorat se sont déroulées *au Laboratoire des Matériaux, Surfaces, et Procédés pour la Catalyse* (LMSPC), anciennement *Laboratoire d'Etudes de la Réactivité Catalytique des Surfaces et Interfaces* (LERCSI) sous la direction du **Docteur François GARIN**.

Je profite de ces pages « libres et personnelles » pour lui exprimer ma profonde gratitude, d'une part pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et d'autre part, pour m'avoir permis de travailler sur un sujet des plus intéressants. Je tiens aussi à le remercier pour sa disponibilité, ses suggestions, ses conseils et pour nos nombreuses discussions qui nous ont permis de mener à bien nos recherches. Merci enfin pour la confiance et la liberté d'initiative.

Mes remerciements vont également à **Madame Christine TRAVERS** (ENSPM-IFP, Rueil-Malmaison), **Monsieur Jean SOMMER** (Université Louis Pasteur, Strasbourg), **Monsieur Jean-Pierre GILSON** (Université de Caen, Caen), **Monsieur Gilbert MAIRE** (Université Louis Pasteur, Strasbourg) et **Monsieur Georges HADZIOANNOU** (Université Louis Pasteur, ECPM, Strasbourg) pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont collaboré à l'accomplissement de ce travail, en particulier à **Mme Paule GIRARD**, pour les synthèses et analyses des alcanes marqués, **Mme Suzanne LIBS**, pour l'installation du chromatographe, **M. Pierre BERNHARDT**, pour les installations informatiques et électroniques, **M. Jean-Louis SCHMITT**, pour les modifications techniques du bâti pression atmosphérique, **M. Michel WOLF**, pour le montage du bâti moyenne pression, **M. Georges PONCELET**, pour ses catalyseurs qu'il nous a confiés, et, **M. Alain Goeppert**, pour m'avoir encadré lors des réactions de dosage des sites acides.

Un grand merci à tous mes collègues de laboratoire (présents et passés) qui ont contribué à créer une atmosphère conviviale, détendue et joviale, et plus particulièrement, à **Frédéric HOERNEL** et à **François DI GREGORIO**.

Encore merci pour tout et à tous !

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	13
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	21
1. La zircone sulfatée	23
1.1. Préparation de la zircone sulfatée	23
1.2. Structure cristalline et propriétés texturales	24
1.3. Nature des sites actifs	25
1.3.1. Structure des sites actifs	25
1.3.2. Type(s) d'acidité des sites actifs	31
1.3.3. Influence de la procédure de sulfatation	33
1.4. Acidité et superacidité	33
1.5. Activité catalytique et désactivation de $ZrO_2-SO_4^{2-}$	35
1.6. $ZrO_2-SO_4^{2-}$ modifiée	36
1.6.1. Modification par le Fer et le Manganèse	36
1.6.2. Modification par le Platine	37
2. L'isomérisation et le craquage	41
2.1. La catalyse métallique	41
2.2. La catalyse acide	42
2.2.1. La catalyse acide sur des sites de Brønsted	42
2.2.2. La catalyse acide sur des sites de Lewis	42
2.2.3. Isomérisation et craquage	43
2.3. La catalyse bifonctionnelle	43
2.3.1. Les catalyseurs bifonctionnels à base de zéolites	43
2.3.2. Le catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$	46
2.4. Mécanismes d'isomérisation et de craquage sur $ZrO_2-SO_4^{2-}$ et $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$	46
2.4.1. Isomérisation du n-butane	47
2.4.2. Isomérisation et craquage d'autres n-alcanes	48
3. Conclusion	49
PARTIE EXPÉRIMENTALE	55
1. Préparation des zircons sulfatés	57
1.1. Préparation de la zircone sulfatée	57
1.2. Préparation de la zircone sulfatée modifiée	58
2. Caractérisation des catalyseurs	59
2.1. Analyse chimique	59
2.2. Physisorption d'azote à $-196^\circ C$ (Méthode BET)	60
2.3. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR)	60
2.4. Dosage quantitatif par RMN des sites de Brønsted	60
2.5. Résultats	62
3. Les tests catalytiques	64
3.1. Montage des bâtis catalytiques	64
3.1.1. Bâti pression atmosphérique	64
3.1.2. Bâti moyenne pression	65
3.2. Modes opératoires des tests catalytiques	67
3.2.1. Prétraitement des catalyseurs	67
3.2.2. Test catalytique à pression atmosphérique	68
3.2.3. Test catalytique à basse pression	69
3.2.4. Test catalytique à moyenne pression	69
4. Etudes du vieillissement de $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$	70

4.1. Mode opératoire	70
4.2. Résultats	71
5. Exploitation des résultats	73
5.1. Analyse qualitative des produits de réaction	73
5.2. Analyse quantitative des produits de réaction	74
5.3. Calculs cinétiques	76
5.3.1. Calcul de la vitesse de réaction globale	76
5.3.2. Détermination des énergies apparentes d'activation	77
5.3.4. Détermination des ordres de réaction	78
6. Les molécules marquées au carbone 13	78
6.1. Synthèse des molécules marquées	79
6.1.1. Préparation de l'alcool marqué selon la méthode de Grignard	79
6.1.2. Préparation et purification des hydrocarbures saturés	80
6.2. Expérience catalytique avec des molécules marquées	81
6.3. Exploitation des résultats	82

CHAPITRE 1 PRESENCE D'UN SITE ADDUIT METAL-PROTON 85

1. Introduction	87
2. Influence du réactif n-alcane	87
3. Influence de la température de réaction	92
3.1. Conversion du n-Heptane sur Pt/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	92
3.2. Conversions du n-Octane et du n-Nonane	93
3.3. Conversion du n-Heptane sur Ir/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ et Pd/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	94
4. Influence du métal Pt, Pd, Ir	95
5. Le site adduit métal-proton	97
5.1. Le mécanisme bifonctionnel « idéal »	97
5.2. Le site adduit métal-proton	99
6. Conclusion	102

CHAPITRE 2 ETUDE CINETIQUE : EFFET DE LA PRESSION D'HYDROGENE 107

1. Introduction	109
2. Résultats publiés dans la littérature	110
2.1. Energie d'activation	110
2.2. Ordre de réaction par rapport à l'hydrocarbure	111
2.3. Effet de la pression d'hydrogène	111
2.3.1. Ordre partiel négatif par rapport à l'hydrogène	112
2.3.2. Ordre partiel positif par rapport à l'hydrogène	113
3. Résultats	114
3.1. Données cinétiques obtenues sur le catalyseur Pt/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	114
3.1.1. Ordre partiel par rapport à l'hydrogène	114
3.1.2. Ordre partiel par rapport à l'heptane	116
3.1.3. Energie apparente d'activation	117
3.2. Données cinétiques obtenues sur le catalyseur Ir/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	118
3.2.1. Ordre partiel par rapport à l'hydrogène	118
3.2.2. Ordre partiel par rapport à l'heptane	119
3.2.3. Energie apparente d'activation	119
3.3. Données cinétiques obtenues sur le catalyseur Pd/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	120
3.3.1. Ordre partiel par rapport à l'hydrogène	120
3.3.2. Ordre partiel par rapport à l'heptane	120

3.3.3. Energie apparente d'activation	121
4. Discussion	122
4.1. Le concept de Frennet et coll.	123
4.2. Effet négatif de l'hydrogène à basse pression	127
4.3. Effet positif de l'hydrogène à haute pression	128
4.3.1. Le catalyseur Pt/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	130
4.3.2. Les catalyseurs Ir/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ et Pd/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	130
4.4. Ordre de réaction par rapport à l'heptane	131
4.5. Energie apparente d'activation	131
5. Conclusion	133

CHAPITRE 3 LES CATALYSEURS BIMETALLIQUES 137

1. Introduction	139
2. Catalyseurs bimétalliques : Bibliographie	139
2.1. La théorie des bandes rigides	140
2.2. Effet géométrique ou « Effet d'ensemble »	141
2.3. Effet électronique ou « Effet ligand »	141
2.4. Ségrégation superficielle	142
3. Pt-Ir, Pt-Pd, et Pt-Sn sur Zircone Sulfatée	143
3.1. Résultats	143
3.1.1. Adduit métal-proton	143
3.1.2. Pt-Ir/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	145
3.1.3. Pt-Pd/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	148
3.1.4. Pt-Sn/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	150
3.2. Discussion	153
3.2.1. Pt-Ir/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	154
3.2.2. Pt-Pd/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	157
3.2.3. Pt-Sn/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	159
3.2.4. Influence du support	161
4. Conclusion	163

CHAPITRE 4 MECANISMES D'ISOMERISATION ET DE CRAQUAGE 167

1. Introduction	169
2. Isomérisation et Craquage : Bibliographie	170
2.1. Les différents types d'isomérisation	170
2.2. Les différents types de craquage	171
2.3. L'apport du traçage isotopique au carbone 13	172
3. Isomérisation et Craquage sur Pt/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	173
3.1. Résultats	173
3.1.1. Conversion du n-heptane	173
3.1.2. Conversion du n-octane	174
3.1.3. Conversion du n-nonane	176
3.2. Discussion	177
3.2.1. La réaction d'isomérisation	177
3.2.2. La réaction de craquage	177
3.2.2.1. Le craquage du n-heptane	178
3.2.2.2. Remarque : cas du n-hexane	180
3.2.2.3. Le craquage du n-octane	180
3.2.2.4. Le craquage du n-nonane	181

4. Traçage isotopique au carbone 13	182
4.1. Isomérisation du 3-méthylpentane-3- ¹³ C sur des catalyseurs ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ modifiés par de l'Al et du Ga	183
4.1.1. Isomérisation du 3-méthylpentane-3- ¹³ C sur les catalyseurs SAZ et SGZ, sans platine	184
4.1.2. Isomérisation du 3-méthylpentane-3- ¹³ C sur les catalyseurs Pt/SAZ et Pt/SGZ	187
4.1.3. Estimation des proportions relatives des migrations de méthyle et d'éthyle pour l'ensemble des catalyseurs étudiés	187
4.1.4. Proposition de mécanismes	189
4.1.5. Corrélation des résultats de l'isomérisation du 3-méthylpentane-3- ¹³ C sur SAZ et SGZ avec les caractéristiques physiques	194
4.1.6. Corrélation des résultats de l'isomérisation du 3-méthylpentane-3- ¹³ C sur Pt/SAZ et Pt/SGZ avec les caractéristiques physiques	195
4.2. Isomérisation du 3-méthylpentane-3- ¹³ C sur le catalyseur Pt/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	196
5. Conclusion	198

PERSPECTIVES	201
1. Introduction	203
2. Le catalyseur Au/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	204
3. Le catalyseur Pt/WO ₃ -ZrO ₂	206
4. Dégradation du dotriacontane	208
4.1. Dépolymérisation du polyéthylène : Bibliographie	209
4.1.1. Les polymères	209
4.1.2. La dépolymérisation du polyéthylène	209
4.1.3. La dégradation du polyéthylène	210
4.2. Dégradation du nC ₃₂ sur Pt/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	211
4.2.1. Mode opératoire	212
4.2.2. Exploitation des résultats	213
4.2.3. Résultats : Influence de la température de réaction	214
4.2.4. Résultats : Influence du rapport molaire hydrogène/dotriacontane	216
4.2.5. Conclusion sur la dégradation du dotriacontane sur Pt/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	217
5. Conclusion	217

CONCLUSION GÉNÉRALE	221
----------------------------	------------

ANNEXES	229
Annexe 1 Temps de rétention relatifs	231
Annexe 2 Calcul de la vitesse de réaction globale	233
Annexe 3 Traitement des spectres de masse	237
Annexe 4 Ions diméthylcarbéniums secondaires C ₈ ⁺	243
Annexe 5 Ions carbéniums triméthylpentylum C ₈ ⁺	245
Annexe 6 Ions diméthylcarbéniums secondaires C ₉ ⁺	247
Annexe 7 Ions carbéniums triméthylhexylum C ₉ ⁺	249
Annexe 8 Les catalyseurs SAZ et SGZ	251

PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS, RÉSUMÉ ET ABSTRACT	253
---	------------

INTRODUCTION

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

Ces nouvelles réglementations ont particulièrement touché le secteur du raffinage pétrolier. En effet, les nouveaux textes prévoient une diminution drastique des teneurs en composés aromatiques dans la composition des carburants [1]. Ces produits chimiques sont des produits cancérigènes, comme cela a été clairement établi dans le cas du benzène. Aussi, l'utilisation du plomb dans les essences est désormais prohibée. Ce métal, utilisé comme additif de carburant sous forme de plomb tétraéthyle pour optimiser l'indice d'octane, est un polluant.

Les présences de composés aromatiques et de plomb dans la composition des carburants permettent d'obtenir une essence à haut indice d'octane. L'indice d'octane exprime la résistance d'un carburant à l'auto-inflammation (ou cliquetis). Il est défini relativement à deux hydrocarbures purs choisis comme références : le 2,2,4-triméthylpentane ou isooctane, très résistant à l'auto-inflammation, auquel l'indice 100 est arbitrairement attribué ; et le *n*-heptane, peu résistant, qui reçoit l'indice 0. De façon qualitative, les structures hydrocarbonées les plus favorables, mis à part les composés aromatiques, sont les paraffines et les oléfines fortement ramifiées. Par contre, les paraffines et oléfines à chaînes droites et longues (plus de 4 atomes de carbone) se montrent très propices au cliquetis. Un carburant présente alors un indice d'octane « *X* » s'il se comporte, dans des conditions expérimentales bien définies, comme un mélange de « *X*% » en volume d'isooctane et de « $(100-X)\%$ » de *n*-heptane [2].

L'isomérisation d'hydrocarbures à chaîne carbonée linéaire et/ou faiblement branchée, qui sont des composés à faible indice d'octane, permet d'obtenir des hydrocarbures multibranchés, à indice d'octane beaucoup plus élevé. C'est pourquoi, le raffinage pétrochimique s'intéresse à la valorisation, par isomérisation, de la coupe paraffinique C₅-C₆ en essence à haut indice d'octane. Par ce procédé, l'indice d'octane serait amélioré de 30 à 40 unités, sans l'introduction d'aromatiques dans l'essence [3].

De plus, ces études ont permis le développement des catalyseurs solides acides. Ces derniers sont utilisés comme catalyseurs dans de nombreuses réactions de pétrochimie et de chimie fine. Leur importance est démontrée par Tanabe et Hölderich [4], qui présentent une revue des différents procédés industriels les utilisant. Parmi ces solides à caractère acide se distinguent les oxydes métalliques dopés par certains anions [5], et plus particulièrement l'oxyde de zirconium sulfaté, ou zircone sulfatée, $ZrO_2-SO_4^{2-}$ [5, 6]. Ce catalyseur, ainsi que ses formes modifiées, suscitent un grand intérêt. Ces catalyseurs acides sont utilisés dans de nombreux procédés industriels : alkylation, isomérisation, craquage, acylation, oligomérisation, estérification, éthérification, nitration, etc [7].

La zircone sulfatée est un solide acide, dont l'acidité est si forte que le terme « superacide » est parfois utilisé pour la décrire. Hino *et coll.* [8, 9], s'appuyant sur deux arguments, sont les premiers à avoir qualifié la zircone sulfatée de solide « superacide ». D'une part, selon une mesure de l'acidité, qui s'est faite en deux temps, la zircone sulfatée s'est révélée avoir une acidité plus forte que celle de l'acide sulfurique pur. D'autre part, ce solide est capable d'isomériser le *n*-butane à température ambiante, réaction généralement catalysée par des liquides superacides [10]. A la suite de ces travaux, un grand nombre de chercheurs a été intéressé par les propriétés acides de ce matériau pour l'isomérisation sélective d'hydrocarbures légers à basses températures. Toutefois la qualité « superacide » de ce catalyseur est loin de faire l'unanimité.

La zircone sulfatée est capable d'isomériser des paraffines légères, mais elle se désactive rapidement par empoisonnement des sites actifs. Néanmoins l'addition de métal tel que le platine [11] augmente son activité et sa stabilité pour l'isomérisation d'alcane. Cette fonction métallique, additionnée à la fonction acide de la zircone sulfatée, donne au catalyseur un caractère bifonctionnel.

Les catalyseurs bifonctionnels sont très utilisés et étudiés pour les réactions d'isomérisation des hydrocarbures. La majorité des publications sur la zircone sulfatée modifiée concerne l'isomérisation du *n*-butane en *isobutane*. Toutefois quelques études sur des alcanes plus lourds comme l'heptane ont été menées. L'isomérisation sur ce catalyseur se déroule suivant un mécanisme bifonctionnel selon le modèle proposé par Mills *et coll.* [12]. Ce mécanisme est fondé sur les présences des fonctions métallique et acide. La fonction métallique a pour rôle la déshydrogénation et l'hydrogénation de l'alcane, alors que la

fonction acide est la fonction principale de l'isomérisation. Selon ce mécanisme, l'isomérisation de l'alcane débute par l'adsorption dissociative du réactif sur le site métallique, où il est déshydrogéné en oléfine. Celle-ci migre ensuite vers le site acide, où elle est adsorbée, protonée en ion carbénium secondaire, et isomérisée en ion carbénium tertiaire. Puis, cet ion est décomposé en un proton de surface et en une oléfine branchée. Cette nouvelle oléfine migre alors du site acide vers le site métallique, où elle y est hydrogénée. Un alcane branché, isomère du réactif, est alors formé.

Ce mécanisme bifonctionnel, communément nommé mécanisme bifonctionnel « idéal », est, d'une manière générale, accepté pour tous les catalyseurs bifonctionnels. Néanmoins, certains chercheurs sont perplexes quant à la validité de ce mécanisme pour la zircone sulfatée modifiée par un métal. En fait, trois groupes de pensée peuvent se distinguer. Le premier groupe, composé des partisans du mécanisme bifonctionnel « idéal », admet ce mécanisme réactionnel dans les réactions d'isomérisation d'alcane. Ensuite, le second groupe rassemble des chercheurs qui apportent quelques modifications à ce mécanisme. Ces changements sont relativement importants, toutefois ils n'affectent pas le principe général du processus réactionnel. Enfin, le troisième et dernier groupe associe des chercheurs qui ne considèrent pas que la zircone sulfatée modifiée par un métal se comporte comme un catalyseur bifonctionnel.

D'une manière générale, tout ce qui concerne la zircone sulfatée et les zircons sulfatés modifiés par des métaux de transition sont des sujets sensibles. Les débats se portent aussi bien sur la structure et la nature des sites actifs, sur le rôle du métal, sur les propriétés physico-chimiques du catalyseur, que sur les mécanismes réactionnels.

Jusqu'à présent, comme nous l'avons souligné ci-dessus, plusieurs approches ont été proposées pour expliquer la catalyse bifonctionnelle. Le **but de notre travail** sera double. Nous essaierons, dans un premier temps, de préciser la nature des intermédiaires réactionnels en déterminant toutes les données cinétiques caractérisant chaque processus élémentaire. Puis, dans un second temps, nous utiliserons différents métaux à la place du platine, des systèmes bimétalliques et des hydrocarbures marqués au carbone 13 pour tenter de dégager, parmi les divers mécanismes réactionnels, une tendance générale qui puisse se corrélérer à ce qui a lieu sur des systèmes catalytiques bien définis.

Ce mémoire se divise en quatre chapitres, qui sont précédés d'une Introduction, d'une Etude bibliographique et d'une Partie expérimentale, et qui sont suivis d'une section Perspectives et d'une Conclusion générale :

	Introduction
	Etude Bibliographique
	Partie Expérimentale
<i>Chapitre 1</i>	Présence d'un site adduit métal-proton
<i>Chapitre 2</i>	Etude cinétique : Effet de la pression d'hydrogène
<i>Chapitre 3</i>	Les catalyseurs bimétalliques
<i>Chapitre 4</i>	Mécanismes d'isomérisation et de craquage
	Perspectives
	Conclusion générale

Nous allons maintenant développer et discuter la partie Etude Bibliographique.

REFERENCES

1. Maxwell I.E., and Naber J.E., *Catal. Lett.* **12** (1995) 105.
2. Wauquier J.-P., in : *Le Raffinage du Pétrole, 1. Pétrole Brut, Produits Pétroliers, Schémas de Fabrication* (Ed. Technip, Paris, 1994).
3. Belloum M., Travers C., and Bournonville J.P., *Rev. Inst. Fr. Pét.* **46** (1991) 1.
4. Tanabe K., and Hölderich W.F., *Appl. Catal. A* **181** (1999) 399.
5. Yamaguchi T., *Appl. Catal.* **61** (1990) 1.
6. Arata K., *Adv. Catal.* **37** (1990) 165.
7. Yadav G.D., and Nair J.J., *Micropor. Mesopor. Mater.* **33** (1999) 1.
8. Hino M., Koyabashi S., and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6439.
9. Hino M., and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.* (1980) 851.
10. Olah G.A., Shen J., and Schlosberg R.H., *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4957.
11. Hino M., and Arata K., *Catal. Lett.* **30** (1995) 25.
12. Mills G.A., Heinemann H., Milliken T.H., and Oblad A.G., *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 134.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. LA ZIRCONNE SULFATEE $ZrO_2-SO_4^{2-}$

Si la catalyse hétérogène se trouve à la convergence de diverses disciplines comme la spectroscopie ou la cinétique, il va de soi qu'il faut tout d'abord préparer le catalyseur et cette chimie préparative est très importante.

1.1. PREPARATION DE LA ZIRCONNE SULFATEE

La grande majorité des travaux sur la zircone sulfatée ($ZrO_2-SO_4^{2-}$) utilise une méthode de préparation similaire à celle initialement proposée par Hino *et coll.* [1]. Celle-ci se déroule en deux étapes : la synthèse et la sulfatation de l'hydroxyde de zirconium.

L'hydroxyde de zirconium peut être obtenu selon deux voies de synthèse. La première consiste en la précipitation d'une solution aqueuse de sel de zirconium ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrCl_4$, etc) par l'addition d'une solution concentrée d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH). La seconde utilise une méthode sol-gel : le précurseur moléculaire, un alkoxyde de zirconium, le plus souvent le *n*-propoxyde de zirconium, en solution alcoolique, est hydroxylé par hydrolyse. L'hydroxyde de zirconium séché est ensuite sulfaté. Les deux voies de sulfatation les plus fréquentes sont l'immersion de l'hydroxyde de zirconium dans une solution diluée d'acide sulfurique (H_2SO_4), et l'imprégnation de l'hydroxyde de zirconium à partir d'une solution de sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$). D'autres méthodes ont également été utilisées, comme l'imprégnation gazeuse avec des sulfures (H_2S , SO_2 , CS_2, \dots) [2].

Dans les années 1995, certaines publications ont rapporté une nouvelle procédure de préparation de la zircone sulfatée. Celle-ci utilise une méthode sol-gel, qui se déroule en une seule étape [3-9]. Elle consiste en une addition d'eau à une solution alcoolique d'alkoxyde de zirconium, l'acide sulfurique étant introduit soit à la solution d'alkoxyde [3-9], soit à l'eau d'hydrolyse [8, 9]. Après la gélification et la condensation du précurseur, un séchage supercritique mène à la formation d'un aérogel [3-8], alors qu'un séchage par simple chauffage sous pression atmosphérique conduit à un xérogel [8, 9]. Enfin, une calcination permet l'obtention de la zircone sulfatée.

La méthode de préparation de la zircone sulfatée est très importante. Elle conditionne très significativement ses propriétés acides et catalytiques. Les facteurs principaux qui affectent la performance du catalyseur sont, entre autres, le pH de la solution pendant la précipitation sol-gel, la concentration des solutions utilisées, la procédure de sulfatation, la quantité de sulfate, le séchage et la température de calcination [3, 10-13].

1.2. STRUCTURE CRISTALLINE ET PROPRIETES TEXTURALES

L'oxyde de zirconium présente trois différentes formes cristallines : une phase monoclinique, thermodynamiquement stable à des températures de calcination inférieures à 1100°C ; une structure quadratique, stable entre 1100° et 1900°C ; et une phase cubique, stable au dessus de 1900°C [14]. Par ailleurs, les formes quadratique et cubique peuvent être présentes avec des structures métastables à des températures plus basses [15].

La zircone sulfatée a les mêmes structures cristallines. Cependant il est reporté que la présence de sulfates retarde la cristallisation de l'oxyde de zirconium [2, 5, 8-10, 13, 16-21]. Arata *et coll.* [10], par des analyses de diffraction aux rayons X (DRX), ont observé que la zircone sulfatée présente un degré de cristallisation plus faible que l'oxyde de zirconium. La température de cristallisation de la zircone sulfatée est supérieure de 150°C à celle de l'oxyde de zirconium pur. La zircone sulfatée cristallise alors en une structure quadratique. Ce retard de cristallisation a également été observé en analyse thermique différentielle (ATD) [20, 21]. La présence des sulfates permet, par ailleurs, la stabilisation de la surface spécifique de la zircone sulfatée lors des traitements thermiques [10].

Ces caractéristiques, observées sur la zircone sulfatée préparée selon la méthode classique, s'observent aussi sur la zircone sulfatée synthétisée par la méthode sol-gel. Figueras *et coll.* [8, 9] ont montré que la quantité de sulfates et le mode par lequel ceux-ci sont introduits dans le milieu d'hydrolyse ont une influence sur les propriétés texturales et structurales des zircons sulfatés préparés par la voie sol-gel : retard de la cristallisation en structure quadratique de l'oxyde de zirconium et élargissement des pics (reliés à la cristallisation en phase quadratique) avec l'accroissement de la quantité de soufre.

1.3. NATURE DES SITES ACTIFS

Dans le but d'identifier la nature des sites actifs de la zircone sulfatée, de nombreuses études ont été menées. Malgré la diversité des techniques d'analyse (IR, DRX, TPR, ...), une caractérisation physique complète de la zircone sulfatée semble difficile. En effet, la structure exacte des sites actifs, ainsi que la nature de leurs acidités (de type Lewis et/ou de type Brønsted) sont des sujets de discussions controversées.

1.3.1. Structure des sites actifs

En étudiant la sulfatation d'oxydes métalliques, Yamaguchi [22] a proposé un schéma possible pour la formation des sites acides (Figure 1). Selon son hypothèse, quel que soit le précurseur de sulfatation, l'oxydation pendant le traitement thermique conduit à la formation de la structure (II). Cette structure serait essentielle pour la catalyse et elle se développerait sur les arêtes ou les coins des surfaces de l'oxyde métallique.

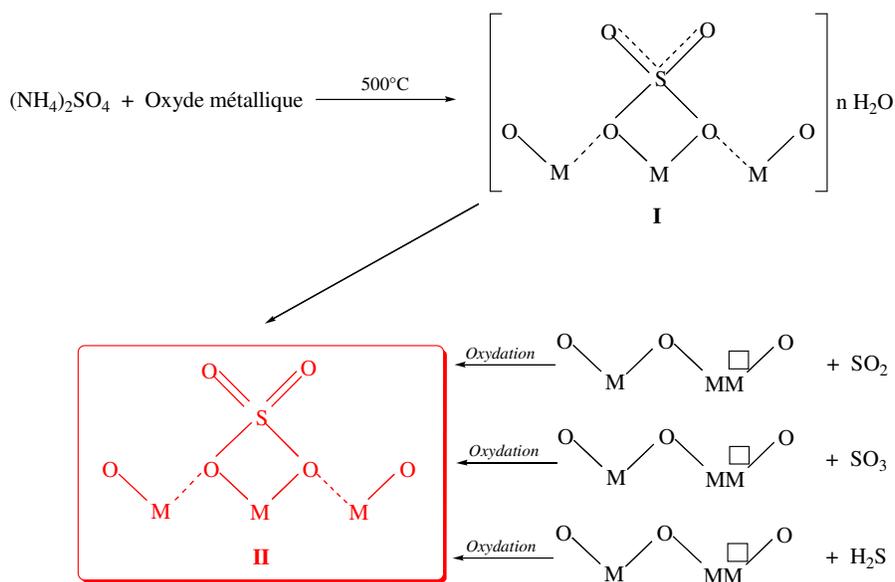
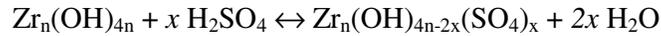


Figure 1. Schéma possible pour la formation des sites acides, selon Yamaguchi [22]

Par ailleurs, Chen *et coll.* [23] ont aussi proposé un mécanisme possible par lequel les sites acides se formeraient sur la surface de la zircone ZrO₂. Ce mécanisme suggère que la formation des sites acides implique une réaction chimique en deux étapes entre les groupements hydroxyles de surface et les anions sulfates adsorbés. La première réaction chimique a lieu lors de l'imprégnation des sulfates et du séchage du solide :



Et, la seconde partie de la réaction correspond à la calcination du catalyseur à des températures supérieures à 400°C :



L'une des premières structures des sites actifs de la zircone sulfatée a été suggérée par Tanabe *et coll.* [24] (Figure 2). Les groupements sulfates induisent un effet attracteur d'électrons sur les atomes de zirconium voisins, liés aux SO_4^{2-} par des liaisons S–O–Zr. Cette induction électronique est à l'origine de la forte acidité de la zircone sulfatée. Dans la littérature, l'importance de cet effet inductif est quasi unanimement reconnue [10-13, 18, 21, 22, 24-45]. Ces sites de Lewis prédomineraient sur les surfaces calcinées à haute température et complètement déshydratées. Par contre, la présence d'eau transformerait ces sites acides de Lewis en sites acides de Brønsted dont les protons seraient très réactifs.

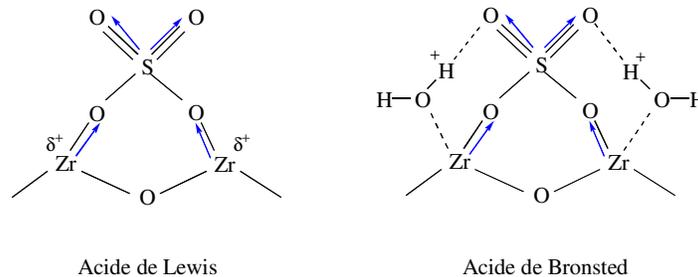


Figure 2. Structure du site actif sur des zircons sulfatés, proposée par Tanabe *et coll.* [24]

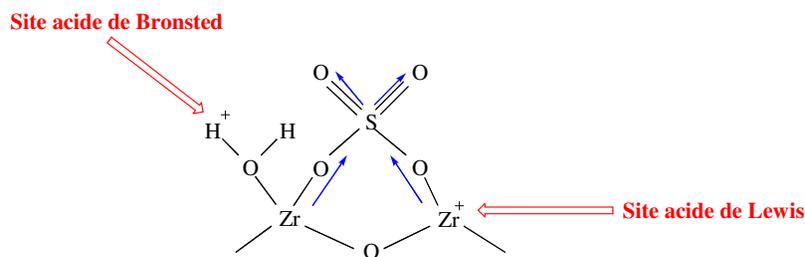


Figure 3. Structure proposée par Arata [10, 18, 25] et Hino [25]

Arata [10, 18, 25] et Hino [25] ont proposé une structure similaire (Figure 3) à celle de Tanabe *et coll.* [24]. Ayant observé par analyse XPS, que la composition de la zircone sulfatée est ZrO_2 et SO_4^{2-} , ils ont étudié ce solide en spectroscopie infrarouge d'adsorption de

la pyridine. Le spectre IR de la zircone sulfatée hydratée montre une augmentation de la bande à 1540 cm^{-1} correspondant à l'ion pyridinium (adsorption de la pyridine sur un site acide de Brønsted H^+) et une diminution de la bande à 1440 cm^{-1} correspondant à la pyridine liée coordinativement (adsorption de la pyridine sur un site acide de Lewis). Ces résultats s'expliquent, respectivement, par une augmentation du nombre de sites de Brønsted et une diminution du nombre de sites de Lewis. Il semble donc que les sites de Lewis et de Brønsted soient interchangeables par adsorption ou désorption de molécules d'eau. Ce modèle est approuvé par Davies *et coll.* [26].

Sur la base d'études par spectroscopie FTIR, Lavalley *et coll.* [27-29] ont proposé une structure différente (Figure 4). Le sulfate ne présente qu'une double liaison $\text{S}=\text{O}$ et, l'atome de soufre est lié à la surface de la zircone par trois liaisons $\text{S}-\text{O}-\text{Zr}$ (**I**). Toutefois ce modèle est en contradiction avec le degré d'oxydation $6+$ du soufre observé sur la zircone sulfatée [10, 23]. A l'état hydraté, le groupement sulfate acquiert une structure à caractère ionique dans laquelle l'atome de soufre n'est plus lié qu'à deux atomes de zirconium (**II**). Pour de faibles teneurs en soufre, ces structures rendent donc compte de deux espèces différentes de sulfates isolés. Celles-ci diffèrent par leur localisation sur les faces du cristal de la zircone. Pour des teneurs en soufre plus élevées, ils proposent une structure de type polysulfate (S_2O_7) (**III**). Ces structures ont été confirmées par Morterra *et coll.* [11, 13, 30, 31] et, par Escalona Platero *et coll.* [32, 33]. Par ailleurs, par une étude de caractérisation de la zircone sulfatée en microscopie électronique à transmission à haute résolution, Benaïssa *et coll.* [34] ont proposé les espèces (**I**) et (**II**). Toutefois, par la seule utilisation de cette technique, il ne leur a pas été possible de distinguer entre ces deux structures.

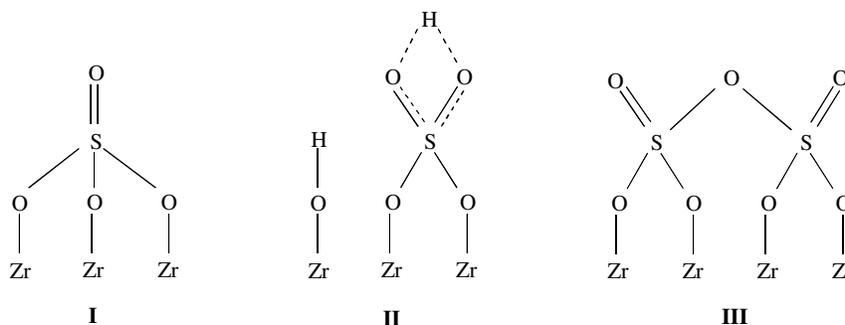


Figure 4. Structures des groupements sulfates proposées par Lavalley *et coll.* [27-29] : (I) sulfate isolé, (II) sulfate hydraté, et (III) polysulfate

Parera [35] a, quant à lui, suggéré une structure de surface pour la zircone sulfatée, complètement déshydratée et calcinée à 620°C (Figure 5). D'après cette structure, il y a un atome de soufre pour trois atomes de zirconium. Ce modèle présente trois types d'acidité de Lewis, qui diffèrent par leur force respective. Le site noté **a** représente un site acide de Lewis faible, alors que **b** et **c** sont des sites de plus grande acidité à cause de l'effet inductif de S=O. Une réhydratation partielle de la zircone sulfatée n'affecte pas l'activité catalytique, même si quelques sites de Lewis se transforment en sites de Brønsted (formation de groupes hydroxyles). Il conclut que les sites actifs de cette zircone sulfatée sont les sites acides de Lewis notés **b**, alors que les sites **a** et **c** sont les seuls à être hydratés.

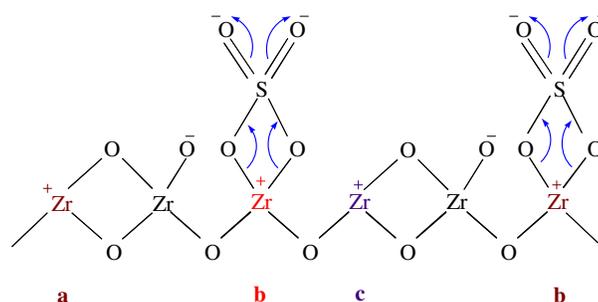


Figure 5. Structure de surface de $ZrO_2-SO_4^{2-}$ selon Parera [35]

Contrairement aux modèles précédents, Clearfield *et coll.* [36] ont proposé un modèle qui tient compte de la formation des sites de Brønsted en même temps que de la formation des sites de Lewis (Figure 6). Ils ont supposé que l'espèce prédominante dans la solution d'acide sulfurique est l'ion bisulfate. Celui-ci est capable de remplacer un pont $Zr-OH-Zr$ sur la surface de $Zr(OH)_4$ pendant l'étape de chimisorption (**I**). Ensuite, à la calcination, deux situations peuvent se présenter : soit l'ion bisulfate réagit avec un groupe hydroxyle adjacent ; soit deux groupements OH adjacents réagissent entre eux, libérant ainsi de l'eau et laissant l'ion bisulfate intact (**II**).

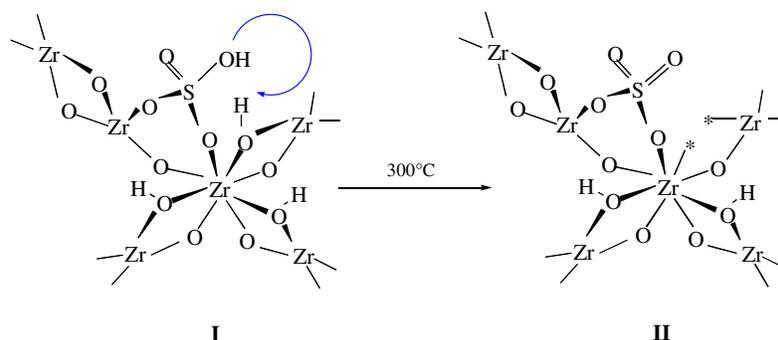


Figure 6. Représentation schématique de l'effet du chauffage sur un hydroxyde de zirconium sulfaté [36]

Un autre modèle structural a été proposé par Babou *et coll.* [37, 38] (Figure 7). Ils considèrent le site actif comme une molécule d' H_2SO_4 supportée à la surface de la zircone, cette dernière pouvant être hydratée de manière réversible. Lors de l'imprégnation des sulfates, l'interaction du support $\text{Zr}(\text{OH})_4$ avec l'acide sulfurique ionisé, fait que les protons sont piégés par les groupements hydroxyles de surface. Par la suite, les anions SO_4^{2-} sont piégés sur ces surfaces positivement chargées (**I**). Une déshydratation à des températures de 180-200°C résulte en la perte d'une première molécule d'eau menant à la formation de la structure (**II**) : la présence des espèces H_3O^+ et HSO_4^- entraîne une forte acidité de Brønsted. Une déshydratation supplémentaire à plus haute température (>200°C) libère une seconde molécule d'eau. Ce processus s'accompagne de la formation de SO_3 adsorbé, lié au support par des liaisons datives et exhibant une forte acidité (**III**).

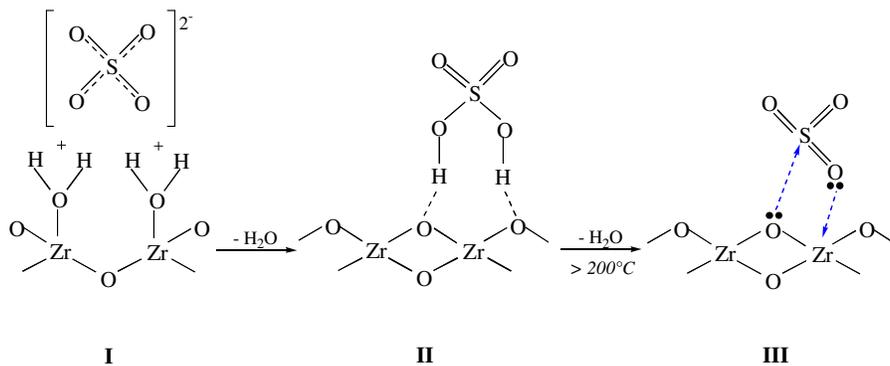


Figure 7. Structures des sites acides de Brønsted et de Lewis, selon Babou *et coll.* [37, 38]

Par ailleurs, Kustov *et coll.* [39] ont étudié la nature des sites acides de Brønsted de la zircone sulfatée par spectroscopie infrarouge et ont proposé deux structures différentes (Figure 8). Celles-ci reposent sur l'échange de groupements hydroxyles (présents sur la surface de l'hydroxyde de zirconium) par des anions HSO_4^- . Le modèle (**I**) est une structure ionique avec un proton formant une liaison multicentre avec le sulfate. La seconde structure (**II**) a un caractère covalent, avec des groupements $-\text{OH}$ liés par des liaisons de type hydrogène aux oxygènes de la surface de la zircone. Ce dernier modèle a également été suggéré par Sachtler *et coll.* [40].

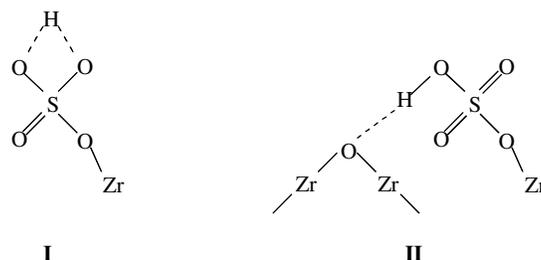


Figure 8. Structures des sites de Brønsted de la zircone sulfatée, selon Kustov *et coll.* [39]

En caractérisant la zircone sulfatée par IR et par une combinaison thermogravimétrie-spectrométrie de masse, White *et coll.* [41] ont suggéré une structure qu'ils jugent en adéquation avec les propriétés connues de ce solide acide (Figure 9). Chaque atome de soufre est entouré de cinq atomes d'oxygène. Cette structure, qui représente l'acidité de Lewis, peut être conceptualisée comme l'insertion d'une molécule de SO_3 dans la face cristallographique de la zircone quadratique, l'espèce SO_3 n'ayant qu'une liaison $\text{S}=\text{O}$.

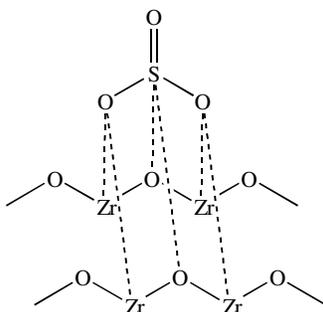


Figure 9. Structure potentielle de la zircone sulfatée [41]

Plus récemment, Laizet *et coll.* [42] ont émis l'éventualité de l'existence de trois sulfates (Figure 10). Ces espèces pourraient coexister à la surface du support ou évoluer avec la variation de la densité de sulfates de surface, c'est-à-dire avec la température de réduction. La structure **(I)**, un pyrosulfate, existerait pour un état de forte densité de sulfates. Cette structure est proche de celle proposée par Lavalley *et coll.* [27-29] (Figure 4). Avec une baisse de la concentration en sulfates de surface, les espèces sulfates évolueraient vers la structure **(II)**, un sulfate, puis vers l'entité **(III)**, un tétraoxyde de thionyle. Ces deux dernières espèces se retrouveraient pour des densités de sulfates, respectivement, moyennes et faibles. Le sulfate **(II)** est identique à celui de Tanabe *et coll.* [24] (Figure 2), et la structure **(III)** est très voisine de celle suggérée par White *et coll.* [41] (Figure 9).

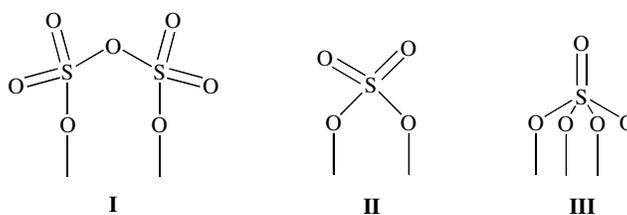


Figure 10. Structures des espèces sulfates, proposées par Laizet *et coll.* [42] :
(I) pyrosulfate, (II) sulfate, et (III) tétraoxyde de thionyle

Enfin, de récents travaux [43, 44] ont fait appel aux chimies informatique et quantique dans le but de clarifier la nature de la superacidité de la zirconie sulfatée. Kanougi *et coll.* [44] ont modélisé l'adsorption de H_2SO_4 sur des surfaces (-111), (101) et (111) de ZrO_2 de phases cristallines monoclinique, quadratique et cubique. De ces calculs, ils ont suggéré deux configurations (Figure 11). La première structure (I) peut être vue comme une molécule de SO_3 et une molécule de H_2O co-adsorbées côte à côte sur la surface d'une zirconie quadratique. L'eau présente une charge positive assez grande qui explique alors la forte acidité de Brønsted de ce solide acide. Une forte acidité de Lewis peut être modélisée en considérant des atomes de Zr de surface coordinativement insaturés, qui existeraient sur une surface de ZrO_2 quadratique présentant des défauts (II). Néanmoins, les valeurs fournies par ces modèles ne permettent pas de prédire la nature de la superacidité.

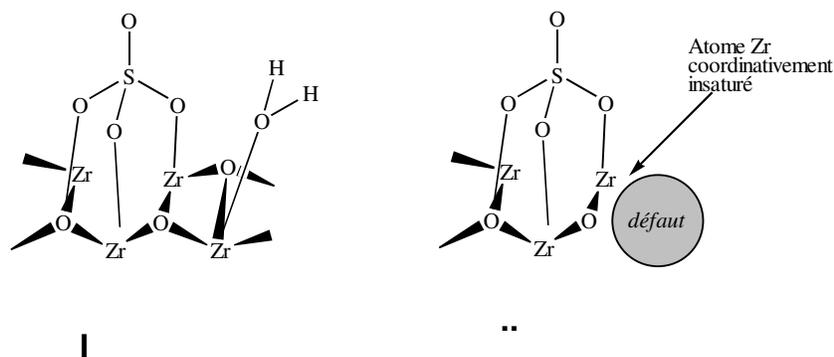


Figure 11. Configuration de H_2SO_4 sur ZrO_2 quadratique [44]
(I) Acidité de Brønsted, (II) Acidité de Lewis

En conclusion, il semble que proposer un modèle pour la structure des sites actifs de la zirconie sulfatée soit relativement compliqué. Cette remarque est appuyée par les observations de Poncelet *et coll.* [45]. En effet, par des études en spectroscopies XPS et Raman, ils ont décelé la présence d'espèces sulfates isolées et d'espèces polysulfates avec différents degrés de polymérisation. Ces différentes espèces sont à l'origine des sites acides de Brønsted et de Lewis, d'acidités différentes. Cependant, ils concluent qu'aux vues de ces résultats, il est difficile de proposer un quelconque modèle des sites acides.

1.3.2. Type(s) d'acidité des sites actifs

Pour identifier et distinguer les sites acides de Lewis et de Brønsted, la plupart des études entreprises ont principalement utilisé comme techniques de caractérisation la spectroscopie infrarouge et l'adsorption de molécules sondes (Pyridine, NH_3 , CO). Alors que certains auteurs considèrent qu'un seul type d'acidité, soit de type Brønsted, soit de type

Lewis, est responsable des propriétés catalytiques, d'autres pensent que la présence simultanée des deux acidités est indispensable pour rendre compte des propriétés catalytiques particulières de la zircone sulfatée.

Shimizu *et coll.* [46, 47] ont étudié la distribution des sites acides de Brønsted et de Lewis de différentes forces par spectroscopie IR de l'adsorption de la pyridine. Seuls les sites acides de Brønsted de plus grandes forces contribuent à l'isomérisation du *n*-butane. Les sites acides de Brønsted de faible acidité ne participent pas de façon significative à la réaction. De même, les sites acides de Lewis ne sont pas responsables des propriétés catalytiques.

Par contre, Yamaguchi *et coll.* [21, 22, 48, 49], Lavalley *et coll.* [50] et Srinivasan *et coll.* [51] rapportent, par leurs observations en IR de la pyridine adsorbée, que la zircone sulfatée ne possède que de l'acidité de Lewis. Ils n'observent jamais les bandes IR correspondant aux ions pyridinium, caractéristiques de la présence d'acidité de Brønsted. Parera [35] a proposé une structure de surface sur laquelle se distinguent trois sites acides de Lewis de différentes forces (Figure 5). Aussi, Morterra *et coll.* [52] montrent clairement que la présence de sites de Lewis est indispensable pour une activité catalytique à l'isomérisation du *n*-butane. L'étude par spectroscopie IR de l'adsorption de la molécule sonde CO, molécule connue pour se chimisorber sur des sites forts de Lewis, montre une baisse de l'activité par empoisonnement des sites actifs, l'activité étant ensuite restaurée par désorption du CO.

En fait, la majorité des publications s'accorde plutôt sur la présence simultanée des deux types d'acidité. Arata [10, 53] et Hino [53] ont observé, par adsorption de la pyridine, que les sites acides de Lewis et de Brønsted sont facilement convertis l'un dans l'autre par adsorption/désorption de molécules d'eau. La déshydratation du catalyseur par chauffage fait disparaître les sites acides de Brønsted, alors que les sites acides de Lewis deviennent prédominants. Cet effet réversible de l'eau, responsable d'une forte acidité de Lewis dans des conditions de déshydratation élevée et d'une forte acidité de Brønsted dans un état d'hydratation partielle, a également été reporté par Babou *et coll.* [38]. Par une étude de l'adsorption de bases (CO, pyridine et eau), ils ont plus particulièrement mis en évidence la coexistence de deux types de sites acides de Lewis et d'un type de site acide de Brønsted. Par ailleurs, Zhao *et coll.* [54] ont remarqué qu'à un degré d'hydratation modéré de la zircone sulfatée, les deux types d'acidité existent dans des proportions similaires. Morterra *et coll.* [11, 13, 30, 31, 55] ont montré que des centres acides de Brønsted et de Lewis coexistent. Le

rapport des sites de Brønsted sur les sites de Lewis dépend du degré d'hydratation du catalyseur. Leur étude révèle, même à haute déshydratation du catalyseur, la présence d'un petit nombre, jamais nul, de sites acides de Brønsted, due à des quantités résiduelles de molécules d'eau. Aucune acidité de Brønsted ne serait irréversiblement perdue pour des températures d'activation thermique supérieures à 650°C. Nascimento *et coll.* [56] ont établi que l'activité optimale du catalyseur zircon sulfaté correspond à un rapport des sites Brønsted/Lewis proche de la valeur 1 : ce qui représente une monocouche d'espèces soufrées sur la surface de ZrO₂. En d'autres termes, la forte acidité de la zircon sulfaté serait due à la présence simultanée des acidités de Brønsted et de Lewis, hypothèse avancée par de nombreuses équipes de recherche [2, 33, 34, 36, 39, 40, 45, 57-62]. Par contre, certains chercheurs [63-65] ont suggéré que la conversion d'hydrocarbures sur zircon sulfaté et Pt supporté sur zircon sulfaté pourrait être effectuée par des réactions d'oxydation/réduction en association avec les sites acides.

1.3.3. Influence de la procédure de sulfatation

En ce qui concerne l'influence de la procédure de sulfatation sur la formation des sites actifs, il ressort de l'ensemble des études que deux conditions doivent être satisfaites pour obtenir une zircon sulfaté catalytiquement active :

- Le soufre doit être à l'état d'oxydation 6+, mais la nature de l'espèce sulfatant et la procédure de sulfatation ne semblent pas très critiques [2, 10, 23],
- La sulfatation doit s'effectuer sur un support de zircon amorphe [17, 23].

Cependant cette dernière condition a été récemment mise en doute par Ward et Ko [4], et Morterra *et coll.* [13], qui ont préparé une zircon active par sulfatation de la phase quadratique de l'oxyde de zirconium. Ward et Ko [4] concluent que c'est la présence de groupements hydroxyles superficiels qui permet de former un solide actif après sulfatation du support. De même, il a été suggéré que la cristallisation de l'oxyde de zirconium, après sulfatation, est nécessaire pour développer une activité catalytique importante [11, 17].

1.4. ACIDITE ET SUPERACIDITE

Parmi les solides acides connus, certains ont une acidité si forte que le terme « superacide » est utilisé pour les décrire. La zircon sulfaté est un solide ayant une forte acidité, mais sa qualification de superacide est un sujet très sensible. Hino *et coll.* [1] ont

déterminé l'acidité de ce solide acide par la technique de Hammet. Cette méthode est basée sur le changement de couleur d'indicateurs basiques adsorbés sur une surface acide. Elle permet alors de donner une mesure de la force acide. La force acide est définie comme la capacité de la surface à convertir une base neutre adsorbée en son acide conjugué [66]. La fonction de Hammet H_0 est définie par la relation $H_0 = pK_a + \log \frac{[B]}{[BX]}$ où, pK_a est le pK de l'acide conjugué de la base, [B] la concentration de la base neutre (indicateur coloré), et [BX] la concentration, soit de $[BH^+]$ dans le cas de transfert de proton de la surface à l'adsorbat, soit de [BA] dans le cas de réaction de B avec un acide de Lewis A accepteur de paire d'électrons. Plus la valeur H_0 est petite (grande en valeur absolue) et plus cela correspond à une force acide grande.

Dans un premier temps, Hino *et coll.* [1] ont montré que la zircone sulfatée peut être considérée comme superacide : $H_0 \geq -14.52$. Puis, dans un second temps, Hino et Arata [53] ont précisé que ce superacide présente, en fait, une acidité beaucoup plus grande, telle que $H_0 \leq -16.04$. Suivant la définition de Gillespie [67], le terme superacide peut être attribué à tout acide qui présente une acidité plus forte que celle de 100% d'acide sulfurique, tel que $H_0 \leq -12$, $H_0 = -12$ étant la fonction de Hammet de H_2SO_4 .

Par ailleurs, Hino *et coll.* [1, 53] ont trouvé que la zircone sulfatée est catalytiquement active pour la réaction d'isomérisation du *n*-butane à température ambiante. Cette expérience est reconnue comme étant un moyen d'estimer l'acidité d'un catalyseur solide. Il semble donc que la zircone sulfatée ait un caractère superacide d'autant plus qu'en général les réactions de conversion d'hydrocarbures à basse température sont catalysées par des acides forts et, plus spécialement, par des liquides superacides, comme SbF_5-HF et SbF_5-FSO_3H [68, 69], dont les fonctions de Hammet sont d'environ -20 .

Par la suite, pour de nombreux auteurs, la superacidité de la zircone sulfatée et de ses formes modifiées n'a fait aucun doute. Cette conclusion s'est appuyée sur différentes caractérisations : conversion du nC_4 à basses températures [70, 71] ; IR [2] ; TPD de bases comme NH_3 [12, 31] ou d'un benzène substitué [72] ; et spectroscopies RMN et Raman [73].

Cependant, la superacidité de la zircone sulfatée est loin de faire l'unanimité. La technique de Hammet et les interprétations basées sur le changement de couleur visuel sont

critiquées et sont considérées comme des méthodes inexactes et inappropriées. Les valeurs H_0 seraient sans signification théorique et ne reflèteraient pas exactement la force acide des solides. C'est pourquoi, afin d'apporter une quantification précise de la force acide de la zirconie sulfatée, d'autres techniques ont été utilisées : TPD [61, 74] ; spectroscopie UV d'adsorption de bases [75, 76] ; spectroscopie IR d'adsorption de bases (NH_3 , CO , CH_3CN) et RAMAN [39, 40, 55, 77, 78] ; différentes techniques calorimétriques [37, 76] ; calculs théoriques [37] ; RMN du proton [40, 78, 79] ; échange H/D [80]. Toutes ces études s'accordent sur la non superacidité de la zirconie sulfatée. Toutefois ces travaux sont unanimes quant à sa très forte acidité, qui serait comparable à celle de l'acide sulfurique.

1.5. ACTIVITE CATALYTIQUE ET DESACTIVATION DE $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

La zirconie sulfatée est un solide acide très actif pour catalyser les réactions d'isomérisation d'alcane aux basses températures [1, 81-83], et plus particulièrement, pour l'isomérisation du *n*-butane [1]. Ainsi, Parera *et coll.* [84], par une étude comparative de la réaction d'isomérisation du $n\text{C}_4$ sur la zirconie sulfatée et sur la zéolite H-mordenite ont remarqué que la zirconie sulfatée est active à de plus basses températures que cette zéolite superacide. Cependant, ce catalyseur se désactive très rapidement, et le mécanisme exact par lequel la désactivation prend place est sujet à discussion. Deux mécanismes sont proposés :

- L'état d'oxydation du soufre des espèces sulfates est réduit d'un état 6+ à des états d'oxydations inférieurs. Ceci a alors pour conséquence une baisse de la force acide, car la force des sites acides de Lewis est développée par la présence des ions sulfates [2, 10, 84, 85].
- Des oligomères à l'origine du coke se forment sur la surface active du catalyseur à partir d'espèces oléfiniques : il y a alors empoisonnement des sites actifs [23, 70, 85-88].

Risch et Wolf [89] ont travaillé avec le *n*-pentane et ils ont constaté que l'activité catalytique de la zirconie sulfatée pour l'isomérisation de ce réactif suit la même évolution que dans le cas du *n*-butane : après une activité initiale forte, le catalyseur se désactive très rapidement vers un état de faible activité résiduelle. Cette même évolution de l'activité a été observée par Pârvulescu *et coll.* [90] avec des réactifs comme le *n*-hexane et le méthylcyclopentane, et par Grau et Parera [91] dans le cas du *n*-octane.

1.6. ZrO₂-SO₄²⁻ MODIFIEE

Pour pallier à la désactivation rapide de ZrO₂-SO₄²⁻, de nombreux chercheurs ont travaillé sur le développement de son activité catalytique et de sa stabilité. Dans ce contexte, il a été trouvé que la modification de la zircone sulfatée par des métaux de transition est bénéfique, puisque ces nouveaux catalyseurs présentent alors une meilleure activité catalytique. Un grand nombre de métaux a été testé : V [92] ; Cr [92, 93] ; Co [93, 94] ; Ni [93-96] ; Cu [93] ; Zn [93, 94] ; Ga [45] ; Ru [97] ; Rh [97] ; Pd [97] ; Cd [93] ; In [45] ; W [93] ; Os [97] ; Ir [97] ; Tl [45] ; Mn [40, 61, 64, 74, 92, 94, 95, 98-110] ; Fe [40, 61, 64, 74, 92-95, 98-110] ; Pt [70, 93, 96, 97, 107, 111-133].

Parera *et coll.* [93] ont comparé l'apport de différents métaux. Ceci leur a permis de dresser un classement des catalyseurs modifiés, par activité décroissante : Pt > Ni >> W > Co >> Cr > Fe >> zircone sulfatée > Cu ~ Zn ~ Cd. Les cations Cu, Zn et Cd de configuration électronique d⁰ et d¹⁰ ont un effet négatif sur l'activité catalytique : ils se comportent comme des poisons. Par contre, le rôle bénéfique des autres métaux peut être relié à la disponibilité des électrons des couches externes d partiellement remplies : la hausse de l'activité semble être reliée à l'affinité électronique des cations. Hino et Arata [97] ont modifié la zircone sulfatée par des métaux nobles. Ils remarquent, pour la réaction d'isomérisation du *n*-butane, que l'activité des catalyseurs peut se ranger, par activité décroissante, selon Ir ~ Pt > Rh > Ru ~ Os > Pd. Par ailleurs, Gates *et coll.* [94], qui ont étudié l'apport des métaux de transition de la première ligne du tableau périodique, montrent que le Fe et le Mn multiplient l'activité catalytique par un facteur 2 ou 3, alors que le Co, le Zn et le Ni n'ont qu'un effet modeste.

Parmi ces agents modifiants, le Fe, le Mn et le Pt présentent les meilleures améliorations de l'activité et de la stabilité de la zircone sulfatée.

1.6.1. Modification par le Fer et le Manganèse

Gates *et coll.* [94, 98-101] ont observé que l'activité catalytique de la zircone sulfatée pour la réaction d'isomérisation du butane à basse température est améliorée par l'addition de Fe et de Mn. Ils expliquent cet effet par la création de sites acides additionnels avec une force plus élevée, comme le confirment les résultats des analyses TPD de l'adsorption du benzène de Lin et Hsu [102]. Cependant la validité des résultats obtenus par la technique TPD pour la

caractérisation de la force acide de catalyseurs zircone sulfatée et zircone sulfatée modifiée est mise en doute à cause de la désorption oxydante des molécules sondes adsorbées (pyridine, acrylonitrile, ammoniac, benzène) pendant le processus de chauffage [40, 61, 64, 74, 103].

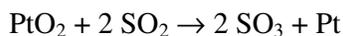
Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et par RMN de bases adsorbées, Sachtler *et coll.* [40, 104-106] ont trouvé que la zircone sulfatée et le Fe-Mn supportés sur zircone sulfatée ont la même force acide. Ils expliquent alors la différence d'activité entre ces deux catalyseurs sur la base de considérations mécanistiques. Ils affirment que l'augmentation d'activité n'est pas associée à l'accroissement de la force acide des sites, mais plutôt à la formation d'alcènes qui participent à la réaction. Ces alcènes, s'oligomérisant avec des ions carbéniums C_4^+ , sont à l'origine d'intermédiaires C_8^+ plus réactifs. Wan *et coll.* [61], Coelho *et coll.* [95], Tabora et Davis [107], et Gates *et coll.* [108, 109] confirment cette hypothèse.

La présence du Mn en conjonction avec le Fe ne modifie pas l'activité catalytique par elle-même, mais elle favorise l'augmentation de la dispersion du Fe [95]. Par ailleurs, la séquence d'incorporation de ces deux métaux n'affecte pas l'activité catalytique de manière significative. Ils peuvent promouvoir l'activité de la zircone sulfatée individuellement. Toutefois, l'effet promoteur du Fe est supérieur. Le catalyseur ne contenant que le Fe est même plus actif que l'homologue bimétallique [92, 110]. Malheureusement, ce catalyseur Fe-Mn supportés sur zircone sulfatée souffre aussi d'une rapide désactivation [94, 98-101, 107].

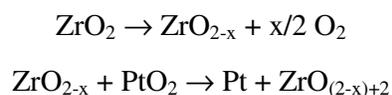
1.6.2. Modification par le Platine

Le platine est le métal noble le plus utilisé comme promoteur de la zircone sulfatée [70, 93, 96, 97, 107, 111-133]. Dans la majorité des catalyseurs, le Pt représente moins de 1% en poids du catalyseur. L'ajout de cette fonction métallique à la fonction acide de la zircone sulfatée confère au catalyseur des propriétés bifonctionnelles. Néanmoins, l'état et le rôle du platine sont sources de débats.

Sayari et Dicko [111] ont étudié l'état du platine par les techniques XPS, DRX et TPR. Ils concluent que le Pt sur la surface de la zircone sulfatée est dans un état métallique, même après une calcination sous air à 600°C. En fait, pendant l'étape de calcination, le SO_2 formé par une décomposition des sulfates de surface réagit avec l'oxyde de platine, réduisant ainsi ce métal dans sa forme métallique [111, 112] :



De même, Zhao *et coll* [113], par spectroscopies EXAFS et XANES, ont montré que le platine existe à l'état métallique après une calcination à 725°C. Par ailleurs, aucun changement détectable dans l'état de valence du Pt n'est observé pour la conversion d'hydrocarbures à 150°C sous pression d'hydrogène. Le Pt métallique est présent sous forme de larges cristaux ($\leq 100 \text{ \AA}$) avec un nombre de coordination moyen d'environ 12. Par contre, ils expliquent la réduction du Pt d'une manière différente de Sayari et Dicko [111] :



Contrairement à ces auteurs, Hattori *et coll.* [114-119], par les techniques EXAFS, XANES, DRX, XPS et TPR, ont indiqué que le Pt est surtout dans un état cationique, une petite fraction du Pt étant tout de même métallique. Les cations métalliques correspondent à un mélange d'oxyde de platine et de sulfate de platine. Toutefois, une étude complémentaire de Hattori *et coll.* [120, 121] a apporté des précisions à ces précédentes remarques. Ils ont observé la coexistence de Pt métallique avec du Pt sous une forme cationique. Un modèle tenant compte des deux états du Pt permet de justifier cette observation : après réduction du catalyseur, des particules de Pt oxydé seraient présentes à la surface d'un cœur métallique de Pt (Figure 12). Par ce modèle, ils expliquent pourquoi, lors de leurs premiers travaux [114-119], le Pt métallique n'a pas été observé.

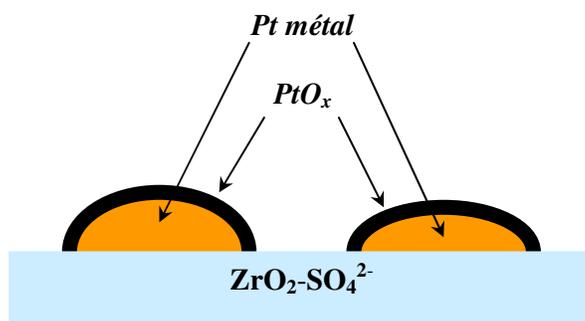


Figure 12. Etats du Pt, selon Hattori *et coll.* [120]

Concernant le rôle du Pt dans les réactions de conversion des *n*-alcane, deux interprétations sont données. Selon l'hypothèse que la réaction de transformation des hydrocarbures procède via un mécanisme bifonctionnel en présence de Pt, Iglesia *et coll.* [122, 123] expliquent le rôle du Pt par l'augmentation de la fonction d'hydrogénation, et donc, par un meilleur équilibre entre cette fonction et la fonction acide. Le Pt catalyse la dissociation de la molécule d'hydrogène en hydrure et en proton, alors que la fonction acide

permet les transformations du squelette carboné. Suivant l'hypothèse d'Iglesia *et coll.* [122, 123], Chao *et coll.* [124] affirment que pour la réaction d'isomérisation monomoléculaire du *n*-butane, le proton agit comme un site acide de Brønsted permettant la formation d'ions. Quant à l'hydrure, celui-ci se combine avec un ion carbénium faiblement adsorbé pour former un alcane. Par cette réaction, l'hydrure décroît alors le temps de vie à la surface des ions carbéniums, réduisant par-là même leur possibilité de β -scission conduisant au craquage.

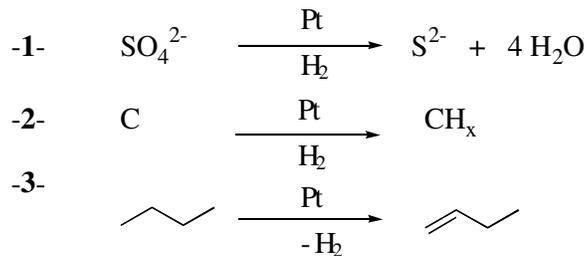
Garin *et coll.* [70] ont établi que la faible désactivation du Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ en présence d'hydrogène est due à la diminution de la formation de coke par l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés précurseurs des dépôts carbonés. De plus, ils ont affirmé que si la pression d'hydrogène est suffisamment élevée, l'addition de Pt n'a que peu d'influence sur l'activité et la stabilité de la zircone sulfatée. Contrairement à Garin *et coll.* [70], Parera *et coll.* [125], Kim *et coll.* [126] et Fujimoto *et coll.* [127] ont postulé que, pour bénéficier des avantages fournis par les catalyseurs Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, la présence simultanée du Pt et de l'hydrogène est nécessaire. Le Pt sans l'hydrogène n'a aucun impact significatif sur l'activité d'isomérisation et sur la stabilité du catalyseur. Sur ce catalyseur bifonctionnel métal-acide, le Pt agit comme un catalyseur de déshydrogénation. Il maintient les sites actifs et empêche la formation d'oligomères et de coke. Suivant les mêmes idées, Paal *et coll.* [128] considèrent que seuls quelques centres acides très actifs sont à l'origine de l'activité catalytique de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Ces sites actifs seraient formés par l'interaction de sites de Pt avec des groupes sulfates sur des surfaces de ZrO₂ à hauts indices de Miller. Ils proposent de nommer ces centres de coopération métal-acide : « compressed bifunctional sites », où le Pt active la dissociation du dihydrogène nécessaire à l'isomérisation sur la partie acide de l'ensemble.

La deuxième interprétation est fournie dans la littérature ouverte quant au rôle du Pt dans les réactions d'isomérisation des alcanes ; celle-ci est proposée par Hattori *et coll.* [114-121], par Fujimoto *et coll.* [127] et par Duchet *et coll.* [129-131]. Ils suggèrent que l'effet promoteur de l'hydrogène est dû à la formation de sites acides forts à la surface de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Le comportement de H₂ peut alors être résumé comme suit : la molécule d'H₂ s'adsorbe sur la particule de Pt et se dissocie en deux atomes d'hydrogène. L'atome d'hydrogène adsorbé subit ensuite une migration sur la surface du support selon un processus précis, le « spillover ». Cet atome migre vers un site de Lewis, où un proton H⁺ se forme par libération d'un électron. Ce proton est stabilisé par l'atome d'oxygène à proximité du site acide de Lewis et il agit alors comme un site actif. Le site de Lewis, en acceptant cet électron,

s'affaiblit. De tels sites de Lewis affaiblis forment moins de coke et sont donc à l'origine d'un catalyseur avec une stabilité améliorée. Le second atome d'hydrogène réagit avec ce site de Lewis en acceptant un électron. Il se forme alors une liaison entre H^- et le site acide de Lewis. Par évacuation de l'hydrogène dans la phase gaz, les processus inverses prennent place pour restaurer les sites de Lewis initiaux et pour éliminer les sites acides protoniques. Ces derniers sont donc générés et éliminés en fonction de la pression d'hydrogène.

Le terme « spillover » a été initialement introduit par Boudart [132]. Ce phénomène a permis d'expliquer l'accélération significative de la réduction d'oxydes, tels que WO_3 [133], NiO [134], V_2O_5 [135], Fe_2O_3 , Co_3O_4 , UO_3 , MnO_2 [136], CuO [137], et CeO_2 [138], sous hydrogène en présence de métaux de transition. Le métal de transition dissocie l'hydrogène moléculaire en hydrogènes atomiques. Ces derniers traversent alors l'interface entre le métal de transition et l'oxyde, migrent sur la surface du support sous la forme d'une paire proton-électron. Cette migration est visualisée comme le saut d'un proton d'un ion O^{2-} de l'oxyde à un autre, alors que les électrons migrent sous la surface. Une forte densité de groupements hydroxyles OH est donc indispensable. L'oxyde réductible doit être un semi-conducteur. Toutefois, comme ce modèle nécessite une vitesse finie pour la migration des électrons, il ne prédit aucune mobilité des atomes d'hydrogène à la surface d'un oxyde non-conducteur, tels que SiO_2 , Al_2O_3 , ou une zéolite, sauf à de très hautes températures. Cette supposition est confirmée par les travaux de Sachtler *et coll.* [139, 140]. Ils ont mis en évidence la présence et l'absence de « spillover » d'hydrogène, respectivement, sur l'oxyde Fe_2O_3 et sur des zéolites Na-mordenite.

Enfin, Morterra *et coll.* [141] ont postulé que le Pt joue différents rôles en tant que composant de la zircone sulfatée (Figure 13). Sous pression d'hydrogène, le Pt réduit l'atome de soufre de l'anion sulfate SO_4^{2-} en S^{2-} , en produisant des molécules d'eau (réaction (1)). Une activation du catalyseur peut être opérée sous air (activation oxydante) afin d'éviter cette réaction (1) qui conduit au masquage des centres Pt. Les rôles principaux du Pt dans la catalyse sont ceux indiqués par les réactions (2) et (3) : hydrogénation et déshydrogénation. L'hydrogénation de carbone, catalysée par le Pt, (réaction (2)) est favorisée à des pressions d'hydrogène croissantes, alors que la réaction de déshydrogénation d'un alcane sur le Pt (réaction (3)) sous-entend un effet négatif de l'hydrogène.

Figure 13. Rôles du Pt, d'après Morterra *et coll.* [141]

2. L'ISOMERISATION ET LE CRAQUAGE

Les réactions d'isomérisation et de craquage d'hydrocarbures peuvent avoir lieu sur différents catalyseurs : catalyseur monofonctionnel métallique ; catalyseur monofonctionnel acide ; et catalyseur bifonctionnel. Ainsi, selon la nature du catalyseur, les mécanismes réactionnels d'isomérisation et de craquage changent. Ceci amène donc une distinction entre les catalyses monofonctionnelles et la catalyse bifonctionnelle.

2.1. LA CATALYSE METALLIQUE

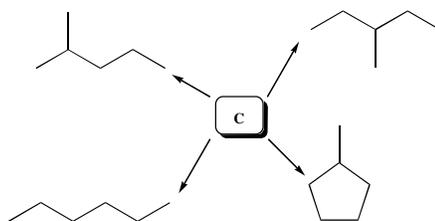
Une fonction métallique peut catalyser des réactions de réarrangement d'hydrocarbures. Différents mécanismes peuvent avoir lieu sur les métaux de transition (métal sur un support neutre, monocristal ou film métallique), et plus particulièrement sur le Pt : réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, d'isomérisation et d'hydrogénolyse [142].

L'isomérisation d'alcane sur les métaux peut se dérouler selon deux mécanismes :

- *Le mécanisme d'isomérisation par déplacement de liaison (« bond shift »)*, qui correspond à un déplacement d'une liaison C-C [142] :



- *Le mécanisme cyclique*, qui implique une déshydrocyclisation d'une espèce intermédiaire cyclopentanique adsorbée « C », suivie par l'ouverture du cycle et la désorption des produits [142]:



Pour les réactions d'hydrocraquage en catalyse métallique, il s'observe, en général, des différences en fonction des métaux ayant un pouvoir d'isomérisation. Sur le platine, une rupture statistique de toutes les liaisons C-C a lieu. Sur le palladium, la réaction de déméthylation est favorisée. Par contre, la réaction de dééthylation est favorisée sur l'iridium. Dans tous les cas, les nombres de moles des différents produits craqués sont égaux. Par exemple, avec les hexanes, il y aura autant de C₁ que de C₅, et autant de C₂ que C₄ [142].

2.2. LA CATALYSE ACIDE

Les catalyseurs acides solides peuvent présenter une acidité de Brønsted et une acidité de Lewis. Selon le type d'acidité, le mécanisme de transformation de l'alcane diffère.

2.2.1. La catalyse acide sur des sites de Brønsted

Les sites acides de Brønsted sont des sources de protons H⁺. Le mécanisme commence par la protonation du réactif RH sur ces sites, qui conduit à la formation d'un ion carbonium [22]. Un ion carbonium est un carbocation dans lequel un des atomes de carbone est pentavalent (Figure 14). Cette première étape nécessite une forte acidité, qui est disponible sur les catalyseurs acides solides. L'ion carbonium est ensuite déshydrogéné en un ion carbénium, carbocation avec un atome de carbone trivalent (Figure 14). Une fois ce cation isomérisé, la séquence se termine par la désorption de l'ion *iso*-carbénium et par un transfert d'hydrure. Cet hydrure peut provenir d'un hydrocarbure, qui, du coup, régénère l'ion carbénium initial [22].



Figure 14. Ion carbonium (I) et Ion carbénium (II)

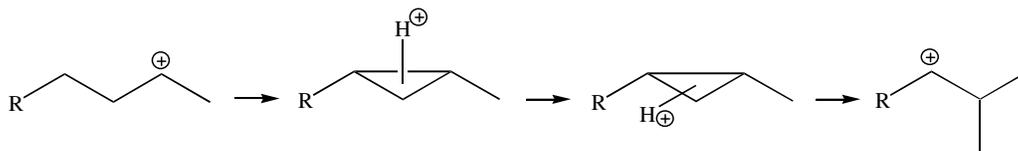
2.2.2. La catalyse acide sur des sites de Lewis

Certains chercheurs insistent sur la présence et la participation des sites acides de Lewis de la zircone sulfatée dans les réactions d'isomérisation d'alcanes [56, 141]. Un site acide de Lewis est susceptible d'accepter un ou plusieurs électron(s) : soit les sites acides de

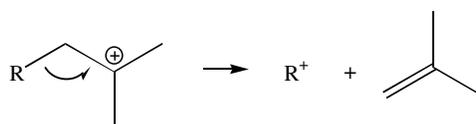
Lewis Zr^{4+} et les bases de Lewis O de la zircone sulfatée. Cette paire acide-base est considérée comme le site actif. L'isomérisation commence par une abstraction d'hydrure de l'hydrocarbure sur des atomes Zr coordinativement insaturés. Il se forme un ion carbénium (Figure 14). Celui-ci est stabilisé sur les sites basiques de Lewis [96, 121]. Après isomérisation de cet ion, un alcane isomère désorbe par hydrogénation du cation à partir des hydrures créés pendant l'étape d'initiation.

2.2.3. Isomérisation et craquage

En général, en catalyse acide, seuls les produits ramifiés sont formés, et les réactions de cyclisation et d'allongement de chaîne n'ont pas lieu. La réaction d'isomérisation d'alcane linéaires ayant plus de quatre atomes de carbone se déroule via la formation, à partir d'un ion carbénium secondaire, d'un intermédiaire cyclopropane protoné [143] :



Pour les réactions d'hydrocraquage, les alcanes C₁ et C₂ ne sont jamais présents. Les produits de craquage sont formés par β -scission d'ions carbéniums secondaires et tertiaires. La β -scission est la rupture d'une liaison C-C placée en β du carbone chargé positivement [143] :



2.3. LA CATALYSE BIFONCTIONNELLE

Un catalyseur bifonctionnel est un catalyseur qui possède deux fonctions distinctes : une fonction acide, qui est la fonction principale pour les réactions d'isomérisation et de craquage, et une fonction métallique, fonction de déshydrogénation et d'hydrogénation.

2.3.1. Les catalyseurs bifonctionnels à base de zéolites

Les catalyseurs bifonctionnels Pt ou Pd supportés sur zéolites sont les plus étudiés, comme l'atteste le grand nombre de publications disponibles dans la littérature [144-166].

L'isomérisation sur les catalyseurs bifonctionnels se déroule suivant un mécanisme bifonctionnel. C'est dans les années 1950 que ce mécanisme (Figure 15) a été proposé pour la première fois par Mills *et coll.* [144]. Suivant ce mécanisme, le réactif alcane, dans la phase gaz, est dans un premier temps adsorbé sur la fonction métallique, où il est déshydrogéné. L'alcène ainsi formé désorbe et migre vers la fonction acide. Sur le site acide, il est adsorbé et protoné, formant un ion carbénium. Ce dernier s'isomérisé. Puis, le carbocation branché est déprotoné. L'alcène branché migre alors vers le site métallique, où il est hydrogéné. Et c'est ainsi que l'alcane branché, isomère du réactif initial, est formé selon le mécanisme bifonctionnel traditionnel. Ce modèle est basé sur des étapes d'adsorption dissociative sur le métal (I) en accord avec le schéma cinétique de Langmuir-Hinshelwood. Ce schéma ne considère le métal que dans les processus de déshydrogénation et d'hydrogénation :

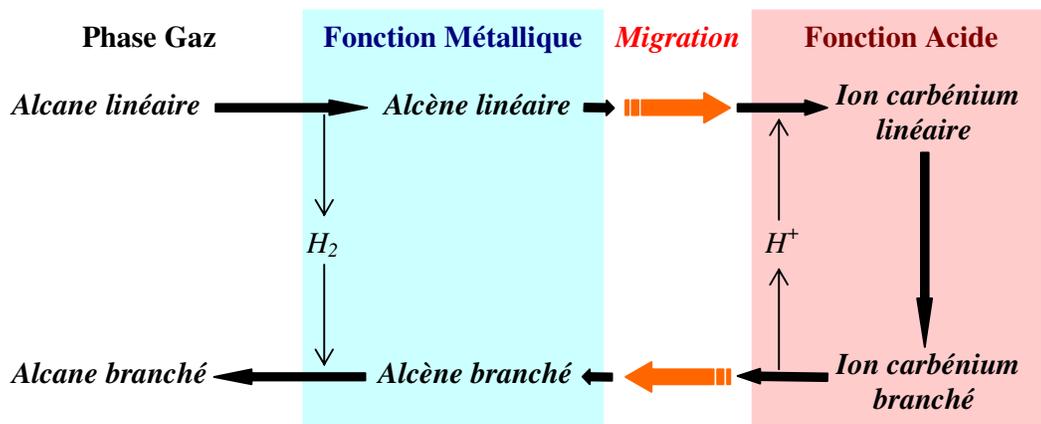
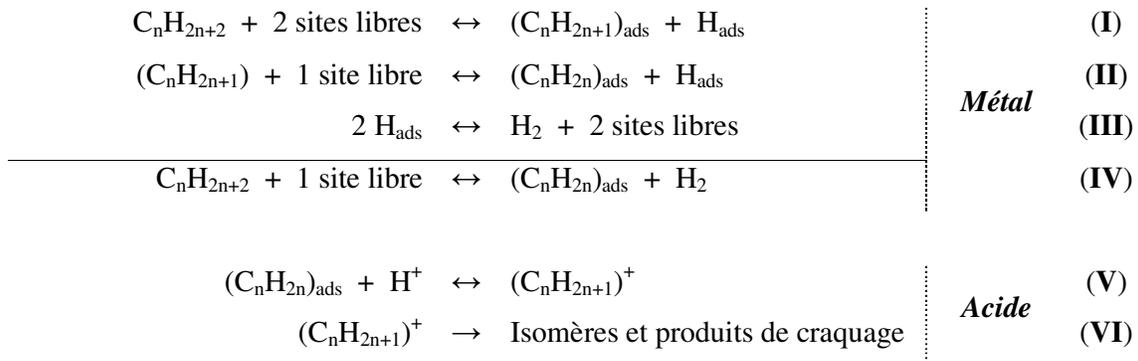


Figure 15. Mécanisme bifonctionnel traditionnel, proposé par Mills *et coll.* [144]

Le même schéma a été proposé par Weisz et Sewgler [145], et Coonradt et Garwood [146] pour les réactions d'isomérisation et de craquage d'alcane sur des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur zéolites. Ils expliquent le craquage par la β -scission d'ions

alkylcarbéniums en fragments plus légers : carbocation et oléfine. Les alcènes migrent directement sur le site métallique, alors que les cations ne migrent qu'après déprotonation.

Plus récemment, Martens *et coll.* [147-151] ont suggéré une version un peu plus élaborée du mécanisme bifonctionnel. Ils tiennent plus particulièrement compte de la nature des ions carbéniums formés sur les sites acides. L'ion alkylcarbénium secondaire, initialement formé, se réarrange en un ion tertiaire via des intermédiaires cyclopropanes protonés. Les cations tertiaires sont en fait les seuls intermédiaires susceptibles de se craquer par β -scission. Par ailleurs, Park et Ihm [152] ont proposé un schéma légèrement différent. En fait ils supposent que les ions alkylcarbéniums peuvent être formés selon deux chemins réactionnels possibles : le mécanisme bifonctionnel « idéal » ; et, la protonation de l'alcane sur un site acide en un ion carbonium, qui se déshydrogène ensuite en un ion carbénium.

Ces dernières années, certains chercheurs ont apporté de petites modifications au mécanisme bifonctionnel « idéal ». Sachtler *et coll.* [153-156] ont considéré que les ions carbéniums C_5^+ adsorbés sur Pt/H-mordenite sont formés via une adsorption du *n*-pentane sur des adduits « Pt-proton ». Ces adduits ou « collapsed bifunctional sites » regroupent la fonction métallique et la fonction acide en un site unique. En comparaison au mécanisme bifonctionnel traditionnel, l'étape de migration entre les deux sites est supprimée. Le réactif s'adsorbe sur l'adduit H^+Pt_n , où il est déshydrogéné et protoné en ion carbénium. Tout en restant adsorbé sur l'adduit, cet ion s'isomérisé. Finalement, l'ion alkylcarbénium désorbe après hydrogénation sur la fonction métallique. Toutes les étapes de la réaction se déroulent pendant une seule et unique adsorption de la molécule. De plus, contrairement au mécanisme bifonctionnel « idéal », l'étape d'adsorption est associative, et suit le modèle cinétique d'Eley-Rideal :



Enfin, Chu *et coll.* [157] ont proposé un mécanisme, dans lequel les sites acides sont principalement responsables des réactions d'isomérisation du *n*-hexane sur un catalyseur Pt/H- β , et le rôle principal de la fonction métallique est d'hydrogéner les alcènes de telle sorte que leur concentration reste très faible. Ceci n'est possible que par une proximité entre les particules du métal et les sites acides.

Malgré quelques modifications, tous ces précédents auteurs sont en accord avec les grandes lignes du mécanisme bifonctionnel « idéal ». Par contre, certains chercheurs ne soutiennent pas ce mécanisme, mais proposent plutôt un mécanisme basé sur le « spillover » (cf. § 1.6.2.) [127, 158, 159].

2.3.2. Le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻

Concernant le catalyseur Pt supporté sur zircone sulfatée, les avis sont tout aussi opposés. Alors que certains considèrent le mécanisme bifonctionnel « idéal » comme expliquant la conversion des hydrocarbures [167-169], d'autres en sont beaucoup moins convaincus. D'une manière générale, les travaux publiés en défaveur du mécanisme bifonctionnel « idéal » supportent le concept de « spillover » de l'hydrogène. En effet, Hattori *et coll.* [114, 119, 121], Iglesia *et coll.* [122, 123], Duchet *et coll.* [129-131] et Comelli *et coll.* [170] ont constaté que l'étude cinétique montre un ordre de réaction positif par rapport à l'hydrogène. Or celui-ci est normalement négatif pour un catalyseur bifonctionnel classique, puisque l'équilibre de déshydrogénation initiale est défavorable en présence d'hydrogène. Ils en concluent que le Pt est à l'origine du « spillover ». Néanmoins, ils n'écartent pas totalement l'éventualité d'une petite contribution de la catalyse bifonctionnelle. Ce concept de « spillover » est totalement approuvé par Parera *et coll.* [171, 172].

Parmi les chercheurs confortant le comportement bifonctionnel de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, Paàl *et coll.* [128, 173] proposent un mécanisme bifonctionnel particulier, où les sites acides et les sites métalliques ont une action concertée. Ils proposent la dénomination « compressed bifunctional sites » pour définir ces centres de coopération acide-métal. Ce site est de même nature que celui proposé par Sachtler *et coll.* [153-156, 162] « collapsed bifunctional sites », pour des catalyseurs Pt et Pd supportés sur zéolites (cf. § 2.3.1.).

2.4. MECANISMES D'ISOMERISATION ET DE CRAQUAGE SUR ZrO₂-SO₄²⁻ ET Pt/ZrO₂-SO₄²⁻

Parmi les études sur la conversion de *n*-alcanes sur la zircone sulfatée et le Pt supporté sur zircone sulfatée, quelques publications concernent les mécanismes réactionnels d'isomérisation et de craquage. La molécule la plus étudiée est le *n*-butane, pour laquelle les débats portent sur la mono- ou la bi-molécularité des réactions.

2.4.1. Isomérisation du *n*-butane

Chao *et coll.* [124] et Fujimoto *et coll.* [127] ont postulé que l'isomérisation du nC_4 suit un mécanisme monomoléculaire. Par l'utilisation de butanes marqués au ^{13}C , Garin *et coll.* [71] ont confirmé et ont ajouté que la réaction se fait par la formation d'un intermédiaire cyclopropane protoné.

Par contre, Sachtler *et coll.* [104, 106, 156, 162] ont pensé que l'isomérisation ne peut se faire via cet intermédiaire, car sa formation suppose celle d'ions carbéniums primaires, qui sont très instables d'un point de vue thermodynamique. En fait, ils affirment, sur la base d'études faisant intervenir des molécules de *n*-butane doublement marquées au ^{13}C en 1 et 4, que le mécanisme prédominant est le mécanisme intermoléculaire. Ce mécanisme bimoléculaire suppose la combinaison d'une molécule de butène avec un ion carbenium C_4^+ . L'ion carbénium octyle C_8^+ ainsi formé peut alors s'isomériser en ions carbéniums tertiaires, parmi lesquels certains sont connus pour subir facilement une β -scission en deux fragments iC_4 . Aussi, Tabora et Davis [107], utilisant un butane marqué en 1, et Morterra *et coll.* [141] ont confirmé ce point de vue.

D'après Tran *et coll.* [174], la différence dans les mécanismes d'isomérisation du butane, trouvée par Garin *et coll.* [71] et Sachtler *et coll.* [104, 106, 156, 162], est principalement due à la nature du gaz utilisé dans les expériences, N_2 ou H_2 . Tran *et coll.* [174] montrent que, sous N_2 , l'isomérisation se fait par un mécanisme bimoléculaire, et que l'hydrogène a un effet inhibiteur sur ce mécanisme. Cette observation permet alors à Tran *et coll.* [174] d'expliquer les résultats des recherches menées par Garin *et coll.* [71] : le mécanisme intramoléculaire est prédominant car l'effet inhibiteur de H_2 est particulièrement prononcé du fait de sa pression partielle élevée.

Par ailleurs, Arata *et coll.* [175] ont envisagé les deux mécanismes : intra- et intermoléculaire. La réaction monomoléculaire a lieu sur les sites acides de Lewis. Le butane y est converti en un cation butyle secondaire, qui s'isomériser en un ion carbénium primaire via un intermédiaire cyclopropane protoné. Le cation primaire est facilement transformé en un ion tertiaire par un simple déplacement d'hydrogène. A la dernière étape, l'*isobutane* désorbe de la surface une fois que le cation tertiaire a accepté un hydrure provenant du site actif. Sur les sites acides de Brønsted, un proton s'ajoute à une liaison C-H du butane. L'ion carbonium alors formé se déshydrogène par élimination de H_2 en un cation butyle secondaire. Cet ion est

le même que celui obtenu sur un site de Lewis. Celui-ci peut aussi suivre le mécanisme monomoléculaire. Toutefois, par l'élimination d'un proton sous forme H_2 , la surface du catalyseur est déficitaire en H^+ . C'est pourquoi, pour combler ce manque, le cation butyle libère un proton et devient un alcène. Cette molécule de butène est en fait l'intermédiaire de la réaction bimoléculaire. Après l'accumulation d'alcènes de surface, l'isomérisation via un intermédiaire C_8^+ a lieu. Ainsi, ils proposent que le mécanisme monomoléculaire se déroule pendant la période d'induction de l'activité catalytique, alors que le mécanisme bimoléculaire démarre après la période correspondant à la formation des alcènes de surface.

2.4.2. Isomérisation et craquage d'autres n-alcanes

Même si la grande majorité des publications concerne les mécanismes de réaction du nC_4 , quelques chercheurs ont travaillé sur des hydrocarbures différents, comme le n -pentane. En général, l'isomérisation de cet alcane sur le catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ est considérée comme suivant principalement le mécanisme monomoléculaire [156, 162, 175]. Néanmoins la présence d'alcane C_4 et C_6 en petites quantités parmi les produits de réaction indique une faible contribution d'un mécanisme bimoléculaire [156, 162]. L'isomérisation de l'ion carbénium secondaire, nC_5^+ , procède via un intermédiaire cyclopropane protoné, qui par ouverture du cycle donne un ion carbénium secondaire branché. Ce dernier est facilement converti en un ion carbénium tertiaire par simple migration « 1-2 » d'hydrure. Le mécanisme intermoléculaire fait intervenir un intermédiaire C_{10}^+ , formé par la réaction entre un pentène et un cation C_5^+ . Cet intermédiaire s'isomérisé en ions carbéniums tertiaires, dont certains peuvent se scinder en deux par β -scission, formant soit deux fragments C_5 , soit un C_4 et un C_6 [156, 162].

Comelli *et coll.* [170] ont étudié la conversion du n -hexane sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$. Ils considèrent que l'isomérisation, qui est la réaction prédominante (90%), et le craquage, font intervenir les mêmes « intermédiaires polymériques » issus d'un mécanisme bimoléculaire. D'ailleurs, Iglesia *et coll.* [122] ont confirmé cette hypothèse, puisqu'ils ont postulé que le craquage du n -hexane doit impliquer la formation de dimères et de trimères. Plus précisément, Iglesia *et coll.* [122] ont étudié différents alcanes allant du pentane au décane. Alors que le nC_5 et le nC_6 s'isomérisent à plus de 98%, la sélectivité en isomères pour le nC_7 est de l'ordre de 50%, et la réaction prédominante pour le nC_8 et le nC_{10} est le craquage. En fait la sélectivité en craquage augmente avec la longueur de la chaîne carbonée. L'isomérisation des espèces intermédiaires cationiques et le craquage par β -scission de ces derniers alcanes

suivent un mécanisme monomoléculaire. De même, Parera *et coll.* [91, 125, 172] ont suggéré un mécanisme monomoléculaire pour le craquage du *n*-octane : les ions carbéniums nC_8^+ s'isomérisent en iC_8^+ multibranchés, avant d'être craqués en C_3 , nC_4 , iC_4 , nC_5 et iC_5 . Enfin, quelques publications sur le *n*-hexadécane sont parues [167, 176-178]. Les mécanismes d'isomérisation et de craquage sont intramoléculaires. Wen *et coll.* [167] ont plus particulièrement observé que le nC_{16} suit des transformations successives bien précises : isomérisation du nC_{16} en iC_{16} monobranché, puis en iC_{16} multibranché, et enfin craquage.

3. CONCLUSION

Nous venons de voir qu'à la lecture des travaux publiés ne ressortent pas de grandes idées maîtresses non discutables. D'une manière générale, tout ce qui concerne les zircons sulfatés sont des sujets sensibles. Les débats se portent sur la structure et la nature des sites actifs, sur les propriétés acides, sur le rôle du métal de transition, sur les propriétés physico-chimiques, et sur les mécanismes réactionnels. Dans notre travail, nous allons tenter de contribuer à apporter quelques précisions concernant les processus de reformage des alcanes en catalyse bifonctionnelle.

Nous allons maintenant aborder la Partie Expérimentale.

REFERENCES

1. Hino M., Koyabashi S, and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6439.
2. Sohn J.R., and Kim H.W., *J. Mol. Catal.* **52** (1989) 361.
3. Ward D.A., and Ko E.I., *J. Catal.* **150** (1994) 18.
4. Ward D.A., and Ko E.I., *J. Catal.* **157** (1995) 321.
5. Signoretto M., Pinna F., Strukul G., Cerrato G., and Morterra C., *Catal. Lett.* **36** (1996) 129.
6. Morterra C., Cerrato G., Di Ciero S., Signoretto M., Pinna F., and Strukul G., *J. Catal.* **165** (1997) 172.
7. Signoretto M., Oliva L., Pinna F., and Strukul G., *J. Non-Cryst. Solids* **290** (2001) 145.
8. Tichit D., Coq B., Armendariz H., and Figueras F., *Catal. Lett.* **38** (1996) 109.
9. Armendariz H., Coq B., Tichit D., Dutartre R., and Figueras F., *J. Catal.* **173** (1998) 345.
10. Arata K., *Adv. Catal.* **37** (1990) 165.
11. Morterra C., Cerrato G., Emanuel C., and Bolis V., *J. Catal.* **142** (1993) 349.
12. Corma A., Fornés V., Juan-Rajadell M.I., and López Niet J.M., *Appl. Catal. A* **116** (1994) 151.
13. Morterra C., Cerrato G., Pinna F., and Signoretto M., *J. Catal.* **157** (1995) 109.
14. Bradley D.C., and Thornton P., in : *Comprehensive Inorganic Chemistry* (Pergamon, New-York, 1973) chap.33.
15. Veiga Blanco M.L., Vallet Regi M., Mata Arjona A., and Gutiérrez Ríos E., *An. Química* **218** (1980).
16. Scurell M.S., *Appl. Catal.* **34** (1987) 109.
17. Comelli R.A., Vera C.R., and Parera J.M., *J. Catal.* **151** (1995) 96.
18. Arata K., *Appl. Catal. A* **146** (1996) 3.
19. Huang Y.-Y., McCarthy T.J., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **148** (1996) 135.
20. Srinivasan R., Taulbee D., and Davis B.H., *Catal. Lett.* **9** (1991) 1.
21. Yamaguchi T., Tanabe K., and Kung Y.C., *Mater. Chem. Phys.* **16** (1986) 67.
22. Yamaguchi T., *Appl. Catal.* **61** (1990) 1.
23. Chen F.R., Coudurier G., Joly J.-F., and Viedrine J.C., *J. Catal.* **143** (1993) 616.
24. Tanabe K., Yamaguchi T., Akiyama K., Mitch A., Iwabuchi K., and Isogai K., in : *Proc. 8th Int. Congr. on Catalysis*, Berlin, 1984, (Dechema, Frankfurt am Main, 1984) vol.2, p.601.
25. Arata K., and Hino M., *Appl. Catal.* **59** (1990) 197.
26. Davies L., Daza L., and Grange P., *J. Mater. Sci.* **20** (1995) 5087.
27. Saur O., Bensitel M., Saad A.B.M., Lavalley J.C., Tripp C.P., and Morrow B.A., *J. Catal.* **99** (1986) 104.
28. Bensitel M., Saur O., Lavalley J.C., and Morrow B.A., *Mater. Chem. Phys.* **19** (1988) 147.
29. Waqif M., Bachelier J., Saur O., and Lavalley J.C., *J. Mol. Catal.* **72** (1992) 127.
30. Morterra C., Cerrato G., and Bolis V., *Catal. Today* **17** (1993) 505.
31. Morterra C., Cerrato G., Pinna F., Signoretto M., and Strukul G., *J. Catal.* **149** (1994) 181.
32. Escalona Platero E., and Peñarroya Mentrut M., *Catal. Lett.* **30** (1995) 31.
33. Escalona Platero E., Peñarroya Mentrut M., Otero Areán C., and Zecchina A., *J. Catal.* **162** (1996) 268.
34. Benaïssa M., Santiesteban J.G., Diaz G., Chang C.D., and José-Yacamán M., *J. Catal.* **161** (1996) 694.
35. Parera J.M., *Catal. Today* **15** (1992) 481.

36. Clearfield A., Serrette G.P.D., and Khazi-Syed A.H., *Catal. Today* **20** (1994) 295.
37. Babou F., Sautet P., and Bigot B., *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 11501.
38. Babou F., Coudurier G., and Vedrine J.C., *J. Catal.* **152** (1995) 341.
39. Kustov L.M., Kazansky V.B., Figueras F., and Tichit D., *J. Catal.* **150** (1994) 143.
40. Adeeva V., de Haan J.W., Jänchen J., Lei G.D., Schünemann V., van de Ven L.J.M., Sachtler W.M.H., and van Santen R.A., *J. Catal.* **151** (1995) 364.
41. White R.L., Sikabwe E.C., Coelho M.A., and Resasco D.E., *J. Catal.* **157** (1995) 755.
42. Laizet J.B., Søliland A.K., Leglise J., and Duchet J.D., *Topics Catal.* **10** (2000) 89.
43. Haase F., and Sauer J., *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 13503.
44. Kanougi T., Atoguchi T., and Yao S., *J. Mol. Catal. A* **177** (2002) 289.
45. Pârvulescu V., Coman S., Pârvulescu V.I., Grange P., and Poncelet G., *J. Catal.* **180** (1998) 66.
46. Shimizu K., Kounami N., Wada H., Shishido T., and Hattori H., *Catal. Lett.* **54** (1998) 153.
47. Shimizu K., Sunagawa T., Vera C.R., and Ukegawa K., *Appl. Catal. A* **206** (2001) 79.
48. Jin T., Yamaguchi T., and Tanabe K., *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 4794.
49. Yamaguchi T., Jin T., Ishida T., and Tanabe K., *Mater. Chem. Phys.* **17** (1987) 3.
50. Bensitel M., Saur O., Lavalley J.C., and Mabilon G., *Mater. Chem. Phys.* **17** (1987) 349.
51. Srinivasan R., Keogh R.A., and Davis B.H., *Catal. Lett.* **36** (1996) 51.
52. Pinna F., Signoretto M., Stukul G., Cerrato G., and Morterra C., *Catal. Lett.* **26** (1994) 339.
53. Hino M., and Arata K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1980) 851.
54. Zhao E., Isaev Yu., Sklyarov A., and Fripiat J.J., *Catal. Lett.* **60** (1999) 173.
55. Morterra C., Cerrato G., Bolis V., Di Ciero S., and Signoretto M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93** (1997) 1179.
56. Nascimento P., Akrapoulou C., Oszagyan M., Coudurier G., Travers C., Joly J.F., and Vedrine J.C., in : *Proc. 10th Int. Congr. on Catalysis*, Budapest, 1992 (eds. Guzzi L. et al , Elsevier) p.1185.
57. Lunsford J.H., Sang H., Campbell S.M., Liang C.-H., and Anthony R.G., *Catal. Lett.* **27** (1994) 305.
58. Lónyi F., Valyon J., Engelhardt J., and Mizukami F., *J. Catal.* **160** (1996) 279.
59. Barthos R., Lónyi F., Onyestyák Gy., and Valyon J., *Solid State Ionics* **141-142** (2001) 253.
60. Guo C., Yao S., Cao J., and Qian Z., *Appl. Catal. A* **107** (1994) 229.
61. Wan K.T., Khouw C.B., and Davis M.E., *J. Catal.* **158** (1996) 311.
62. Spielbauer D., Mekhemer G.A.H., Zaki M.I., and Knözinger H., *Catal. Lett.* **40** (1996) 71.
63. Gonzalez M.R., Fogash K.B., Kobe J.M., and Dumesic J.A., *Catal. Today* **33** (1997) 303.
64. Jatia A., Chang C., MacLeod J.D., Okubo T., and Davis M.E., *Catal. Lett.* **25** (1994) 21.
65. Milburn D.R., Saito K., Keogh R.A., and Davis B.H., *Appl. Catal. A* **215** (2001) 191.
66. Tanabe K., in : *Catalysis, Science and Technology* (Eds. Anderdon J.R. and Boudart M., Springer-Verlag, Berlin, 1981) vol.2.
67. Gillespie R.J., and Peel T.E., *Adv. Phys. Org. Chem* **9** (1972) 1.
68. Olah G.A., Shen J., and Schlosberg R.H., *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4957.
69. Olah G.A., Halpern Y., Shen J., and Mo Y.K., *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4960.
70. Garin F., Andriamasinoro D., Abdulsamad A., and Sommer J., *J. Catal.* **131** (1991) 199.

71. Garin F., Seyfried L., Girard P., Maire G., Abdulsamad A., and Sommer J., *J. Catal.* **151** (1995) 26.
72. Lin C.-H., and Hsu C.-Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1479.
73. Riemer T., Spielbauer D., Hunger M., Mekhemer G.A.H., and Knözinger H., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 1181.
74. Srinivasan R., Keogh R.A., Ghenciu A., Fărcasiu D., and Davis B.H., *J. Catal.* **158** (1996) 502.
75. Umansky B., Engelhardt J., and Hall W.K., *J. Catal.* **127** (1991) 128.
76. Drago R.S., and Kob N., *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 3360.
77. Tichit D., El Alami D., and Figueras F., *J. Catal.* **163** (1996) 18.
78. Armendariz H., Sanchez Sierra C., Figueras F., Coq B., Mirodatos C., Lefebvre F., and Tichit D., *J. Catal.* **171** (1997) 85.
79. Semmer V., Batamack P., Domérier-Morin C., Vincent R., and Fraissard J., *J. Catal.* **161** (1996) 186.
80. Sommer J., Hachoumy M., Garin F., and Barthomeuf D., *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 5491.
81. Davis B.H., Keogh R.A., and Srinivasan R., *Catal. Today* **20** (1994) 219.
82. Corma A., *Chem. Rev.* **95** (1995) 559.
83. Song X., and Sayari A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **38** (1996) 329.
84. Yori J.C., Luy J.C., and Parera J.M., *Appl. Catal.* **46** (1989) 103.
85. Kim S.Y., Goodwin J.G., and Galloway D., *Catal. Today* **63** (2000) 21.
86. Tanaka T., Shishido T., Hattori H., Ebitani K., and Yoshida S., *Physica B* **208-209** (1995) 649.
87. Fogash K.B., Hong Z., Kobe J.M., and Dumesic J.A., *Appl. Catal. A* **172** (1998) 107.
88. Li B., and Gonzalez R.D., *Appl. Catal. A* **165** (1997) 291.
89. Risch M., and Wolf E.E., *Catal. Today* **62** (2000) 255.
90. Coman S., Pârvulescu V., Grange P., and Pârvulescu V.I., *Appl. Catal. A* **176** (1999) 45.
91. Grau J.M., and Parera J.M., *Appl. Catal. A* **162** (1997) 17.
92. Moreno J.A., and Poncelet G., *Appl. Catal. A* **210** (2001) 151.
93. Vera C.R., Yori J.C., and Parera J.M., *Appl. Catal.*, **167** (1998) 75.
94. Lange F.C., Cheung T.-K., and Gates B.C., *Catal. Lett.* **41** (1996) 96.
95. Coelho M.A., Resasco D.E., Sikabwe E.C., and White R.L., *Catal. Lett.* **32** (1995) 253.
96. Yori J.C., and Parera J.M., *Appl. Catal. A* **129** (1995) 83.
97. Hino M., and Arata K., *Catal. Lett.* **30** (1995) 25.
98. Hsu C.Y., Heimbush C.R., Armes C.T., and Gates B.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1645.
99. Cheung T.-K., d'Itri J.L., and Gates B.C., *J. Catal.* **153** (1995) 344.
100. Zarkalis A.S., Hsu C.Y., and Gates B.C., *Catal. Lett.* **37** (1996) 1.
101. Rezgui S., and Gates B.C., *Catal. Lett.* **37** (1996) 5.
102. Lin C.H., and Hsu C.Y., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1479.
103. Sikabwe E.C., Coelho M.A., Resasco D.E., and White R.L., *Catal. Lett.* **34** (1995) 23.
104. Liu H., Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *J. Mol. Catal. A* **100** (1995) 35.
105. Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **118** (1994) L11.
106. Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Catal. Lett.* **33** (1995) 135.
107. Tabora J.E., and Davis R.J., *J. Catal.* **162** (1996) 125.
108. Zarkalis A.S., Hsu C.Y., and Gates B.C., *Catal. Lett.* **29** (1994) 235.
109. Cheung T.-K., d'Itri J.L., and Gates B.C., *J. Catal.* **151** (1995) 464.
110. Song X.S., Pilko M., and Kydd R.A., *Catal. Lett.* **55** (1998) 97.

111. Sayari A., and Dicko A., *J. Catal.* **145** (1994) 561.
112. Paàl Z., Muhler M., and Schlogl, *J. Catal.* **143** (1993) 318.
113. Zhao J., Huffman G.P., and Davis B.H., *Catal. Lett.* **24** (1994) 385.
114. Ebitani K., Konshi J., and Hattori H., *J. Catal.* **130** (1991) 257.
115. Ebitani K., Konno H., Tanaka T., and Hattori H., *J. Catal.* **135** (1992) 60.
116. Ebitani K., Tsuji J., Hattori H., and Kita H., *J. Catal.* **135** (1992) 609.
117. Ebitani K., Tanaka T., and Hattori H., *Appl. Catal. A* **102** (1993) 79.
118. Ebitani K., Konno H., Tanaka T., and Hattori H., *J. Catal.* **143** (1993) 322.
119. Shishido T., and Hattori H., *Appl. Catal. A* **146** (1996) 157.
120. Shishido T., Tanaka T., and Hattori H., *J. Catal.* **172** (1997) 24.
121. Satoh N., Hayashi J.-I., and Hattori H., *Appl. Catal. A* **202** (2000) 207.
122. Iglesia E., Soled S.L., and Kramer G.M., *J. Catal.* **144** (1993) 238.
123. Iglesia E., Barton D.G., Soled S.L., Mieso S., Baumgartner J.E., Gates W.E., Fuentes G.A., and Meitzner G.D., in : *11th Int. Congr. on Catalysis*, Baltimore, 1996 (Hightower J.W. et al. Eds, Elsevier Science, Amsterdam, 1996) p.533 ; or, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **101** (1996) 533.
124. Chao K.-J., Wu H.-C., and Leu L.-J., *J. Catal.* **157** (1995) 289.
125. Grau J.M., Yori J.C., and Parera J.M., *Appl. Catal. A* **213** (2001) 247.
126. Kim S.Y., Goodwin J.G., Hammache S., Auroux A., and Galloway D., *J. Catal.* **201** (2001) 1.
127. Tomishige K., Okabe A., and Fujimoto K., *Appl. Catal. A* **194-195** (2000) 383.
128. Manoli J.-M., Potvin C., Muhler M., Wild U., Resofszki G., Buchholz T., and Paàl Z., *J. Catal.* **178** (1998) 338.
129. Duchet J.C., Guillaume D., Monnier A., van Gestel J., Szabo G., Nascimento P., and Decker S., *Chem. Comm.* (1999) 1819.
130. Duchet J.C., Guillaume D., Monnier A., Dujardin C., Gilson J.P., van Gestel J., Szabo G., and Nascimento P., *J. Catal.* **198** (2001) 328.
131. Duchet J.C., Guillaume D., Monnier A., Dujardin C., Gilson J.P., van Gestel J., Szabo G., and Nascimento P., in : *Int. Catalysis Workshop for Young Scientists*, Beijing, China, 2001, p.81.
132. Boudart M., *Adv. Catal.* **20** (1969) 153.
133. Hegedüs A.J., Millner T., Neugebauer J., and Sasvãri K., *Z. Anorg. Chem.* **281** (1955) 64.
134. Verhoeven W., and Delmon B., *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **262** (1966) 33.
135. Il'chenko N.I., *Kinet. Katal.* **8** (1967) 184.
136. Batley G.E., Ekstrom A., and Johnson D.A., *J. Catal.* **34** (1974) 368.
137. Hurst N.W., Gentry S.J., Jones A., and McNicol B.D., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **24** (1982) 233.
138. Salasc S., Perrichon V., Primet M., Chevrier M., and Mouaddib-Moral N., *J. Catal.* **189** (2000) 401.
139. Lebedeva O.E., Chiou W.-A., and Sachtler W.M.H., *J. Catal.* **188** (1999) 365.
140. Lebedeva O.E., and Sachtler W.M.H., *J. Catal.* **191** (2000) 364.
141. Signoretto M., Pinna F., Strukul G., Chies P., Cerrato G., Di Ciero S., and Morterra C., *J. Catal.* **167** (1997) 522.
142. Gault F.G., *Adv. Catal.* **30** (1981) 1.
143. Martens J.A., and Jacobs P.A., in : *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Ertl G., Knözinger H., and Weitkamp J. Eds, VCH, 1997) p.1137.
144. Mills G.A., Heinemann H., Milliken T.H., and Oblad A.G., *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 134.
145. Weisz P.B., and Sewgler E.W., *Science* **126** (1957) 31.

146. Coonradt H.L., and Garwood W.E., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **3** (1964) 38.
147. Weitkamp J., Jacobs P.A., and Martens J.A., *Appl. Catal.* **8** (1983) 123.
148. Martens J.A., Jacobs P.A., and Weitkamp J., *Appl. Catal.* **20** (1986) 239.
149. Martens J.A., Jacobs P.A., and Weitkamp J., *Appl. Catal.* **20** (1986) 283.
150. Blomsma E., Martens J.A., and Jacobs P.A., *J. Catal.* **155** (1995) 141.
151. Blomsma E., Martens J.A., and Jacobs P.A., *J. Catal.* **159** (1995) 323.
152. Park K.C., and Ihm S.-K., *Appl. Catal. A* **203** (2000) 201.
153. Bai X., and Sachtler W.M.H., *J. Catal.* **129** (1991) 121.
154. Sachtler W.M.H., Zhang Z.-C., *Adv. Catal.* **39** (1993) 129.
155. McCarthy T.J., Lei G.-D., and Sachtler W.M.H., *J. Catal.* **159** (1996) 90.
156. Liu H., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **137** (1996) 167.
157. Chu H.Y., Rosyneck M.P., and Lunsford J.H., *J. Catal.* **178** (1998) 352.
158. Zhang A., Nakamura I., Aimoto K., and Fujimoto K., *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 1174.
159. Fujimoto K., Maeda K., and Aimoto K., *Appl. Catal.* **91** (1992) 81.
160. Alvarez F., Ribeiro F.R., Perot G., Thomazeau C., and Guisnet M., *J. Catal.* **162** (1996) 179.
161. Chao K.-J., Wu H.-C., and Leu L.-J., *Appl. Catal. A* **143** (1996) 223.
162. Liu H., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **146** (1996) 165.
163. Corma A., Martinez A., Pergher S., Peratello S., Perego C., and Bellusi G., *Appl. Catal. A* **152** (1997) 107.
164. Campelo J.M., Lafont F., and Marinas J.M., *Appl. Catal. A* **170** (1998) 139.
165. Denayer J.F., Baron G.V., Vanbutsele G., Jacobs P.A., and Martens J.A., *Chem. Eng. Sci.* **54** (1999) 3553.
166. Denayer J.F., Baron G.V., Vanbutsele G., Jacobs P.A., and Martens J.A., *J. Catal.* **190** (2000) 469.
167. Wen M.Y., Wender I., and Tierney J.W., *Energy and Fuels* **4** (1990) 372.
168. Salmones J., Licon R., Navarrete J., and Salas P., *Catal. Lett.* **36** (1996) 135.
169. Figueras F., Coq B., Walter C., and Carriat J.-Y., *J. Catal.* **169** (1997) 103.
170. Comelli R.A., Finelli Z.R., Vaudagna S.R., and Figoli N.S., *Catal. Lett.* **45** (1997) 227.
171. Yori J.C., D'Amato M.A., Costa G., and Parera J.M., *J. Catal.* **153** (1995) 218.
172. Grau J.M., Vera C.R., and Parera J.M., *Appl. Catal. A* **172** (1998) 311.
173. Buchholz T., Wild U., Muhler M., Resofzki G., and Paal Z., *Appl. Catal. A* **189** (1999) 225.
174. Tran M.-T., Gnep N.S., Guisnet M., and Nascimento P., *Catal. Lett.* **47** (1997) 57.
175. Matsushashi H., Shibata H., Nakamura H., and Arata K., *Appl. Catal. A* **187** (1999) 99.
176. Keogh R.A., Srinivasan R., and Davis B.H., *J. Catal.* **151** (1995) 292.
177. Keogh R.A., Srinivasan R., and Davis B.H., *Appl. Catal. A* **140** (1996) 47.
178. Keogh R.A., and Davis B.H., *Catal. Lett.* **57** (1999) 33.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. PREPARATION DES ZIRCONES SULFATEES

1.1. PREPARATION DE LA ZIRCONNE SULFATEE

La méthode de synthèse de la zircone sulfatée la plus utilisée est la procédure classique, rapportée la première fois par Hino *et coll.* [1]. Elle se déroule en plusieurs étapes :

- (i) Préparation d'un support d'hydroxyde de zirconium,
- (ii) Sulfatation du support par un agent sulfatant (H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ...),
- (iii) Traitement thermique.

Dans nos travaux, la zircone sulfatée a été préparée selon une méthode sol-gel se déroulant en une étape. Cette méthode de synthèse a été décrite par Armendariz *et coll.* [2-4]. Elle repose sur l'hydrolyse et la gélification d'un alkoxyde. Les précurseurs nécessaires à l'obtention du gel zircone-sulfate sont le *n*-propoxyde de zirconium et l'acide sulfurique, le propanol étant le solvant. Afin d'optimiser les performances catalytiques de ce catalyseur, Armendariz *et coll.* [2-4] ont étudié l'influence de différents paramètres expérimentaux :

- (i) Le rapport d'hydrolyse $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$,
- (ii) La teneur en soufre,
- (iii) La température de calcination.

Nous avons donc synthétisé la zircone sulfatée optimisée par Armendariz *et coll.* [2-4] pour la conversion catalytique du *n*-hexane. Celle-ci présente les caractéristiques suivantes :

- (i) Un rapport d'hydrolyse $\text{H}_2\text{O}/\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ de 4,
- (ii) Une teneur en soufre de 5% en poids,
- (iii) Une température de calcination de 625°C.

La synthèse de 12 g de $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ se déroule en une étape. Dans un ballon de 250 ml, 43.1 ml de *n*-propoxyde de zirconium ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, Fluka ~70% en poids dans du *n*-propanol) sont mélangés à du *n*-propanol (Carlo Erba, pureté >99%) afin d'obtenir une solution à 10% molaire de $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ dans le *n*- C_3H_8 . Par ailleurs, 1 ml d'acide sulfurique (Carlo Erba, pureté >96%) sont dissous dans 7 ml d'eau distillée (la concentration de H_2SO_4 correspond à la teneur en soufre désirée). Cette solution est ajoutée, goutte à goutte, à la solution de *n*-propoxyde de zirconium, l'agitation étant maintenue pendant toute la durée de

l'opération. Un gel se forme progressivement. Le temps nécessaire à l'addition de l'eau correspond à celui de la formation complète du gel. L'agitation devient alors difficile. Le gel ainsi obtenu est blanc. Il est laissé à mûrir pendant une heure à température ambiante. Puis, le solvant *n*-propanol est évaporé dans un bain d'huile chauffé à 80°C. L'évaporation dure 18 h. Enfin, la poudre blanche recueillie est séchée à l'étuve à 120°C pendant une nuit.

L'hydroxyde de zirconium sulfaté ainsi synthétisé est un solide amorphe [2-4]. Pour obtenir la zircone sulfatée, un traitement thermique est nécessaire. La calcination des échantillons permet d'une part d'éliminer les composés organiques résiduels, et d'autre part de transformer l'hydroxyde de zirconium en oxyde de zirconium. Le solide est donc calciné sous air à 625°C pendant 4 h avec une montée en température de 10°C/min. La calcination transforme l'hydroxyde de zirconium sulfaté amorphe en zircone sulfatée cristallisée. Le Tableau 1 présente les différentes caractéristiques de ce catalyseur d'après les résultats fournis par Armendariz *et coll.* [2-4].

Tableau 1. Caractéristiques de la zircone sulfatée de Armendariz *et coll.* [2-4].

<i>Avant la synthèse</i>		<i>Après séchage à 120°C</i>			<i>Après calcination à 625°C</i>			
Rapport H₂O/Zr^a	S ajouté^b <i>% poids</i>	S fixé^c <i>% poids</i>	S_{BET}^d <i>m²/g</i>	Volume poreux <i>ml/g</i>	S fixé^e <i>% poids</i>	S_{BET}^d <i>m²/g</i>	Volume poreux <i>ml/g</i>	Structure cristalline^f
4	5	3.17	186	0.0636	1.80	88	0.0541	Quadratique

^a Rapport d'hydrolyse H₂O/Zr(OC₃H₇)₄.

^b Teneur en soufre ajoutée.

^c Teneur en soufre fixée après le séchage à 120°C.

^d Surface spécifique.

^e Teneur en soufre fixée après la calcination à 625°C.

^f Structure cristalline observée par diffraction de rayons X.

1.2. PREPARATION DE LA ZIRCONE SULFATEE MODIFIEE

Le platine supporté sur zircone sulfatée est obtenu par imprégnation d'un sel métallique de Pt sur le support ZrO₂-SO₄²⁻. Dans un bécher, une certaine quantité de zircone sulfatée calcinée est pesée. D'autre part, une solution aqueuse du sel métallique Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ (Strem, 99%) de concentration connue est préparée. Cette concentration est calculée de manière à imprégner une quantité de Pt correspondant à 0,2% en poids du support.

Cette solution est ajoutée sur la zircone préalablement humidifiée à l'eau distillée. L'imprégnation dure 2 h sous agitation. Ensuite l'eau est évaporée dans un bain d'huile à 90°C sans agitation jusqu'à l'obtention d'un solide pâteux, légèrement craquelé à la surface. Celui-ci est alors placé à l'étuve (120°C) pendant une nuit. Puis, le solide, broyé, est réduit sous hydrogène à 350°C pendant 2 h avec une montée en température de 10°C/min. Enfin, le catalyseur est récupéré et remis à l'air.

Toutes les zircons sulfatées modifiées par un métal sont préparées suivant le mode opératoire précédemment décrit. La seule différence concerne la nature des sels métalliques (Tableau 2). Par ailleurs, concernant les catalyseurs bimétalliques, l'imprégnation des deux métaux s'est faite simultanément.

A ce stade, les catalyseurs ne sont pas directement utilisés pour les tests de réactivité. Ils subissent, au préalable, un prétraitement catalytique *in situ*.

Tableau 2. Nature des sels métalliques utilisés pour la préparation des zircons sulfatées modifiées par des métaux (à 0.2% en poids).

Pt	Ir	Pd	Sn	Au
Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	H ₂ IrCl ₆	Pd(NH ₄) ₂ Cl ₆	SnCl ₄	AuCl ₃
Strem, 99%	Strem, 99.9%	Strem, >99%	Strem, 98%	Strem, 99%

2. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

2.1. ANALYSE CHIMIQUE

Les teneurs en soufre, en métaux et en carbone des échantillons ont été déterminées par spectrométrie d'émission de plasma au Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison).

2.2. PHYSISORPTION D'AZOTE A -196°C (METHODE BET)

Les surfaces spécifiques des catalyseurs « zircone sulfatée » ont été déterminées par physisorption de l'azote à -196°C (température de l'azote liquide) en appliquant une procédure de mesure d'isothermes en régime statique, à partir de la théorie développée par Brunauer, Emmett, et Teller (B.E.T.) [5].

2.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION A HAUTE RESOLUTION (METHR)

La microscopie électronique à transmission à haute résolution (METHR) permet d'accéder à la dimension des cristallites de Pt et de visualiser l'homogénéité de leur dispersion à la surface du support. Elle est associée à deux autres techniques, la diffraction d'électrons (microdiffraction et nanodiffraction) et la microanalyse des éléments (EDX).

L'appareil utilisé est un microscope électronique Topcon EM002B, équipé d'une cathode émettrice en hexaborure de lanthane (LaB_6) et de la pièce polaire UHR (Ultra High Resolution). Pour les observations au microscope, les échantillons doivent être soigneusement préparés. Le mode préparatoire consiste à broyer la poudre, à la mettre en suspension dans l'éthanol, et à déposer une goutte de cette préparation sur une grille en cuivre carbonée.

2.4. DOSAGE QUANTITATIF PAR RMN DES SITES DE BRØNSTED

L'acidité des sites de surface des catalyseurs zircons sulfatés a été le sujet d'un grand nombre d'études. Les techniques utilisées pour mesurer cette acidité sont nombreuses : adsorption de molécules sondes (bases telles que NH_3 , CO , CH_3CN , Pyridine, etc) analysée en spectroscopies IR, UV, RMN, Raman, ou par différentes techniques calorimétriques (*cf.* Chapitre Bibliographie). Toutefois, n'étant pas convaincus de la représentativité des résultats obtenus par ces techniques habituellement utilisées, nous n'avons pas entrepris de telles expériences pour mesurer l'acidité de nos zircons sulfatés. La raison de notre perplexité a déjà été suggérée dans la littérature par Sachtler *et coll.* [6]. Ils considèrent que la force acide des sites de Brønsted dépend de la présence de sites de Lewis adjacents, qui attirent les électrons et donc augmentent la polarité de la liaison $\text{O}^{\delta-}-\text{H}^{\delta+}$. L'acidité de Brønsted est

d'autant plus grande que les sites de Lewis sont vides. Par contre, en présence de bases, utilisées comme molécules sondes, les sites de Lewis sont occupés et l'acidité de Brønsted est alors affaiblie. De plus, ces bases sont adsorbées plus fortement sur des lacunes que sur des protons. De là, toutes les méthodes de mesure précédemment citées sondent les sites de Brønsted, puisque les sites de Lewis restent occupés. Sachtler *et coll.* [6] se demandent alors si les résultats de telles mesures sont réellement le reflet de l'acidité d'un catalyseur à haute température et à basse pression, quand la grande majorité des sites de Lewis sont vides.

Afin de déterminer le nombre de sites de Brønsted de nos catalyseurs, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ et $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, nous avons utilisé une nouvelle méthode quantitative basée sur la réaction d'échange H/D avec l'eau. Cette technique a été développée et publiée par le *Laboratoire de Physico-Chimie des Hydrocarbures de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, dirigé par le Professeur J. Sommer [7]. Précisons que ces mesures n'indiquent pas la force réelle des sites mais seulement leur nombre. Nos expériences de dosage s'y sont déroulées sous la direction de M. A. Goeppert.

Les procédures expérimentales sont les suivantes [7]. Toutes les réactions sont conduites dans un système en verre, exempt de toute graisse, équipé d'un réacteur à lit fixe, sur lequel repose le catalyseur (Figure 16). La température est contrôlée par un thermocouple au contact du catalyseur. Le flux de gaz est régulé par un débitmètre Brooks 5850E. Avant chaque expérience, le montage est balayé à l'azote et l'absence de fuite est vérifiée. Une expérience à blanc sans catalyseur est effectuée afin de tester l'absence d'échange H/D entre les molécules D_2O et le montage en verre. Les gaz sont séchés sur un tamis moléculaire (zéolithe 3\AA). Par ailleurs, ils sont passés dans un piège P1 maintenu à la température de l'azote liquide pour les nettoyer de l'eau résiduelle.

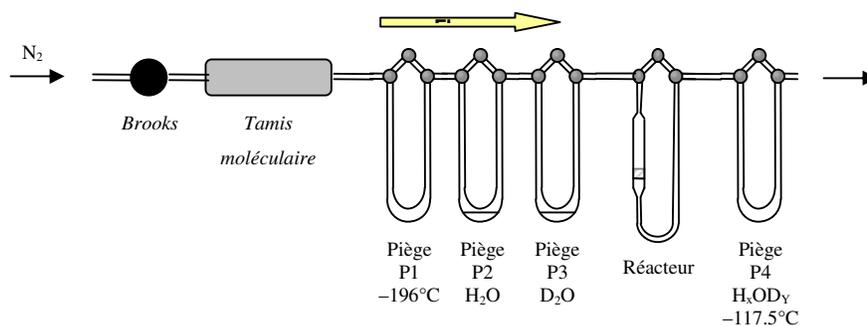


Figure 16. Montage expérimental de la réaction d'échange H/D

Le catalyseur (500 mg) est, d'abord, activé sous air (40 ml/min) à 450°C (rampe de température : 6.4°C/min) pendant 1h30 pour éliminer les traces de résidus organiques. Ensuite, l'échantillon est balayé à la même température durant 1 h par un flux de N₂ (40 ml/min). Puis, la température du catalyseur est abaissée à 200°C pour la deutération.

La deutération se déroule à 200°C. Le D₂O, contenu, à température ambiante, dans le piège P3, est transporté à la surface du catalyseur par un balayage de N₂ sec pendant une durée de 1h30. Le catalyseur est ensuite chauffé à 450°C (rampe de température : 6.4°C/min). Il est alors maintenu à cette température pendant 1h afin de désorber toute molécule de D₂O physisorbée sur la surface catalytique. Puis, la température est abaissée à 200°C.

Le catalyseur deutéré (Cat-OD) maintenu à 200°C est alors balayé pendant 1h par un flux de N₂ ayant préalablement traversé le piège P2 contenant de l'eau distillée à température ambiante. L'excès d'eau est enlevé en exposant le catalyseur à un flux de N₂ sec à une température de 450°C pendant 1h. Pendant la réaction d'échange H/D, l'eau partiellement échangée (H_xOD_y) est collectée dans le piège P4 refroidi à -117.5°C (mélange froid éthanol/azote liquide). Avant et après cette étape, les pièges P2 et P4 sont pesés afin de mesurer les quantités exactes d'H₂O utilisée et de H_xOD_y piégée. Les quantités mesurées avant et après sont identiques à 5% près.

Un excès d'anhydride trifluoroacétique (rapport molaire anhydride/H_xOD_y d'environ 1,5) est alors injecté sous argon dans le piège P4 à l'aide d'une seringue. La solution acide obtenue est ensuite transférée sous argon dans un tube RMN, dans lequel est ajouté la référence CHCl₃ composée de CDCl₃ à 2% en masse. L'analyse RMN du ¹H/²H se fait sur un spectromètre Bruker AM 400.

Enfin, la quantité de sites acides est calculée en se basant sur le rapport H/D déterminé par RMN et sur la masse d'eau condensée.

2.5. RESULTATS

Le Tableau 3 regroupe les différents teneurs en soufre et en métaux obtenues pour tous les catalyseurs zircons sulfatées modifiées par des métaux. D'une manière générale, tous ces catalyseurs présentent une quantité similaire en soufre, approximativement 1.10% en poids. Cette valeur est voisine de celle obtenue à partir de la zircone sulfatée pure synthétisée

par Armendariz *et coll.* [2-4] (Tableau 1). Par ailleurs, les teneurs en métaux, aussi bien pour les catalyseurs monométalliques et pour que les bimétalliques, sont proches des 0.2% en poids.

La surface spécifique de ces catalyseurs « zircone sulfatée » est d'environ 81 m²/g, valeur très proche des 88 m²/g présentés dans le Tableau 1.

Tableau 3. Teneurs en soufre et en métal des catalyseurs zircons sulfatées modifiées.

Catalyseur <i>M/ZrO₂-SO₄²⁻</i>	Avant la synthèse		Après calcination à 625°C			
	<i>H₂O/Zr^a</i>	S ajouté % poids	S fixé		Métal	
			% poids	mmol/g de catalyseur	% poids	% atom.
Pt	4	5	1.14	0.35	0.22	
Ir	4	5	1.04	0.33	0.18	
Pd	4	5	1.13	0.35	0.17	
Au	4	5	1.17	0.37	0.29	
Pt-Ir	4	5	0.93	0.29	0.22-0.19	53-47
Pt-Pd	4	5	1.40	0.44	0.19-0.17	38-62
Pt-Sn	4	5	1.01	0.32	0.23-0.20	41-59

^a Rapport d'hydrolyse H₂O/Zr.

Les clichés fournis par la microscopie électronique à transmission à haute résolution ne nous ont pas permis de détecter les particules métalliques.

La zircone sulfatée pure présente un nombre de sites acides de Brønsted de 0,15 mmol H/g de catalyseur, alors que le platine supporté sur zircone sulfatée a une densité de 0,21 mmol H/g de catalyseur. Cette plus grande valeur pour le Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ s'explique aisément par la contribution du platine à la formation de protons issus de la dissociation de molécules d'eau. Par ailleurs, la zircone sulfatée synthétisée par Sommer *et coll.* [7] selon la procédure classique et calcinée à 650°C a une densité de sites acides de Brønsted 0.06 mmol H/g de catalyseur. Cette valeur est inférieure à celle de notre support synthétisé par une méthode sol-gel. Ceci nous laisse donc penser que notre procédure de synthèse permet la formation d'une zircone sulfatée avec un plus grand nombre de sites que si elle était préparée selon la procédure classique.

Si l'on associe la force acide de la zircone sulfatée à sa teneur en soufre, nous pouvons remarquer que nous avons 0.21 mmol H/g de catalyseur, alors que la teneur en soufre du catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ est de 0.35 mmol/g de catalyseur. Ces valeurs sont voisines.

3. LES TESTS CATALYTIQUES

3.1. MONTAGE DES BÂTIS CATALYTIQUES

3.1.1. Bâti pression atmosphérique

La Figure 17 montre un schéma du bâti catalytique travaillant à P_{atm} .

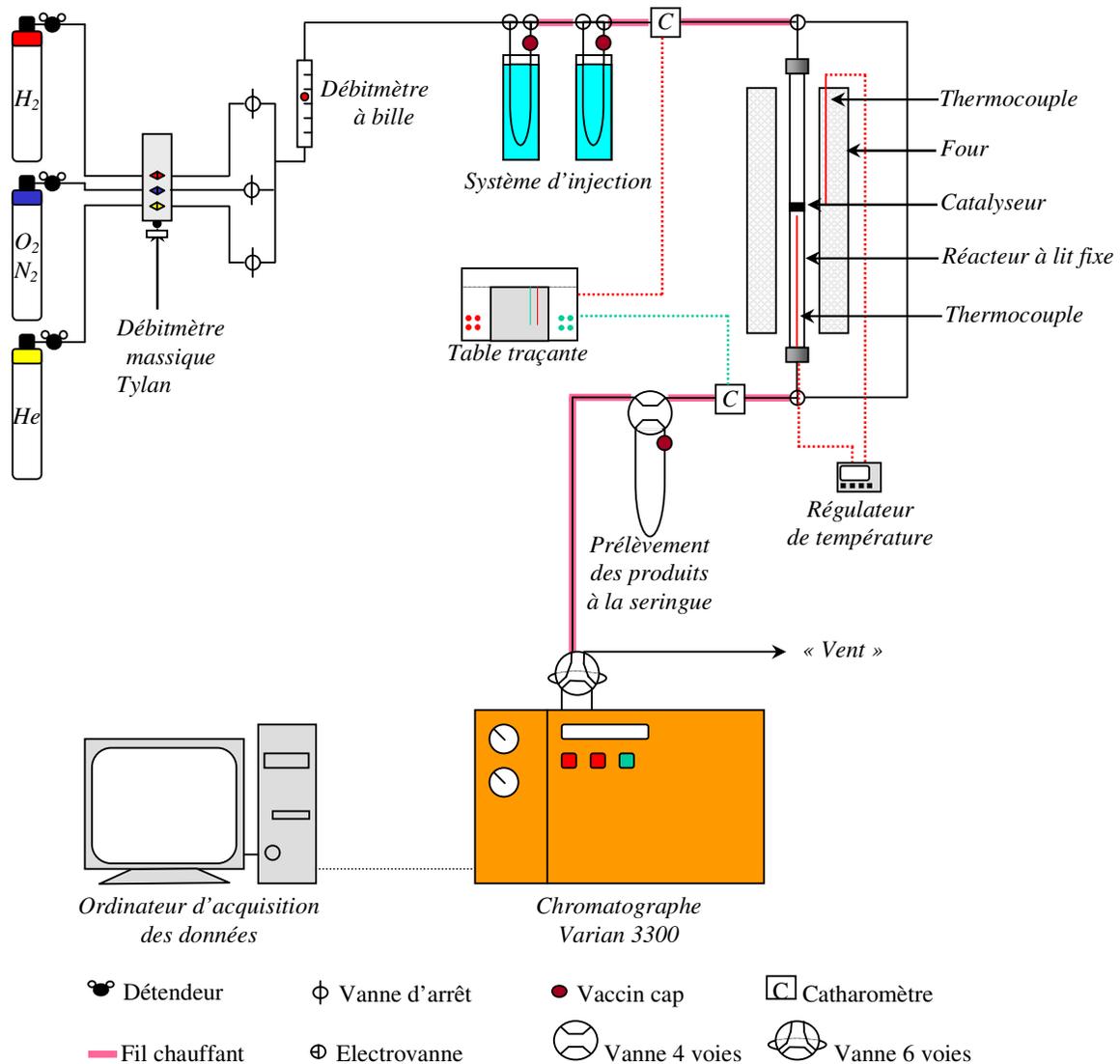


Figure 17. Bâti pression atmosphérique

Les bouteilles de gaz (air non respirable O₂/N₂ 80/20, H₂, et He) de qualité U, équipées de détendeur haute pression, sont chacune reliées à un débitmètre massique Tylan qui régule le débit massique des gaz. Un débitmètre à bille, en série, assure la vérification du débit d'hydrogène.

Les réactifs sont introduits dans le système catalytique au moyen d'un saturateur. Sur le bâti, deux saturateurs sont montés en série, pouvant fonctionner seuls ou simultanément lors des expériences avec des molécules marquées au carbone 13. Le flux d'hydrogène transporte le réactif en phase gaz. Le passage des alcanes est suivi par l'intermédiaire d'un catharomètre d'entrée et du signal $mV=f(\text{temps})$ obtenu sur une table traçante.

Le réacteur catalytique est un réacteur à lit fixe, en verre ou en quartz, où repose le catalyseur. Le réacteur est placé dans un four chauffé par effet Joule, avec contrôle de la température par un régulateur programmable et deux thermocouples.

Les produits entraînés à la sortie du réacteur par le flux d'hydrogène sont détectés par un catharomètre de sortie. La composition des produits de la réaction est suivie par injection automatique en ligne par une vanne à 6 voies vers un chromatographe Varian 3300 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire CP Sil 5CB d'une longueur de 50 m et d'un diamètre de 0.53 mm. L'injection des produits peut également se faire manuellement, après un prélèvement de gaz à la sortie du réacteur à l'aide d'une seringue à gaz de 250 µl. Un ordinateur relié au chromatographe permet l'acquisition des données.

Toute la tuyauterie, des saturateurs jusqu'au chromatographe, est chauffée à 120°C par des fils chauffant, empêchant ainsi la condensation des réactifs et des produits.

3.1.2. Bâti moyenne pression

Nous avons conçu et construit le bâti catalytique moyenne pression (Figure 18) suivant le même principe que le bâti précédent. La différence principale réside sur la possibilité de travailler à des pressions supérieures à la pression atmosphérique. Ce bâti moyenne pression est entièrement constitué en acier inox (inox 316L : Z2CND17.12, avec 17% de chrome, 12% de nickel et 71% de fer). A la sortie immédiate des bouteilles de gaz (O₂/N₂ 80/20, H₂, et He), un régulateur de pression, muni d'un manomètre, règle la pression d'hydrogène. Un débitmètre à bille placé à la suite ajuste le débit des gaz.

Les réactifs sont introduits dans le circuit catalytique par un saturateur en inox. Celui-ci est rempli de réactif au début de l'expérience. Ce saturateur peut alors être isolé ou ouvert sur le circuit par le jeu de vannes d'arrêts situées en amont et en aval. Quand il est isolé, le flux de gaz passe par l'autre voie.

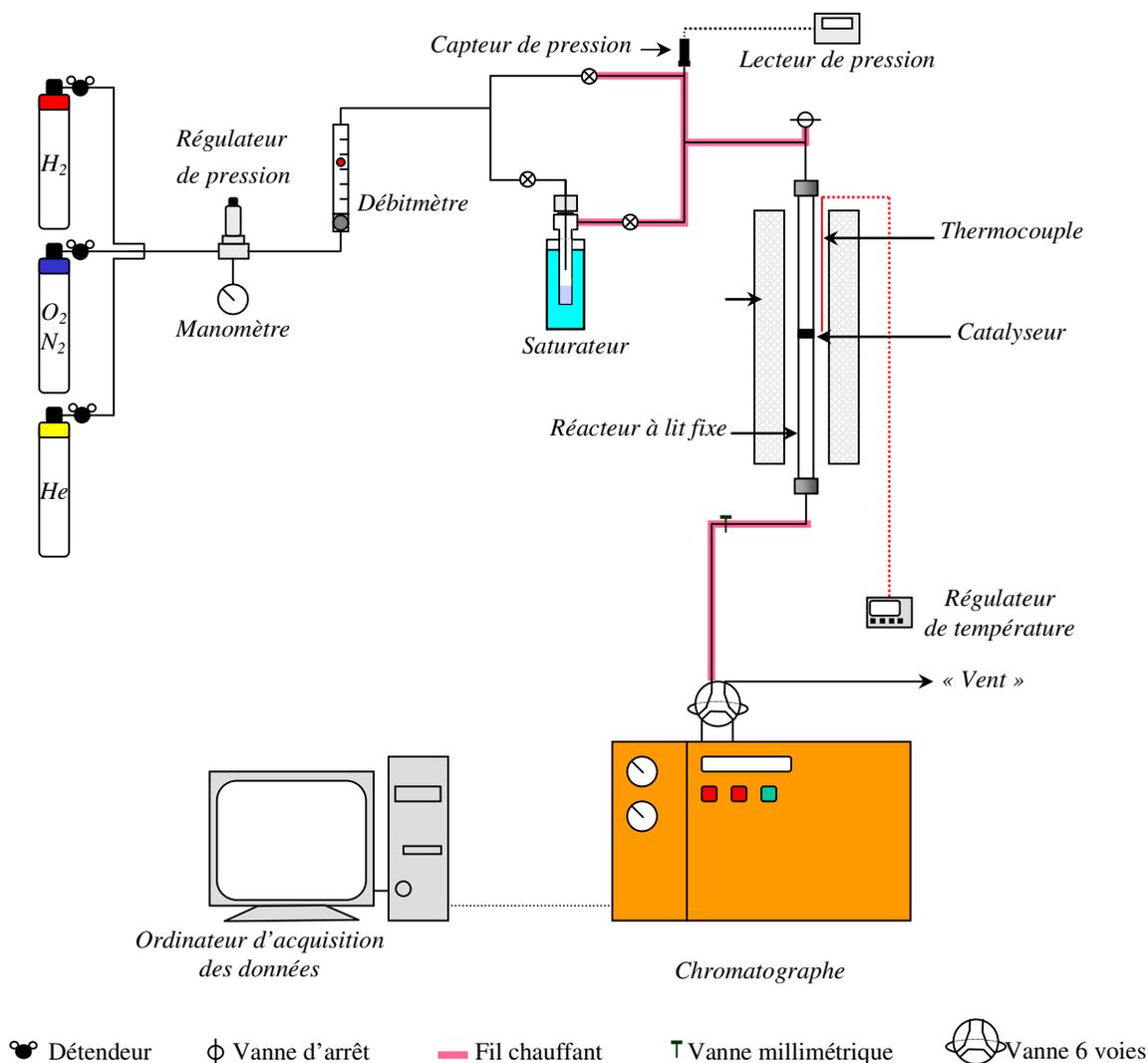


Figure 18. Bâti moyenne pression

Sur ce bâti moyenne pression, le réacteur, à lit fixe, est un tube en verre placé à l'intérieur d'un tube en inox. Le tube en verre est indispensable à une bonne réactivité du catalyseur. En effet, nous avons remarqué que l'utilisation d'un réacteur en inox, sans le tube en verre, mène à la désactivation du catalyseur. La vitesse de réaction est alors divisée par un facteur d'environ 100 en comparaison aux vitesses obtenues en présence du réacteur en verre. A partir d'analyses effectuées à Vernaison, il a été décelé sur nos échantillons et sur la laine

de verre, qui est utilisée pour le maintien du catalyseur dans le tube, des quantités non négligeables des composants de l'acier inoxydable. C'est ainsi que 800 ppm de fer, 200 ppm de chrome et 100 ppm de nickel ont été dosés sur les catalyseurs, et que 0.12% de fer, 140 ppm de chrome et 130 ppm de nickel ont été trouvés sur la laine de verre. Il semble que les sulfates de $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ soient décomposés et attaquent la paroi interne du tube inox pendant le procédé d'activation du catalyseur. Par contre, en présence du tube en verre, l'activité catalytique est restaurée.

Le réacteur est chauffé par un four contrôlé par un régulateur de température programmable et un thermocouple. A la sortie du réacteur, une vanne micrométrique permet de limiter la fuite d'hydrogène et de maintenir une pression stable. De plus, un lecteur de pression, placé juste à l'entrée du réacteur, assure un contrôle de la pression au voisinage du lit catalytique.

Les produits de réaction sont injectés directement par une vanne manuelle à 6 voies dans un chromatographe en ligne Varian 3300 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire CP Sil 5CB (longueur 50 m ; diamètre 0.53 mm).

Entre le saturateur et le chromatographe, via le lecteur de pression, toute la tuyauterie inox est chauffée à environ 120°C par l'intermédiaire de fils chauffants.

3.2. MODES OPERATOIRES DES TESTS CATALYTIQUES

3.2.1. Prétraitement des catalyseurs

Avant de procéder aux tests catalytiques, tous les catalyseurs subissent, in situ, un long prétraitement qui dure 24 h :

- oxydation, à 350°C (rampe de température 10°C/min) pendant 2 h, sous un flux d'air de 30 ml/min,
- retour à température ambiante, puis purge sous hélium,
- réduction, à une température supérieure de 150°C ($T+150^\circ\text{C}$) à celle de la température de réaction T (rampe de température 10°C/min) pendant 1 h, sous hydrogène (40 ml/min),
- retour à température de réaction T , sous hydrogène (30 ml/min),
- réduction, à température de réaction T , sous 20 ml/min d'hydrogène pendant une nuit.

La calcination, précédant la réduction, permet de standardiser l'état initial du catalyseur. Les résultats catalytiques obtenus sur des échantillons activés selon cette procédure sont parfaitement reproductibles, et les catalyseurs sont plus actifs.

3.2.2. Test catalytique à pression atmosphérique

Un volume de 5 μl de réactif, *n*-Hexane, *n*-Heptane, *n*-Octane (Fluka, >99%) ou *n*-Nonane (Aldrich, >99%), est injecté dans un saturateur. Le saturateur est un piège froid maintenu à une température constante. Cette température dépend de la nature de l'alcane et elle est ajustée de façon à obtenir une pression de vapeur du réactif d'environ 6.7 mbar (5 Torr). Le Tableau 4 regroupe la liste des pièges froids utilisés.

Tableau 4. Nature et température des pièges froids du saturateur, pour différents alcanes, permettant d'avoir une pression de vapeur de 6.7 mbar (5 Torr).

Réactif	Nature du piège froid	Température (°C)
<i>n</i> -Hexane	Anisole	- 37.5
<i>n</i> -Heptane	Alcool Benzylique	- 18.0
<i>n</i> -Octane	Glace	0.0
<i>n</i> -Nonane	Eau ou Température ambiante	+ 18.0

Un test catalytique est caractérisé par trois paramètres expérimentaux :

- la température de réaction T (°C),
- la masse de catalyseur ω (g),
- le flux d'hydrogène F (ml/min),

alors que la pression d'hydrogène correspond à la pression atmosphérique, et que le rapport molaire hydrogène/hydrocarbure $n_{\text{H}_2}/n_{\text{HC}}$ a une valeur d'environ 150. A une température donnée, il est possible de faire varier la conversion en modifiant soit la masse de catalyseur (0.03, 0.05 et 0.10 g), soit le flux d'hydrogène (5 à 100 ml/min).

Le passage de l'hydrocarbure est suivi par détection catharométrique à l'entrée et à la sortie du réacteur qui délivre un signal de type rectangulaire de hauteur proportionnelle à la pression partielle de l'hydrocarbure injecté. La durée de passage de l'hydrocarbure sur le

catayseur est obtenue par la mesure de la longueur du palier. Cette longueur varie avec le débit du gaz vecteur (Figure 19).

Les produits de réaction prélevés sont alors analysés en chromatographie en phase gaz.

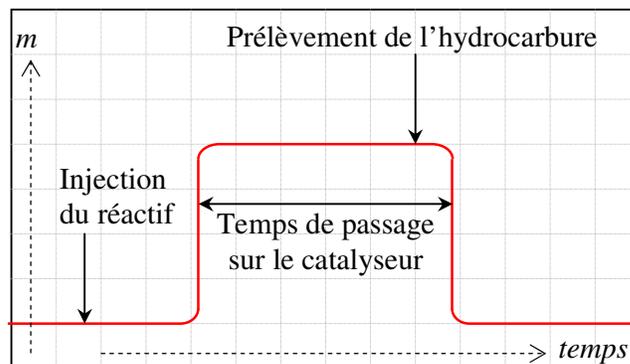


Figure 19. Suivi du signal catharométrique dans le temps

3.2.3. Test catalytique à basse pression

Les études menées à basse pression sur le bâti pression atmosphérique ont été possibles par abaissement de la pression partielle de l'hydrogène en le mélangeant à un gaz inerte, l'hélium. Les débits massiques respectifs ont été ajustés avant le mélange. Cela permet de faire varier la pression partielle d'hydrogène de 0.1 à 1.0 bar.

3.2.4. Test catalytique à moyenne pression

Les tests catalytiques à des pressions supérieures à la pression atmosphérique ont été menés sur le bâti moyenne pression. Avant toute expérience, le saturateur est rempli de 0.5 ml de réactif, puis, une fois purgé à l'hélium, il est isolé du reste du montage.

Le catalyseur subit le même prétraitement que celui décrit précédemment.

L'injection du réactif se fait par ouverture du saturateur sur le réacteur et par la fermeture du by-pass. Le saturateur est refroidi par le piège froid adéquat de façon à avoir une pression de vapeur de 6.7 mbar (5 Torr) du réactif (Tableau 4).

Les produits sont injectés pour l'analyse en chromatographie par basculement de la vanne 6 voies sur la colonne. La séparation et l'identification des différents hydrocarbures sont effectuées de la même façon que pour le précédent bâti.

4. ETUDES DU VIEILLISSEMENT DE Pt/ZrO₂-SO₄²⁻

4.1. MODE OPERATOIRE

Le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ a fait l'objet d'études sur le vieillissement. Le but était d'observer l'évolution de l'activité catalytique avec le temps de vie de l'échantillon pour une injection continue de réactif. Pour cette étude, trois expériences différentes à pression atmosphérique ont été menées. Dans le Tableau 5, sont portées les différentes caractéristiques expérimentales des trois études de vieillissement du catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻.

Tableau 5. Caractéristiques expérimentales des études sur le vieillissement de 0.2%Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ (0.1g) à 250°C et à pression atmosphérique.

	Etude 1	Etude 2	Etude 3
Molécule sonde	<i>n</i> -Heptane	MCH ^a	<i>n</i> -Hept-1-ène
Pression partielle de la molécule sonde (<i>bar</i>)	6.7 10 ⁻³	0.5	2.0 10 ⁻²
(<i>Torr</i>)	5	380	15
Flux d'hydrogène (<i>ml/min</i>)	30	46	30
Rapport n_{H2}/n_{H2C}	~150	~1	~50
Durée du vieillissement (<i>h</i>)	29	6	6

^a MCH : MéthylCycloHexane.

La première étude a consisté à faire vieillir le catalyseur suivant les mêmes conditions expérimentales que lors d'un test catalytique, mais sur une période de 29 h. De plus, le réactif *n*-heptane a été injecté de façon continue pendant toute la durée de l'expérience.

La seconde étude est basée sur le mode opératoire du vieillissement de catalyseurs Pt-Sn supportés sur alumine [8]. La molécule sonde choisie est le méthylcyclohexane (noté MCH). Le vieillissement est réalisé dans les conditions opératoires suivantes :

- le vieillissement se fait à pression atmosphérique, à 250°C et avec 0.1g de catalyseur,
- la pression partielle du MCH est fixée à 0.5 bar (saturateur chauffé à 78°C),
- le débit d'hydrogène est de 46 ml/min,

- le rapport molaire entre l'hydrogène et l'hydrocarbure est alors de $n_{H_2}/n_{MCH} = 1$.
- la durée du vieillissement est de 6 h.

Enfin, la troisième étude a testé une autre molécule sonde, le *n*-Hept-1-ène. L'étude a duré 6 h. La molécule sonde a été injectée de façon continue à une pression de vapeur de 20 mbar (15 Torr), le rapport molaire entre l'hydrogène et cet hydrocarbure étant alors de ~50.

Le vieillissement est estimé par le suivi de la désactivation du catalyseur. Des analyses en chromatographie des produits de réaction sont réalisées régulièrement au cours du vieillissement afin de connaître le pourcentage de conversion de la molécule sonde, et la distribution en sélectivité des produits. L'observation de l'évolution de ces valeurs avec le temps apporte une estimation de la désactivation du catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$.

Aussi, cette observation du comportement catalytique face à la désactivation est complétée par une expérience supplémentaire. Avant et après le vieillissement, l'activité catalytique de l'échantillon est mesurée par injection de *n*-heptane dans les conditions expérimentales d'un test catalytique (250°C, 0.1 g de catalyseur, débit d'hydrogène 30 ml/min). La différence de conversion entre ces deux expériences (avant et après le vieillissement) donne une idée de la baisse d'activité catalytique de l'échantillon.

4.2. RESULTATS

La Figure 20 montre l'évolution, avec le temps, de la conversion des différentes molécules sondes, *n*C₇ (Figure 20.a), MCH (Figure 20.b) et *n*-Hept-1-ène (Figure 20.c), correspondant aux différentes études précédemment citées, respectivement, Etude 1, Etude 2 et Etude 3 (Tableau 5). On peut remarquer que, quel que soit le réactif, l'activité catalytique de $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ est constante. Ce catalyseur semble donc ne pas se désactiver.

Toutefois, pour se rendre compte réellement du vieillissement, il faut comparer l'activité catalytique du catalyseur avant et après le processus de vieillissement pour un test catalytique « classique » de conversion du *n*C₇ dans des conditions expérimentales identiques. Le Tableau 6 regroupe, pour les trois études d'empoisonnement, les résultats de la conversion du *n*-heptane avant et après les processus de vieillissement. Le catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ se

désactive. Le vieillissement par le *n*-heptane est relativement faible, alors que ceux au MCH et au *n*-hept-1-ène sont plus importants. Dans ces deux dernières situations, Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ perd, respectivement, environ un tiers et deux tiers de son activité catalytique.

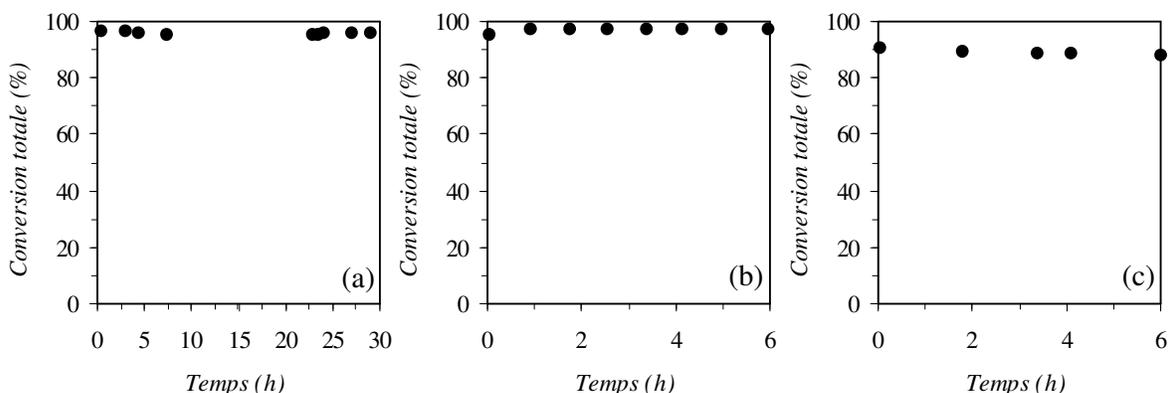


Figure 20. Vieillissement de 0.2%Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Evolution de la conversion totale en fonction du temps, pour les molécules sondes *n*-heptane (a), MCH (b), et *n*-hept-1-ène (c) (les conditions expérimentales sont données dans le Tableau 5 : respectivement, Etude 1, Etude 2, et Etude 3)

Tableau 6. Activité catalytique du 0.2%Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ pour la conversion du *n*-heptane (250°C, 0.1g de catalyseur, 30 ml/min H₂) avant et après vieillissement (Tableau 5).

	Etude 1 (<i>n</i> -Heptane)		Etude 2 (MCH)		Etude 3 (<i>n</i> -Hept-1-ène)	
	<i>Avant</i> ^a	<i>Après</i> ^b	<i>Avant</i> ^a	<i>Après</i> ^b	<i>Avant</i> ^a	<i>Après</i> ^b
α_T (%)	96.4	90.4	96.8	68.5	94.7	40.8
S_{isom} (%)	5.3	6.6	3.5	34.2	5.4	39.4
S_{crack} (%)	94.7	93.4	96.5	65.8	94.6	60.6

^a Avant vieillissement : catalyseur neuf.

^b Après vieillissement : catalyseur vieilli.

Le Tableau 7 présente la teneur en carbone dosée sur les échantillons utilisés. Pour le catalyseur vieilli à l'heptène, 1.06% en poids de carbone est déposé, alors que pour les Etudes 1 et 2, la teneur en carbone est inférieure à 0.20% en poids. Le fort vieillissement causé par l'heptène peut s'expliquer par un empoisonnement au coke des sites actifs. Le coke se forme plus facilement en présence d'alcènes. Ceci est en contraste avec l'expérience mettant en jeu l'heptane, où la formation de coke passe d'abord par une formation d'alcènes dont la concentration est maintenue faible par le pouvoir hydrogénéant du platine. Enfin, concernant l'étude mettant en jeu le MCH, les sites actifs s'empoisonnent aussi par dépôt de coke à la

surface du catalyseur mais, à un degré plus important que l'Etude 1. En fait, parmi les produits de réaction de la conversion du MCH se trouvent des alcènes, dont la présence explique un empoisonnement intermédiaire à celui des deux autres études. Le dosage du carbone ne nous fournissant pas des valeurs plus exactes, la différence d'empoisonnement entre les échantillons des Etudes 1 et 2 n'est pas évaluable par la teneur en coke.

Le Tableau 7 montre, par ailleurs, les teneurs en soufre des échantillons Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ avant et après les processus de vieillissement. D'une manière générale, dans la littérature, la perte de soufre pendant la réaction est considérée comme principalement responsable de la désactivation irréversible du catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ [9-11]. Nos échantillons vieillis présentent tous la même teneur en soufre : en moyenne 0.75% en poids. Toutefois, à ce stade, il est difficile de se prononcer sur les conséquences réelles de la perte de soufre, donc sur l'étendue d'une désactivation irréversible.

Tableau 7. Teneur en carbone après vieillissement, et teneur en soufre avant et après vieillissement (Tableau 5), des catalyseurs 0.2%Pt/ZrO₂-SO₄²⁻.

	Etude 1 (<i>n</i> -Heptane)		Etude 2 (MCH)		Etude 3 (<i>n</i> -Hept-1-ène)	
	<i>Avant</i> ^a	<i>Après</i> ^b	<i>Avant</i> ^a	<i>Après</i> ^b	<i>Avant</i> ^a	<i>Après</i> ^b
Carbone (% poids)	–	< 0.20	–	< 0.20	–	1.06
Soufre (% poids)	1.14	0.76	1.14	0.71	1.14	0.79

^a Avant vieillissement : catalyseur neuf.

^b Après vieillissement : catalyseur vieilli.

5. EXPLOITATION DES RESULTATS

5.1. ANALYSE QUALITATIVE DES PRODUITS DE REACTION

Dans la suite, les noms des alcanes sont abrégés selon les notations suivantes :

M ≡ <i>Méthyl</i>	B ≡ <i>Butane</i>	C ≡ <i>cyclo</i>
D ≡ <i>Di</i>	P ≡ <i>Pentane</i>	
T ≡ <i>Tri</i>	Hx ≡ <i>Hexane</i>	
E ≡ <i>Ethyl</i>	Hp ≡ <i>Heptane</i>	
	O ≡ <i>Octane</i>	

Par exemple, l'alcane 2,4-DiMéthylHeptane est noté 24DMHp.

Les produits de réaction sont séparés et analysés par chromatographie en phase gaz. Une séparation suffisante des différents hydrocarbures présents dans la phase gaz dans un temps d'analyse relativement court a été optimisée par l'utilisation d'une programmation en température de la colonne : 35°C pendant 20 min ; puis montée en température jusque 110°C avec une rampe de 10°C/min ; enfin 110°C pendant un temps infini.

L'identification des composés C₆, C₇, C₈, et C₉ s'est faite par l'injection d'échantillons étalons, mais celle des alcanes C₈ et C₉ a nécessité l'utilisation complémentaire de la spectrométrie de masse (FISONS Instrument, MD800 GC8000 series, CP Sil 5CB 60 m × 0.323 mm).

Pour chaque ensemble de molécules ayant le même nombre de carbone, les isomères détectés sont classés en deux groupes : les isomères monométhyles branchés, qui est le groupe majoritaire, et les isomères multibranchés, englobant les isomères diméthyles et triméthyles. D'une manière générale, sauf à quelques exceptions près, les alcanes multibranchés ont des temps de rétention plus petits que ceux des isomères monobranchés. Par ailleurs, l'alcane linéaire est facilement identifiable. En effet, c'est la molécule dont le temps de rétention est le plus grand, puisque c'est l'espèce dont la température d'ébullition est la plus élevée. Donc, parmi toutes ces molécules de même masse molaire, il est le dernier pic sur le chromatogramme. De plus, à faible conversion, il est d'autant plus facile à distinguer que c'est le pic le plus important. Les temps de rétention relatifs des alcanes ont été calculés et sont donnés dans le Tableau A1.1 en Annexe 1.

5.2. ANALYSE QUANTITATIVE DES PRODUITS DE REACTION

L'analyse quantitative des produits se fait à partir des surfaces A_i des pics chromatographiques, qui sont proportionnelles aux nombres de moles n_i des produits. Ces surfaces sont corrigées par les facteurs de Dietz D_i [12].

Le nombre de moles n_i d'un produit de réaction i est donné par la relation :

$$n_i = \frac{A_i}{M_i \times D_i} \quad (1)$$

où A_i est l'aire du pic correspondant à un produit i (u.a.),
 M_i est la masse molaire du produit i (g/mol),
 D_i est le facteur de Dietz du produit i (sans dimension).

A partir des nombres de moles des produits, on peut calculer les grandeurs suivantes :

- **Conversion totale α_T (%)** : elle représente le pourcentage de molécules transformées pendant la réaction,

$$\alpha_T = 100 \times \frac{\sum_i n_i}{\sum_i n_i + n_d} = 100 \times \alpha \quad (2)$$

où $\sum_i n_i$ est la somme des produits formés,
 n_d est le nombre de moles de réactif de départ n'ayant pas réagi,
 α représente la fraction molaire de molécules transformées.

- **Sélectivité en isomères S_{isom} (%)** : pourcentage d'isomères dans les produits formés,

$$S_{isom} = 100 \times \frac{\sum_i n_i(\text{isomères})}{\sum_i n_i} = 100 \times s_{isom} \quad (3)$$

où $\sum_i n_i(\text{isomères})$ est la somme des produits isomères,
 s_{isom} est la fraction molaire d'isomères dans les produits formés.

- **Sélectivité en craquage S_{crack} (%)** : pourcentage de produits de craquage dans les produits formés,

$$S_{crack} = 100 \times \frac{\sum_i n_i(\text{craquage})}{\sum_i n_i} = 100 \times s_{crack} \quad (4)$$

où $\sum_i n_i(\text{craquage})$ est la somme des produits de craquage,
 s_{crack} est la fraction molaire de produits de craquage dans les produits formés.

- **Sélectivité molaire d'un produit i S_i (%)** : pourcentage du produit i dans les produits formés,

$$S_i = 100 \times \frac{n_i}{\sum_i n_i} = 100 \times s_i \quad (5)$$

où s_i est la fraction molaire du produit i dans les produits formés.

5.3. CALCULS CINÉTIQUES

5.3.1. Calcul de la vitesse de réaction globale

La vitesse de réaction, en réacteur dynamique isotherme [13], est exprimée en nombre de moles des réactifs transformés par gramme de catalyseur et par seconde. Cette vitesse dépend de la nature du réactif, de la température de réaction et du rapport n_{H_2}/n_{HC} . Le réacteur considéré est un réacteur à lit fixe qui opère à flux constant F de gaz, et une masse de catalyseur repose sur une fine tranche du lit catalytique. Le calcul complet de la vitesse de réaction se trouve en Annexe 2.

Pour une réaction, $A \rightarrow B$, la constante de vitesse de la réaction est :

$$k = \frac{1}{P} \frac{F}{\omega} \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \quad (6)$$

avec k la constante de vitesse en mol/(g.s.atm),
 P la pression totale d'hydrocarbure en atm,
 F le flux d'hydrocarbure en mol/s,
 ω la masse de catalyseur en g,
 α la fraction molaire de molécules transformées.

La constante de vitesse k de la réaction de transformation de l'hydrocarbure A dépend de la température selon l'équation d'Arrhénius :

$$k = A.e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \Leftrightarrow \quad \ln(k) = -\frac{E_A}{RT} + A \quad (7) \text{ et } (8)$$

avec R la constante des gaz parfaits,
 T la température en K,
 E_A l'énergie apparente d'activation de la réaction de transformation de l'hydrocarbure.

La vitesse de réaction r s'écrit :

$$r = \frac{F}{\omega} \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \quad (9)$$

Le flux d'hydrocarbure F peut être exprimé en fonction du volume d'hydrocarbure injecté pour le test catalytique, V (cm^3), et du temps de passage total de l'hydrocarbure sur le catalyseur, t (s) :

$$F = \frac{Vd}{Mt} \quad (10)$$

où F s'exprime en mol/s,

d (g/cm^3) est la masse volumique de l'hydrocarbure de masse molaire M (g/mol).

La vitesse de réaction r s'écrit alors :

$$r = \frac{Vd}{M\alpha t} \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right) \quad (11)$$

Pour l'étude cinétique, la vitesse de réaction globale est calculée selon cette équation (11). Par ailleurs, cette même équation s'applique pour le calcul de la vitesse r_i de formation de chaque hydrocarbure i en remplaçant dans la formule la valeur de α par le produit $\alpha \cdot s_i$. De la même manière, les vitesses des réactions d'isomérisation et de craquage se calculent en remplaçant dans la précédente formule le terme α , respectivement, par $\alpha \cdot s_{isom}$ et $\alpha \cdot s_{crack}$. Ces vitesses sont exprimées en $\text{nmol}/(\text{g}\cdot\text{s})$.

La vitesse de réaction à conversion initiale peut être écrite selon l'expression :

$$r = k \cdot P_{nC7}^n \cdot P_{H2}^m \quad (12)$$

avec P_{nC7} la pression partielle de l'heptane,

P_{H2} la pression partielle d'hydrogène,

n et m , les ordres partiels par rapport à l'heptane et à l'hydrogène.

5.3.2. Détermination des énergies apparentes d'activation

L'énergie apparente d'activation E_A est un élément essentiel dans l'évaluation des réactivités des catalyseurs. E_A dépend de la constante de vitesse k de la réaction selon les équations (7) et (8). Pour déterminer l'énergie apparente d'activation, des tests catalytiques à différentes températures sont nécessaires. Le tracé du graphe, $\log(r) = f\left(\frac{1}{T}\right)$, donne une

droite, dont la pente correspond à $-\frac{E_A}{2,3.R}$. C'est ainsi que E_A est calculé.

Selon les vitesses calculées, il est possible de déterminer les énergies apparentes d'activation suivantes :

- vitesse globale de réaction $\rightarrow E_A$ de la réaction globale,
- vitesse de la réaction d'isomérisation $\rightarrow E_A$ de la réaction d'isomérisation,
- vitesse de la réaction de craquage $\rightarrow E_A$ de la réaction de craquage,
- vitesse de formation d'un isomère $\rightarrow E_A$ de la formation de cet isomère.

Dans cette étude, les énergies apparentes d'activation ont été déterminées sur un intervalle de température de 100°C entre 150° et 250°C.

5.3.3. Détermination des ordres de réaction

Par l'expression définissant la vitesse de réaction en fonction des pressions partielles de l'hydrogène et de l'heptane (12), il est possible de déterminer, à conversion initiale, les ordres de réaction par rapport à l'hydrogène et à l'heptane. Les ordres partiels en hydrogène et en *n*-heptane ont été déterminés par la méthode de dégénérescence d'ordre. Cette méthode consiste à suivre l'effet de la concentration de l'un des réactifs sur la vitesse de la réaction, les concentrations des autres composés étant maintenues constantes. Dans ces conditions, la loi de vitesse *r* devient :

- lorsque P_{H_2} est constante $\rightarrow r = k' P_{nC7}^n$ avec $k' = k P_{H_2}^m$
- lorsque P_{nC7} est constante $\rightarrow r = k'' P_{H_2}^m$ avec $k'' = k P_{nC7}^n$

Il suffit donc de tracer le graphe, $\ln(r) = f(P_x)$, où P_x est la pression du composé dont l'ordre est recherché. La pente de la droite ainsi obtenue donne directement l'ordre de réaction.

Les ordres par rapport à l'hydrogène ont été déterminés sur un intervalle de pression de 0,25 à 4,00 bar. Pour l'ordre par rapport à l'heptane, des tests catalytiques ont été réalisés sur un domaine de pression partielle de l'hydrocarbure de 6.7 à 53.2 mbar (5 à 40 Torr).

6. LES MOLECULES MARQUEES AU CARBONE 13

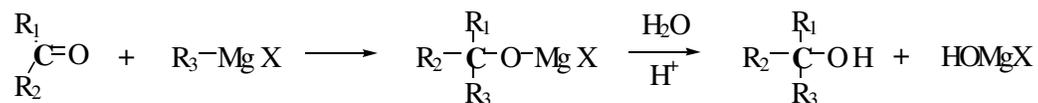
Afin de pouvoir étudier les mécanismes réactionnels de reformage des alcanes, nous avons utilisé des molécules marquées au carbone 13.

6.1. SYNTHÈSE DES MOLECULES MARQUEES

La synthèse d'une molécule marquée au carbone 13 se déroule en plusieurs étapes. Toutes les synthèses ont été effectuées par Mme Paule Girard.

6.1.1. Préparation de l'alcool marqué selon la méthode de Grignard

La méthode de Grignard consiste en une réaction d'addition entre un organomagnésien RMgX et une fonction carbonyle. Cette réaction se fait en deux étapes :



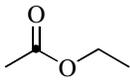
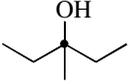
C'est le carbone de la fonction carbonyle qui est le carbone isotope 13.

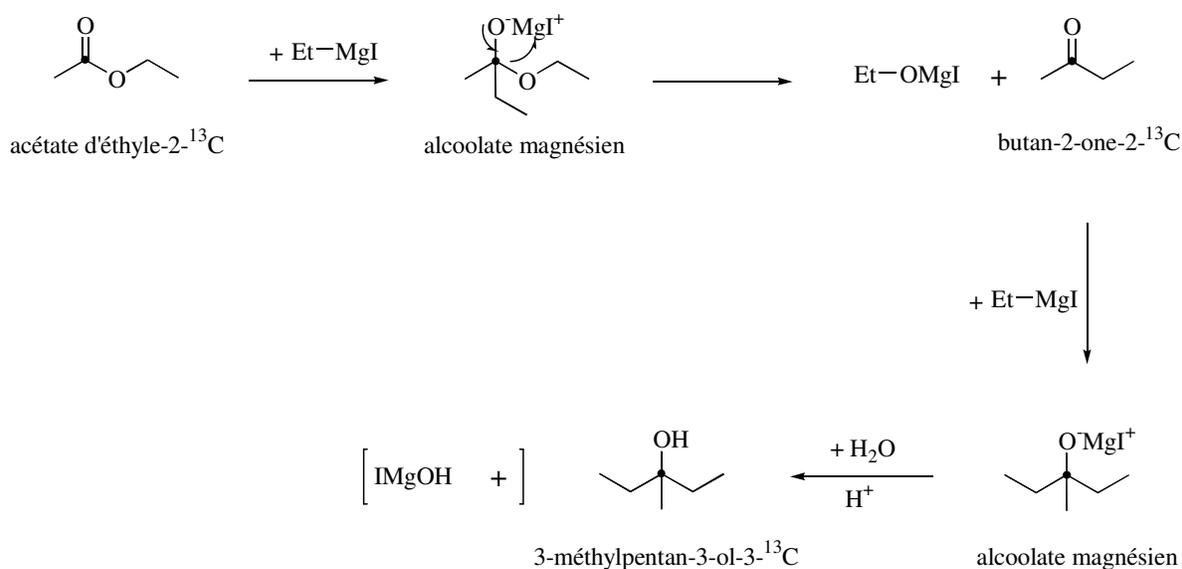
La préparation de l'alcool marqué (rendement d'environ 70%) respecte la procédure expérimentale suivante :

- dans un ballon de 6 ml, sont effectués les ajouts successifs de 1 mmol de magnésium et de 1 mmol d'halogénure d'alkyle dans 500 µl d'éther anhydre,
- repos du mélange pendant 30 min,
- ajout de la cétone marquée ^{13}C en solution dans l'éther anhydre,
- libération de l'alcool par hydrolyse acide (300 µl d'une solution H_2SO_4 à 10% en volume), la phase aqueuse étant à pH = 6,
- soutirage de la phase étherée avec une microseringue et mise dans un erlenmeyer de 5 ml,
- évaporation lente de l'éther à température ambiante.

Le Tableau 9 mentionne les réactifs utilisés pour la synthèse de l'alcool marqué, 3-méthylpentan-3-ol- ^{13}C . La Figure 21 illustre les différentes étapes réactionnelles de sa synthèse. D'une manière générale, l'ester $R_1-CO-O-R_2$ réagit d'abord par sa fonction carbonyle, mais cette première étape d'addition est immédiatement suivie d'une seconde, au cours de laquelle s'élimine spontanément une molécule d'alcoolate magnésien mixte R_2OMgX . La cétone alors formée réagit avec l'organomagnésien pour donner, dans une troisième étape, un alcool tertiaire.

Tableau 9. Réactifs utilisés dans la préparation de l'alcane marqué au carbone 13, le 3-méthylpentane-3-¹³C.

Alcane marqué ¹³ C	$\begin{matrix} R_1 \\ \\ C=O \\ \\ R_2 \end{matrix}$	R_3-MgX	$\begin{matrix} R_1 \\ \\ R_2-C-OH \\ \\ R_3 \end{matrix}$
 3-méthylpentane-3- ¹³ C	 acétate d'éthyle-2- ¹³ C	 iodure d'éthylmagnésium	 3-méthylpentan-3-ol-3- ¹³ C

Figure 21. Synthèse du 3-méthylpentan-3-ol-3-¹³C

6.1.2. Préparation et purification des hydrocarbures saturés

La préparation des hydrocarbures saturés se fait sur un bâti spécifique, « le bâti préparation », constitué de deux réacteurs (en verre) placés en série. Ils sont alimentés par de l'hydrogène purifié à pression atmosphérique avec un débit d'hydrogène de 20 à 25 ml/min obtenu à l'aide d'une dépression de 330 mbar entre l'entrée et la sortie du système. Le premier réacteur contient 1 g d'alumine Woelm chauffé à 180°C, et il sert à déshydrater l'alcool. Le second réacteur, contenant 1 g de Pt/Al₂O₃ à 10% chauffé à 120°C, assure quant à lui l'hydrogénation des oléfines précédemment formées. Les hydrocarbures sont recueillis pendant 3 h dans un piège refroidi à l'azote liquide (-196°C).

Le piège, qui renferme les molécules marquées, contient également d'autres molécules provenant de réactions parasites. Il est donc indispensable de séparer ces impuretés. Le piège est alors installé sur « le bâti purification », qui est en fait un bâti de chromatographie préparative (Figure 22).

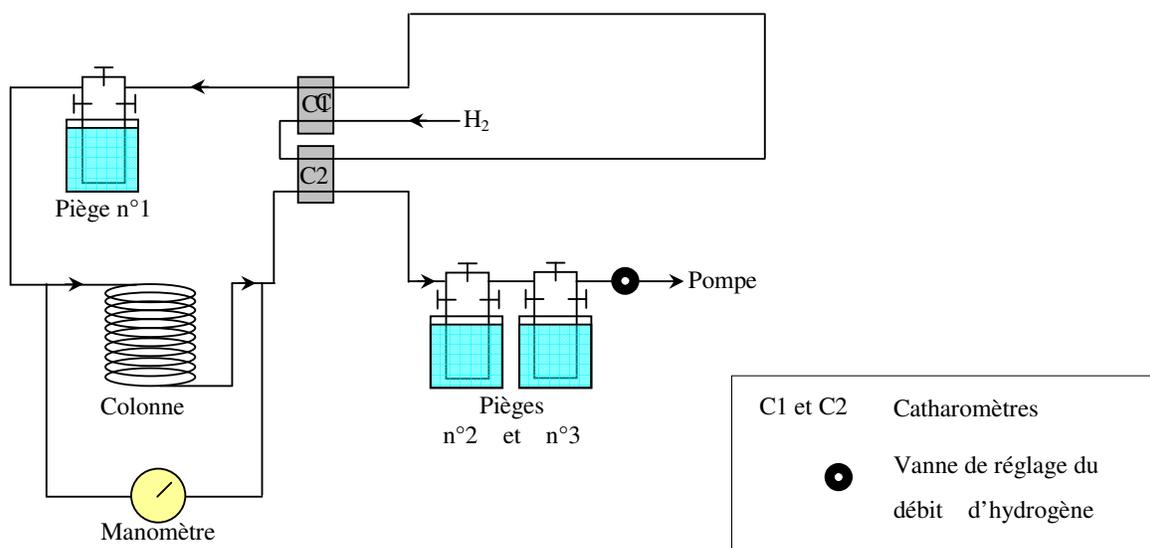


Figure 22. Bâti purification

La colonne, d'un diamètre de 0.63 cm et d'une longueur de 5 m, est constituée de brique réfractaire, de 150 à 200 μm , imprégnée de silicone SE 30 à 16%. Le gaz vecteur est l'hydrogène. La détection des différentes molécules est assurée par un catharomètre. Les produits à séparer contenus dans le piège n°1, sont vaporisés et injectés dans la colonne chromatographique. A la sortie du catharomètre, les impuretés sont collectées dans le piège n°2, alors que le produit pur est recueilli dans le piège n°3, ces deux derniers pièges étant refroidis à l'azote liquide.

L'hydrocarbure, ainsi préparé et purifié, peut alors être utilisé pour les expériences catalytiques de traçage isotopique.

6.2. EXPERIENCE CATALYTIQUE AVEC DES MOLECULES MARQUEES

Les expériences catalytiques avec des molécules marquées s'effectuent sur le bâti pression atmosphérique dans les mêmes conditions expérimentales qu'un test catalytique

(Figure 17). Le piège contenant l'alcane marqué pur est placé en amont du saturateur. Le réactif est alors vaporisé dans le saturateur, lequel permet son injection vers le réacteur catalytique avec une pression partielle de 6.7 mbar (5 Torr). A la sortie du réacteur, au moins trois prélèvements de gaz à l'aide de microsiringues (250 μ l chacune) sont effectués pour être analysés à l'aide du couplage chromatographie-spectrométrie de masse (FISONS Instrument, MD800 GC8000 series, longueur de la colonne CP Sil 5CB 60 m, diamètre 0.323 mm). Les conditions opératoires sont fixées de façon à travailler à faible conversion, \sim 10%.

6.3. EXPLOITATION DES RESULTATS

Les analyses des spectres de masse ont été effectuées par Mme Paule Girard sur un logiciel spécialement conçu pour le traitement des expériences au carbone 13.

Pour chaque composé C_nH_{2n+2} , les groupes de pics C_n , C_{n-1} et C_{n-2} sont enregistrés. A l'intérieur de chaque groupe, soit C_m , la répartition des ions principaux [$^{12}C_mH_{2m+1}^+$] et [$^{13}C^{12}C_{m-1}H_{2m+1}^+$] est déterminée après corrections d'isotopie naturelle et de fragmentation C-H (Annexe 3).

La correction d'isotopie naturelle consiste à rectifier la distribution des pics en soustrayant la participation correspondant à la présence d'isotopes naturels. En effet, à chaque espèce ionique correspond un pic principal, mais l'existence d'isotopes plus lourds dans des proportions naturelles entraîne la présence d'un ou plusieurs satellites aux masses immédiatement supérieures.

La correction de fragmentation C-H permet de distinguer les fragments de masse identiques provenant, soit d'hydrocarbures marqués, soit d'alcanes non marqués de masses identiques.

Les abondances relatives en ions « lourds » des fragments dééthylés et déméthylés de toutes les variétés isotopiques permettent de localiser le carbone 13 dans une molécule ayant subi une isomérisation. Elles sont alors reliées aux concentrations molaires des différents isomères.

REFERENCES

1. Hino M., Koyabashi S., and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6439.
2. Armendariz H, *Thèse*, Université de Montpellier II (1997).
3. Tichit D., Coq B., Armendariz H., and Figueras F., *Catal. Lett.* **38** (1996) 109.
4. Armendariz H., Coq B., Tichit D., Dutartre R., and Figueras F., *J. Catal.* **173** (1998) 345.
5. De Boer J.H., in : *Catalysis Science and Technology* (Eds. Anderson J.R., and 6. Boudard M., Springer Verlag-Berlin-Heidelberg-New York, 1981) vol.2, 179.
6. Adeeva V., Liu H.-Y., Xu B.-Q, and Sachtler W.M.H., *Topics Catal.* **6** (1998) 61.
7. Olindo R., Goepfert A., Habermacher D., Sommer J., and Pinna F., *J. Catal.* **197** (2001) 344.
8. Bourges P., *Thèse*, Université Louis Pasteur, Strasbourg I (1995).
9. Vaudagna S.R., Comelli R.A., and Fígoli N.S., *Catal. Lett.* **47** (1997) 259.
10. Paál Z., Wild U., Muhler M., Manoli J.M., Potvin C., Buchholz T., Sprenger S., and Resofszki G., *Appl. Catal. A* **188** (1999) 257.
11. Buchholz T., Wild U., Muhler M., Resofszki G., and Paál Z., *Appl. Catal. A* **189** (1999) 225.
12. Dietz W.A., *J. Gas Chromatography* **68** (1967).
13. Cornet D., in : *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie et Procédés Chimiques* (1994) p.1250.

Chapitre 1

PRESENCE D'UN SITE ADDUIT METAL-PROTON

1. INTRODUCTION

L'efficacité énergétique d'une essence, exempte de composés aromatiques et de produits à base de plomb, n'est possible, dans l'état actuel des connaissances scientifiques, que par l'utilisation d'hydrocarbures branchés. Ces composés présentent un indice d'octane élevé permettant ainsi à l'essence d'être performante mais aussi moins nocive.

La production de ces hydrocarbures nécessite l'utilisation de catalyseurs. Un grand nombre de catalyseurs a été développé. Plus particulièrement, s'est distinguée la zircone sulfatée [1, 2] et surtout, la zircone sulfatée modifiée par des métaux de transition, dont le plus efficace s'est avéré être le platine [3]. Ce catalyseur, $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, a fait l'objet d'études approfondies. L'essentiel des recherches s'est focalisé sur la réactivité du *n*-butane, mais aussi, dans une moindre mesure, sur le *n*-pentane et le *n*-hexane ; quelques travaux sur des alcanes plus lourds ont aussi été publiés.

Par ailleurs, une caractérisation – chimique et physique – aussi complète que possible d'un catalyseur est essentielle, car il est important de connaître le comportement mécanistique du catalyseur dans le but de pouvoir contrôler sa réactivité.

Nous allons donc étudier le comportement catalytique du catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ pour la conversion des alcanes linéaires *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane, et *n*-nonane. Cette étude a été menée à différentes températures de réaction : 150°, 200° et 250°C. Le catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ a aussi été comparé à deux autres zircons sulfatés modifiés, $\text{Ir/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ et $\text{Pd/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, pour la conversion du *n*-heptane aux mêmes températures de réaction.

Ce chapitre est donc consacré à l'exposé et à l'interprétation de ces résultats.

2. INFLUENCE DU REACTIF *n*-ALCANE

Les conversions des quatre alcanes du $n\text{C}_6$ au $n\text{C}_9$ sur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, à 0.2% en poids de Pt, se sont déroulées dans des conditions expérimentales identiques (*cf.* Partie

Expérimentale), sur le bâti « pression atmosphérique ». Les Figures I.1.a, I.1.b et I.1.c montrent, respectivement aux températures de 150°, 200°, et 250°C, l'évolution de la sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale pour chaque réactif. Les distributions des produits sont données dans le Chapitre IV. Pour obtenir différentes conversions, à température constante, les conditions réactionnelles ont été changées en faisant varier, soit le débit du gaz vecteur H₂, soit la masse de catalyseur.

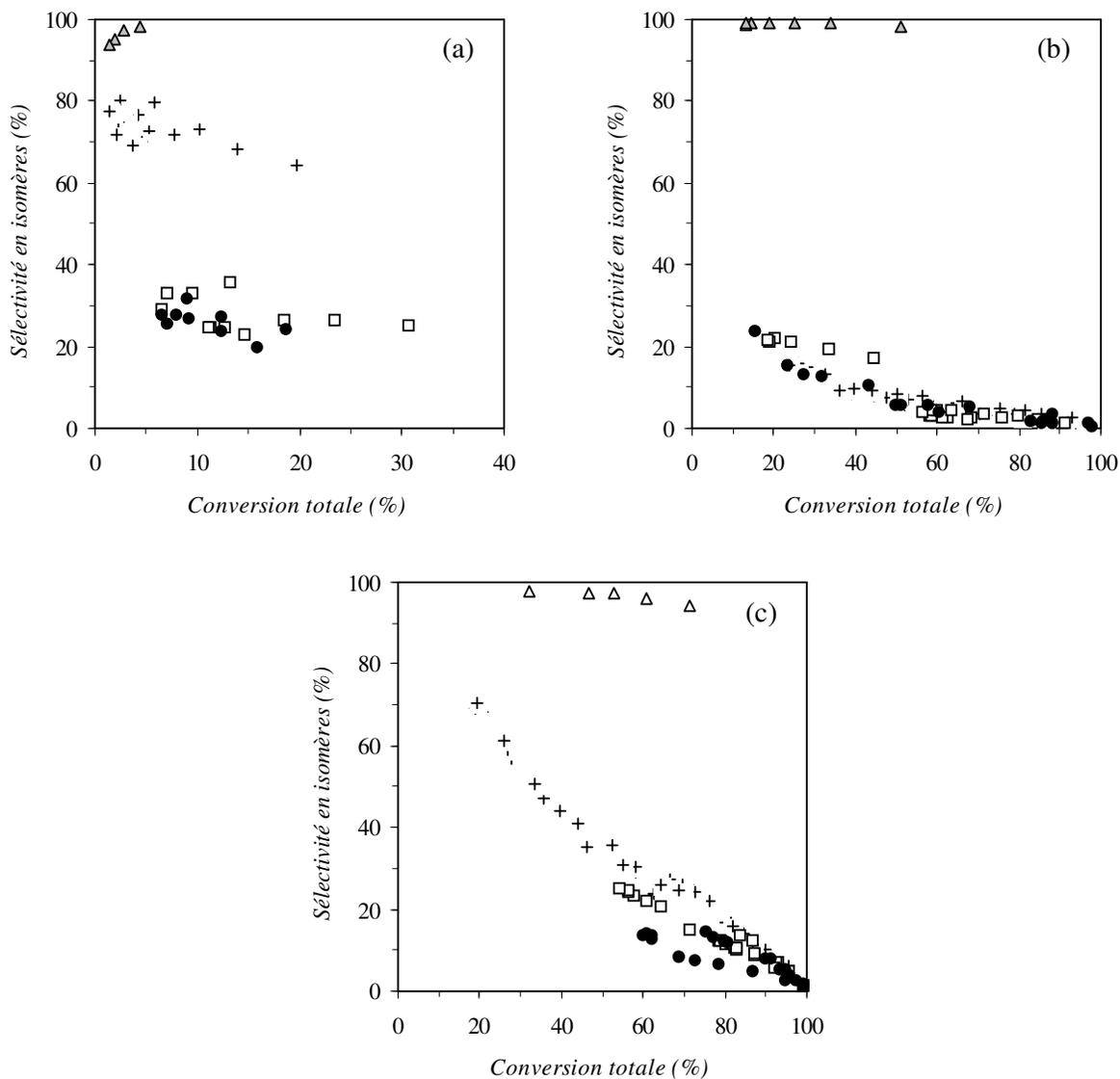


Figure I.1. Sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale, à 150° (a), 200° (b) et 250°C (c) (Δ) nC_6 , (+) nC_7 , (\square) nC_8 , (\bullet) nC_9 (sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻)

Pour une température de réaction donnée, les sélectivités en isomères sont différentes d'un alcane à l'autre (Figures I.1.a, I.1.b et I.1.c). A 150°C (Figure I.1.a), les hydrocarbures n -

hexane et *n*-heptane s'isomérisent, respectivement, à plus de 95% et à 75-80%. Par contre, la réaction prédominante pour le *n*-octane et le *n*-nonane est le craquage, puisque seul 20 à 30% des produits sont des isomères. Il est donc possible de classer ces alcanes par ordre décroissant de la sélectivité en isomères, $nC_6 > nC_7 > nC_8 \geq nC_9$. De plus, cette évolution s'observe également à 200° et 250°C (Figures I.1.b et I.1.c).

La principale réaction pour le nC_6 est l'isomérisation : la sélectivité en isomères est proche de 100% à 200°C (Figure I.1.b), et elle est supérieure à 93% à 250°C (Figure I.1.c).

A 200°C (Figure I.1.b), les hydrocarbures nC_7 , nC_8 et nC_9 se craquent fortement. La sélectivité en isomères n'atteint qu'à peine 20% aux faibles conversions (~20%). Cette sélectivité augmente légèrement avec la diminution de la conversion : elle passe, par exemple dans le cas du nC_7 , de ~3% pour une conversion de 94% à ~15% pour 23% de conversion. L'octane et le nonane se craquent davantage.

Enfin, à 250°C, les mêmes tendances sont observées (Figure I.1.c). Quelle que soit la conversion totale, les alcanes C_8 et C_9 se craquent à plus de 70 et de 85%, respectivement. Toutefois dans le cas du *n*-heptane, l'évolution est différente : la sélectivité en isomères augmente quand la conversion baisse de telle sorte qu'elle présente, respectivement, des valeurs de 5% et 70% pour des conversions de 96% et 20%. En fait, à cette température, cet hydrocarbure s'isomérisé aux faibles conversions (20-30%) et se craque aux conversions plus élevées (30-96%).

Par ailleurs, il faut noter que la sélectivité en isomères augmente quand la température de réaction passe de 200° à 250°C. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant.

En résumé, quelles que soient la température de réaction et la conversion totale, la sélectivité en isomères de ces alcanes décroît selon $nC_6 > nC_7 > nC_8 \geq nC_9$. En d'autres termes, sur le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, la contribution de la réaction de craquage augmente avec le nombre d'atomes de carbone du réactif.

Cette observation est confirmée par les travaux d'Iglesia *et coll.* [4], qui remarquèrent que la sélectivité en craquage augmente nettement avec la longueur de la chaîne carbonée de l'alcane. Ils ont étudié la conversion sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ des molécules nC_5 , nC_6 , nC_7 , nC_8 et

nC_{10} : la sélectivité en isomères du nC_5 et du nC_6 est supérieure à 98% ; pour le nC_7 , S_{isom} est d'environ 50% ; et, la réaction prédominante pour le nC_8 et le nC_{10} est le craquage ($S_{\text{crack}} > 65\%$). Par ailleurs, selon les résultats publiés dans la littérature, les contributions dues à l'isomérisation des alcanes nC_4 [5-16] et nC_5 [10, 11, 15] atteignent des valeurs supérieures à 90% pour S_{isom} . Aussi, comme le montre les Figures I.1.a, I.1.b et I.1.c, la réaction prédominante pour la conversion du n -hexane est l'isomérisation ($S_{\text{isom}} > 90\%$). Ce résultat est conforme aux observations d'Iglesia *et coll.* [4], de Comelli *et coll.* [17] et de Paàl *et coll.* [18]. Par contre, les réactions de craquage sont les réactions principales pour le nC_8 et le nC_9 (Figures I.1.a, I.1.b et I.1.c). Et, parmi ces molécules se distingue le n -heptane. En effet, celui-ci, comme le présente les Figures I.1.a et I.1.c, est un alcane pour lequel la réaction prédominante est l'isomérisation aux faibles conversions, mais le craquage aux fortes conversions.

De ces observations, nous pouvons considérer le nC_7 comme une « molécule de transition » entre le comportement exclusivement isomérisant des alcanes légers ayant des valeurs S_{isom} supérieures à 90% et le comportement fortement craquant des alcanes plus lourds pour lesquels le craquage est la réaction principale sur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ (Tableau I.1).

Tableau I.1. Réactions prédominantes de la conversion des n -alcanes du nC_4 au nC_9 sur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$.

	nC_4^a	nC_5^b	nC_6	nC_7	nC_8	nC_9
à faible conversion	Isomérisation			Isomérisation > 70%	> 65%	Craquage
à forte conversion	> 90%			Craquage > 95%	> 95%	Craquage

^a [5-16]

^b [4, 10, 11, 15]

Ce résultat peut s'expliquer à l'aide de deux situations concomitantes : les tensions de vapeur qui augmentent quand le nombre de carbone augmente et par les mécanismes de la réaction de craquage. Il existe en fait une corrélation entre ces observations et les intermédiaires réactionnels susceptibles de se craquer. La réaction de craquage peut faire intervenir différents types d'ions alkylcarbéniums, comme le montre la Figure I.2. La contribution relative des réactions de craquage est à corréler à la probabilité de former des alcanes isomères « multibranchés » qui donnent des ions carbéniums tertiaires, facilement

craqués par une β -scission en ions carbéniums secondaires ou tertiaires. Par ailleurs, plus la chaîne hydrocarbonée sera longue, plus le temps de séjour à la surface du catalyseur sera élevé, ce qui peut provoquer des processus répétitifs de dégradation des alcanes.

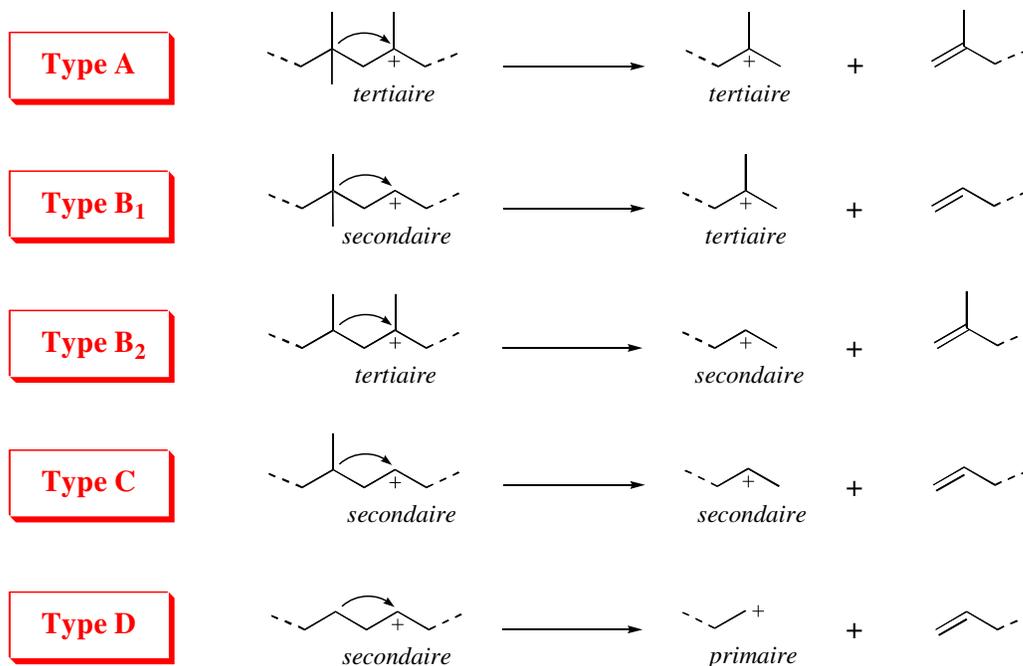


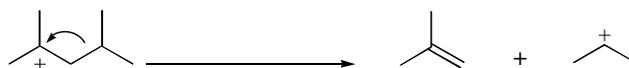
Figure I.2. Mécanismes de β -scission d'ions alkylcarbéniums secondaires et tertiaires, où $A \gg B_1 \approx B_2 > C \gg D$ [19]

Le butane et le pentane sont des molécules dont il n'existe aucun isomère susceptible de former des ions carbéniums tertiaires. Pour le *n*-hexane, un de ses isomères, le 2,3-diméthylbutane, pourrait présenter un ion carbénium tertiaire. Cependant, cet ion n'est pas susceptible de se craquer par β -scission, puisqu'une telle réaction formerait un ion primaire $^+\text{CH}_3$ thermodynamiquement très instable :



Ainsi, ces trois alcanes (C_4 , C_5 et C_6) s'isomérisent à plus de 90% sur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$.

Dans le cas de l'heptane, il n'existe qu'un seul isomère remplissant les conditions précédentes, le 2,4-diméthylpentane. L'ion carbénium tertiaire correspondant peut alors se craquer en deux alcanes plus légers, *i* C_4 et C_3 :



A forte conversion, la plus grande probabilité de sa formation explique le fort craquage, alors qu'à plus faible conversion sa probabilité de formation décroît et le craquage baisse.

Enfin, le nC_8 et le nC_9 sont des alcanes dont le nombre d'isomères multibranchés est important. Par conséquent, cette plus grande possibilité de former des ions carbéniums tertiaires adéquats explique la prédominance du craquage (Une étude détaillée sur les intermédiaires réactionnels de craquage est présentée au Chapitre IV).

En conclusion, le n -heptane peut être considéré comme la molécule de « transition » entre le comportement isomérisant (alcanes C_4 - C_6) et le comportement craquant (alcanes plus lourds) sur le catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$, puisque le craquage augmente avec la longueur de la chaîne carbonée de l'hydrocarbure. Ceci s'explique par la possibilité de former des intermédiaires ions carbéniums tertiaires susceptibles de se craquer en ions secondaires ou tertiaires.

3. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REACTION

3.1. CONVERSION DU n -HEPTANE SUR $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$

L'influence de la température de réaction sur le comportement du catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ a été étudiée pour la conversion du n -heptane. Trois températures différentes ont été appliquées : 150°, 200° et 250°C. La Figure I.3 présente l'évolution de la sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale aux différentes températures. La variation de S_{isom} avec la conversion change pour chaque température de réaction. En effet, alors qu'à 150°C, l'isomérisation est la réaction principale ($S_{isom} > 65\%$), celle-ci devient, à 200°C, une réaction minoritaire n'atteignant que 15% aux faibles conversions. Par contre, à 250°C, S_{isom} varie nettement avec la conversion (de ~70 à ~5% pour des conversions de ~20 à ~95%). Si on considère les points à isoconversion, environ 20% (indiqués par le trait fin vertical et les flèches sur la Figure I.3), S_{isom} présente des valeurs différentes pour chaque température de réaction appliquée : ~65%, ~20% et ~70% à 150°, 200° et 250°C, respectivement. Notons que les conditions expérimentales étaient identiques d'une température à l'autre excepté le fait que le débit d' H_2 ou la masse de catalyseur était changé afin d'obtenir des conversions similaires.

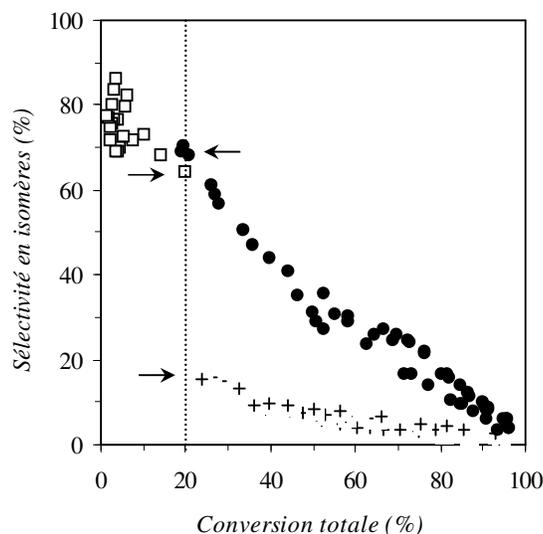


Figure I.3. Réactivité du nC_7 sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$. Evolution de la sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale, à trois différentes températures
(\square) $150^\circ C$, ($+$) $200^\circ C$, (\bullet) $250^\circ C$

En général, en catalyse acide et en catalyse bifonctionnelle, une élévation de la température de réaction favorise la réaction de craquage au détriment de l'isomérisation. Or, d'après nos résultats, il semble que cette évolution ne soit vérifiée que dans l'intervalle de température $150-200^\circ C$, car à $250^\circ C$ la sélectivité en isomères est supérieure à celle obtenue à $200^\circ C$.

Une question se pose alors : pourquoi les valeurs S_{isom} , en fonction de la conversion totale, suivent une « évolution en forme de U » quand la température est augmentée ?

Avant de répondre à cette question, il serait intéressant de vérifier si cette même évolution s'observe pour d'autres alcanes ou pour d'autres zircons sulfatés modifiés.

3.2. CONVERSIONS DU n -OCTANE ET DU n -NONANE

De la même façon que pour le n -heptane, l'évolution de la sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale a été étudiée pour la conversion, sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$, des n -octane et n -nonane, à 150° , 200° et $250^\circ C$. Les Figures I.4.a et I.4.b présentent les courbes correspondantes.

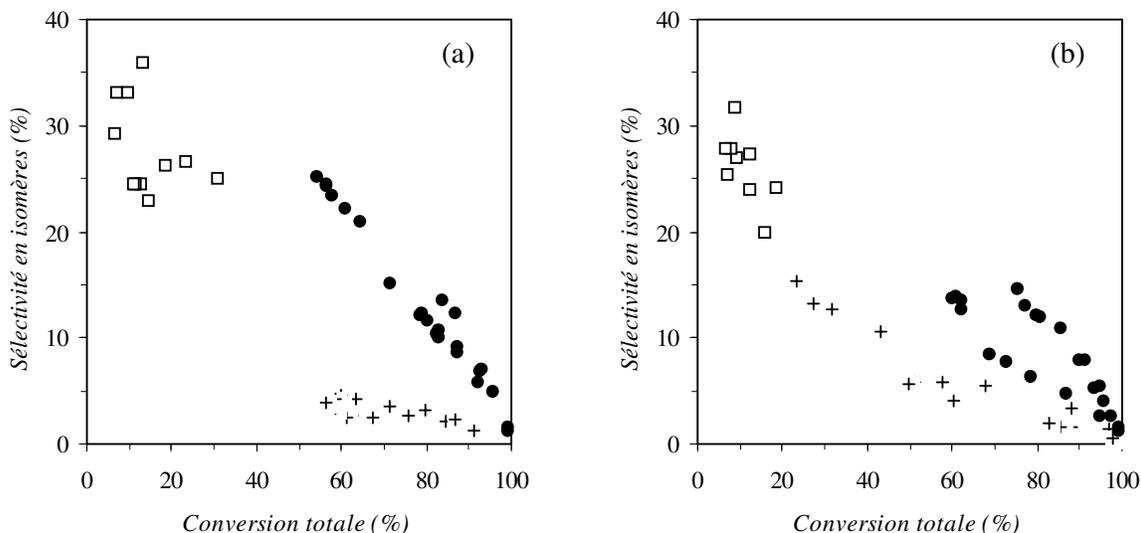


Figure I.4. Réactivités du nC_8 (a) et nC_9 (b) sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$. Evolution de la sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale, à différentes températures
(□) 150°C, (+) 200°C, (●) 250°C

La même « évolution en forme de U » est observée : la contribution de la réaction d'isomérisation est supérieure à 250°C par rapport à celle obtenue à 200°C. Toutefois, les différences entre les courbes sont beaucoup moins nettes que celles observées sur la Figure I.3. En fait, étant donné que pour ces deux molécules, la réaction de craquage prédomine ($S_{crack} > 65\%$), la différence de S_{isom} d'une température à l'autre s'étend sur un intervalle plus étroit et, est donc moins significative.

Par conséquent, il semble que le comportement original de $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ avec la température soit le même, et ce, quel que soit l'alcane utilisé.

3.3. CONVERSION DU n -HEPTANE SUR $Ir/ZrO_2-SO_4^{2-}$ ET $Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$

Afin de vérifier si cette précédente observation – « évolution en forme de U » de la sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale – est une caractéristique propre au catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$, nous avons mené la même étude avec le n -heptane en utilisant deux autres catalyseurs : $Ir/ZrO_2-SO_4^{2-}$ et $Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$, à 0.2% en poids du métal. Ces deux zircons sulfatés modifiés et le $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ ont le même support acide.

Les Figures I.5.a et I.5.b montrent la variation de S_{isom} avec la conversion totale du nC_7 sur les catalyseurs $\text{Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ et $\text{Pd}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, respectivement. Pour ces deux solides, la même variation s'observe, même si la différence est moins nette. Ces deux catalyseurs sont plus actifs pour le craquage et par conséquent, cela ne permet pas l'observation de grandes différences dans les valeurs de la sélectivité en isomères. En considérant des points à isoconversion, nous remarquons clairement que la sélectivité en isomères est plus grande à 250°C qu'à 200°C.

Il semble donc que, dans nos conditions expérimentales, quelle que soit la nature du métal, Pt, Pd ou Ir, supporté sur la zircone sulfatée, la sélectivité en isomères suit une « évolution en forme de U » : -i) sur l'intervalle de température 150-200°C, le craquage augmente avec l'augmentation de la température ; -ii) par contre, de 200° à 250°C, il diminue.

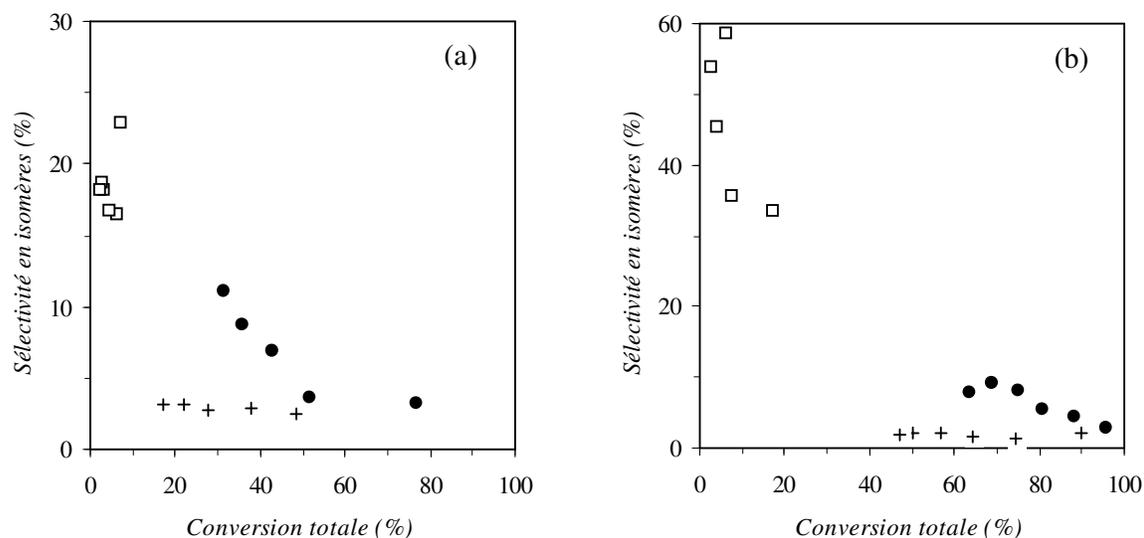


Figure I.5. Réactivité du nC_7 sur $\text{Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ (a) et $\text{Pd}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ (b) à trois différentes températures. Evolution de la sélectivité en isomères en fonction de la conversion
(□) 150°C. (+) 200°C. (●) 250°C

4. INFLUENCE DU METAL Pt, Pd, Ir

Pour compléter cette étude, nous avons comparé la réactivité des trois catalyseurs, $\text{Pt}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ et $\text{Pd}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, pour la conversion du n -heptane, à des températures de 150°, 200° et 250°C.

En catalyse métallique [20, 21], à une température de 150°C, les métaux sont connus pour n'être actifs que vis-à-vis de la liaison C–H de l'hydrocarbure. Par contre, à des températures supérieures, 200° et 250°C, ils sont susceptibles de rompre des liaisons C–C cyclique et acyclique. Le Tableau I.2 présente les températures les plus basses utilisées pour obtenir une activité dans les réactions de reformage d'alcanes sur des catalyseurs Pt, Pd, ou Ir supportés sur alumine. L'alumine Woelm utilisé étant un support neutre, ce Tableau I.2 donne une idée du seuil d'activité de ces trois métaux. Aux températures de 200° et 250°C, une participation des métaux de nos catalyseurs n'est donc pas à exclure. Par contre, entre 150° et 200°C, les métaux Pt, Pd et Ir, en faible quantité sur le support, seront inactifs pour les réactions de rupture des liaisons C–C, et les valeurs des sélectivités en isomères ne devraient pas être entachées d'une participation de la catalyse métallique. C'est pourquoi, seuls les résultats obtenus à 150°C ont été retenus et analysés.

Tableau I.2. Températures minimales utilisées pour obtenir une activité dans les réactions de reformage d'alcane (2-méthylpentane), sur des catalyseurs Pt, Pd ou Ir supportés sur alumine.

Métal sur Al ₂ O ₃	Température (°C)	α_T (%)	S _{isom} (%)	Références
0.2% Pt	266	~ 10	65	[22]
10% Pt	254	~ 5	64	[23]
1.0% Pd	320	~ 10	70	[24]
0.2% Ir	220	< 3	~ 20	[25]

La Figure I.6 montre l'évolution de la sélectivité en isomères du *n*-heptane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ ou Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, à 150°C. Les valeurs S_{isom}, à isoconversion, sont différentes d'un catalyseur à l'autre : environ 70, 50 et 20%, respectivement pour Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ et Ir/ZrO₂-SO₄²⁻. Or, étant donné que ces catalyseurs sont constitués du même support et que les conditions expérimentales sont complètement identiques, les sélectivités en isomères auraient dues présenter des valeurs similaires. De plus, à 150°C, les métaux, Pt, Pd et Ir, ne sont actifs que pour l'activation des liaisons C–H.

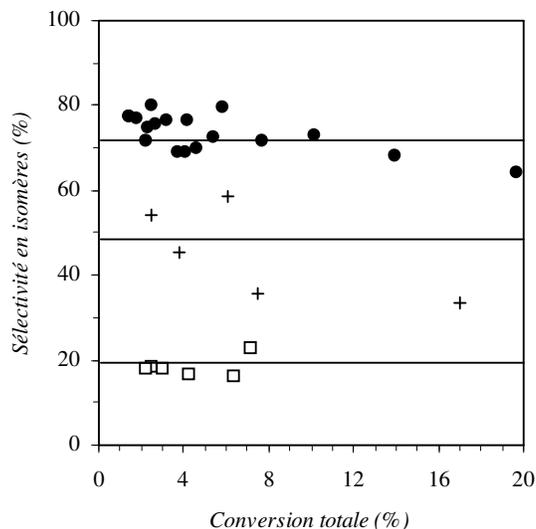


Figure I.6. Sélectivité en isomères de nC_7 à $150^\circ C$, sur (\square) $Ir/ZrO_2-SO_4^{2-}$, (+) $Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$ et (\bullet) $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$

Une nouvelle question se pose donc : pourquoi apparaissent de telles différences dans la sélectivité en isomères, quand la nature du métal change, alors que les expériences ont été faites à $150^\circ C$ sur un même support zircone sulfatée ?

5. LE SITE ADDUIT METAL-PROTON

Le comportement catalytique de ces catalyseurs dépend de plusieurs paramètres, comme la température de réaction et la nature du métal. Ces comportements soulèvent deux questions principales :

- (i) Pourquoi les valeurs de la sélectivité en isomères, en fonction de la conversion totale, suivent-elles une « évolution en forme de U » quand la température de réaction augmente ?
- (ii) Pourquoi la sélectivité en isomères change-t-elle avec la nature du métal, alors que la température est de $150^\circ C$ et que le support zircone sulfatée est le même ?

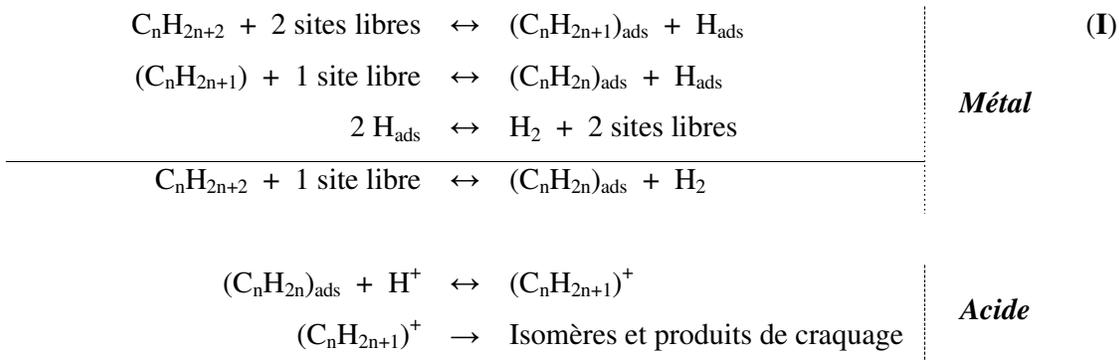
5.1. LE MECANISME BIFONCTIONNEL « IDEAL »

Pour répondre à la première question, il faut préciser que deux sites distincts, acide et métallique, sont présents à la surface des catalyseurs, mais qu'ils ne sont pas actifs dans le même domaine de température.

Ainsi, nous avons noté qu'à 150°C, sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ et avec le nC₇ (Figure I.3), la contribution relative des isomères est de 65%. En augmentant la température à 200°C, la sélectivité en craquage augmente nettement. On aurait dû s'attendre à plus de craquage à 250°C, mais ce n'est pas le cas. Au contraire, S_{isom} est plus grand à 250°C qu'à 200°C. Ce comportement original est également observé sur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ (Figure I.5.a) et sur Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ (Figure I.5.b). Cette évolution a aussi lieu avec le nC₈ (Figure I.4.a) et le nC₉ (Figure I.4.b).

Pour expliquer de tels résultats obtenus en faisant varier la température, nous allons nous référer à un diagramme d'Arrhénius et considérons que les énergies apparentes d'activation d'isomérisation et de craquage sont respectivement E_a^{isom} et E_a^{crack} . Au point d'isoconversion ~20% (Figure I.3), quand la température augmente de 150° à 200°C, la sélectivité en isomères décroît de ~65% à ~20%. En d'autres termes, cela signifie que E_a^{crack} est plus grande que E_a^{isom} dans ce domaine de température. Par contre, quand la température est à nouveau augmentée de 50°C à partir de 200°C, S_{isom} atteint une valeur de ~70%. Dans cet intervalle de température, 200°-250°C, E_a^{isom} est supérieure à E_a^{crack} . Une telle situation s'explique par le fait qu'aux basses températures, le site métallique n'est seulement actif que dans la rupture et la formation de la liaison carbone-hydrogène, et que seul le site acide est responsable des réarrangements de liaison carbone-carbone. Par contre, à haute température, le site métallique a le double pouvoir de rompre et de reformer des liaisons C-H et C-C. L'influence du métal, Pt, Pd ou Ir, dans le réarrangement d'alcane mène à des valeurs E_a^{isom} supérieures aux valeurs E_a^{crack} . Ceci est inversé quand seuls les sites acides sont responsables des réactions de reformage. Les sites métallique et acide ne sont pas actifs dans le même domaine de température.

Ces catalyseurs sont des catalyseurs bifonctionnels. Mais alors, comment peut-on interpréter de tels résultats si on suppose que nous sommes confrontés au mécanisme bifonctionnel ? A la vue de ces résultats, nous pouvons douter de la validité du mécanisme bifonctionnel de Mills *et coll.* [26]. D'après ce mécanisme (Figure 15 de l'Etude Bibliographique), après déshydrogénation du réactif sur un site métallique, l'alcène formé migre vers le site acide, où il est protoné et isomérisé ou craqué, puis le produit formé est déprotoné et rehydrogéné. Ce modèle est basé sur des étapes d'adsorption dissociative sur le métal (I) selon le schéma cinétique de Langmuir-Hinshelwood, qui empêche la participation du métal dans des processus autres que la déshydrogénation-hydrogénation :



Il faut signaler à ce stade que des études utilisant des molécules isotopiques (D_2 ou des alcanes marqués au carbone 13) ont montré que la première étape d'adsorption serait plutôt associative [27-29].

De ce fait, il semble que nos catalyseurs bifonctionnels obéissent à un mécanisme réactionnel, qui est différent du mécanisme bifonctionnel « idéal », et pour lequel l'adsorption de l'alcane est associative.

5.2. LE SITE ADDUIT METAL-PROTON

Discutons à présent du second point. Nous avons observé, qu'à 150°C , la sélectivité en isomères était différente pour les catalyseurs $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$, $Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$ et $Ir/ZrO_2-SO_4^{2-}$, et ce, malgré un même support acide et des conditions expérimentales identiques. Or, à cette température, les métaux, Pt, Pd et Ir, n'ont que l'aptitude à la déshydrogénation et à l'hydrogénation.

Ce point peut être interprété par une double approche du site actif et des espèces adsorbées. Tout d'abord, nos résultats suggèrent la coopération d'un site métal-acide, plutôt que la participation de deux sites, entre lesquels le réactif subit des étapes de migration. Ensuite, pour appuyer cette proposition, nous introduirons la participation d'interactions métal-hydrogène entre la fonction métallique des catalyseurs et les groupements C-H des hydrocarbures dans la phase adsorbée. Les métaux de transition, Pt, Pd et Ir, peuvent interagir avec une liaison C-H proche et obtenir un partage de la paire électronique de cette liaison. Cette interaction intervient entre un centre métallique déficitaire en électron(s) et une liaison

C–H d'un groupe alkyle [30, 31]. Dans notre cas, nous proposons que les atomes de surface situés sur les coins ou les arêtes des agrégats métalliques, en forte interaction avec le support solide acide, se lient à des groupements C–H pour donner des interactions de type « liaison hydrogène » M---H–C, dans lesquelles le groupe C–H donne ses deux électrons au métal. Ce type d'interaction est appelé « agostique ». Ce terme a été introduit par Brookhart et Green [32]. Le mot « agostique » est utilisé pour définir des situations dans lesquelles un atome d'hydrogène est lié, de manière covalente, simultanément à un atome de carbone et à un métal de transition. Ceci provoque alors une liaison à deux électrons et trois centres [32].

En tenant compte des points soulevés précédemment, nous pensons qu'une telle espèce est présente en catalyse bifonctionnelle. Cette espèce adsorbée est représentée sur la Figure I.7, où sont précisées les participations et influences mutuelles de l'acide et du métal dans la réaction.

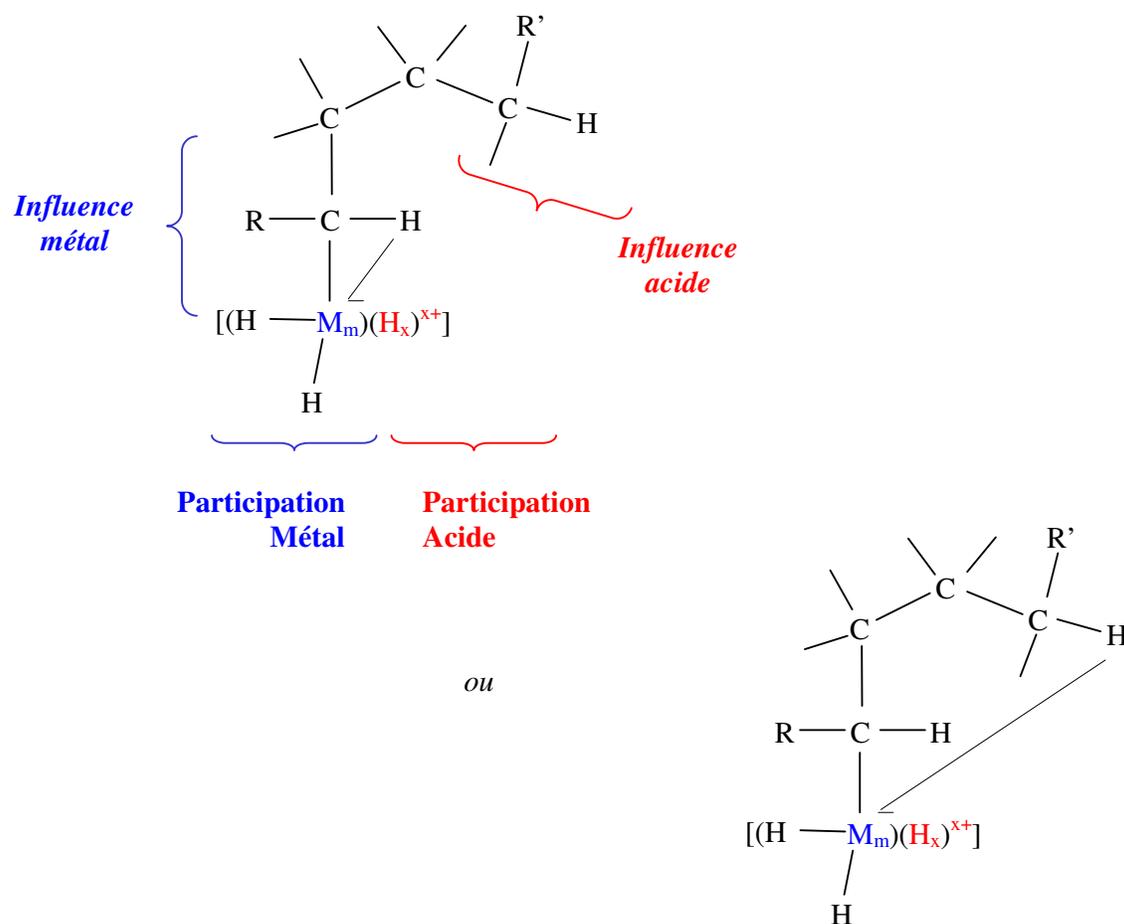


Figure I.7. Espèces Agostiques

métal-proton, la fonction métallique étant plus active à basse température que la fonction acide vis-à-vis de la liaison C–H, et un équilibre s’instaure entre (A) et un ion carbonium (B) formé avec un proton de la partie acide du site adduit (Figure I.8). Finalement, par la perte d’hydrogène moléculaire de (B), un ion carbénium (C) est produit et celui-ci conduit à la formation des isomères et/ou des produits de craquage.

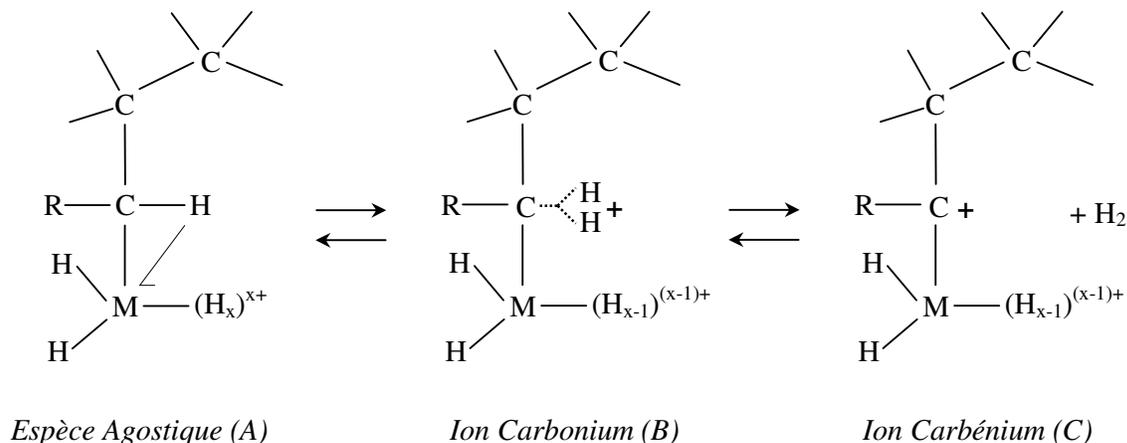


Figure I.8. Equilibres entre une espèce agostique (A) et un ion carbonium (B), et entre un ion carbonium (B) et un ion carbénium (C)

L’adduit métal-proton [(M_m)(H_x)^{x+}] et les espèces agostiques, alcanes adsorbés sur le métal de l’adduit, expliquent bien les différences de comportement catalytique observées sur nos différents catalyseurs.

6. CONCLUSION

Les conversions des molécules *n*C₇, *n*C₈ et *n*C₉ sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ et Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ conduisent principalement aux réactions de craquage lorsque les taux de transformation sont élevés. Sur ces catalyseurs acides solides, la longueur de la chaîne carbonée de l’alcane affecte la réactivité de manière significative. Ainsi, le *n*-heptane semble être la molécule de « transition » entre les alcanes qui s’isomérisent principalement – *n*C₄ à *n*C₆ –, et ceux pour lesquels les réactions de craquage prédominent – les hydrocarbures à plus de sept atomes de carbone –.

L'évolution originale de l'activité catalytique de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ et Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ avec la température de réaction est en contradiction avec la catalyse bifonctionnelle « idéale » et avec une étape d'adsorption dissociative. Nos résultats sont plutôt en faveur d'un mécanisme faisant intervenir : -i) un site unique comme site actif, l'adduit hydrogène-métal-proton [(H-M_m)(H_x)^{x+}], et -ii) une étape d'adsorption associative. Cet adduit regroupe les sites métallique et acide.

La présence d'une espèce agostique, comme espèce adsorbée, explique la différence dans les sélectivités en isomères observées sur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ et Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, quand les métaux sont inactifs pour la rupture de la liaison carbone-carbone. L'interaction M--H-C intervient entre un centre métallique déficitaire en électron(s) et une liaison C-H d'un groupement alkyle. Cette interaction « réactif-métal » dépend de l'environnement électronique du métal. Or l'électroaffinité de chaque métal est différente. Par conséquent, selon que l'interaction est plus ou moins forte, il y aura plus ou moins de craquage.

La différence de comportement catalytique avec l'élévation de la température de réaction peut s'expliquer par une participation de la catalyse métallique (Tableau I.3). En effet, à 150°C et à 200°C, les métaux, Ir, Pd, et Pt, ne sont actifs que pour la rupture de la liaison C-H, et donc la catalyse est de type acide : le craquage augmente avec la température de réaction. Toutefois, le métal participe grandement au processus général puisqu'il est responsable de l'adsorption du réactif. Par contre, à 250°C, les sélectivités en isomères sont supérieures à celles observées à 200°C. A cette température, les métaux deviennent actifs vis-à-vis des liaisons C-C, participant ainsi aux réactions d'isomérisation. La catalyse y est donc acide et métallique.

Tableau I.3. Comportement catalytique de [H-(M_m)(H_x)^{x+}] avec la température de réaction.

<i>Température</i>	150°C→	200°C→	250°C
<i>Sur le Métal, Rupture :</i>	C-H	C-H	C-H et C-C
<i>Catalyse :</i>	Acide + « Induction Métallique » [H-(M _m)(H _x) ^{x+}]		Acide et Métallique [H-(M _m)(H _x) ^{x+}]

REFERENCES

1. Yamaguchi T., *Appl. Catal.* **61** (1990) 1.
2. Arata K., *Adv. Catal.* **37** (1990) 165.
3. Hino M., and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.* (1980) 851.
4. Iglesia E., Soled L.S., and Kramer G.M., *J. Catal.* **144** (1993) 258.
5. Garin F., Adriamasiuro D., Abdulsamad A., and Sommer J., *J. Catal.* **131** (1991) 199.
6. Garin F., Seyfried L., Girard P., Maire G., Abdulsamad A., and Sommer J., *J. Catal.* **151** (1995) 26.
7. Chao K.-J., Wu H.-C., and Leu L.-J., *J. Catal.* **157** (1995) 289.
8. Liu H., Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *J. Mol. Catal. A* **100** (1995) 35.
9. Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Catal. Lett.* **33** (1995) 135.
10. Liu H., Lei G.-D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **137** (1996) 167.
11. Liu H., Lei G.-D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **146** (1996) 165.
12. Tabora J.E., and Davis R.J., *J. Catal.* **162** (1996) 125.
13. Signoretto M., Pinna F., Strukul G., Chies P., Cerrato G., Di Ciero S., and Morterra C., *J. Catal.* **167** (522).
14. Tran M.-T., Gnep N.S., Guisnet M., and Nascimento P., *Catal. Lett.* **47** (1997) 57.
15. Matsushashi H., Shibata H., Nakamura H., and Arata K., *Appl. Catal. A* **187** (1999) 99.
16. Tomishige K., Okabe A., and Fujimoto K., *Appl. Catal. A* **194-195** (2000) 383.
17. Comelli R.A., Finelli Z.R., Vaudagna S.R., and Figoli N.S., *Catal. Lett.* **45** (1997) 227.
18. Buchholz T., Wild U., Muhler M., Resofszki G., and Paal Z., *Appl. Catal. A* **189** (1999) 225.
19. Blomsma E., Martens J.A., and Jacobs P.A., *J. Catal.* **159** (1996) 323.
20. Gault F.G., Amir Ebrahimi V., Garin F., Parayre P., and Weisang F., *Bull. Soc. Chim. Belges* **88** (1979) 475.
21. Gault F.G., *Adv. Catal.* **30** (1981) 1.
22. Corolleur C., Corolleur S., and Gault F.G., *J. Catal.* **24** (1972) 385.
23. Dartigues J.M., Chambellan A., Corolleur S., Gault F.G., Renouprez A., Morawek B., Bosch-Giral P., and Dalmaï-Imelik G., *Nouv. Chim.* **3** (1979) 591.
24. Issaadi R., Garin F., Chitour C.E., and Maire G., *Appl. Catal. A* **207** (2001) 323.
25. Garin F., Girard P., Weisang F., and Maire G., *J. Catal.* **70** (1981) 215.
26. Mills G.A., Heinemann H., Millikan T.H., and Oblad A.G., *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 134.
27. Frennet A., in : *Hydrogen Effects in Catalysis* (Ed. Paal Z., Dekker, 1988) vol.31, p.440.
28. Parayre P., Amir Ebrahimi V., Gault F.G., and Frennet A., *J.C.S. Faraday I* **76** (1980) 1704.
29. Garin F., Maire G., Zyade S., Zielinski P., Zauwer M.N., and Frennet A., *J. Mol. Catal.* **58** (1990) 185.
30. Cotton F.A., and Wilkinson G., in : *Advanced Inorganic Chemistry* (Wiley-Interscience, New York, 5th ed., 1988).
31. Cotton F.A., Wilkinson G., Murillo C.A., and Bochmann M., in : *Advanced Inorganic Chemistry* (Wiley-Interscience, New York, 6th ed., 1999).
32. Brookhart M., and Green M.L.H., *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395.
33. Bai X., and Sachtler W.M.H., *J. Catal.* **129** (1991) 121.
34. Sachtler W.M.H., and Zhang Z., *Adv. Catal.* **39** (1993) 129.
35. McCarthy T.J., Lei G.-D., and Sachtler W.M.H., *J. Catal.* **159** (1996) 90.

36. Manoli J.-M., Potvin C., Muhler M., Wild U., Resofszki G., and Paàl Z., *J. Catal.* **178** (1998) 338.

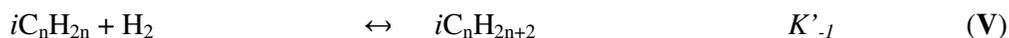
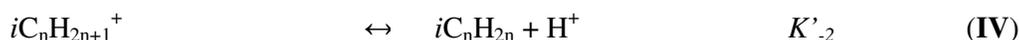
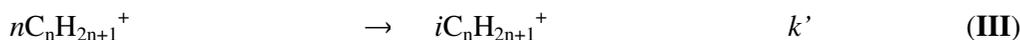
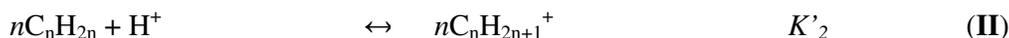
Chapitre 2

ETUDE CINETIQUE EFFET DE LA PRESSION D'HYDROGENE

1. INTRODUCTION

Les catalyseurs, Pt, Pd, ou Ir supportés sur zircone sulfatée, sont des catalyseurs bifonctionnels, pour lesquels la conversion d'un alcane, dans nos conditions expérimentales, ne suit pas exactement le mécanisme bifonctionnel « idéal ». Le site actif de ces catalyseurs est un site unique, l'adduit hydrogène-métal-proton $[H-(M_m)(H_x)^{x+}]$. La réaction se déroule en une seule étape d'adsorption, et selon un mécanisme bifonctionnel particulier (*cf.* Chapitre I).

Le caractère bifonctionnel d'un mécanisme réactionnel peut être vérifié par une étude cinétique : détermination de l'énergie apparente d'activation de la réaction et des ordres partiels en hydrocarbure et en hydrogène. Les valeurs obtenues permettent alors de discriminer entre les mécanismes acide, métallique et bifonctionnel. Le schéma réactionnel de la conversion d'un hydrocarbure suivant le mécanisme bifonctionnel « idéal » [1] fait intervenir les réactions suivantes :



L'étape lente est la réaction (III), ce qui conduit à loi de vitesse suivante :

$$r = k' [nC_nH_{2n+1}^+]$$

En considérant alors les réactions (I) et (II), la loi de vitesse devient :

$$r = k' K'_1 K'_2 \frac{[nC_nH_{2n+2}]}{P_{H_2}} [S]$$

avec $[S]$, la concentration en sites catalytiques, H^+ .

La pression d'hydrogène a un effet inhibiteur sur la vitesse de la réaction, alors que la pression de l'hydrocarbure a un effet positif. D'une manière générale, ce comportement est observé pour tous les catalyseurs bifonctionnels, sauf pour le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, pour lequel des ordres négatifs mais aussi positifs par rapport à la pression d'hydrogène ont été déterminés.

Dans cette partie, après l'exposé des résultats de l'étude cinétique pour la conversion du *n*-heptane sur les catalyseurs Pt/-, Ir/- et Pd/ZrO₂-SO₄²⁻, une interprétation et une corrélation de ces valeurs avec le mécanisme suggéré seront proposées.

2. RESULTATS PUBLIES DANS LA LITTERATURE

Les études menées sur les catalyseurs bifonctionnels ont permis d'établir les caractéristiques cinétiques d'un catalyseur bifonctionnel « idéal » [2-8] :

- Energie apparente d'activation, E_A : 25 à 30 kcal/mol,
- Ordre de réaction par rapport à la pression d'hydrogène : -1 à 0,
- Ordre de réaction par rapport à la pression de l'hydrocarbure : +1.

Toutefois, concernant le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, les résultats des études cinétiques sont variables d'une étude à l'autre, notamment pour l'ordre par rapport à l'hydrogène. Les recherches se sont alors focalisées sur l'effet de la pression d'hydrogène sur la réaction.

2.1. ENERGIE D'ACTIVATION

A notre connaissance, il existe très peu de publications sur la détermination des énergies apparentes d'activation pour la conversion d'alcane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Tomishige *et coll.* [9] ont étudié l'isomérisation du *n*-butane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ dans un intervalle de température de 220 à 300°C pour des rapports molaires H₂/*n*C₄ différents. Le Tableau II.1 regroupe les valeurs de l'énergie apparente d'activation pour la formation de l'*isobutane*. Aux températures élevées (267-300°C), l'énergie apparente d'activation est inférieure à celle observée aux basses températures, et l'écart entre ces valeurs augmente avec la baisse du rapport H₂/*n*C₄. Ce catalyseur présente, aux basses températures, des valeurs de E_A proches de celles d'un catalyseur bifonctionnel. Par contre, il semble se comporter comme un catalyseur acide aux hautes températures. En effet, Coman *et coll.* [10] ont trouvé des énergies apparentes d'activation comprises entre 7.0 et 19.0 kcal/mol (dépendant des conditions de préparation et de calcination du solide) pour la conversion du *n*-hexane sur la zircone sulfatée, catalyseur monofonctionnel acide. Tomishige *et coll.* [9] affirment alors que des énergies apparentes d'activation distinctes à différentes températures suggèrent, soit un mécanisme réactionnel différent, soit une autre étape lente.

Tableau II.1. Energie apparente d'activation de la formation de l'isobutane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ [9].

Rapport H ₂ /nC ₄	Energie d'activation (kcal/mol)	
	267-300°C	apparente 220-267°C
9	9.8	21.7
29	17.9	24.1
99	20.8	25.1

2.2. ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'HYDROCARBURE

En général, un mécanisme bifonctionnel montre un ordre partiel par rapport à l'hydrocarbure de +1.0. Tomishige *et coll.* [9] ont observé un ordre par rapport au butane de +1.0 à +1.1 sur le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Cependant, pour Sachtler *et coll.* [11], l'ordre a une valeur comprise entre +1.2 et +1.6, qui dépend de la température de réaction et de la pression d'hydrogène. De la même manière, ils ont aussi déterminé l'ordre par rapport au pentane [12], et ont trouvé un ordre de +1.1. Des expériences avec le *n*-hexane, menées par Duchet *et coll.* [13, 14], ont également fourni un ordre partiel par rapport à l'alcane de +1.0.

Contrairement à ces chercheurs, Iglesia *et coll.* [15] n'ont pas obtenu un ordre de +1.0 pour la conversion du *n*-heptane à 200°C sur un catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ à 0.4% en poids de Pt. Ils observent un ordre quasiment constant de +0.2, en remarquant par-là, que ce résultat diffère, de manière significative, des valeurs généralement observées pour des réactions d'alcane sur des catalyseurs bifonctionnels « conventionnels ».

2.3. EFFET DE LA PRESSION D'HYDROGENE

Même avec la zircone sulfatée pure, l'influence de l'hydrogène est sujet à controverses. Concernant la conversion du *n*-butane sur ZrO₂-SO₄²⁻, Garin *et coll.* [16] ont avancé que l'isomérisation suit un mécanisme monomoléculaire, alors que, dans le même temps, Sachtler *et coll.* [17] ont remarqué que le mécanisme prédominant est le mécanisme intermoléculaire faisant intervenir des intermédiaires C₈. Confrontés à cette contradiction, Tran *et coll.* [18] ont étudié l'influence du gaz, H₂ ou N₂, sur le mécanisme réactionnel, et ils ont observé que la différence dans le mécanisme d'isomérisation du butane est principalement

due à la nature du gaz. La réaction d'isomérisation suit un mécanisme bimoléculaire sous N_2 , inhibé sous H_2 .

L'hydrogène influe également sur l'activité catalytique de $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$, et selon les travaux, on observe, soit un effet négatif, soit un effet positif de la pression d'hydrogène.

2.3.1. Ordre partiel négatif par rapport à l'hydrogène

Sachtler *et coll.* [11, 12] ont déterminé l'ordre partiel par rapport à la pression d'hydrogène sur un intervalle de 1.1 à 6.6 bar, pour la réaction d'isomérisation du *n*-butane sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$. Les ordres varient de -1.1 à -1.3 , dépendant de la température de réaction. Ils ont alors proposé des modèles cinétiques de simulation des données expérimentales. Deux modèles se sont avérés être en accord avec leurs résultats : le modèle basé sur un mécanisme intermoléculaire et bifonctionnel métal-acide; et, le modèle fondé sur un mécanisme intermoléculaire de Langmuir-Hinshelwood. De la même manière, Sachtler *et coll.* [12] ont étudié l'isomérisation du *n*-pentane et ont déterminé un ordre par rapport à la pression d'hydrogène de -0.15 . L'effet de l'hydrogène sur la réaction est quasiment nul. Ils suggèrent alors que le mécanisme d'isomérisation est intramoléculaire.

Tableau II.2. Ordre de réaction par rapport à l'hydrogène pour l'isomérisation du *n*-butane sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ [9].

Température de réaction (°C)	Ordre de réaction par rapport à l'hydrogène	
	$P_{H_2} < 1.6 \text{ bar}$	$P_{H_2} > 1.6 \text{ bar}$
250	-0.5	-1.0
300	0.0	-0.6

Tomishige *et coll.* [9] ont également étudié l'effet de la pression d'hydrogène sur l'isomérisation du butane avec un catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$. Le Tableau II.2 donne leurs résultats. L'hydrogène n'affecte pas l'activité catalytique à haute température (300°C) et à basse pression d'hydrogène ($P_{H_2} < 1.6 \text{ bar}$) : l'ordre est nul. Par contre, l'activité catalytique baisse avec l'augmentation de la pression d'hydrogène à partir de $P_{H_2} > 1.6 \text{ bar}$, mais aussi à 250°C et à basse pression : ordres négatifs. Pour expliquer ces variations, ils suggèrent que l'effet néfaste de la pression d'hydrogène est causé par un phénomène de « spillover » de

l'hydrogène, et plus particulièrement, que les hydrures jouent un rôle important dans le mécanisme d'isomérisation. Le mécanisme de « spillover » [19-21] suit les étapes suivantes :

- (i) dissociation homolytique de la molécule d'hydrogène à la surface du Pt,
- (ii) migration des atomes d'hydrogène sur $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$,
- (iii) formation d'un proton et d'un hydrure par interactions des hydrogènes atomiques avec, respectivement, une lacune et un électron.

2.3.2. *Ordre partiel positif par rapport à l'hydrogène*

Iglesia *et coll.* [15] ont étudié l'isomérisation du *n*-heptane sur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. L'hydrogène a un effet promoteur sur la réaction : ordre de +1.0. Pour expliquer cet ordre positif, ils suggèrent que l'hydrogène est une source d'hydrure. L'hydrogène moléculaire se dissocie hétérolytiquement en H^+ et en H^- sur le métal. Ainsi, avec l'augmentation de la pression d'hydrogène, la concentration en ions hydrures augmente et la vitesse de réaction devient plus grande du fait d'une baisse du temps de résidence des ions carbéniums, hydrogénés par les H^- .

De la même façon, Comelli *et coll.* [22] ont observé que l'activité catalytique de $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, pour l'isomérisation du *n*-hexane, augmente avec l'accroissement de la pression d'hydrogène. Ils justifient cet ordre positif par rapport à l'hydrogène par une double utilité de H_2 . L'effet de l'hydrogène n'est pas seulement d'empêcher la désactivation du catalyseur, mais il a aussi une action telle, qu'il limite le temps de séjour des intermédiaires de réaction à la surface du catalyseur. Cette conclusion rejoint l'hypothèse d'Iglesia *et coll.* [15].

Récemment, Duchet *et coll.* [13, 14] se sont intéressés au mécanisme de l'isomérisation du *n*-hexane sur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ et au rôle que joue l'hydrogène dans cette réaction. Au cours de ces travaux menés à une température de 150°C, la pression partielle en hydrogène a été modifiée entre 5 et 45 bar, alors que la pression en hydrocarbure a été maintenue à 1, 3 et 5 bar. Ils ont analysé l'évolution de la vitesse d'isomérisation en fonction de la pression d'hydrogène. A une pression partielle en *n*-hexane donnée, la vitesse augmente fortement jusqu'à un maximum, point au-delà duquel elle décroît ensuite lentement. Cet optimum se situe à une pression d'hydrogène de 3 à 15 bar selon la pression partielle en hydrocarbure. Il se distingue donc deux domaines : l'un à faible pression où l'ordre partiel par rapport à l'hydrogène est positif et l'autre à plus haute pression où l'ordre est négatif. Les auteurs pensent que le mécanisme bifonctionnel « idéal » est improbable à 150°C. A cette

température, la concentration en alcènes est probablement très faible, puisque leur formation est thermodynamiquement défavorisée. Ils proposent donc un mécanisme impliquant des sites de Lewis sur lesquels le *n*-hexane est activé par abstraction d'un hydrure sur des atomes de zirconium coordinativement insaturés. L'ion carbénium ainsi formé s'adsorbe alors sur un site de Lewis basique (atomes d'oxygène du réseau), où il s'isomérise rapidement. Finalement, il désorbe par réaction avec un ion hydrure. L'étape d'isomérisation n'est pas l'étape lente. Duchet *et coll.* [13, 14] ont proposé que l'étape de formation d'espèces hydrures contrôle la vitesse de réaction. L'influence de l'hydrogène sur l'activité catalytique est expliquée par l'intervention d'une seconde séquence réactionnelle ayant lieu sur le platine. L'hydrogène moléculaire est dissocié sur le métal en hydrogènes atomiques, qui migrent par « spillover » sur la zirconium sulfatée, où ils sont transformés en hydrure (Zr-H) et en proton (O-H⁺). Une augmentation de la pression d'hydrogène a alors comme effet l'accroissement de la concentration en hydrures, qui accélèrent la vitesse de désorption des ions carbéniums, et donc la vitesse de réaction. Ceci explique donc l'ordre positif par rapport à l'hydrogène à basse pression. Par contre, la baisse de l'activité à des pressions plus grandes se comprend par des phénomènes de compétition d'adsorption entre les protons et les espèces carbéniums.

3. RESULTATS

3.1. DONNEES CINETIQUES OBTENUES SUR LE CATALYSEUR Pt/ZrO₂-SO₄²⁻

3.1.1. Ordre partiel par rapport à l'hydrogène

L'ordre partiel par rapport à la pression d'hydrogène a été défini à trois températures : 150°, 200° et 250°C ; et, dans deux intervalles de pression d'hydrogène : à basse pression 0.25-1 bar, et à haute pression 1.2-4.0 bar. Le Tableau II.3 rassemble ces valeurs.

De ce Tableau II.3, différentes observations émergent :

- Les ordres, à basse pression et à haute pression, sont, respectivement, négatifs et positifs.
- A 250°C et à haute pression, l'ordre est nul, alors qu'à basse pression, il est de -0.15.
- Avec l'élévation de la température, les ordres de réaction, à basse pression et à haute pression, augmentent et baissent, respectivement, vers zéro.

- A 150°C, l'influence de l'hydrogène est importante, et celle-ci diminue avec la température, de telle sorte qu'à 250°C, elle devient négligeable.

Tableau II.3. Ordres de réaction par rapport à la pression d'hydrogène pour la conversion du *n*-heptane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻.

<i>Température</i>	(°C)	150	200	250
<i>Basse P(H₂)</i>	<i>0.25-1 bar</i>	-0.50	-0.35	-0.15
<i>Haute P(H₂)</i>	<i>1.2-4.0 bar</i>	0.80	0.20	0.00
<i>Δn(H₂)</i>		1.30	0.55	0.15

En général, pour le mécanisme bifonctionnel, l'ordre de réaction par rapport à la pression d'hydrogène est négatif. C'est pourquoi, à la vue de nos résultats obtenus à basse pression, il semble que la conversion du *n*-heptane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ suive le mécanisme bifonctionnel. Par contre, à haute pression (1.2 à 4.0 bar), l'ordre est positif à 150° et 200°C. Un ordre positif par rapport à l'hydrogène n'est pas conforme au comportement d'un catalyseur bifonctionnel « idéal ». Bien au contraire, dans la littérature, Duchet *et coll.* [13, 14], Iglesia *et coll.* [15] et Comelli *et coll.* [22] ont justifié un ordre positif par rapport à l'hydrogène à l'aide d'un mécanisme acide assisté du « spillover » de l'hydrogène.

A 250°C, l'ordre est d'environ zéro. L'effet de l'hydrogène est donc, à cette température, quasi nul. Or, un ordre partiel nul par rapport à la pression d'hydrogène s'observe, en général, en catalyse acide.

La Figure II.1.a montre l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la pression d'hydrogène. La transition de la basse pression à la haute pression est caractérisée par une légère baisse de la vitesse de réaction, qui est toutefois plus importante à 150°C qu'à 250°C. Les valeurs obtenues à haute pression sont relatives à des expériences ayant utilisées un réacteur en verre placé dans un tube en inox. La Figure II.1.b présente les mêmes évolutions que la Figure II.1.a, mais les résultats montrés à haute pression ont été obtenus en utilisant un réacteur en inox. La différence entre ces deux types de réacteur est présentée dans la Partie Expérimentale. Le tube en verre chemisant l'inox est indispensable, puisque le tube en inox utilisé seul est à l'origine d'une désactivation importante du catalyseur pendant le processus de prétraitement. Cet empoisonnement à haute pression se remarque en comparant les Figures

II.1.a et II.1.b. Par ailleurs, on peut remarquer qu'à une température donnée à haute pression, les droites obtenues avec les deux réacteurs sont parallèles. Elles ne sont que décalées suivant l'axe des ordonnées. Cette observation suppose donc que, quel que soit le nombre de sites actifs, les transformations des hydrocarbures obéissent toujours aux mêmes mécanismes.

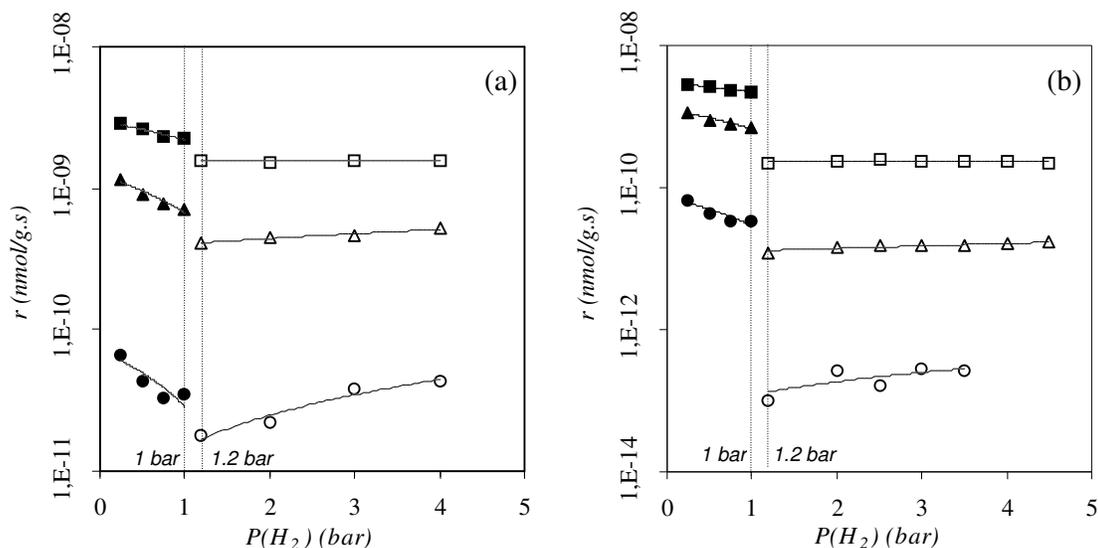


Figure II. 1. Conversion du nC_7 sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$.

Evolution de la vitesse de réaction, r , en fonction de la pression d'hydrogène, à 150° (cercle), 200° (triangle) et 250°C (carré) (en noir : basses pressions ; en blanc : hautes pressions)
Utilisation d'un (a) Réacteur en verre à l'intérieur d'un tube inox, ou (b) d'un Réacteur en inox

3.1.2. Ordre partiel par rapport à l'heptane

L'ordre partiel de réaction par rapport à l'hydrocarbure, le n -heptane, a été déterminé à trois températures de réaction, 170°, 180° et 240°, et pour cette dernière température à trois pressions d'hydrogène, 1, 2 et 3 bar. Le Tableau II.4 regroupe l'ensemble de ces ordres. Quelle que soit la température de réaction, et quelle que soit la pression en hydrogène, l'ordre partiel par rapport à l'heptane est de +1, ce qui correspond exactement à la valeur attendue pour une transformation catalytique suivant le mécanisme bifonctionnel.

Tableau II.4. Ordres partiels par rapport au n -heptane sur le catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$.

Température (°C)	170	180	240	240	240
$P(H_2)$ (bar)	1	1	1	2	3
$P(nC_7)$ (mbar)	6.7-60.0	6.7-40.0	6.7-53.2	6.7-53.2	6.7-53.2
Ordre partiel	1.00	0.95	1.00	1.00	1.00

3.1.3. Energie apparente d'activation

Les énergies apparentes d'activation pour la conversion du *n*-heptane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ ont été déterminées dans un intervalle de température de 150° à 250°C et pour trois pressions d'hydrogène, 1, 2, et 3 bar. Le Tableau II.5 rassemble les valeurs des E_A obtenues.

Tableau II.5. Energies apparentes d'activation, déterminées à différentes pressions d'hydrogène, pour la conversion du *n*-heptane sur le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻.

Température (°C)	P(H ₂) (bar)	Energie apparente d'activation		
		Globale (kcal/mol)	Isomérisation (kcal/mol)	Craquage (kcal/mol)
150-250	1	31.0 ± 0.5	28.0 ± 1.5	38.0 ± 0.5
150-250	2	19.0	12.5	32.5
150-250	3	18.5	11.5	32.5

A la pression atmosphérique (1 bar), l'énergie apparente d'activation globale est de 31.0 kcal/mol. Cette valeur est conforme à celles observées, d'une manière générale, sur les catalyseurs bifonctionnels. L'énergie apparente d'activation de la réaction d'isomérisation est nettement inférieure à celle de la réaction de craquage : 28.0 et 38.0 kcal/mol, respectivement. Dans ces conditions, il semble que la réaction d'isomérisation soit la réaction la plus facile.

La hausse de la pression d'hydrogène influe de façon marquée sur les énergies apparentes d'activation. De 1 à 2 bar, l'énergie apparente d'activation globale passe de 31.0 à environ 19.0 kcal/mol, perdant plus d'un tiers de sa valeur. De la même manière, la valeur de E_A pour l'isomérisation est quasiment divisée par trois : 28.0 et 12.5 kcal/mol. Toutefois, cette baisse est beaucoup moins prononcée pour la réaction de craquage, puisque l'énergie apparente d'activation baisse de 38.0 à 32.5 kcal/mol. Par contre, l'augmentation de la pression d'hydrogène de 2 à 3 bar n'a quasiment plus d'impact sur les énergies apparentes d'activation, puisque les valeurs sont sensiblement égales : 19.0 et 18.5 kcal/mol pour la réaction globale ; 12.5 et 11.5 kcal/mol pour la réaction d'isomérisation ; et, 32.5 kcal/mol pour la réaction de craquage.

3.2. DONNEES CINETIQUES OBTENUES SUR LE CATALYSEUR Ir/ZrO₂-SO₄²⁻

3.2.1. Ordre partiel par rapport à l'hydrogène

L'ordre partiel par rapport à l'hydrogène a été déterminé à 150°, 200° et 250°C, et dans un intervalle de pression d'hydrogène de 0.25 à 4.00 bar. Le Tableau II.6 regroupe les valeurs de ces ordres. A basse pression, les ordres sont voisins de ceux obtenus sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ (Tableau II.3). Par contre, à haute pression et à 150°C, l'ordre est de +0.40. Aux températures élevées, 200° et 250°C, la pression d'hydrogène n'a aucune influence sur la vitesse de la réaction.

Tableau II.6. Ordres de réaction par rapport à l'hydrogène pour la conversion du *n*-heptane sur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻.

Température (°C)		150	200	250
Basse P(H ₂) 0.25-0.1 bar		-0.55	-0.20	0.20
Haute P(H ₂) 1.2-4 bar		0.40	0.00	0.00
$\Delta n(H_2)$		0.95	0.20	0.20

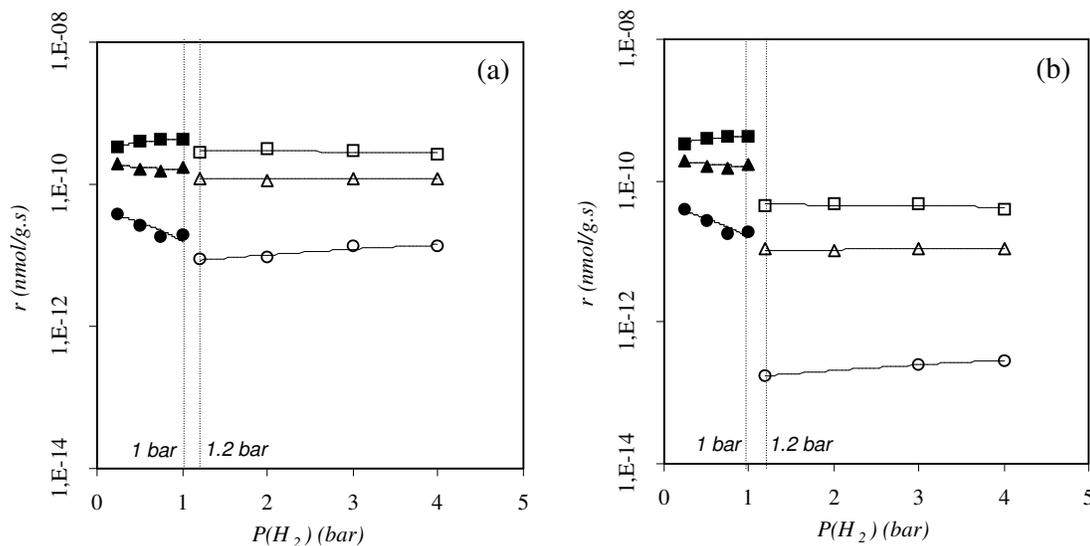


Figure II. 2. Conversion du *n*C₇ sur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻.

Evolution de la vitesse de réaction, r , en fonction de la pression d'hydrogène, à 150° (cercle), 200° (triangle) et 250°C (carré) (en noir : basses pressions ; en blanc : hautes pressions)
Utilisation d'un (a) Réacteur en verre à l'intérieur d'un tube inox, ou (b) d'un Réacteur en inox

La Figure II.2 montre l'évolution de la vitesse de réaction en fonction de la pression d'hydrogène pour la conversion du *n*-heptane sur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻. Comme pour le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ (Figure II.1), on peut voir que les courbes à haute pression, Figures II.2.a et II.2.b, sont parallèles, et ce, qu'elles soient obtenues avec le réacteur en inox ou avec le réacteur en verre.

3.2.2. Ordre partiel par rapport à l'heptane

L'ordre partiel par rapport à l'heptane a été déterminé à 170° et 240°C, et pour 240°C, à 1 et 3 bar (Tableau II.7). Un ordre d'environ +1 a été trouvé, quelles que soient la température et la pression d'hydrogène.

Tableau II.7. Ordres partiels par rapport au *n*-heptane sur le catalyseur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻.

Température	(°C)	170	240	240
P(H ₂)	(bar)	1	1	3
P(nC ₇)	(mbar)	6.7-53.2	6.7-53.2	6.7-53.2
Ordre partiel		1.00	1.00	0.90

3.2.3. Energie apparente d'activation

Les déterminations des énergies apparentes d'activation pour la réaction de conversion du nC₇ sur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ se sont faites dans les mêmes conditions qu'avec Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Le Tableau II.8 donne leurs valeurs obtenues à différentes pressions d'hydrogène.

Tableau II.8. Energies apparentes d'activation, déterminées à différentes pressions d'hydrogène, pour la conversion du *n*-heptane sur le catalyseur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻.

Température	P(H ₂)	Energie apparente d'activation		
		Globale	Isomérisation	Craquage
(°C)	(bar)	(kcal/mol)	(kcal/mol)	(kcal/mol)
150-250	1	23.5	16.0	26.5
150-250	2	15.5	8.5	23.0
150-250	3	15.0	7.5	24.0

La pression d'hydrogène a un effet sur les énergies apparentes d'activation. De 1 à 2 bar, elles baissent très nettement, alors qu'à 2 et 3 bar, elles montrent des valeurs sensiblement identiques. A 1 bar, le catalyseur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ semble se comporter comme un catalyseur bifonctionnel : l'énergie apparente d'activation globale est de l'ordre de 25 kcal/mol.

3.3. DONNEES CINETIQUES OBTENUES SUR LE CATALYSEUR Pd/ZrO₂-SO₄²⁻

3.3.1. Ordre partiel par rapport à l'hydrogène

La détermination des ordres partiels par rapport à l'hydrogène pour la réaction de conversion du *n*-heptane sur le catalyseur Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ s'est déroulée dans les mêmes conditions expérimentales que pour les catalyseurs précédemment étudiés. Le Tableau II.9 donne les valeurs des ordres. A basse pression d'hydrogène, les ordres sont voisins de ceux observés pour les autres catalyseurs « zircone sulfatée » (Tableaux II.3 et II.6), mais à haute pression, ils sont quasiment les mêmes que ceux observés sur le catalyseur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻.

Tableau II.9. Ordres de réaction par rapport à la pression hydrogène pour la conversion du *n*-heptane sur Pd/ZrO₂-SO₄²⁻.

<i>Température</i>	(°C)	150	200	250
<i>Basse P(H₂)</i>	<i>0.25-1 bar</i>	-0.55	0.20	0.20
<i>Haute P(H₂)</i>	<i>1-4 bar</i>	0.40	0.00	0.10
<i>Δn(H₂)</i>		0.95	0.20	0.30

Comme pour les catalyseurs précédents, la Figure II.3 montre l'effet de la nature du réacteur sur la vitesse de réaction. Toutefois, ici, à 150°C, les droites (a₁₅₀) et (b₁₅₀) (Figures II.3.a et II.3.b, respectivement) ne sont pas parallèles. Cette situation est due aux grandes incertitudes relatives aux trop faibles conversions (<1%) obtenues avec le réacteur en inox.

3.3.2. Ordre partiel par rapport à l'heptane

Les ordres partiels par rapport à l'heptane ont été déterminés à 170° et 240°C, mais aussi à 1 et 3 bar pour la température de 240°C (Tableau II.10). Quelles que soient les conditions expérimentales, l'ordre par rapport à l'heptane est de +1.

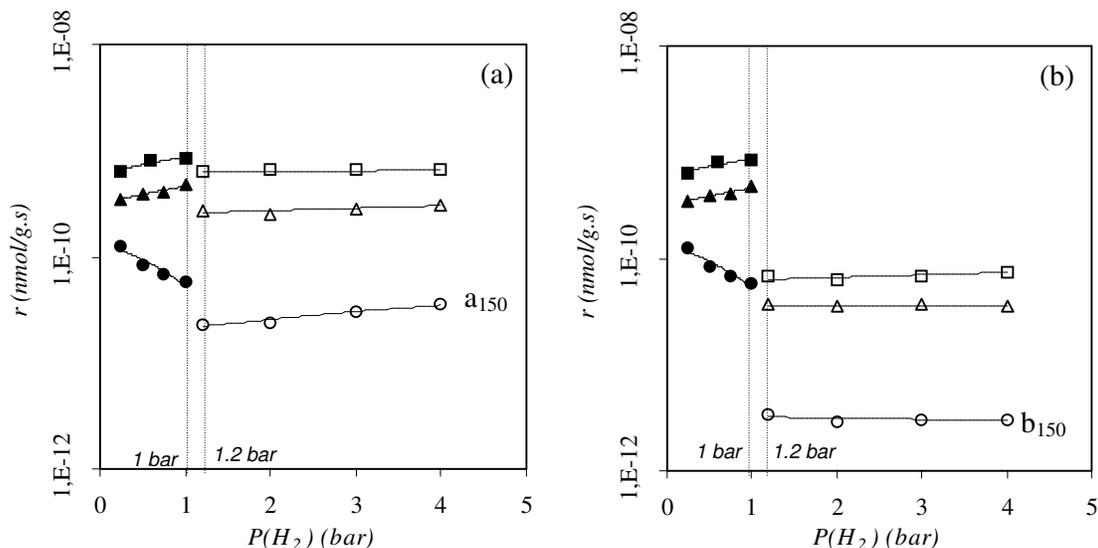


Figure II. 3. Conversion du nC_7 sur $Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$.
Evolution de la vitesse de réaction, r , en fonction de la pression d'hydrogène, à 150° (cercle), 200° (triangle) et 250°C (carré) (en noir : basses pressions ; en blanc : hautes pressions)
Utilisation d'un (a) Réacteur en verre à l'intérieur d'un tube inox, ou (b) d'un Réacteur en inox

Tableau II.10. Ordres partiels par rapport au n -heptane sur le catalyseur $Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$.

Température	(°C)	170	240	240
$P(H_2)$	(bar)	1	1	3
$P(nC_7)$	(mbar)	6.7-53.2	6.7-53.2	6.7-53.2
Ordre partiel		1.00	1.00	1.00

3.3.3. Energie apparente d'activation

Les énergies apparentes d'activation pour la conversion du n -heptane ont été déterminées dans un intervalle de température de 150° à 250°C, et à trois pressions d'hydrogène. Le Tableau II.11 présente les différentes valeurs. A 1 bar, l'énergie apparente d'activation globale est conforme à celle d'un catalyseur bifonctionnel. Avec la hausse de la pression d'hydrogène, on observe, comme précédemment, une baisse des valeurs, qui restent constantes à 2 et 3 bar. Par ailleurs, ces valeurs sont proches de celles obtenues avec le catalyseur $Ir/ZrO_2-SO_4^{2-}$ (Tableau II.8).

Tableau II.11. Energies apparentes d'activation, déterminées à différentes pressions d'hydrogène, pour la conversion du *n*-heptane sur le catalyseur Pd/ZrO₂-SO₄²⁻.

Température (°C)	P(H ₂) (bar)	Energie apparente d'activation		
		Globale (kcal/mol)	Isomérisation (kcal/mol)	Craquage (kcal/mol)
150-250	1	23.0	17.0	29.5
150-250	2	17.5	13.0	28.5
150-250	3	16.0	13.5	21.0

4. DISCUSSION

Généralement, pour des catalyseurs bifonctionnels métal-acide, dans tout l'intervalle de pression d'hydrogène étudié, entre 0.25 et 4.00 bar, l'ordre partiel par rapport à la pression d'hydrogène est toujours négatif. Par conséquent, cela montre que les catalyseurs Pt, Ir et Pd supportés sur zircone sulfatée ont un comportement particulier :

- (i) A basse pression d'hydrogène, l'hydrogène a un effet inhibiteur (Figure II.4).
- (ii) A haute pression, l'hydrogène a un effet promoteur (Figure II.4).
- (iii) Les ordres de réaction par rapport à l'hydrogène sont dépendants de la température de réaction : ils augmentent et baissent, respectivement, à basse et à haute pression, et tendent vers la valeur zéro quand la température augmente (Figure II.4). Or, en catalyse acide, l'ordre par rapport à l'hydrogène est généralement de zéro.

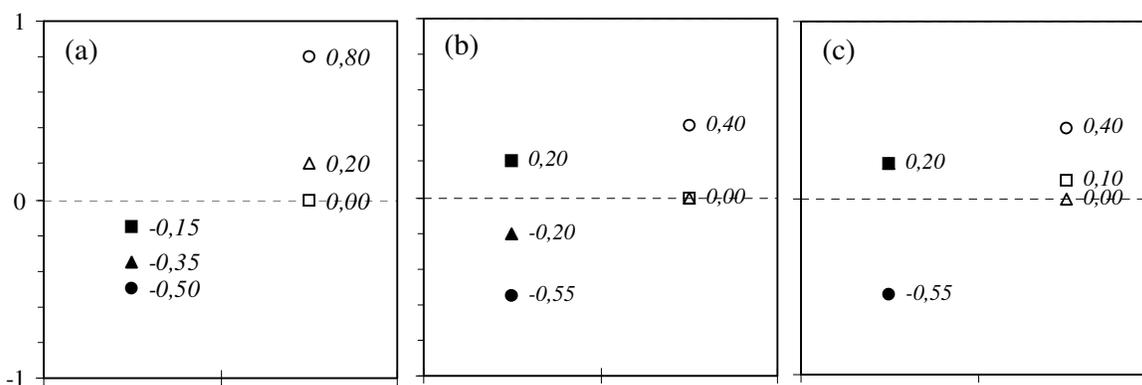


Figure II. 4. Ordres de réaction par rapport à l'hydrogène, à basse pression (en noir), et à haute pression (en blanc), pour les catalyseurs Pt/ (a), Ir/ (b) et Pd/ (c) ZrO₂-SO₄²⁻ (cercle) 150°C, (triangle) 200°C, (carré) 250°C

(iv) Comme cela a été présenté dans le Chapitre I, à 1 bar, la sélectivité en isomères augmente avec la température sur l'intervalle 200°-250°C. Cette évolution originale est attribuée à la participation d'un site actif adduit métal-proton dans la réaction d'isomérisation. Cependant, à haute pression d'hydrogène, la sélectivité en isomères ne suit plus cette tendance. Elle décroît quand la température est augmentée (Figure II.5). Ce comportement est caractéristique d'une catalyse acide. De plus, la transition basse-haute pression est caractérisée par une légère baisse de la vitesse de réaction (Figure II.1), et cette perte d'activité est plus importante à 150°C qu'à 250°C. Ceci peut être expliqué par un empoisonnement de l'adduit métal-proton.

En résumé, l'ordre par rapport à l'hydrogène varie, d'une part, avec la pression d'hydrogène, et d'autre part, avec la température de réaction. De plus, il semble qu'avec la hausse de la pression d'hydrogène ou avec l'augmentation de la température de réaction, a lieu une transition, d'une catalyse bifonctionnelle métal-acide à une catalyse acide.

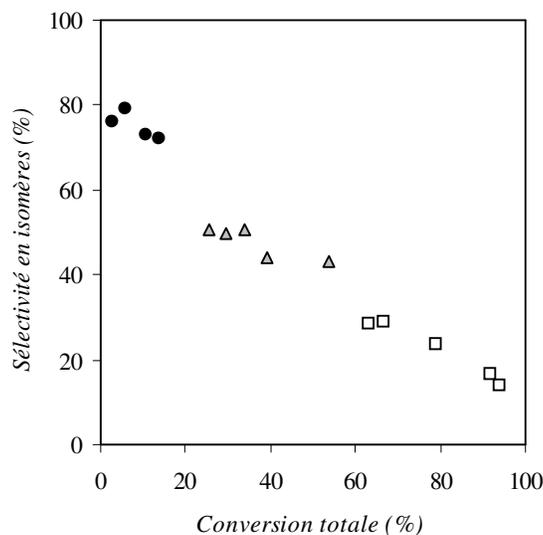


Figure II. 5. Réactivité du nC_7 sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ à une pression d'hydrogène de 2 bar, à différentes températures de réaction. Evolution de la sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale. (cercle) 150°C, (triangle) 200°C, (carré) 250°C

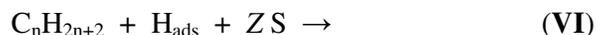
4.1. LE CONCEPT DE FRENNET *et coll.* [23-30]

Les réactions entre gaz, catalysées par des catalyseurs métalliques, montrent souvent un ordre de réaction négatif par rapport à la pression partielle d'un des réactifs. Ceci est

souvent le cas de l'hydrogène pour des réactions catalytiques impliquant des hydrocarbures, telles que les réactions d'hydrogénolyse et d'isomérisation. Dans toutes les interprétations de l'ordre négatif par rapport à la pression d'hydrogène dans les réactions impliquant des alcanes, l'effet négatif de l'hydrogène est généralement relié au degré de déshydrogénation de l'intermédiaire adsorbé le plus abondant, c'est-à-dire du radical hydrocarboné de surface. Toutefois, par une analyse des données expérimentales concernant des réactions catalytiques d'alcanes sur les métaux, il apparaît que la valeur de l'effet inhibiteur de la pression d'hydrogène n'est pas indépendante des conditions expérimentales [23] : elle varie de manière continue aussi bien avec la température de réaction qu'avec la pression. Il a été observé expérimentalement que l'effet inhibiteur par rapport à la pression d'hydrogène augmentait quand la pression d'hydrogène augmentait ou quand la température de réaction diminuait [24]. Ceci est difficile à comprendre en admettant des étapes de déshydrogénation successives. En effet, le degré de déshydrogénation ne peut pas augmenter quand la pression d'hydrogène augmente ou quand la température diminue.

Précisons, à propos de ce dernier point, que nos résultats montrent une évolution différente que celle obtenue sur les métaux. En effet, si à basse pression d'hydrogène, l'effet inhibiteur augmente quand la température de réaction baisse, à haute pression d'hydrogène, ce n'est plus le cas.

Considérons à présent le concept de Frennet *et coll.* [23-30]. Suivant ce concept, les sites actifs pour l'adsorption (« landing site » en anglais) et pour la réaction impliquent un ensemble de Z atomes de surface « S », ou Z sites libres potentiels « S ». L'adsorption associative d'un hydrocarbure sur ces sites actifs peut être décrite par l'équation suivante :



avec H_{ads} un atome d'hydrogène chimisorbé en équilibre adsorption-désorption avec l'hydrogène gazeux. L'équation de vitesse de cette étape d'adsorption r_{ads} s'écrit :

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \cdot P_{\text{HC}} \cdot \theta_{\text{H}} \cdot (\theta_{\text{S}})^Z \quad (\text{1})$$

où, k_{ads} est la constante de vitesse de l'étape d'adsorption et P_{HC} représente la pression partielle de l'hydrocarbure.

Les sites potentiels de surface peuvent être divisés en trois fractions, lorsqu'ils entrent en interaction avec une phase gazeuse composée d'hydrogène et d'hydrocarbure :

- θ_H , la fraction recouverte d'atomes d'hydrogène chimisorbés,
- θ_C , celle recouverte par tous les radicaux hydrocarbures chimisorbés,
- θ_S , la fraction de sites libres de surface « S »,

tels que,

$$\theta_H + \theta_C + \theta_S = 1 \quad (2)$$

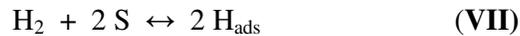
Si θ_H^0 caractérise la fraction d'hydrogène chimisorbé en l'absence de radicaux hydrocarbonés chimisorbés, la fraction recouverte d'atomes d'hydrogène chimisorbés θ_H en présence d'hydrocarbures est alors définie par :

$$\theta_H = \theta_H^0 (1 - \theta_C) \quad (3)$$

En introduisant cette équation (3) à l'équation (2), on obtient :

$$\theta_S = (1 - \theta_H^0)(1 - \theta_C) \quad (4)$$

L'isotherme d'adsorption de l'hydrogène est décrite par l'équation suivante :



La fraction d'hydrogène chimisorbé θ_H^0 est alors définie par :

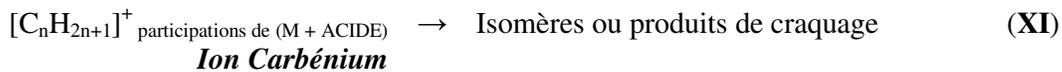
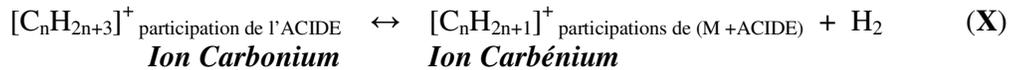
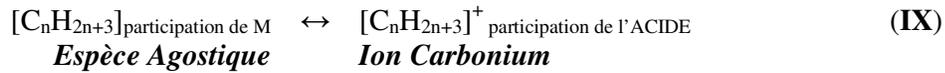
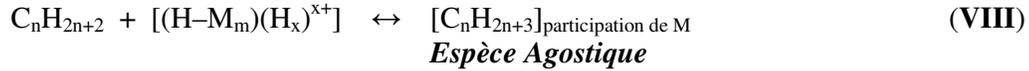
$$\theta_H^0 = \frac{(K_H \cdot P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}}{1 + (K_H \cdot P_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (5)$$

avec K_H la constante d'équilibre de la dissociation de l'hydrogène moléculaire.

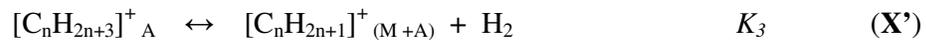
Suivant le concept de Frennet *et coll.* [23-30], le processus d'adsorption associative peut expliquer de grandes valeurs inhibitrices de l'hydrogène sans considérer une déshydrogénation importante de l'intermédiaire adsorbé le plus abondant. En fait, la valeur de l'ordre de réaction par rapport à la pression d'hydrogène est une fonction de l'ensemble des Z atomes de surface, et le site actif est composé d'hydrogène adsorbé et de Z atomes libres de surface ($\text{H}_{\text{ads}} + Z \text{S}$).

Ce concept est très proche de notre proposition concernant les sites actifs en catalyse bifonctionnelle, où est impliqué un adduit métal-proton $[(M_m)(H_x)^{x+}]$ comme site actif (Chapitre I). Ce site regroupe les fonctions métallique et acide. Ainsi l'isomérisation de l'alcane est visualisée comme prenant place sur de tels sites sans la nécessité pour les intermédiaires de migrer entre les sites métalliques et acides. Toutes les étapes de la réaction ont lieu lors d'une adsorption unique de la molécule. L'étape d'adsorption est associative.

Comme les expériences sont réalisées sous un excès d'hydrogène, des atomes d'hydrogène sont adsorbés sur les sites métalliques. Le site réactif est alors $[H-(M_m)(H_x)^{x+}]$. Les équations suivantes sont proposées (Chapitre I) :



Notre site actif, l'adduit « hydrogène-métal-proton » $[H-(M_m)(H_x)^{x+}]$, est donc équivalent à l'ensemble ($H_{\text{ads}} + Z S$) proposé par Frennet *et coll.* [23-30]. Nous pouvons alors réécrire notre séquence réactionnelle (équations (VIII) à (XI)) en faisant intervenir cet ensemble ($H_{\text{ads}} + Z S$) :



où, K_1 est la constante d'équilibre de l'adsorption du réactif sur le métal (VIII'); K_2 est la constante d'équilibre de la formation de l'ion carbonium (IX'); K_3 est la constante d'équilibre de la déshydrogénation de ce carbocation en ion carbénium (X'); et, k est la constante de vitesse de la réaction de transformation de l'alcane sur la fonction acide (XI').

L'étape lente de cette séquence réactionnelle est l'isomérisation et/ou le craquage de l'ion carbénium formé sur la fonction acide. La loi de vitesse s'écrit alors :

$$r = k \cdot [C_nH_{2n+1}]^+_{M+A} \quad (6)$$

En définissant les expressions des différentes constantes d'équilibre,

$$K_1 = \frac{[C_n H_{2n+3}]_M}{P_{HC} \cdot \theta_H \cdot (\theta_S)^Z} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[C_n H_{2n+3}]_A^+}{[C_n H_{2n+3}]_M} \quad (8)$$

$$K_3 = \frac{[C_n H_{2n+3}]_{M+A} \cdot P_{H_2}}{[C_n H_{2n+3}]_A^+} \quad (9)$$

et en utilisant les expressions (3) et (4), l'équation de la vitesse de réaction (6) s'écrit

$$r = k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot P_{HC} \cdot \theta_H^0 \cdot (1 - \theta_C)^{Z+1} \cdot (1 - \theta_H^0)^Z \cdot (P_{H_2})^{-1} \quad (10)$$

L'équation (10) exprime la vitesse de réaction de notre séquence réactionnelle. Or, nous avons observé que les ordres par rapport à la pression d'hydrogène étaient négatifs à basse pression, mais positifs à haute pression. La question qui se pose alors est de savoir si notre séquence réactionnelle peut expliquer ces résultats expérimentaux. Pour cela, il est nécessaire de développer et de simplifier cette équation de la vitesse (10), pour rendre compte des évolutions aux basses et hautes pressions, à la température de 150°C. A cette température, les métaux ne permettent que la déshydrogénation et l'hydrogénation du réactif.

4.2. EFFET NEGATIF DE L'HYDROGENE A BASSE PRESSION

A basse pression d'hydrogène, la fraction d'hydrogène adsorbée peut être supposée faible. Ceci permet alors d'écrire que $(1 - \theta_H^0) \approx 1$, et que, à partir de l'équation (5),

$$\theta_H^0 \approx (K_H \cdot P_{H_2})^{\frac{1}{2}}.$$

Par ailleurs, à basse pression, nous pouvons considérer que le comportement métallique de l'adduit prédomine, au moins lors de l'étape d'adsorption du réactif. Ainsi, la fraction d'hydrocarbure adsorbée peut être négligée, $\theta_C \approx 0$, d'autant plus que, le rapport

molaire $\frac{H_2}{\text{Réactif}}$ est grand.

Par conséquent, à basse pression, l'équation de la vitesse (10) s'écrit :

$$r = k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_H^{\frac{1}{2}} \cdot P_{HC} \cdot (P_{H_2})^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Cette équation (11) donne un ordre par rapport à la pression d'hydrogène de -0.5 , qui est similaire à nos valeurs expérimentales, obtenues à 150°C (Figure II.4).

Comme le montre la Figure II.4, l'ordre de réaction par rapport à l'hydrogène dépend de la température de réaction : il tend vers zéro lorsque la température de réaction est augmentée de 150° à 250°C . Or, un ordre de zéro est généralement observé en catalyse acide. Ces résultats suggèrent donc que la participation de la fonction acide de l'adduit métal-proton est de plus en plus prononcée quand la température est élevée.

L'équation de vitesse (11) montre un ordre partiel par rapport à la pression de l'hydrocarbure de $+1$. Cette valeur est conforme à celles observées sur nos catalyseurs (Tableaux II.4, II.7 et II.10).

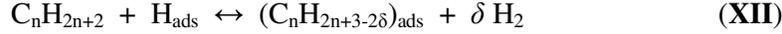
En résumé, à basse pression d'hydrogène, notre séquence réactionnelle basée sur le site unique, adduit métal-proton, est conforme aux ordres de réaction déterminés à 150°C , température à laquelle le métal n'est actif que pour la rupture de liaison C-H : $+1$ pour l'hydrocarbure, et -0.5 pour l'hydrogène.

4.3. EFFET POSITIF DE L'HYDROGENE A HAUTE PRESSION

Aux pressions d'hydrogène supérieures à la pression atmosphérique et à 150°C , les ordres de réaction par rapport l'hydrogène montrent des valeurs positives (Figure II.4). La pression d'hydrogène a un effet positif sur la vitesse de réaction.

Dans cet intervalle de pression, il a été remarqué que la réaction semble être catalysée de plus en plus par les sites acides. Suivant notre mécanisme bifonctionnel, les sites actifs sont des adduits métal-proton, où sont distingués les fonctions métalliques et acides. Nous suggérons alors une compétition entre ces deux fonctions. Dans cette situation, contrairement à la basse pression, la fraction d'hydrocarbure adsorbée θ_C n'est plus négligeable, puisque la réaction a lieu via les sites acides, sur lesquels l'adsorption est plus forte que sur les métaux. De plus, le passage de la basse à la haute pression se caractérise par une désactivation (Figures II.1, II.2 et II.3), qui peut s'expliquer par un empoisonnement des sites actifs par des résidus (hydro)carbonés.

En se basant sur les études de Frennet *et coll.* [23-30], l'adsorption d'un alcane peut être définie par le schéma réactionnel suivant :



k_1 et k_2 définissent, respectivement, les constantes de vitesse des réactions d'adsorption et de désorption de l'hydrocarbure, et, à l'équilibre,

$$k_1 \cdot P_{HC} \cdot \theta_H = k_2 \cdot (P_{H_2})^\delta \cdot \theta_C \quad (12)$$

Par conséquent, la fraction recouverte par les radicaux hydrocarbonés chimisorbés, θ_C , dépend du métal et de l'hydrocarbure, et la fraction libre $(1 - \theta_C)$ est exprimée par l'équation :

$$(1 - \theta_C) = \frac{1}{1 + \frac{K_C \cdot P_{HC}}{(P_{H_2})^\delta}} \quad (13)$$

où, $K_C = \frac{k_1}{k_2} \theta_H^0$. Dans cette équation (XII), δ est relié au degré de déshydrogénation de l'hydrocarbure et à la pression d'hydrogène à travers l'étape de désorption de l'hydrocarbure. Il représente donc le nombre de molécules d' H_2 formées pour un réactif adsorbé. Nous pouvons donner une approximation de $(1 - \theta_C)$:

$$(1 - \theta_C) \approx \frac{(P_{H_2})^\delta}{K_C \cdot P_{HC}} \approx K_C' \cdot (P_{HC})^{-\beta} \cdot (P_{H_2})^\delta \quad (14)$$

où, β est l'effet inhibiteur de l'hydrocarbure.

A haute pression d'hydrogène, on peut considérer que la surface active du catalyseur est totalement recouverte d'hydrogène adsorbé, et que $\theta_H^0 \approx 1$. L'équation (5) nous donne alors $(1 - \theta_H^0) \approx (K_H \cdot P_{H_2})^{-\frac{1}{2}}$. Ainsi, toute adsorption d'hydrocarbure remplacera un hydrogène adsorbé, comme suggéré par l'équation (XII). Ceci suppose que θ_C n'est pas négligeable.

De là, il est possible de réécrire l'équation de la vitesse (10) sous la forme :

$$r = k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_H^{-\frac{Z}{2}} \cdot K_C^{(Z+1)} \cdot (P_{HC})^{1-\beta(Z+1)} \cdot (P_{H_2})^{\delta Z - \frac{Z}{2} + \delta - 1} \quad (15)$$

δ représente le degré de déshydrogénation du radical hydrocarboné adsorbé, mais aussi le nombre d'hydrogène moléculaire formé après adsorption d'un réactif. L'adsorption ayant lieu sur un seul site, nous pouvons poser que $\delta = 1$. L'équation (15) devient :

$$r = k \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_H^{-\frac{Z}{2}} \cdot K_C^{(Z+1)} \cdot (P_{HC})^{1-\beta(Z+1)} \cdot (P_{H_2})^{\frac{Z}{2}} \quad (16)$$

D'après cette équation (16), l'ordre de réaction par rapport à la pression d'hydrogène est $\frac{Z}{2}$. Or, d'après la Figure II.4, à 150°C, l'ordre, obtenu expérimentalement, diffère d'un catalyseur à l'autre. Il est donc nécessaire de développer l'équation (16) pour chaque catalyseur.

4.3.1. *Le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻*

A haute pression d'hydrogène et à 150°C, nous avons un ordre de réaction par rapport à l'hydrogène de +0.80 (Figure II.4). De ce résultat expérimental, nous pouvons déduire une valeur pour Z approximativement égale à 2. Cette valeur est en accord avec notre séquence réactionnelle, qui nécessite deux sites libres : l'un localisé sur le métal (adsorption de l'hydrocarbure), et l'autre sur le site acide (activation de l'alcane par un proton).

L'élévation de la température implique une baisse de l'ordre vers zéro (Figure II.4), qui peut être expliquée par la présence d'une surface catalytique saturée en hydrogène. Toutefois, ceci amène une question : comment pouvons nous expliquer une telle situation quand la température augmente ? La seule façon d'interpréter ce résultat est de considérer, qu'à haute température, la réaction est contrôlée par la seule fonction acide.

4.3.2. *Les catalyseurs Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ et Pd/ZrO₂-SO₄²⁻*

L'ordre de réaction par rapport à l'hydrogène, déterminé à haute pression et à 150°C, présente une valeur de +0.40 pour les catalyseurs Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ et Pd/ZrO₂-SO₄²⁻. Ceci implique, d'après l'équation (16), une valeur de Z d'environ 1, c'est-à-dire l'intervention d'un site libre pour la conversion de l'heptane. Sur les surfaces polycristallines de l'iridium, l'adsorption d'une molécule d'hydrogène est plus forte que sur celles du palladium et du platine, dont les chaleurs d'adsorption de H₂ sont voisines [31]. Par contre, sur des faces cristallines (110) et (111), le palladium adsorbe plus fortement l'hydrogène moléculaire que le platine [31]. De là, en supposant des chaleurs d'adsorption plus élevées sur Ir et Pd que sur Pt, les hydrogènes adsorbés sur ces deux premiers métaux empêchent l'adsorption de l'hydrocarbure sur la fonction métallique, qui est alors davantage activée par la fonction acide. Le site libre est donc le site acide. Par ailleurs, ce caractère acide est de plus en plus prononcé avec l'élévation de la température.

4.4. ORDRE DE REACTION PAR RAPPORT A L'HEPTANE

En général, en catalyse bifonctionnelle, mais aussi en catalyse acide, l'ordre de réaction par rapport à l'hydrocarbure est de +1. Dans notre situation, l'ordre par rapport au *n*-heptane est de +1, et ni la température de réaction, ni la pression d'hydrogène n'influencent cette valeur.

A basse pression d'hydrogène, l'équation de la vitesse de réaction (11) explique cette valeur. Les catalyseurs $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Pd/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, et $\text{Ir/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ se comportent comme des catalyseurs bifonctionnels.

Par contre, aux hautes pressions, un effet inhibiteur, qui se caractérise par une baisse d'activité lors du passage de la basse à la haute pression, a été pris en compte (équation (16)). Cet effet inhibiteur est égal à $-\beta(Z+1)$. L'ordre global par rapport à l'hydrocarbure est donc égal à $1-\beta(Z+1)$. Il dépend de la valeur de β . Si l'effet inhibiteur de l'hydrocarbure est faible, c'est-à-dire si β est quasiment nul, alors l'ordre par rapport à l'hydrocarbure sera environ égal à 1, valeur observée expérimentalement. Ainsi, dans ce domaine de pressions de 2 à 4 bar, les catalyseurs $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Pd/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, et $\text{Ir/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ agissent de plus en plus comme des catalyseurs acides.

4.5. ENERGIE APPARENTE D'ACTIVATION

Dans beaucoup de cas, il a été trouvé que les droites d'Arrhenius représentant la réaction globale r en fonction de la température T , $\ln(r)=f(1/T)$, ne sont pas toujours des droites. En règle générale, l'énergie d'activation diminue quand augmente la température. Confrontés à cette situation, Tomishige *et coll.* [9] affirment que ces différences suggèrent, ou un mécanisme réactionnel différent, ou une étape lente différente.

Cette suggestion pourrait être adaptée à nos résultats. En effet, pour nos trois catalyseurs, nous avons remarqué que les valeurs des énergies apparentes d'activation globales obtenues à pression d'hydrogène entre 2 et 3 bar ont des valeurs environ égales à deux tiers de celles observées à 1 bar (Tableaux II.5, II.8 et II.11). Précédemment, nous avons montré, aux « hautes pressions » d'hydrogène que le mécanisme réactionnel n'est pas le

même que celui prenant place aux basses pressions. Ainsi, les différences des énergies apparentes d'activation globales déterminées dans des domaines de pressions différents peuvent être justifiées par un changement de mécanisme réactionnel.

De plus, pour une pression d'hydrogène donnée, les énergies apparentes d'activation d'isomérisation et de craquage sont différentes (Tableaux II.5, II.8 et II.11). Ceci montre que les mécanismes d'isomérisation et de craquage ne sont pas les mêmes.

A basse pression, le mécanisme est de type bifonctionnel, pour lequel le site actif est un adduit métal-proton. Les valeurs des énergies apparentes d'activation correspondent à celles attendues pour un catalyseur bifonctionnel (25-30 kcal/mol).

A des pressions d'hydrogène supérieures à 1 bar, l'excès d'hydrogène provoque un déplacement de la réactivité de la partie métallique vers la partie acide de l'adduit. Dans ce cas, les énergies apparentes d'activation globales sont abaissées. Cette baisse peut être due, soit à des chaleurs d'adsorption plus grandes que sur les sites métalliques, soit à la présence de plus d'étapes élémentaires dans le processus réactionnel. Dans notre cas, cette diminution serait due au fait que θ_C ne soit plus négligeable et que, dans l'équation (16), on tienne compte de la chaleur d'adsorption de l'hydrocarbure via le terme $K'_C^{(Z+1)}$. Nos valeurs, pour les trois catalyseurs, correspondent à celles observées par Coman *et coll.* [10] pour la conversion du *n*-hexane sur zircone sulfatée pure à 120°-140°C : 7 à 19 kcal/mol (dépendant de la préparation et de la calcination du catalyseur).

Les équations de vitesse (11) et (16), développées, respectivement, à basse et à haute pression d'hydrogène, expliquent, de manière satisfaisante, les ordres par rapport à la pression d'hydrogène obtenus à 150°C pour les trois catalyseurs.

La constante de vitesse k apparaissant dans les équations (11) et (16) obéit à l'équation d'Arrhenius :

$$k = A.e^{-\frac{E^0}{RT}} \quad (17)$$

$$\text{ou} \quad \left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_V = \frac{E^0}{RT^2}$$

où, E^0 est l'énergie réelle d'activation [32], alors que la dépendance à la température des constantes d'équilibre K_i suit la relation de Van't Hoff :

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (18)$$

Expérimentalement, nous avons déterminé la constante de vitesse apparente k_{app} . Cette constante est définie par la loi d'Arrhenius :

$$k_{app} = A.e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (19)$$

avec E_A l'énergie apparente d'activation globale de la réaction.

A partir de la formule de Temkin [32], donnant la relation entre l'énergie apparente d'activation et l'énergie réelle d'activation pour des réactions hétérogènes, on peut écrire:

$$E_A = E^0 + \sum_i \Delta H_i \quad (20)$$

avec ΔH_i les enthalpies reliées aux constantes d'équilibre K_i .

De là, nous pouvons déterminer les valeurs des énergies apparentes d'activation à partir des équations (11) et (16), en utilisant la relation d'Arrhenius (19) et en traçant la courbe $\ln(k_{app})$ en fonction de l'inverse de la température. En supposant que les réactions d'adsorption des hydrocarbures sont des processus endothermiques [33] et d'après l'équation (20), la contribution enthalpique à haute pression sera plus importante qu'à basse pression, et, en conséquence, la valeur de l'énergie apparente d'activation à haute pression sera plus faible qu'à basse pression.

Le passage de la basse pression à la haute pression d'hydrogène se caractérise par une baisse des énergies apparentes d'activation, des valeurs conformes à une catalyse bifonctionnelle à des valeurs attendues en catalyse acide.

5. CONCLUSION

Les catalyseurs $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Pd/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, et $\text{Ir/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ sont des catalyseurs bifonctionnels, pour lesquels le site actif est un adduit « hydrogène-métal-proton » [H-

$(M_m)(H_x)^{x+}$]. Nous avons proposé que la première réaction de surface, l'étape d'adsorption, est une réaction associative.

L'étude cinétique de la conversion du *n*-heptane montre des caractéristiques originales. En premier lieu, les ordres par rapport à la pression d'hydrogène sont négatifs aux basses pressions pour les trois catalyseurs, alors qu'ils sont positifs aux hautes pressions. En second lieu, les ordres de réaction par rapport à l'hydrocarbure sont égaux à +1, et ces valeurs sont indépendantes des conditions expérimentales. En troisième lieu, les énergies apparentes d'activation globales sont divisées par un facteur 1,5 quand la pression d'hydrogène est plus élevée que la pression atmosphérique. En dernier lieu, la transition entre la basse pression (0.25-1 bar) et la haute pression (1.2-4.0 bar) se caractérise par une baisse de l'activité catalytique, qui s'interprète en tenant compte de la présence d'un effet inhibiteur de l'hydrocarbure à haute pression, à l'origine de la désactivation.

Ces comportements particuliers des catalyseurs $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$, $Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$, et $Ir/ZrO_2-SO_4^{2-}$ s'expliquent par l'occupation des sites adduits métal-proton. Aux pressions d'hydrogène supérieures à 1 bar, l'excès d'hydrogène provoque un déplacement de la réactivité de la partie métallique de l'adduit vers la partie acide. L'alcane est donc activé par la fonction métallique de l'adduit métal-proton aux basses pressions, et par la fonction acide aux hautes pressions mais aussi aux hautes températures. En d'autres termes, avec l'élévation de la pression d'hydrogène et avec l'élévation de la température de réaction a lieu une transition d'une catalyse bifonctionnelle à une catalyse acide.

REFERENCES

1. Mills G.A., Heinemann H., Milliken T.H., and Oblad A.G., *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 134.
2. Sinfelt J.H., *Adv. Chem. Eng.* **5** (1964) 37.
3. Chevalier F., Guisnet M., and Maurel R., *C.R. Acad. Sci., Ser. C.* **282** (1976) 3.
4. Steijns M., and Froment G.F., *Ind. Eng. Chem. Prod.* **20** (1981) 660.
5. Belloum M., Travers C., and Bournonville J.P., *Rev. Inst. Fr. Pét.* **46** (1991) 89.
6. Guisnet M., Fouche V., Belloum M., Bournonville J.P., and Travers C., *Appl. Catal.* **71** (1991) 195.
7. Calemme V., Peratello S., and Perego C., *Appl. Catal. A* **190** (2000) 207.
8. Perrotin L., *Thèse*, Université de Montpellier II (2001).
9. Tomishige K., Okabe A., and Fujimoto K., *Appl. Catal. A* **194** (2000) 383.
10. Coman S., Pârvulescu V., Grange P., and Pârvulescu V.I., *Appl. Catal. A* **176** (1999) 45.
11. Liu H., Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *J. Mol. Catal. A* **100** (1995) 35.
12. Liu H., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **146** (1996) 165.
13. Duchet J.-C., Guillaume D., Monnier A., van Gestel J., Szabo G., Nascimento P., and Decker S., *Chem. Commun.* (1999) 1819.
14. Duchet J.-C., Guillaume D., Monnier A., Dujardin C., Gilson J.P., van Gestel J., Szabo G., and Nascimento P., *J. Catal.* **198** (2001) 328.
15. Iglesia E., Soled S.L., and Kramer G.M., *J. Catal.* **144** (1993) 238.
16. Garin F., Seyfried L., Girard P., Maire G., Abdulsamad A., and Sommer J., *J. Catal.* **151** (1995) 26.
17. Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Catal. Lett.* **33** (1995) 135.
18. Tran M.-T., Gnep N.S., Guisnet M., and Nascimento P., *Catal. Lett.* **47** (1997) 57.
19. Ebitani K., Konishi J., and Hattori H., *J. Catal.* **130** (1991) 257.
20. Ebitani K., Konno H., Hattori H., and Kita H., *J. Catal.* **135** (1992) 609.
21. Shishido T., and Hattori H., *Appl. Catal. A* **146** (1996) 157.
22. Comelli R.A., Finelli Z.R., Vaudagna S.R., and Figoli N.S., *Catal. Lett.* **45** (1997) 227.
23. Guzzi L., Frennet A., and Ponec V., *Acta Chim. Hung.* **112** (1983) 127.
24. Frennet A., in : *Hydrogen Effects in Catalysis* (Paál Z., and Menon P.G. Ed., Marcel Dekker, New York, 1988) chap.15, p. 399.
25. Frennet A., and Lienard G., *Surf. Sci.* **18** (1969) 80.
26. Frennet A., and Lienard G., *J. Chim. Phys.* **68** (1971) 1526.
27. Frennet A., Lienard G., Crucq A., and Degols L., *J. Catal.* **53** (1978) 150.
28. Parayre P., Amir-Ebrahimi V., Gault F.G., and Frennet A., *J.C.S. Faraday I* **76** (1980) 1704.
29. Frennet A., *Catal. Today* **12** (1992) 131.
30. Frennet A., and Hubert C., *J. Mol. Catal. A* **163** (2000) 163.
31. Somorjai G.A., in : *Chimie des Surfaces et Catalyse* (Ediscience International, Paris, 1995) chap.3, p.331.
32. Temkin M., *Acta Physicochimica U.R.S.S.* **2(3)** (1935) 313.
33. Guzzi L., Gudkov B.S., and Tétényi P., *J. Catal.* **24** (1972) 187.

Chapitre 3

LES CATALYSEURS BIMETALLIQUES

1. INTRODUCTION

Produire une essence à haut rendement énergétique est le principal objectif de l'industrie pétrolière. Les catalyseurs utilisés dans les procédés de reformage ne cessent donc d'être étudiés et développés dans ce but. C'est ainsi que les catalyseurs bimétalliques ont connu un développement considérable dans les années 70-80. Notamment, les catalyseurs contenant du Pt et un second métal – Re [1], Ge [2], et Sn [3,4] – ont été brevetés.

L'apport du second métal est important. Ces systèmes binaires sont à la fois plus stables et plus sélectifs que les catalyseurs monométalliques. L'exemple le plus connu est celui du catalyseur Pt–Re/Al₂O₃-Cl. Ce catalyseur travaille plus longtemps et à plus basse température qu'un catalyseur au platine.

L'alumine, Al₂O₃, et la silice, SiO₂, sont les supports principalement étudiés. Peu de travaux sur des catalyseurs bimétalliques ayant des supports autres ont été publiés.

L'origine de l'amélioration des propriétés des catalyseurs par l'utilisation de systèmes bimétalliques se trouve confrontée à différentes explications. Plus précisément, une question se pose : le comportement particulier de ces catalyseurs a-t-il pour origine un effet géométrique ou un effet électronique ?

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats obtenus pour la conversion du *n*-heptane avec des catalyseurs bimétalliques, Pt–Ir, Pt–Pd et Pt–Sn, supportés sur un support acide, la zircone sulfatée ZrO₂-SO₄²⁻. La discussion qui s'ensuit a pour but, dans un premier temps, d'essayer de comprendre par quel effet – géométrique ou électronique – les comportements catalytiques de ces catalyseurs se révèlent différents de ceux des systèmes monométalliques, et, dans un second temps, d'observer l'influence et l'apport du support acide ZrO₂-SO₄²⁻.

2. CATALYSEURS BIMETALLIQUES : BIBLIOGRAPHIE

Parmi les catalyseurs bimétalliques, A–B, deux classes se distinguent :

- A et B sont des métaux de transition, qui ont chacun leurs propriétés catalytiques,
- A est catalytiquement actif, alors que B est un élément inactif.

Dans les deux cas, le catalyseur bimétallique A–B se retrouve avec des propriétés différentes de celles observées avec les monométalliques.

L'apport d'un second métal est bénéfique tant sur la stabilité du catalyseur que sur les modifications des sélectivités. Etant donné le grand nombre d'alliages étudiés, il ne serait pas facile d'en dresser un bilan exhaustif. De plus, pour un alliage donné, les changements de propriétés s'observent aussi pour des variations de proportions en métaux. Pour illustrer ce propos, nous pouvons citer un exemple significatif : le catalyseur Pt–Au/SiO₂, pour lequel la teneur en platine a été modifiée de 1 à 12.5% [5]. Plusieurs situations s'observent : -i) le catalyseur contenant de 1 à 4% de Pt, dans ce cas on observe une très forte dispersion du platine, ce système avantage principalement l'isomérisation ; -ii) l'alliage avec environ 10 % de Pt favorise la réaction de déshydrocyclisation ; -iii) le Pt pur favorise principalement les réactions d'isomérisation. Cependant, les catalyseurs -i) et -iii) se comportent différemment, puisque les mécanismes d'isomérisation ne sont pas les mêmes. Dans le cas de -i), l'isomérisation ne fait participer que les propriétés individuelles des atomes ; alors que dans le cas de -iii), l'isomérisation procède selon les propriétés collectives des atomes de surface.

Les catalyseurs bimétalliques se comportent donc souvent différemment de leurs homologues monométalliques. Les explications apportées sont multiples. Plusieurs théories ont été avancées.

2.1. LA THEORIE DES BANDES RIGIDES

La théorie des « bandes rigides » [6, 7] est le premier modèle théorique qui a apporté des explications sur l'originalité des propriétés des catalyseurs bimétalliques. Elle repose sur l'hypothèse que la formation d'un alliage résulte du remplissage de la bande *d* d'un des éléments par les électrons du deuxième. D'importants transferts de charges auraient donc lieu entre les atomes de l'alliage. Cette théorie expliquait bien la baisse d'activité observée avec plusieurs alliages. Il était aussi communément admis que les trous de la bande *d* étaient responsables des capacités de chimisorption. Or, celles-ci disparaissaient avec le remplissage de cette bande *d*.

Cependant, des études théoriques (calculs de structure de bandes) [8, 9] et le développement de la photoémission ont ruiné cette approche. En effet, par photoémission X ou UV, on s'est aperçu que les spectres de bandes obtenus résultaient d'une convolution des bandes correspondant aux éléments de départ pondérée par leur concentration respective dans l'alliage. Les atomes gardent l'essentiel de leur individualité.

2.2. EFFET GEOMETRIQUE OU « EFFET D'ENSEMBLE »

Un élément inactif additionné à un catalyseur monométallique agit comme un diluant inerte du métal de transition actif. Le changement de sélectivité est alors dû à des « effets d'ensembles » [6, 7]. Un « ensemble » est un groupe de n atomes (métal) nécessaires à la réaction, n étant une caractéristique de la réaction. Ainsi, en fonction de la taille de l'ensemble, c'est-à-dire, en fonction de la dispersion du métal actif, s'observent des changements dans les réactions de transformation des hydrocarbures. Par exemple, pour le catalyseur Pt–Au/SiO₂, van Schaik *et coll.* [5] ont remarqué des modifications caractéristiques dans les sélectivités (isomérisation, déshydrocyclisation, et hydrogénolyse) selon la dispersion du platine, c'est-à-dire, selon la quantité d'or ajoutée. Par ailleurs, avec le catalyseur Pt–Sn/Al₂O₃, l'étain dilue le platine en petits ensembles [10]. Ce phénomène entraîne alors la baisse du nombre de sites ayant trois atomes de platine au moins, en surface, responsables de l'hydrogénolyse des molécules.

Cette notion d'« effet géométrique », ou « effet d'ensemble », est une approche relativement acceptée, tant il est vrai qu'un grand nombre de faits expérimentaux s'explique simplement de cette manière [11-13].

2.3. EFFET ELECTRONIQUE OU « EFFET LIGAND »

La présence d'un second métal au voisinage du métal actif peut influencer sur l'environnement électronique de ce dernier. Hüfner *et coll.* [14, 15] ont observé, par spectroscopie de photoémission, un changement progressif des états électroniques locaux au niveau des atomes de nickel, dû à leur interaction avec les plus proches voisins cuivre. La modification de l'état électronique du métal entraîne un changement d'enthalpie d'adsorption.

Dans le cas du catalyseur Pt–Sn/Al₂O₃, Burch *et coll.* [16-18] et Davis *et coll.* [19] ont supposé qu'un transfert électronique des électrons de la bande 5s de Sn vers la bande 5d du Pt peut être à l'origine du changement des propriétés catalytiques. De plus, Bacaud *et coll.* [20] ont ajouté que la formation d'un alliage Pt–Sn peut être la cause de ce transfert électronique.

Convaincus de la validité de cette théorie, différents chercheurs ont alors émis l'idée que l'« effet d'ensemble » serait la conséquence d'un « effet électronique » [7, 21-23]. Ils expliquent leur hypothèse en considérant un modèle où le site actif ne serait constitué que par un petit nombre d'atomes identiques, « A ». Mais pour que la réaction se produise, ces atomes devraient être entourés d'atomes identiques. L'introduction d'atomes inactifs, « B », dans l'environnement du site actif perturberait les densités d'états locales et inhiberait la réaction.

2.4. SEGREGATION SUPERFICIELLE

La majorité des alliages ne présente pas la même composition en surface et en volume, la surface étant enrichie par l'un des composants. Ce phénomène est appelé « ségrégation superficielle ». Les causes sont thermodynamiques et structurales : le système se réarrange de façon à minimiser l'énergie totale de la particule. La force motrice de la ségrégation superficielle est la différence d'énergie de liaison entre les atomes des deux métaux (A–B) et les atomes des métaux purs (A–A et B–B). Cette différence de liaison chimique induit un changement de la tension superficielle du système binaire par rapport à celles des deux composants purs. Dans le but de prévoir la « ségrégation superficielle », des théories ont été proposées. Les paramètres généralement considérés sont au nombre de deux. Le premier est la différence de chaleur de sublimation (ΔH_{sub}) entre les éléments constitutifs de l'alliage [24-26] : en considérant l'alliage comme une solution idéale, le composant ayant la plus faible chaleur de sublimation ségrégue en surface. Le second facteur est la différence de leur rayon atomique (r_a) [27] : le métal le plus petit migre à la surface. De là, pour un alliage A–B, selon les valeurs de ΔH_{sub} et r_a , plusieurs cas se présentent :

- ΔH_{sub} identiques, et r_a différents : l'élément le plus petit migre à la surface,
- ΔH_{sub} identiques, et r_a identiques : il n'y a pas de ségrégation,
- ΔH_{sub} différents, et r_a différents : à une extrémité de la gamme de concentration les deux effets s'ajoutent ; à l'autre, ils se compensent plus ou moins,
- ΔH_{sub} différents, et r_a identiques : le composant de plus petit ΔH_{sub} migre à la surface.

D'un point de vue qualitatif, les résultats expérimentaux obtenus sur une trentaine d'alliages concordent avec ces prévisions, malgré des exceptions concernant des alliages au Pt [28, 29].

3. Pt-Ir, Pt-Pd, et Pt-Sn SUR ZIRCONE SULFATEE

Notre travail sur des catalyseurs bimétalliques utilisant le platine comme métal principal, et l'iridium, le palladium ou l'étain, comme second métal, s'est exclusivement axée sur l'analyse de la conversion du *n*-heptane aux températures de 150°, 200° et 250°C. La teneur de chaque métal est de 0.2% en poids. Les deux métaux ont été co-imprégnés. Leur comportement catalytique a été comparé à celui des catalyseurs monométalliques.

3.1. RESULTATS

3.1.1. Adduit Métal-Proton

Les Figures III.1, III.2 et III.3 montrent les évolutions des sélectivités en isomères en fonction de la conversion totale, aux températures de 150°, 200° et 250°C, respectivement, pour les catalyseurs Pt-Ir, Pt-Pd, et Pt-Sn, supportés sur zircone sulfatée.

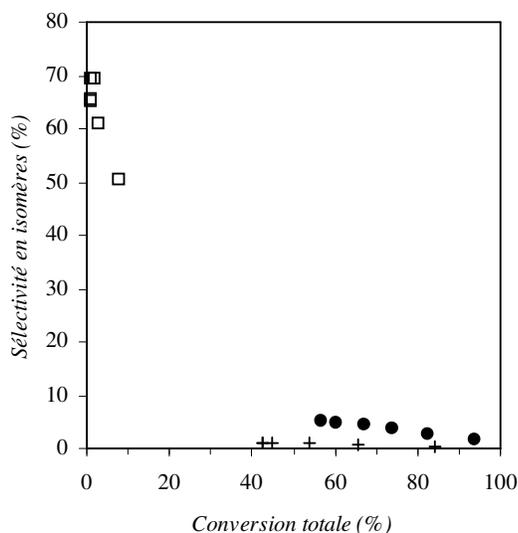


Figure III. 1. Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ : Sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale (□) 150°C, (+) 200°C, (●) 250°C

Pour ces deux premiers catalyseurs, Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ (Figure III.1) et Pt-Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ (Figure III.2), les courbes présentent la même caractéristique originale que celle remarquée pour les catalyseurs monométalliques (*cf.* Chapitre I : Figures I.3 et I.5) : la sélectivité en isomères décroît entre 150° et 200°C ; par contre, elle augmente légèrement entre 200° et 250°C. Cette caractéristique nous avait amenés à considérer l'adduit métal-proton comme site actif unique des catalyseurs zircons sulfatées modifiées (*cf.* Chapitre I).

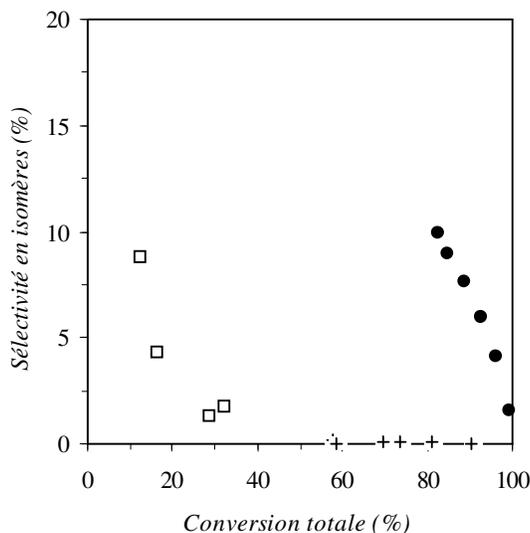


Figure III. 2. Pt-Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ : Sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale (□) 150°C, (+) 200°C, (●) 250°C

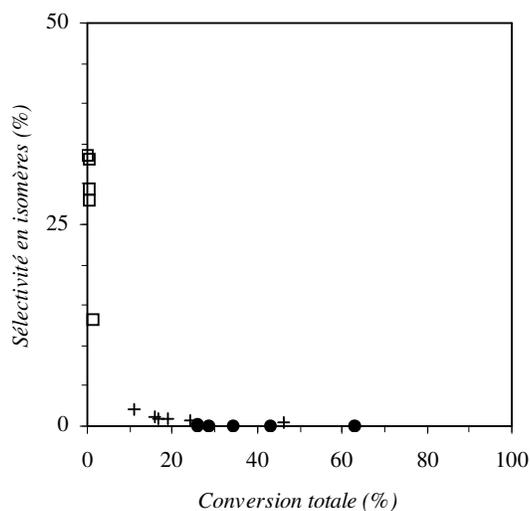


Figure III. 3. Pt-Sn/ZrO₂-SO₄²⁻ : Sélectivité en isomères en fonction de la conversion totale (□) 150°C, (+) 200°C, (●) 250°C

Le catalyseur Pt-Sn/ZrO₂-SO₄²⁻ (Figure III.3) est un catalyseur pour lequel le craquage prédomine aux températures supérieures à 200°C. De 150° à 200°C, la sélectivité en isomères baisse d'environ 30% à moins de 2%, et, à 250°C, la sélectivité en craquage est supérieure à 99%.

3.1.2. Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻

Le Tableau III.1 compare les activités des catalyseurs Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ et Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, obtenues dans des conditions expérimentales complètement identiques.

Tableau III. 1. Activités des catalyseurs Pt-Ir, Pt et Ir supportés sur zircone sulfatée (0.1 g ; flux H₂ à 30 ml/min).

		150°C			200°C			250°C		
		Pt-Ir	Pt	Ir	Pt-Ir	Pt	Ir	Pt-Ir	Pt	Ir
α_T	%	2.8	7.7	6.3	65.4	80.5	38	82.4	96.8	51.7
S_{isom}	%	60.1	71.8	16.5	0.8	2.7	2.9	2.9	3.5	4.7
S_{crack}	%	39.9	28.2	83.5	99.2	97.3	97.1	97.1	96.5	95.3

L'activité du catalyseur bimétallique diffère de l'activité des monométalliques. A 200° et 250°C, il est plus actif que Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, mais moins actif que Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. A 150°C, il est le moins actif. Il faut souligner qu'à 150°C le platine et l'iridium à l'état massique sont inactifs vis-à-vis des liaisons carbone-carbone. Par contre, lorsque ces métaux sont supportés sur ZrO₂-SO₄²⁻, nous voyons clairement des différences de sélectivité entre les monométalliques et le bimétallique. Le phénomène d'induction proposé et discuté au Chapitre I se produit aussi avec le système bimétallique. Ce point va être accentué dans ce qui suit.

Ce Tableau III.1 ne rend pas compte de la différence dans les sélectivités, car celles-ci doivent être comparées à isoconversion. Sur la Figure III.4 est présentée l'évolution de la sélectivité en isomères avec la conversion. Ces courbes montrent la différence des sélectivités à isoconversion. Le catalyseur bimétallique a un comportement différent de celui de ses éléments le composant. D'autre part, à 250°C, la sélectivité en isomères pour une conversion totale d'environ 50% est de 6% pour le système bimétallique alors qu'elle n'est que de 1% à 200°C pour la même conversion. La tendance reste la même pour le catalyseur bimétallique que pour les catalyseurs monométalliques : la sélectivité en isomères diminue de 150° à

200°C et augmente à 250°C. C'est une évolution générale. Le Tableau III.2 apporte des précisions en fournissant les valeurs exactes pour des isoconversions, à faible, moyenne et forte conversion. D'une manière générale, les sélectivités en isomères et en craquage sont différentes. A isoconversion, le catalyseur $\text{Pt}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ est le plus sélectif en isomères à toutes températures. A 250°C, les catalyseurs $\text{Pt-Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ et $\text{Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ présentent des sélectivités relativement proches. A 200°C, $\text{Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ est deux fois plus sélectif en isomères que $\text{Pt-Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ alors que c'est l'inverse à 150°C où $\text{Pt-Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ est deux fois plus sélectif que $\text{Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$.

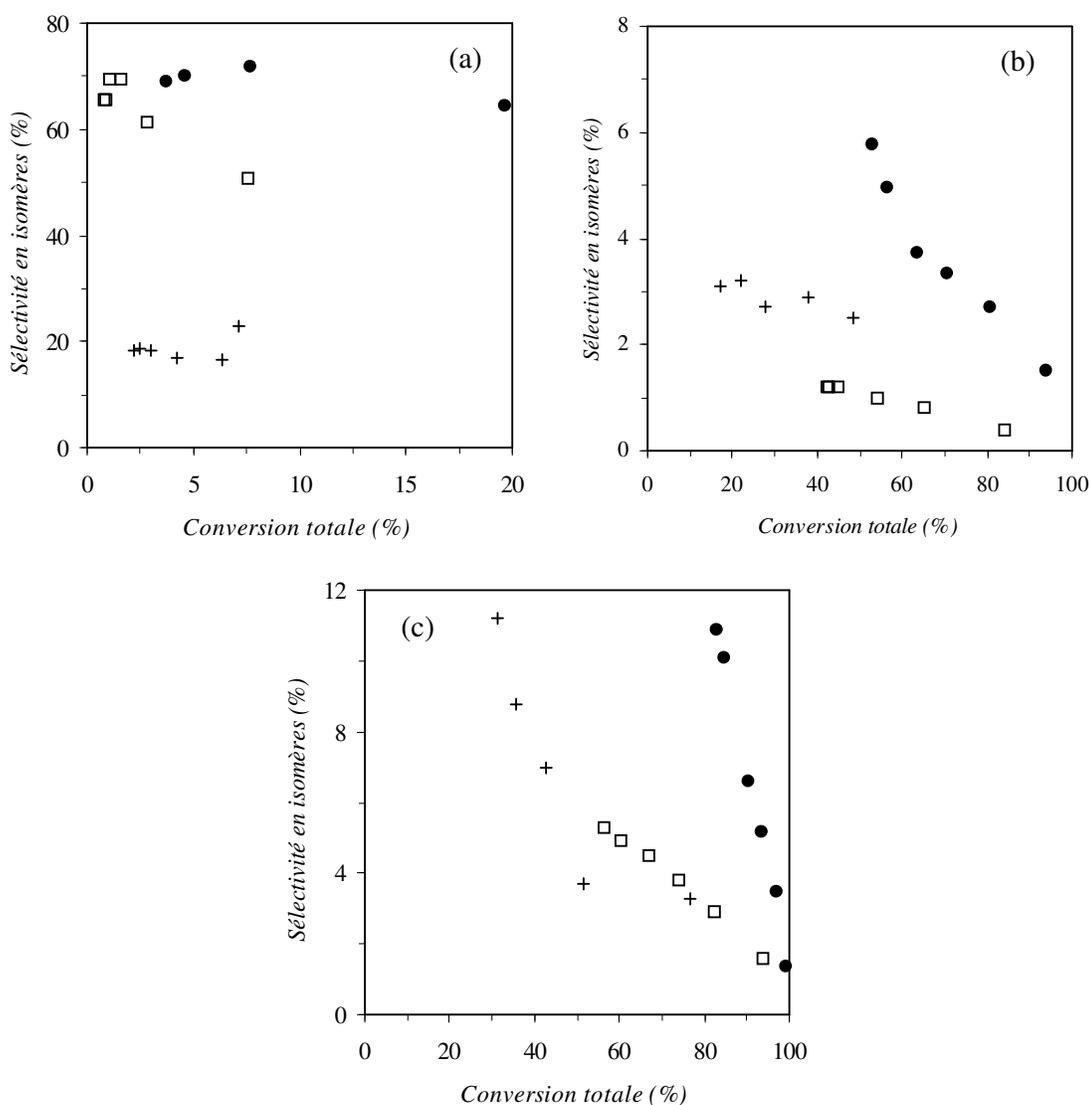


Figure III. 4. Sélectivité en isomères à 150°C (a), 200°C (b) et 250°C (c)
(●) $\text{Pt}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, (+) $\text{Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, (◻) $\text{Pt-Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

Dans le Tableau III.2, nous pouvons noter que nous n'observons pas la formation de produits de la réaction ayant un poids moléculaire supérieur au réactif utilisé. Ceci montre que les réactions bimoléculaires n'ont pas lieu dans nos conditions expérimentales.

Tableau III. 2. Comparaison des catalyseurs Pt-Ir, Pt et Ir supportés sur zircone sulfatée à isoconversion.

		<i>Faible Conversion</i> ^a			<i>Moyenne Conversion</i> ^b			<i>Forte Conversion</i> ^c		
		Pt-Ir	Pt	Ir	Pt-Ir	Pt	Ir	Pt-Ir	Pt	Ir
α_T	%	7.6	7.7	7.1	45.0	51.8	48.3	73.8	76.3	76.8
S_{isom}	%	50.7	71.9	22.9	1.3	5.6	2.5	3.8	21.9	3.3
S_{crack}	%	49.3	28.1	77.1	98.7	94.4	97.5	96.2	78.1	96.7
<i>Sélectivité</i> ^d	%									
C_1										
C_2								0.0		
C_3		25.5	14.5	39.4	51.1	48.8	50.4	49.9	40.4	50.1
iC_4		23.8	13.6	37.7	45.7	45.1	46.4	43.5	36.9	44.1
nC_4					1.6	0.5	0.7	2.6	0.8	2.5
ΣC_5					0.2			0.1		
ΣC_6					0.1			0.1		
$2MH_x$		19.5	28.6	8.0	0.3	1.7	0.7	1.2	7.9	1.0
$3MH_x$		19.7	28.9	9.6	0.6	2.4	1.1	1.5	8.5	1.5
DMP ^e		10.1	12.2	4.5	0.3	1.3	0.6	1.0	4.7	0.7
TMB ^f		0.1	0.2		0.0	0.0		0.0	0.2	0.0
EP		1.3	2.0	0.8	0.1	0.2	0.1	0.1	0.6	0.1

^a Faible conversion obtenue à 150°C.

^b Moyenne conversion obtenue à 200°C.

^c Forte conversion obtenue à 250°C.

^d Les cases vides signifient *non détecté*, et celles indiquées par « 0.0 » signifient *trouvé sous forme de traces*.

^e 22-, 23-, 24-, et 33-DMP.

^f 223-TMB.

Aux vues des valeurs données dans les Tableaux III.1 et III.2, il est évident que l'incorporation de l'iridium comme second métal au catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ a un effet néfaste qui se traduit par une baisse de l'activité catalytique, mais aussi par une baisse de la

sélectivité en isomères. Néanmoins, on peut aborder le problème positivement en admettant un gain en craquage.

Parmi les produits de réaction, sur le catalyseur bimétallique, on peut remarquer la présence de très petites quantités d'alcane C_5 et C_6 à 200° et $250^\circ C$, et même des traces de C_2 à $250^\circ C$. Par contre, aucune de ces molécules n'a été détectée au cours des réactions avec les deux catalyseurs monométalliques. L'hydrocraquage est toujours de type acide quelle que soit la température de réaction.

3.1.3. $Pt-Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$

L'ajout du second métal, indifféremment le platine ou le palladium, apporte un gain considérable en activité catalytique à $150^\circ C$ (Tableau III.3) : on passe d'une conversion d'environ 7.5% pour les deux catalyseurs monométalliques à plus de 30% pour $Pt-Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$. A 200° et $250^\circ C$, $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ et $Pt-Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$ ont la même activité. En terme d'activité, le palladium, comme second métal, n'apporte rien à $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$, cependant, le platine dope légèrement l'activité du catalyseur $Pd/ZrO_2-SO_4^{2-}$.

Tableau III. 3. Activités des catalyseurs Pt-Pd, Pt et Pd supportés sur zircone sulfatée (0.1 g ; flux H_2 à 30 ml/min).

		$150^\circ C$			$200^\circ C$			$250^\circ C$		
		Pt-Pd	Pt	Pd	Pt-Pd	Pt	Pd	Pt-Pd	Pt	Pd
α_T	%	32.1	7.7	7.5	81.2	80.5	74.4	96.0	96.8	88.0
S_{isom}	%	1.8	71.8	35.8	0.1	2.7	1.4	4.1	3.5	4.5
S_{crack}	%	98.2	28.2	64.2	99.9	97.3	98.6	95.9	96.5	95.6

La Figure III.5 et le Tableau III.4 donnent un aperçu des sélectivités obtenues à isoconversion pour les différents catalyseurs. Le catalyseur bimétallique est un catalyseur de craquage : il présente une sélectivité en craquage supérieure à 95% à toutes températures, et plus particulièrement, des valeurs voisines de 100% à $200^\circ C$. A $250^\circ C$ (Figure III.5.c), la courbe de l'évolution de la sélectivité en isomères avec la conversion totale pour le catalyseur bimétallique se trouve quasiment superposée à celle du catalyseur au Pt. En observant la distribution des produits, on remarque que les valeurs sont identiques. Il semble donc qu'à cette température, ces deux catalyseurs se comportent de la même manière.

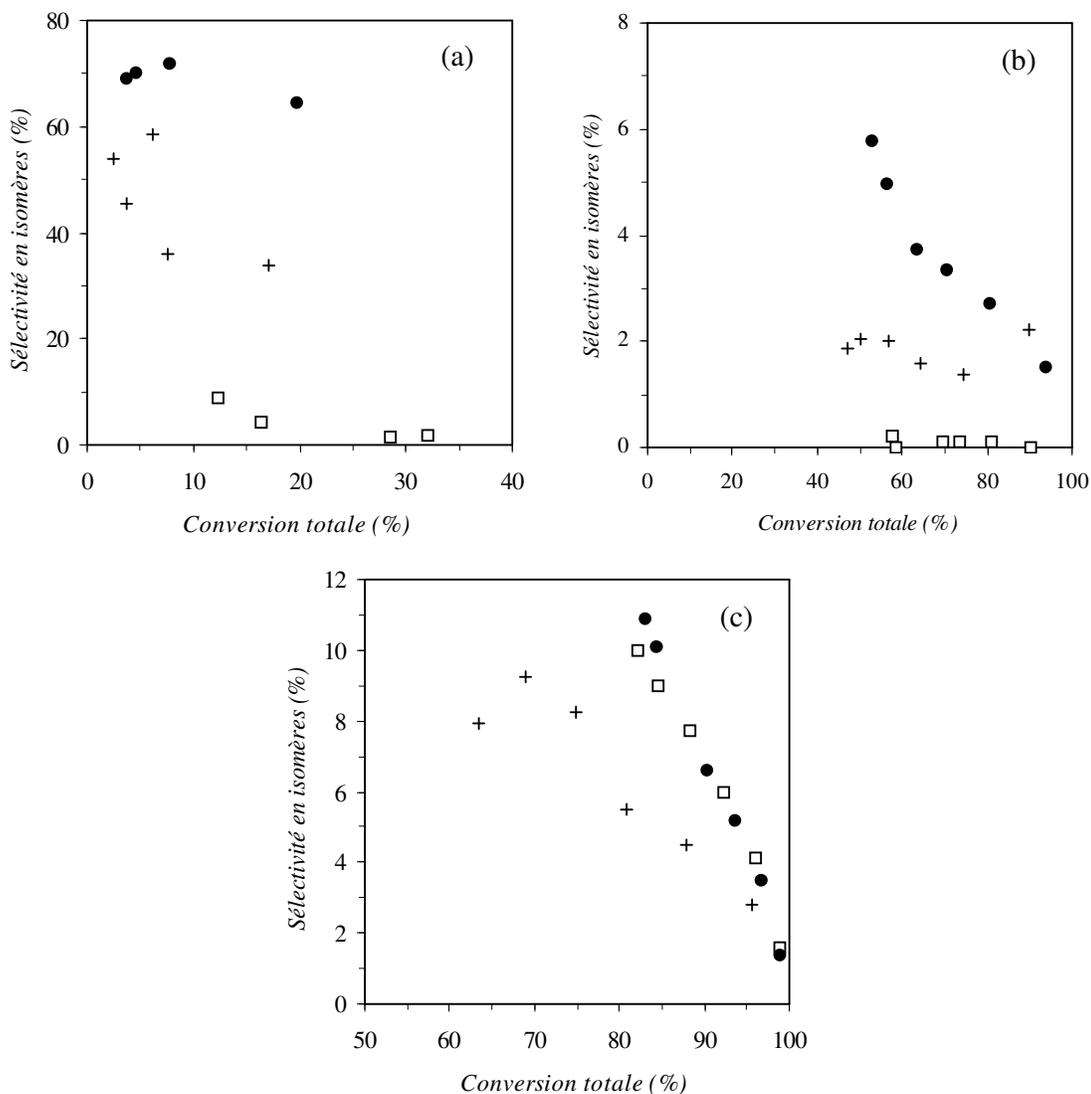


Figure III. 5. Sélectivité en isomères à 150°C (a), 200°C (b) et 250°C (c)
 (●) Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, (+) Pd/ZrO₂-SO₄²⁻, (□) Pt-Pd/ZrO₂-SO₄²⁻

Le craquage du *n*-heptane sur les catalyseurs Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ et Pt-Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ conduit à la formation du propane et des butanes, mais aussi à la formation d'un peu d'hexanes, dont la sélectivité, à 150°C pour le catalyseur bimétallique, n'est pas négligeable (1.6%). La question, qui peut donc se poser, est de savoir si cela est dû à la participation du palladium à la catalyse ou à un changement de mécanisme de transformation de l'hydrocarbure.

Tableau III. 4. Comparaison des catalyseurs Pt-Pd, Pt et Pd supportés sur zircone sulfatée à isoconversion.

		<i>Faible Conversion</i> ^a			<i>Moyenne Conversion</i> ^b			<i>Forte Conversion</i> ^c		
		Pt-Pd	Pt	Pd	Pt-Pd	Pt	Pd	Pt-Pd	Pt	Pd
α_T	%	16.3	19.7	17.0	57.6	57.6	56.7	96.0	95.6	95.7
S_{isom}	%	4.3	64.4	33.7	0.2	6.8	2.0	4.1	4.5	2.8
S_{crack}	%	95.7	35.6	66.3	99.8	93.2	98.0	95.9	95.5	97.2
Sélectivité ^d	%									
C₁										
C₂										
C₃		48.2	18.4	34.2	51.4	48.2	50.6	49.8	49.4	50.2
iC₄		45.9	17.2	32.0	43.6	44.6	45.8	44.3	44.6	44.5
nC₄					4.4	0.4	1.4	1.8	1.5	2.5
ΣC_5										
ΣC_6		1.6		0.1	0.4		0.2			
2MHx		1.5	25.2	12.2		2.1	0.5	1.4	1.5	1.1
3MHx		2.4	25.1	12.9	0.1	2.9	0.8	1.4	1.6	1.0
DMP ^e		0.4	12.4	7.5	0.1	1.5	0.6	1.1	1.2	0.7
TMB ^f		0.2		0.2	0.1		0.0	0.1	0.1	
EP		1.5		0.9	0.2		0.1	0.1		

^a Faible conversion obtenue à 150°C.^b Moyenne conversion obtenue à 200°C.^c Forte conversion obtenue à 250°C.^d Les cases vides signifient *non détecté*, et celles indiquées par « 0.0 » signifient *trouvés sous forme de traces*.^e 22-, 23-, 24-, et 33-DMP.^f 223-TMB.

3.1.4. Pt-Sn/ZrO₂-SO₄²⁻

Le Tableau III.5 présente l'activité catalytique du catalyseur bimétallique Pt-Sn, ainsi que les activités des homologues monométalliques.

L'ajout du second métal, Sn, conduit à l'obtention d'une activité catalytique plus faible du catalyseur bimétallique Pt-Sn/ZrO₂-SO₄²⁻ en comparaison à celle de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. A 150°C, il est quasiment inactif. A plus hautes températures, Pt-Sn/ZrO₂-SO₄²⁻ montre une certaine activité. Celle-ci est inférieure à celle de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ (24.4% et 43.0% contre

80.5% et 96.8%, respectivement à 200° et 250°C), mais supérieure à celle de Sn/ZrO₂-SO₄²⁻ (1.3% et 13.0%, à 200° et 250°C). L'incorporation de l'étain a un effet inhibiteur sur l'activité de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻.

Tableau III. 5. Activités des catalyseurs Pt-Sn, Pt et Sn supportés sur zircone sulfatée (0.1 g ; flux H₂ à 30 ml/min).

		150°C			200°C			250°C		
		Pt-Sn	Pt	Sn	Pt-Sn	Pt	Sn	Pt-Sn	Pt	Sn
α_T	%	0.3	7.7	1.0	24.4	80.5	1.3	43.0	96.8	13.0
S_{isom}	%	17.8	71.9	2.2	0.6	2.7	1.0	0.0	3.5	0.0
S_{crack}	%	82.2	28.1	97.8	99.4	97.3	99.0	100.0	96.5	100.0
Sélectivité^a										
	C₁									
	C₂				0.0			0.2		
	C₃^b	46.4	14.5	53.5	49.5	50.3	51.4	52.0	49.9	50.5
	iC₄	35.8	13.6	44.3	42.0	46.4	39.4	36.4	44.8	33.5
	nC₄				4.8	0.6	2.9	10.8	1.9	3.5
	Butène						5.3			9.3
	ΣC₅				2.5			0.6		3.2
	ΣC₆				0.6					
	2MHx	8.2	28.5		0.2	0.8	1.0		1.2	
	3MHx	9.6	28.9	2.2	0.2	1.1			1.2	
	DMP^c		12.3		0.2	0.7			1.0	
	TMB^d		0.2			0.0			0.0	
	EP		2.0			0.1			0.1	

^a Les cases vides signifient *non détecté*, et celles indiquées par « 0.0 » signifient *trouvés sous forme de traces*.

^b Sn/ZrO₂-SO₄²⁻ : C₃ = Propane + Propène.

^c 22-, 23-, 24-, et 33-DMP.

^d 223-TMB.

Néanmoins, une perte en activité est souvent compensée par un gain en sélectivité en certaines réactions. Pour se rendre compte de cet effet, il faut comparer les différentes sélectivités des catalyseurs bimétallique et monométalliques à isoconversion. La Figure III.6 montre les évolutions de la sélectivité en isomères à 150°, 200° et 250°C.

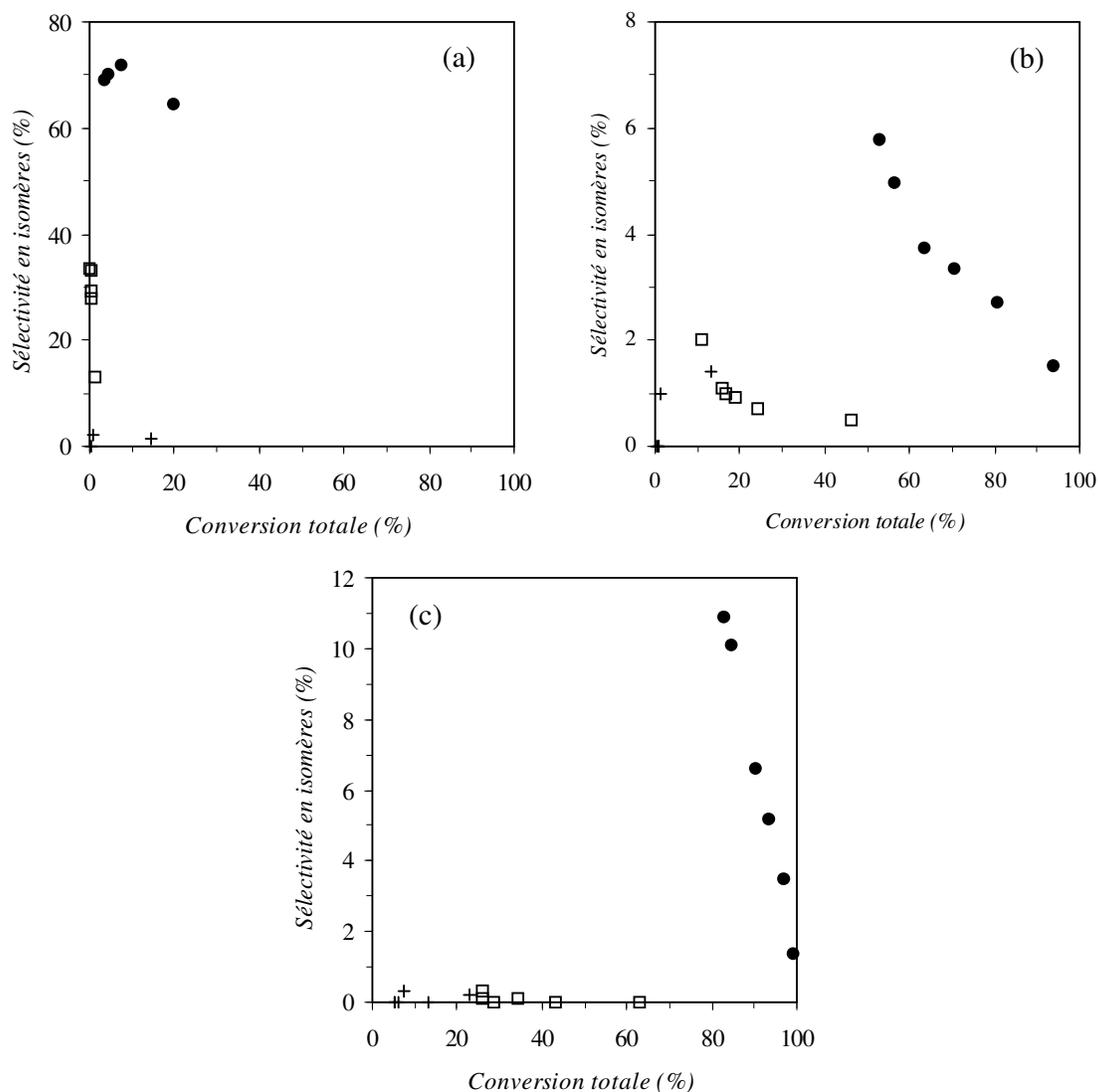


Figure III. 6. Sélectivité en isomères à 150°C (a), 200°C (b) et 250°C (c)
 (●) Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, (+) Sn/ZrO₂-SO₄²⁻, (◻)Pt-Sn/ZrO₂-SO₄²⁻

Comme on peut le remarquer sur ces courbes, il est difficile de dresser un tableau comparatif, faute d'avoir des points à isoconversion. A 200° et 250°C, Pt-Sn/ZrO₂-SO₄²⁻ craque à plus de 98%, comme c'est le cas pour Sn/ZrO₂-SO₄²⁻. L'ajout d'étain à Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ a pour conséquence la formation d'un catalyseur de craquage.

Pour Pt-Sn/ZrO₂-SO₄²⁻, les produits de craquage sont essentiellement le propane, l'*isobutane*, le *n*-butane, mais aussi de petites quantités d'*isopentane*, de *n*-pentane, d'hexanes, et des traces d'éthane (Tableau III.5). Ces pentanes se trouvent aussi dans les produits de réaction de la conversion du *n*-heptane sur le catalyseur monométallique Sn/ZrO₂-SO₄²⁻. Par ailleurs, ce dernier catalyseur produit des alcènes (propène et butènes). Il semble donc qu'il

soit inactif vis-à-vis de l'hydrogénation, la zircone sulfatée pouvant assurer elle-même l'hydrogénation et la déshydrogénation des réactifs. Avec le catalyseur bimétallique, aucun alcène n'a été détecté.

3.2. DISCUSSION

Dans la littérature ouverte, parmi les zircons sulfatés modifiés, un seul bimétallique, le Fe–Mn/ZrO₂-SO₄²⁻, se distingue. Ce catalyseur est plus actif et plus sélectif en isomères que le support pur pour la conversion d'alcane. Il a fait l'objet de nombreuses études, et notamment, à propos du rôle des deux métaux. Le manganèse permet une plus grande dispersion du fer [30], et l'homologue monométallique au fer est plus actif [31, 32].

Dans les paragraphes ci-dessus, nous avons exposé les résultats relatifs à d'autres zircons sulfatés bimétalliques : Pt–Ir/, Pt–Pd/, et Pt–Sn/ZrO₂-SO₄²⁻. Essayons donc de comprendre et d'expliquer les différences de leur comportement catalytique.

Ces catalyseurs sont des systèmes bimétalliques bifonctionnels, dont la composition en surface doit être différente de la composition volumique. Deux situations se présentent alors : soit les deux métaux sont actifs dans la même gamme de température ; soit un des deux métaux est inactif ou est moins actif. Toutefois, cela ne devrait pas affecter le caractère bifonctionnel du catalyseur, le métal remplissant sa fonction conformément au mécanisme bifonctionnel. Ainsi, à 150°C, température à laquelle les métaux ne sont aptes qu'à la rupture et à la formation de liaisons C–H, ces derniers ne devraient pas participer à la transformation du squelette carboné (*cf.* Chapitre I).

Dans le Chapitre I, nous avons proposé un mécanisme bifonctionnel, pour lequel le site actif est un adduit métal-proton, c'est-à-dire, un ensemble qui regroupe la fonction métallique et la fonction acide. La conversion d'un hydrocarbure se déroule en une seule étape d'adsorption sur le métal, la fonction acide étant la fonction d'isomérisation et de craquage. Comme le montre les résultats obtenus, le site actif des catalyseurs bimétalliques est un adduit métal-proton. Le métal n'a qu'un rôle de déshydrogénant-hydrogénant mais il induit aussi la sélectivité en isomères. D'autre part, cette dernière est plus élevée à 250°C qu'à 200°C (Figures III.1 et III.2). Emettons tout de même quelques réserves à propos du

bimétallique à l'étain, car la Figure III.3 ne donne pas d'informations en ce sens. Le problème qui se pose alors est de connaître le (ou les) métal(aux) remplissant le rôle métallique de l'adduit. Pour cela, il est donc nécessaire de statuer sur la nature du (des) métal(aux) actif(s), mais aussi de savoir quel(s) effet(s) est(sont) à l'origine des propriétés particulières des bimétalliques.

3.2.1. Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻

A 150°C, les métaux, Pt et Ir, sont inactifs vis-à-vis des liaisons carbone-carbone. Leurs rôles sont à priori limités à l'adsorption du réactif et à sa déshydrogénation. Concernant l'interaction métal-adsorbat, il est important de préciser que, selon l'affinité électronique du métal, la sélectivité en craquage sera différente. Plus l'interaction sera forte, plus l'adsorption sera importante, et plus le réactif aura la possibilité de se craquer.

D'après la Figure III.4.a, le catalyseur bimétallique Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ montre, à 150°C, une sélectivité en isomères proche de celle de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Il semble donc qu'à faible conversion Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ se comporte comme son homologue monométallique au platine. Néanmoins, à une conversion d'environ 7%, Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ craque un peu plus. Dans ce cas, deux situations peuvent se présenter. La première revient à considérer les deux métaux comme étant isolés l'un de l'autre, chacun formant des adduits actifs : la catalyse bimétallique serait une coexistence de catalyses monométalliques. La seconde explique les résultats par un « effet électronique » : l'iridium, plus électronégatif que le platine, induit un changement de la densité électronique du platine.

Différentes publications ont rapporté des travaux menés sur des catalyseurs bimétalliques Pt-Ir supportés sur alumine ou silice. Ces catalyseurs montrent une activité plus grande que les catalyseurs monométalliques Pt [33-37]. Pour les Pt-Ir/Al₂O₃, il a été observé la formation de « clusters » bimétalliques [35, 38], aussi bien que l'agglomération et la dispersion de « clusters » monométalliques [33, 36]. Toutes ces observations ont été faites à des températures élevées, où les deux métaux sont actifs.

Le métal de l'adduit métal-proton devrait participer à la catalyse à des températures supérieures à 200°C. A 250°C, Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ a un comportement identique au catalyseur Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ (Figure III.4.c et Tableau III.2). Cette remarque amène deux hypothèses : soit le

platine est inaccessible à la phase gaz ; soit, la participation du platine dans la réaction d'isomérisation compense le fort potentiel craquant du catalyseur bimétallique.

Cette seconde suggestion est confortée par les résultats obtenus à 200°C (Figure III.4.b). A cette température, les métaux sont inactifs, voire très peu actifs, pour la scission de liaisons C–C. Pour tous nos catalyseurs monométalliques, à cette température, la réaction de craquage est la réaction prédominante, exhibant des valeurs supérieures à 90%. Par conséquent, en considérant que dans le catalyseur bimétallique, le platine et l'iridium n'ont peu ou pas d'influence l'un sur l'autre, à la surface de la zircone sulfatée coexistent des adduits de deux types, différent par la nature du métal. Ainsi, à 200°C, le craquage sur Pt–Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ est supérieur à celui des deux homologues monométalliques.

Ainsi, conformément aux résultats publiés dans la littérature, il semble que le platine et l'iridium, métaux actifs quasiment dans la même zone de température (*cf.* Chapitre I : Tableau I.2), coexistent à la surface de la zircone sulfatée, soit sous formes de « clusters » bimétalliques, soit sous forme de « clusters » monométalliques. Mais, dans les deux cas, deux types d'adduits, l'un au platine et l'autre à l'iridium, sont les sites actifs de la zircone sulfatée bimétallique.

Il serait intéressant d'examiner si une ségrégation superficielle existe à la surface de ce bimétallique. Pour cela, on peut regarder le modèle de prévision mettant en jeu les paramètres d'enthalpie de sublimation et de rayon atomique (*cf.* § 2.4). Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau III.6. Les éléments, platine et iridium, présentent des rayons voisins. Considérons en première approximation qu'ils ont des rayons égaux. La ségrégation sera donc uniquement contrôlée par l'enthalpie de sublimation. Ainsi, le platine devrait ségréguer. Un tel résultat a été obtenu par Hilaire *et coll.* [39]. Cette plus forte concentration de platine à la surface de la zircone sulfatée devrait entraîner un plus grand nombre d'adduits platine-proton. Cette prévision est en accord avec nos résultats. En effet, à 150°C, le bimétallique a un comportement à peu près voisin du monométallique Pt, même s'il craque un peu plus, ce qui s'explique par la participation d'adduit iridium-proton. De plus, à 200°C, celui-ci craque davantage que les homologues monométalliques : les deux métaux, formant des adduits distincts, contribuent au craquage. Et enfin, à 250°C, son comportement catalytique est voisin de celui du catalyseur Ir : ceci peut s'expliquer par la participation des adduits platine-proton à la réaction, compensant alors le fort craquage des adduits iridium-proton.

Tableau III. 6. Enthalpie de sublimation, rayon ionique r_i , rayon covalent r_c et diamètre atomique d .

Eléments métalliques	$\Delta H_{sub}^{a, b}$ kcal/mol	r_i^c Å	r_c^c Å	$d^{d, e}$
Ir (IV)	156.3	0.68	1.37	
Ir (O)				2.714
Pd (II)	88.1	0.80	1.31	
Pd (IV)	88.1	0.65	1.31	
Pd (O)				2.751
Pt (II)	116.2	0.80	1.28	
Pt (IV)	116.2	0.65	1.28	
Pt (O)				2.775
Sn (II)^f	60.0	0.93	1.41	
Sn (IV)^f	60.0	0.71	1.41	
Sn (O) « α »				2.810

^a ΔH_{sub} des éléments métalliques.^b [40].^c [41].^d distance interatomique (Å).^e [42].^f $\Delta H_{sub} = 60.0$ kcal/mol, valable dans l'intervalle de température 500°-1426°C.

Regardons maintenant un autre modèle de prévision de la composition superficielle de systèmes bimétalliques. Un récent article de Hammer et Nørskov [41] a pour sujet l'aspect théorique de la science des surfaces et de la catalyse. Cette étude essaie d'apporter des informations utiles dans la compréhension des interactions surface-adsorbat en catalyse. Plus précisément, ils ont consacré un chapitre à l'étude des alliages, dans lequel un tableau et une figure fournissent, respectivement, une idée des modifications électroniques et une prévision de la ségrégation superficielle pour un alliage. D'après cette étude, le platine a une forte tendance à la ségrégation et l'interaction platine-adsorbat est renforcée par la présence de l'iridium, alors que, l'interaction iridium-adsorbat se trouve affaiblie en présence de platine. Ces prévisions sont en bon accord avec nos résultats. En effet, la forte concentration en platine sur la surface du support implique la présence d'une majorité d'adduits platine-proton. Ainsi, l'activité catalytique du catalyseur bimétallique sera principalement contrôlée par ces adduits. En effet, à 150°C, le bimétallique a un comportement relativement proche du monométallique Pt, qui s'explique par la prédominance des adduits platine-proton. A 200°C, les adduits au platine et les adduits à l'iridium participent à la réaction, et donc Pt-Ir/ZrO₂-

SO_4^{2-} craque davantage que ses homologues monométalliques. Et enfin, à 250°C, les adduits platine-proton compensent le fort craquage des adduits iridium-proton par leur contribution pour la réaction d'isomérisation.

Parmi les produits de réaction de la conversion du *n*-heptane sur Pt–Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, des traces d'éthane, de pentanes et d'hexanes ont été détectées, alors que ces molécules sont inexistantes avec les catalyseurs Pt et Ir. Leur présence peut s'expliquer par la contribution d'une réaction de type métallique : une plus forte concentration de métaux peut en être à l'origine.

En résumé, en se basant sur ces modèles théoriques et sur nos résultats, le platine et l'iridium forment, tous deux, des adduits métal-proton. Aussi, comme le prévoient les deux précédents modèles, la forte concentration de platine à la surface du catalyseur dilue l'iridium. Ce dernier modifie alors les états électroniques des atomes de platine voisins, à l'interface des agrégats. Ainsi, on peut expliquer les propriétés catalytiques particulières de Pt–Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ par un effet électronique et par le phénomène de ségrégation.

3.2.2. Pt–Pd/ZrO₂-SO₄²⁻

Le catalyseur bimétallique Pt–Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ montre, à 150°C, une conversion quatre fois plus élevée que les catalyseurs Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ et Pd/ZrO₂-SO₄²⁻. Ceci peut s'expliquer soit par un nombre plus grand de sites actifs, les adduits métal-proton, soit par une plus grande réactivité des adduits.

Dans la littérature, les chercheurs ayant travaillé avec des catalyseurs bimétalliques Pt–Pd considèrent systématiquement le palladium comme second métal. Ces deux métaux ont des propriétés catalytiques différentes, et l'ajout du palladium au platine a montré différents effets sur les sélectivités. Aussi, la supposition d'une ségrégation superficielle du palladium, impliquant une réduction de la taille des ensembles de platine contigus, leur permet de fournir une bonne explication de leurs résultats catalytiques [12, 33, 43].

Des catalyseurs bimétalliques Pt–Pd supportés sur supports acides sont utilisés pour les réactions d'hydrogénation d'aromatiques. En comparaison à leurs homologues monométalliques, ils ont l'avantage d'être plus résistants au soufre [44]. Cette résistance au soufre est attribuée au caractère déficitaire en électrons du platine, déficit électronique dont

les origines sont doubles : -i) dilution du platine dans la matrice palladium ; et, -ii) propriétés acides du support [45].

Dans notre étude, nous avons observé qu'à 150°C, en plus d'un gain en activité, il y avait un gain considérable de sélectivité en craquage (Figure III.5.a). Rappelons qu'à cette température, les métaux ne sont actifs que vis-à-vis de liaisons carbone-hydrogène. L'explication la plus plausible, à ce stade, est de considérer l'influence d'un effet électronique, qui impliquerait une forte adsorption du réactif sur le(s) métal(aux), à l'origine d'une sélectivité plus grande en craquage.

D'après le modèle de Hammer et Nørskov [41], la présence de platine sous formes d'impuretés à la surface d'une couche de palladium rend le platine déficitaire en électron(s) : les interactions platine-adsorbat sont alors plus fortes.

Aussi, toujours suivant l'étude de Hammer et Nørskov [41], un alliage Pt-Pd devrait présenter une ségrégation modérée du palladium, c'est-à-dire une dilution modérée du platine à la surface du catalyseur. De même, suivant le modèle tenant compte des enthalpies de sublimation (Tableau III.6), le palladium devrait ségréguer [39].

C'est pourquoi, si on considère qu'effectivement, le platine est modérément dilué par le palladium, les agrégats de platine seront plus petits mais plus nombreux. Donc, il y aura un plus grand nombre d'adduits, c'est-à-dire un plus grand nombre de sites actifs. Par ailleurs, la présence d'atomes de palladium à proximité immédiate des atomes de platine de coins et d'arêtes de la cristallite métallique pourrait modifier les densités d'états électroniques des atomes de platine. Ainsi, un plus grand nombre de sites actifs platine-proton et une plus forte adsorption du réactif sur le platine pourraient justifier le comportement catalytique, à 150°C, du catalyseur bimétallique Pt-Pd/ZrO₂-SO₄²⁻, en comparaison aux homologues monométalliques.

Vérifions si ces hypothèses restent valables à plus hautes températures. Avec l'élévation de la température de 150° à 200°C, le craquage doit augmenter, et la sélectivité en craquage du catalyseur bimétallique doit être supérieure à celle des monométalliques. La Figure III.5.b va bien dans ce sens. Ensuite, en augmentant la température à 250°C, on devrait

observer une sélectivité en isomères plus grande qu'à 200°C, ce qui est bien le cas sur la Figure III.3.

Par ailleurs, à 250°C, les catalyseurs Pt-Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ et Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ ont les mêmes sélectivités en isomères (Figure III.5.c et Tableau III.4). Nous avons déjà montré qu'à cette température, le métal devient actif vis-à-vis des liaisons C-C, et donc participe à la catalyse en isomérisant une partie des réactifs. Ainsi, le platine du catalyseur bimétallique participe à la réaction d'isomérisation exactement de la même manière que le monométallique. Le métal actif est donc bien le platine, et sa capacité à l'isomérisation ne semble pas être perturbée par la proximité d'atomes de palladium.

De plus, à 200° et 250°C, ces deux catalyseurs ont la même activité catalytique (Tableau III.3). Ceci peut se comprendre en considérant un nombre de sites actifs similaires pour ces deux systèmes. Ainsi, l'effet de dilution modérée du palladium ne modifierait pas de manière significative la dispersion du platine à la surface de la zircone sulfatée.

Parmi les produits de réaction, une infime quantité d'hexanes a été détectée. Ces molécules sont également présentes dans les produits obtenus sur le catalyseur Pd/ZrO₂-SO₄²⁻, mais dans une moindre mesure. Il semble donc que, comme pour Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, un mécanisme de type métallique ait lieu.

En conclusion, le catalyseur bimétallique Pt-Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ est un catalyseur pour lequel le palladium ségrège en surface et dilue modérément le platine en plus petits ensembles d'atomes n'influençant, semble-t-il, que légèrement le nombre total de sites actifs. La présence de palladium à proximité immédiate des atomes de platine a pour effet de modifier l'environnement électronique de ce dernier. Ce déficit électronique a pour conséquence une interaction platine-adsorbat plus forte, conduisant à une augmentation du craquage. Ainsi, c'est l'effet électronique qui justifie les propriétés catalytiques du catalyseur Pt-Pd/ZrO₂-SO₄²⁻.

3.2.3. Pt-Sn/ZrO₂-SO₄²⁻

Le catalyseur bimétallique Pt-Sn supporté sur support neutre ou chloré est un exemple typique d'un catalyseur pour lequel le second métal, l'étain, est un élément inactif. Les catalyseurs Pt-Sn montrent des propriétés catalytiques modifiées et l'addition d'étain a pour

premier avantage de stabiliser le catalyseur [10, 16-18, 46]. Aussi, il a été postulé que les atomes d'étain se concentraient à la surface du support et dispersaient le platine en plus petits ensembles. Dautzenberg *et coll.* [10] ont avancé que les changements dans les sélectivités peuvent être interprétés par une modification, dans les propriétés d'adsorption, due aux différences dans le nombre d'atomes de platine nécessaires pour les différentes réactions, c'est-à-dire par un effet d'ensemble. Par contre, Burch *et coll.* [16-18] ont plutôt suggéré, pour expliquer les propriétés des catalyseurs Pt-Sn sur alumine chlorée, que l'étain modifie les propriétés du platine selon deux voies : il change l'acidité du support, et il est à l'origine d'un effet électronique. En effet, l'étain, présent à la surface du support dans un état d'oxydation +2 [16-18], altère les propriétés électroniques des petites particules de platine. Aussi, Burch *et coll.* [16-18] ajoutent que l'effet d'ensemble a pour origine un effet électronique, et que, les effets électroniques devraient également être importants pour d'autres systèmes bimétalliques.

Il est donc probable que la présence d'étain au voisinage d'atomes de platine a une influence électronique, comme l'amènent à penser nos résultats et les éléments fournis dans la littérature. Cependant, l'étude très complète de Hammer et Nørskov [41] ne concerne que les métaux de transition. On ne pourra donc considérer leurs modèles pour se faire une opinion des effets électroniques et des ségrégations éventuelles. Par contre, on peut encore utiliser les enthalpies de sublimation. Considérons, en première approximation, que l'étain et le platine aient des rayons atomiques voisins. L'enthalpie de sublimation du platine est deux fois plus élevée que celle de l'étain (Tableau III.6), donc, ce dernier devrait ségréguer à la surface, comme cela a été observé dans la littérature [10, 16-18, 46, 47].

Comme on le voit sur le Tableau III.5 et sur la Figure III.6, le catalyseur Sn/ZrO₂-SO₄²⁻ a une faible activité, qui est comparable à celle de la zircone sulfatée pure. L'étain est donc bien inactif. De plus, le catalyseur à l'étain se désactive rapidement.

La ségrégation superficielle de l'étain, la plus grande dispersion des ensembles de platine, et l'effet électronique expliquent nos résultats. Des interactions platine-adsorbat plus fortes, dues à un appauvrissement de la densité électronique des atomes de platine, conduisent à une plus grande sélectivité en craquage par rapport à Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, et ce, à toute température. A 250°C, contrairement aux autres catalyseurs, on n'observe pas un regain en sélectivité en isomères. Le platine ne participe plus à l'isomérisation, mais au craquage. En

effet, les perturbations électroniques et géométriques, imposées par l'étain, modifient l'environnement électronique du platine de telle manière qu'il est en situation d'adsorber fortement les réactifs et que ces derniers ne peuvent plus que se craquer. Les sites actifs sont bien des adduits métal-proton, où le platine participe à la réaction de craquage.

En conclusion, l'ajout d'étain, élément inactif, à $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, induit une modification des propriétés catalytiques, qui s'explique par un effet électronique et par un phénomène de ségrégation superficielle. De plus, l'effet électronique est si important que les fortes interactions platine-adsorbat, qui s'ensuivent, aboutissent à la réaction de craquage.

3.2.4. Influence du support

A notre connaissance, il existe peu de publications concernant des catalyseurs bimétalliques dont le support est d'une autre nature que l'alumine Al_2O_3 ou la silice SiO_2 . Pour des catalyseurs bimétalliques Pt-Ir, l'influence de ces deux supports a été étudié par Sinfelt et Via [35] en chimisorption de l'hydrogène et en diffraction des rayons X. Les différences entre ces deux systèmes catalytiques s'expliquent par une plus grande dispersion des clusters bimétalliques Pt-Ir sur l'alumine que sur la silice. Suivant la même idée, Vázquez-Zavala *et coll.* [48] ont, en plus de ces deux supports, expérimenté le support TiO_2 dans le cas de catalyseurs bimétalliques Pt-Au. Suivant la nature des supports, ils ont remarqué deux tendances : -i) une meilleure dispersion du métal sur Al_2O_3 et TiO_2 que sur SiO_2 ; -ii) une légère variation dans l'activité catalytique avec la concentration de l'or pour les catalyseurs SiO_2 et Al_2O_3 , et un changement plus important avec TiO_2 . Pour expliquer ce second comportement, ils supposent une forte interaction métal-support (SMSI, « Strong Metal Support Interaction »), phénomène souvent rencontré pour des catalyseurs TiO_2 . Par ailleurs, avec un support alumine chlorée, Burch et Garla [17] ont remarqué que l'ajout d'étain, comme second métal catalytiquement inactif, modifie l'acidité du support, donnant plus d'isomérisation et donc moins de craquage dans la conversion de l'hexane.

Ces dernières années, Yang *et coll.* [49] ont comparé les caractéristiques, par chimisorption de l'hydrogène, et les performances, pour la réaction de reformage du *n*-hexane, de catalyseurs Pt-Ir supportés sur alumine γ et sur zéolite HY. Même en présence des deux métaux, les supports gardent leurs caractéristiques et leurs propriétés. Ils en ont conclu que la nature du support affecte significativement les propriétés catalytiques – activité et sélectivité – du catalyseur Pt-Ir. Plus récemment, Akhmedov *et coll.* [50, 51], pour des

bimétalliques Ni–Re et Ru–Re supportés sur la zéolite ZSM-5, ont postulé que ce support exerce son effet principalement en stabilisant de fortes dispersions des métaux. Ceci a alors pour conséquence une augmentation des vitesses de réaction et donc un changement important de la sélectivité.

Notre support, $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, est un solide acide. Le bimétallique Fe–Mn/ $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ s'est avéré être plus actif et plus sélectif en isomères dans la conversion d'alcane [30-32]. Le rôle du manganèse est d'assurer une plus grande dispersion du fer [30]. Toutefois, l'origine du gain d'activité est source de débats. Pour l'isomérisation du butane, Hsu *et coll.* [52] ont postulé que cet accroissement s'explique par la formation de sites actifs supplémentaires ayant une acidité plus forte que ceux d'une zircone sulfatée pure. Par contre, Adeeva *et coll.* [53] ont proposé que cette augmentation est plutôt la conséquence d'une production plus importante d'alcènes, qui pourraient participer à la réaction impliquant un mécanisme bimoléculaire. Ainsi, il semblerait que les propriétés de la zircone sulfatée ne soient pas modifiées. Par contre, la quantité de sites actifs et/ou d'intermédiaires réactionnels dépendraient des métaux.

Nos catalyseurs bimétalliques supportés sur zircone sulfatée sont des catalyseurs bifonctionnels, dont les sites actifs sont des adduits métal-proton. Sur un tel site, le mécanisme réactionnel suit des étapes bien précises : adsorption du réactif sur la fonction métallique de l'adduit ; formation d'un ion carbonium ; déshydrogénation en un ion carbénium ; transformation de la chaîne carbonée ; déprotonation ; hydrogénation ; et, désorption. Or, dans les paragraphes précédents, nous avons conclu que le second métal agit soit comme un métal actif formant un adduit, soit comme un élément influençant seulement les densités électroniques du métal actif. Il n'influe donc pas sur le support. Par conséquent, les mécanismes d'isomérisation et de craquage devraient être de même nature que ceux d'un catalyseur monométallique, et à isosélectivité, les distributions des produits devraient être semblables.

Comparer ces catalyseurs à isosélectivité est relativement difficile. En effet, les variations de leurs sélectivités sont différentes (Figures III.1 à III.6). Toutefois, quelques exceptions nous permettent une étude comparative. Dans les Tableaux III.2 et III.4, on peut observer que pour des sélectivités voisines, les distributions sont très proches : par exemple, Pt/, Pd/ et Pt–Pd/ $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ à forte conversion (Tableau III.4).

La zircone sulfatée n'est donc pas perturbée dans ses propriétés par la présence des deux métaux. Les mécanismes d'isomérisation et de craquage sont les mêmes. Le second métal implique, soit la formation des sites adduits supplémentaires, soit l'empoisonnement de sites présents. Les différences de sélectivité s'expliquent par une différence dans les interactions métal-adsorbat.

4. CONCLUSION

Comme pour les catalyseurs bimétalliques habituellement utilisés dans le reformage d'hydrocarbures, l'ajout d'un second métal au catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ a d'importantes conséquences sur l'activité catalytique et la sélectivité. L'iridium, métal actif, a un effet néfaste sur l'activité, alors que le palladium, métal considéré comme inactif dans le domaine de températures étudiées, dope l'activité catalytique. L'étain, élément inactif, empoisonne les sites actifs et abaisse nettement l'activité catalytique. Par contre, tous trois sont des catalyseurs de craquage, puisque la sélectivité en craquage excède les 90%, sauf pour Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ à 150°C.

Par la présence d'un effet électronique et d'une ségrégation superficielle d'un des deux métaux, les propriétés des catalyseurs bimétalliques se retrouvent différentes de celles de Pt/ZrO₂-SO₄²⁻.

Le modèle basé sur les chaleurs de vaporisation et celui présenté par Hammer et Nørskov [41] permettent de prévoir lequel des deux métaux sera en surface. La ségrégation d'un des deux éléments provoque une dilution de l'autre, réduisant alors la taille des ensembles d'atomes de ce dernier. C'est ainsi que le platine, le palladium et l'étain ségréguent en surface, respectivement, pour les bimétalliques Pt-Ir, Pt-Pd, et Pt-Sn.

La proximité de deux éléments de nature différente a une influence sur leurs densités électroniques : c'est l'« effet électronique ». L'iridium s'enrichit en électrons provenant du platine, dont la conséquence directe est une plus forte interaction platine-adsorbat, et réciproquement une plus faible interaction iridium-adsorbat. De la même manière, le palladium et l'étain modifient l'état électronique du platine.

Il existe peu de travaux sur des supports autres que l'alumine ou la silice pour la préparation de catalyseurs bimétalliques. Dans notre étude, la zircone sulfatée ne se trouve pas perturbée par la présence des deux métaux : les distributions des produits de réaction sont très voisines à isosélectivité. La présence du second métal modifie, d'une part, le nombre de sites actifs, les adduits métal-proton, et d'autre part, la force de l'interaction entre la fonction métallique de l'adduit et l'adsorbat. Ainsi, sur ces adduits, la fonction acide, assurée par la zircone sulfatée, remplit son rôle de la même manière que pour l'homologue monométallique.

REFERENCES

1. Klusdahl H.E., U.S. Patent 3,415,737 (1968).
2. McCallister T.P., and O'Neal K.R., German Offenlegungsschrift 2.104.429 (1971).
3. Dautzenberg F.M., and Kouwenkoven H.W., German Offenlegungsschrift 2.121.765 (1971).
4. Dautzenberg F.M., and Kouwenkoven H.W., German Offenlegungsschrift 2.53.891 (1972).
5. van Schaik J.R.H., Dessing R.P., and Ponec V., *J. Catal.* **38** (1975) 273.
6. Hilaire L., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3** (1985) 299.
7. Ponec V., *Appl. Catal. A* **222** (2001) 31.
8. Seib D.H., and Spencer W.E., *Phys. Rev. B* **2** (1970) 1676.
9. Seib D.H., and Spencer W.E., *Phys. Rev. B* **2** (1970) 1694.
10. Dautzenberg F.M., Helle J.N., Biloen P., and Sachtler W.M.H., *J. Catal.* **63** (1980) 119.
11. de Jongste H.C., Ponec V., and Gault F.G., *J. Catal.* **63** (1980) 395.
12. Ponec V., *Adv. Catal.* **32** (1983) 149.
13. Guzzi L., *J. Mol. Catal.* **25** (1984) 13.
14. Hüfner S., Wertheim G.K., Cohen R.L., and Vernick J.H., *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 488.
15. Hüfner S., Wertheim G.K., Cohen R.L., and Vernick J.H., *Phys. Rev. B* (1973) 4511.
16. Burch R., *J. Catal.* **71** (1981) 348.
17. Burch R., and Garla L.C., *J. Catal.* **71** (1981) 360.
18. Burch R., and Mitchell A.J., *Appl. Catal.* **6** (1983) 121.
19. Davis B.H., Westfall G.A., Watkins J., and Pezzanite J.J., *J. Catal.* **42** (1976) 427.
20. Bacaud R., Bussiere P., and Figueras F., *J. Catal.* **69** (1981) 339.
21. Frennet A., Lienard G., Crucq A., and Degols L., *J. Catal.* **53** (1973) 150.
22. Mathieu M.V., and Primet M., *Surf. Sci.* **58** (1976) 511.
23. Burch R., *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 24.
24. Williams F.L., and Nason D., *Surf. Sci.* **45** (1974) 477.
25. Burton J.J., and Hyman E., *J. Catal.* **37** (1975) 114.
26. Tomanek D., Mukherjee S., Kuman V., and Vennman K.H., *Surf. Sci.* **114** (1982) 11.
27. Fain S.C., and McDavid J.M., *Phys. Rev. B* **9** (1974) 5099.
28. Ollis D.F., *J. Catal.* **59** (1979) 430.
29. Abraham F.F., Tsai N.H., and Pound G.M., *Surf. Sci.* **83** (1979) 406.
30. Coelho M.A., Resasco D.E., Sikabwe E.C., and White R.L., *Catal. Lett.* **32** (1995) 253.
31. Vera C.R., Yori J.C., and Parera J.M., *Appl. Catal.* **167** (1998) 75.
32. Song X.S., Pilko M., and Kydd R.A., *Catal. Lett.* **55** (1998) 97.
33. Weisang F., *Thèse*, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1979.
34. Carter J.L., McVicker G.B., Weismann W., Kmak W.S., and Sinfelt J.H., *Appl. Catal.* **3** (1982) 327.
35. Sinfelt J.H., and Via G.H., *J. Catal.* **56** (1979) 1.
36. Foger K., Hay D., and Jaeger H., *J. Catal.* **96** (1985) 170.
37. McVicker G.B., and Ziemiak J.J., *Appl. Catal.* **14** (1985) 229.
38. Yang O.B., Woo S.I., and Kim Y.G., *Appl. Catal. A* **115** (1994) 229.
39. Hilaire L., Diaz Guerrero G., Légaré P., Maire G., and Krill G., *Surf. Sci.* **146** (1984) 569.
40. *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, Cleveland, 52nd Ed., 1971-1972).
41. Hammer B., and Nørskov J.K., *Adv. Catal.* **45** (2000) 71.

42. Barret C.S., and Massalski, in : *Structure of Metals* (McGraw-Hill Series, 3rd Edition, 1966).
43. Karpiński Z., and Kościelski T., *J. Catal.* **56** (1979) 430.
44. Cooper B.H., and Donniss B.B.L., *Appl. Catal. A* **137** (1996) 203.
45. Coq B., and Figueras F., *J. Mol. Catal. A* **173** (2001) 117 (*et les références citées*).
46. Chaqroune A., *Thèse*, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1992.
47. Bourges P., *Thèse*, Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1995.
48. Vázquez-Zavala A., García-Gómez J., and Gómez-Cortés A., *Appl. Surf. Sci.* **167** (2000) 177.
49. Yang O.B., Woo S.I., and Kim Y.G., *Appl. Catal. A* **115** (1994) 229.
50. Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H., Akhmedov E., and Sadikhov A., *Appl. Catal. A* **181** (1999) 51.
51. Akhmedov V.M., and Al-Khowaiter S.H., *Appl. Catal. A* **197** (2000) 201.
52. Hsu C.Y., Heimbusch C.R., Armes C.T., and Gates B.C., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992) 1645.
53. Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal.* **118** (1994) L11.

Chapitre 4

MECANISMES D'ISOMERISATION ET DE CRAQUAGE

1. INTRODUCTION

Les catalyseurs bifonctionnels utilisés dans les réactions d'isomérisation et de craquage sont, en général, des zéolites. D'un point de vue mécanistique, il est établi que, sur ces zéolites, l'isomérisation de *n*-alcane procède par des réactions de réarrangements consécutifs. Par contre, le craquage a lieu sur des paraffines multibranchées, qui sont plus susceptibles de se craquer que les alcanes monobranchées [1].

Concernant le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, il est admis que les réactions d'isomérisation et de craquage suivent les mêmes processus réactionnels. La majorité des publications sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ tente d'apporter des réponses aux questions concernant le mécanisme d'isomérisation du *n*-butane. A ce propos, même si elle concerne la zircone sulfatée pure, Sassi et Sommer [2] résument la situation par ces phrases : « malgré le grand nombre de publications sur les études mécanistiques des conversions d'alcane légers catalysées par ZrO₂-SO₄²⁻, des questions cruciales sont encore débattues : quels sont les ions carbéniums intermédiaires formés ? ; quelle est l'étape limitante dans l'isomérisation du butane ? ; la réaction est-elle, seulement, bimoléculaire ? ». ».

Ces interrogations s'appliquent aussi aux alcanes plus lourds. Plus particulièrement, l'identification d'intermédiaires de réaction peut s'avérer cruciale à la bonne compréhension des mécanismes. C'est suivant cette idée, que Martens *et coll.* [3, 4] ont publié une étude sur l'identification des ions carbéniums intermédiaires à l'origine des produits de craquage pour la conversion de *n*-paraffines, du *n*-heptane à l'heptadécane, sur une zéolite modifiée au platine.

De précieuses informations peuvent être obtenues en utilisant des molécules marquées au carbone 13. Cette méthode a permis à plusieurs chercheurs de se prononcer sur la mono- ou la bi-molécularité de l'isomérisation du butane [5-11].

Ce chapitre est consacré à l'identification, à partir de la distribution des produits, des intermédiaires de craquage des *n*-heptane, *n*-octane et *n*-nonane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Cette partie est, ensuite, complétée par une étude utilisant un méthylpentane marqué au ¹³C.

2. ISOMERISATION ET CRAQUAGE : BIBLIOGRAPHIE

L'isomérisation et le craquage d'alcane sur des catalyseurs bifonctionnels se déroulent via des intermédiaires « ions carbéniums », selon différentes réactions monomoléculaires, qui peuvent être classées en plusieurs catégories.

2.1. LES DIFFERENTS TYPES D'ISOMERISATION

Concernant la réaction d'isomérisation monomoléculaire d'un ion alkylcarbénium acyclique, deux catégories se distinguent [1].

- *Isomérisation de type A* : changement de la position d'une chaîne latérale, mais avec aucune altération du nombre d'atomes de carbone primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire dans la molécule (Figure IV.1).
- *Isomérisation de type B* : changement du degré de branchement et du nombre d'atomes de carbone primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire dans la molécule (Figure IV.1).

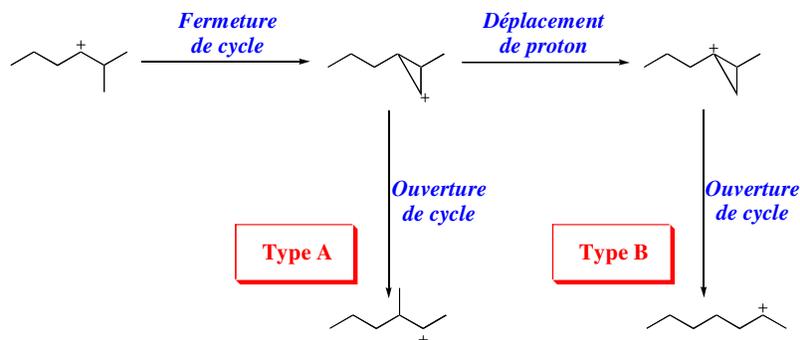


Figure IV.1. Mécanisme monomoléculaire d'isomérisation de type A et de type B, illustré par la conversion du cation 2-méthylhex-3-yle en 3-méthylhex-2-yle et hept-2-yle [1]

Les isomérisations de type A et de type B procèdent par une cyclisation de l'ion alkylcarbénium en un intermédiaire de structure cyclopropane protoné, suivies d'une ouverture du cycle. L'isomérisation de type B est un processus plus lent que A. Par ailleurs, l'isomérisation de type B via des intermédiaires cyclobutanes protonés substitués explique la formation de chaîne latérale éthyle.

2.2. LES DIFFERENTS TYPES DE CRAQUAGE

Le craquage des ions alkylcarbéniums se fait par β -scission. Cette réaction implique la migration de deux électrons de la liaison C–C en position β de l'atome chargé positivement vers la liaison C–C en position α . Alors, après la scission, la liaison C–C en α devient insaturée, alors que l'atome de carbone originalement en position γ finit comme l'atome de carbone déficitaire de l'ion alkylcarbénium le plus petit. Cinq modes de β -scission d'ions carbéniums secondaires et tertiaires (Figure IV.2) sont possibles [1]. La distinction entre les mécanismes est basée sur la position des chaînes latérales, relativement à l'atome chargé.

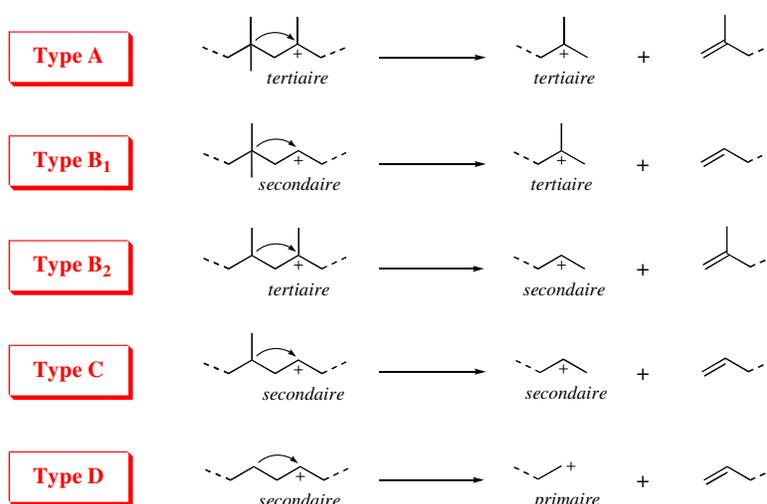


Figure IV.2. Mécanismes de β -scission d'ions alkylcarbéniums secondaires et tertiaires [1]

Le mécanisme A nécessite trois chaînes latérales positionnées en α , γ , γ relativement à la position du carbone chargé. Les modes de craquage B_1 et B_2 impliquent des ions alkylcarbéniums secondaires et tertiaires, alors que le mécanisme C implique seulement des ions secondaires. Le mécanisme D est à priori très improbable, car il sous-entend la formation d'ions primaires, thermodynamiquement très instables. C'est pour cette même raison que le craquage d'ions alkylcarbéniums primaires n'est même pas considéré [1].

Les vitesses de ces β -scissions peuvent être classées dans l'ordre suivant : $A \gg B_1 \approx B_2 > C \gg D$. Et, les vitesses relatives d'isomérisation et de craquage ont été établies comme étant : isomérisation A > β -scission A > isomérisation B > β -scissions B_1 et B_2 > β -scission C.

2.3. L'APPORT DU TRAÇAGE ISOTOPIQUE AU CARBONE 13

L'identification de mécanismes réactionnels dans les réactions d'isomérisation et de craquage d'hydrocarbures sur des catalyseurs mono- et bi-fonctionnels est souvent difficile. En général, cette recherche est totalement dépendante d'un seul outil, la distribution des produits de réaction. Par exemple, dans le cas de l'isomérisation du *n*-butane, les participations et les proportions respectives des mécanismes mono- et bi-moléculaire sont difficilement évaluables par la simple analyse de la distribution des produits [12-14].

Afin de faciliter l'identification des mécanismes réactionnels, quelques chercheurs ont eu l'idée d'utiliser des alcanes marqués : un ou deux atomes de la molécule sont des atomes isotopes ^{13}C . Les molécules ainsi marquées peuvent alors être suivies individuellement.

En catalyse métallique, le traçage isotopique au carbone 13 a été largement étudié. Le suivi des déplacements des atomes ^{13}C au cours des réarrangements des molécules permet une étude précise de l'importance relative des mécanismes cycliques et des déplacements de liaison [15]. Par exemple, la molécule marquée 2-méthylpentane-2- ^{13}C s'isomérisise en 3-méthylpentane-2- ^{13}C par un déplacement de liaison, mais aussi en 3-méthylpentane-3- ^{13}C suivant un mécanisme cyclique [16], et sans l'utilisation de ces carbones ^{13}C , il aurait été impossible de déterminer leurs proportions respectives :



Dans la plupart des cas, une estimation complète des contributions relatives des différents chemins réactionnels nécessite l'utilisation simultanée de plusieurs molécules marquées.

A propos des zircons sulfatées, peu de publications, expérimentant des hydrocarbures marqués, existent. Malgré tout, quelques-unes concernent la conversion du $n\text{C}_4$, le but étant de mettre en évidence la mono- et/ou la bi-molécularité du mécanisme d'isomérisation [5-11].

3. ISOMERISATION ET CRAQUAGE SUR Pt/ZrO₂-SO₄²⁻

Cette section est consacrée à l'exposé des distributions de produits, pour les conversions des *n*-heptane, *n*-octane, et *n*-nonane, catalysées par le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, dont les analyses fournissent des informations sur les mécanismes réactionnels.

3.1. RESULTATS

3.1.1. Conversion du *n*-heptane

La conversion du *n*-heptane conduit à la formation de onze produits. Le Tableau IV.1 présente des distributions de produits typiques à trois températures (150°, 200° et 250°C), et à isoconversion ~20%. Pour ces expériences, la conversion a été changée de 1 à 99% (Figure I.3). Les mêmes produits de réaction ont toujours été observés, même si, aux faibles conversions, certains n'étaient pas formés.

Tableau IV. 1. Conversion du *n*-heptane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Distributions des produits à isoconversion pour trois températures de réaction.

T (°C)	α_T (%)	S _{isom} (%)	S _{crack} (%)	Sélectivités ^{I H}										
				C ₃ (%)	<i>i</i> C ₄ (%)	<i>n</i> C ₄ (%)	2MH (%)	3MH (%)	22 (%)	23 (%)	24 (%)	33 (%)	223 (%)	EP (%)
150	19.7	64.5	35.5	18.3	17.2	0.0	25.2	25.1	0.9	5.7	5.7	0.2	0.2	1.5
200	23.8	15.5	84.5	43.8	40.3	0.4	5.0	6.8	0.4	1.6	1.1	<i>tr.</i>	0.1	0.5
250	19.3	70.5	29.5	15.1	14.0	0.4	27.8	30.1	0.8	5.6	3.7	0.1	0.2	2.2

^I 22-, 23-, 24-, 33-DMP ; et, 223-TMB.

^H *tr.* = traces.

Du Tableau IV.1, plusieurs remarques émergent :

- L'absence d'oléfines, d'aromatiques et de cycliques parmi les produits de réaction.
- L'absence, parmi les produits de craquage, de méthane, d'éthane, de pentanes et d'hexanes.
- Les produits de craquage sont le propane, l'*isobutane* et le *n*-butane.

- Le nC_4 représente, au mieux, 2% des produits de craquage, et n'est pas détecté à 150°C.
- Tous les isomères du n -heptane sont présents dans les produits de réaction.
- Les isomères méthylhexanes prédominent, alors que le 33DMP et le 223TMB ne se retrouvent qu'en très faibles quantités.
- Il y a quasiment autant de 2MHx que de 3MHx qui se forme. Or, à l'équilibre thermodynamique, le rapport molaire entre le 2MHx et le 3MHx est de 0.82, 0.77 et 0.76, respectivement, à 150°, 200°, et 250°C, selon Prosen *et coll.* [17] ; et de 0.74, 0.87 et 0.97, respectivement, à 127°, 227° et 327°C selon Stull *et coll.* [18].

La Figure IV.3. montre l'évolution du rapport molaire C_3/C_4 en fonction de la conversion totale. Ce rapport est constant et il est égal à 1.07.

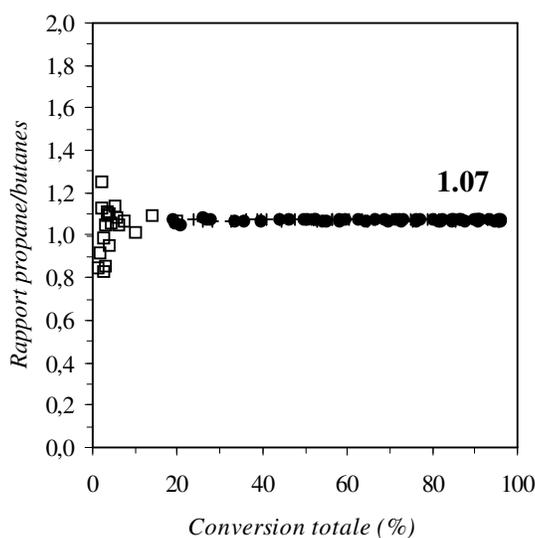


Figure IV.3. Conversion du n -heptane sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$.
Evolution du rapport molaire C_3/C_4 avec la conversion totale
(□) 150°C, (+) 200°C, (●) 250°C

3.1.2. Conversion du n -octane

La réaction prédominante dans la conversion du n -octane est la réaction de craquage (Tableau I.1 et Figure I.4.a). Pour cette raison, une seule distribution des produits de réaction est présentée dans le Tableau IV.2. Celle-ci, obtenue à 250°C et à moyenne conversion, est représentative, car tous les produits s'y retrouvent. Seuls ces produits ont été systématiquement détectés. Les mêmes remarques que celles notées pour l'heptane ressortent de ce Tableau IV.2. Tout d'abord, des oléfines, des aromatiques ou des hydrocarbures

cycliques n'ont jamais été détectés. Par ailleurs, les alcanes C₁, C₂, C₆ et C₇ n'ont pas été observés. Les produits de craquage sont le propane, l'*isobutane*, le *n*-butane, l'*isopentane* et le *n*-pentane. Enfin, les isomères détectés sont tous des méthylheptanes et des diméthylhexanes. Parmi les méthylheptanes, le 3MHP se retrouve en plus grande quantité, suivi du 2MHP, alors que le 4MHP ne représente que 10 à 15% de cet ensemble d'isomères.

Tableau IV. 2. Conversion du *n*-octane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Distribution représentative des produits de réaction.

T (°C)	α_T (%)	S _{isom} (%)	S _{crack} (%)	Sélectivités ¹									
				C ₃ (%)	<i>i</i> C ₄ (%)	<i>n</i> C ₄ (%)	<i>i</i> C ₅ (%)	<i>n</i> C ₅ (%)	2MHP (%)	3MHP (%)	4MHP (%)	DMHX (%)	
250	54.3	25.2	74.8	18.1	27.3	12.1	13.8	3.5	8.3	9.4	2.2	5.3	

¹ 22-, 23-, 24-, 25-, 33-, 34- DMHX.

Dans le Tableau IV.3 sont montrés les rapports molaires C₃/C₅, *i*C₄/*n*C₄ et C₄/(C₃+C₅). Ce premier rapport montre une constance autour de 1.05. Par contre, le rapport entre l'*isobutane* et le *n*-butane varie avec la température de réaction, même si à une température donnée le rapport est constant : 2.32 à 250°C ; 2.97 à 200°C ; et, 3.80 à 150°C. Enfin, le rapport C₄/(C₃+C₅) oscille autour de 1.1, mais on peut remarquer qu'il augmente légèrement avec la température. Il semblerait donc que les C₄ et les C₃+C₅, qui sont issus d'intermédiaires réactionnels différents, soient formés en quantités quasiment identiques.

Tableau IV. 3. Conversion du *n*-octane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Rapports molaires des produits de craquage.

Température (°C)	Rapport Molaire		
	C ₃ / C ₄	<i>i</i> C ₄ / <i>n</i> C ₄	C ₄ / (C ₃ +C ₅)
150	1.05	3.80	1.05
200	1.05	2.97	1.16
250	1.05	2.32	1.20

3.1.3. Conversion du *n*-nonane

Parmi les produits de réaction du *n*-nonane, aucunes traces d'oléfines, d'aromatiques, de cycloalcanes, de méthane, d'éthane, d'heptanes et d'octanes n'ont été décelées (Tableau IV.4). Les produits de craquage consistent en C₃, *i*C₄, *n*C₄, *i*C₅, *n*C₅ et C₆. Hormis le 44DMHp, tous les isomères C₉ méthyloctanes et diméthylheptanes ont été détectés.

Tableau IV. 4. Conversion du *n*-nonane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Distribution représentative des produits de réaction.

T (°C)	α_T (%)	S _{isom} (%)	S _{crack} (%)	Sélectivités ^{I, H}													
				C ₃ (%)	<i>i</i> C ₄ (%)	<i>n</i> C ₄ (%)	<i>i</i> C ₅ (%)	<i>n</i> C ₅ (%)	22 (%)	23 (%)	2MP (%)	3MP (%)	<i>n</i> C ₆ (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)	DM (%)
250	60.9	14.0	86.0	8.8	24.4	9.5	23.7	11.1	0.1	0.7	3.6	2.3	1.8	5.0	3.6	1.2	4.2

^I 22-, 23-DMB ;

^H 2-, 3-, 4-MO ; DM \equiv 22-, 23-, 24-, 25-, 26-, 33-, 34-, 35-DMHp.

Les rapports C₄/C₅ et C₃/C₆ ont des valeurs très proches de 1.0 (Tableau IV.5). Le rapport (C₄+C₅)/(C₃+C₆) est constant à une température donnée mais il augmente avec la diminution de celle-ci (Tableau IV.5). Il semble donc que le craquage du nonane se fait préférentiellement en butanes et pentanes, et que la hausse de la température a un effet positif sur la formation de l'intermédiaire à l'origine des C₃ et C₆.

Tableau IV. 5. Conversion du *n*-nonane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Rapports molaires des produits de craquage.

Température (°C)	Rapport Molaire		
	C ₄ / C ₅	C ₃ / C ₆	(C ₄ +C ₅) / (C ₃ +C ₆)
150	0.97	0.98	7.30
200	0.97	0.98	5.42
250	0.97	0.98	4.18

3.2. DISCUSSION

Les distributions des produits apportent des informations sur les mécanismes réactionnels. Les premiers renseignements se déduisent de l'absence de certains produits de réaction. En effet, la non-détection d'oléfines montre que le platine remplit pleinement sa fonction de déshydrogénation et d'hydrogénation en présence d'hydrogène. De plus, les aromatiques et les cycliques n'ont jamais été observés, et ceci suggère alors une absence de mécanisme cyclique intramoléculaire dans le mécanisme réactionnel. Par ailleurs, nous n'avons jamais observé de produits de masse moléculaire plus élevée que le réactif de départ.

Dans tous les cas, les produits de réaction proviennent des réactions d'isomérisation et de craquage. L'étude des résultats expérimentaux permet alors de tirer quelques informations sur le mécanisme d'isomérisation, mais surtout elle permet, plus particulièrement, d'identifier, au moins en partie, les intermédiaires réactionnels à l'origine des produits de craquage.

3.2.1. La réaction d'isomérisation

D'une manière générale, parmi les isomères formés, les méthylalcanes sont en majorité. Ceci s'explique aisément par le fait que leur formation ne nécessite que le déplacement d'un groupement méthyle, alors que ceux d'alcanes di- et tri-substitués impliquent plusieurs étapes consécutives [1]. Hormis le cas avec le *n*-heptane, aucun alcane triméthyle n'a été détecté. Toutefois, cela ne signifie nullement qu'ils ne soient pas formés. En fait, étant donnée la difficulté de dépouillement d'un chromatogramme, due à la multitude et à la forte densité des pics, il est tout à fait probable que des petites quantités de ces hydrocarbures trisubstitués soient confondues avec les autres pics, qui sont plus imposants.

La réaction d'isomérisation procède donc par des réactions de déplacements de liaisons consécutives faisant intervenir des intermédiaires cyclopropanes protonés. Le *n*-alcane se transforme successivement en une espèce méthyle, puis diméthyle et, éventuellement, en triméthyle [1].

3.2.2. La réaction de craquage

Des différences observées dans les distributions des produits des *n*-alcanes, nC_x , plusieurs conclusions relatives aux mécanismes réactionnels peuvent être tirées :

- Les formations de méthane et d'éthane impliquent celles d'ions carbéniums primaires, thermodynamiquement très instables. Or aucune trace de ces alcanes n'a été observée. Ceci conforte l'hypothèse suivant laquelle les craquages de Type D et de carbocations primaires sont très improbables [1].
- En même temps que l'absence de C_1 et C_2 , les C_{x-1} et C_{x-2} ne sont pas formés. Il semble donc que les transformations des nC_x suivent un mécanisme monomoléculaire.
- Pour un alcane C_y formé, il se forme un alcane C_{x-y} (sauf pour les butanes issus du craquage du n -octane). La réaction de craquage est monomoléculaire.
- Ces analyses semblent montrer qu'une seule rupture de liaison carbone-carbone a lieu.

S'aidant de tous ces renseignements, il est alors possible d'identifier les ions carbéniums C_x^+ , à l'origine des produits de craquage. Pour cela, il est alors nécessaire de respecter les considérations suivantes, qui découlent de nos précédentes observations:

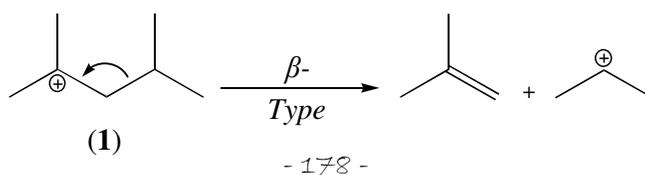
- (i) L'alcane linéaire de départ nC_x ne se craque pas : l'isomérisation est une réaction plus rapide [1].
- (ii) La β -scission d'ions carbéniums primaires est négligée du fait de leur grande instabilité thermodynamique.
- (iii) Les processus de β -scissions menant aux alcanes C_1 , C_2 , C_{x-1} et C_{x-2} n'ont pas lieu.
- (iv) La réaction de craquage est monomoléculaire.

Ces quatre considérations peuvent être complétées par deux autres hypothèses, déduites d'études publiées dans la littérature sur le craquage d'alcanes sur catalyseurs bifonctionnels métal-acide :

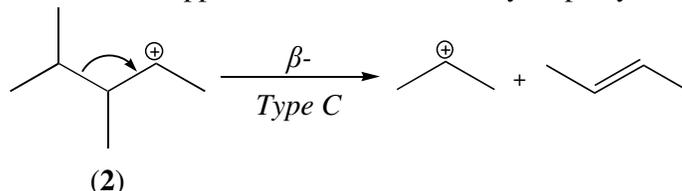
- (v) La réaction de craquage se fait préférentiellement sur des ions carbéniums dibranchés, car l'isomérisation d'un ion monobranché est une étape réactionnelle plus rapide que le craquage [1, 19]. La β -scission d'ions carbéniums monométhyles est donc négligée.
- (vi) Comme la stabilité thermodynamique d'un cation tertiaire est plus grande que celle d'un ion secondaire, le craquage d'un carbocation secondaire est minimisé [19].

3.2.2.1. Le craquage du n -heptane

Pour le craquage du n -heptane, en se conformant à ces six hypothèses, il est possible de ne considérer qu'un seul intermédiaire ion carbénium, le 2,4-diméthyl-2-pentylum (**1**) :

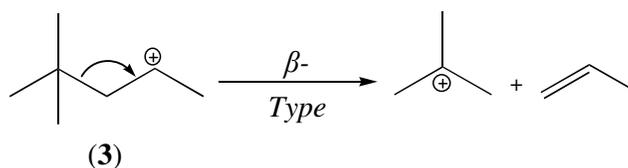


Ce carbocation (**1**) est à l'origine de plus de 98% des produits de craquage du nC_7 . Toutefois, il ne permet pas de rendre compte de la présence du nC_4 . Celui-ci pourrait être obtenu par isomérisation du iC_4 formé. Mais, il est aussi possible qu'à haute température, un(des) intermédiaire(s) exclu(s) par nos six hypothèses puisse(nt) fournir cet alcane. Reconsidérons alors, par une seconde approche, nos hypothèses, et plus particulièrement, la sixième. Il se remarque alors un carbocation supplémentaire, le 2,3-diméthyl-4-pentylum (**2**) :



Ce cation se craque en C_3 et en nC_4 . Toutefois, cela ne permet pas de postuler sur l'origine du nC_4 . Sa faible proportion et sa présence à haute température pourraient se justifier aussi bien par la formation de l'intermédiaire (**2**) que par l'isomérisation d'un iC_4 formé par l'espèce (**1**).

Notons que suivant cette seconde approche, un autre ion carbénium secondaire, le 2,2-diméthyl-4-pentylum (**3**), pourrait être pris en compte :



Néanmoins, sa contribution au craquage peut être négligée pour deux raisons. La première tient de la présence d'un carbone quaternaire dans cette molécule. Ce carbone demande beaucoup plus d'énergie à sa formation qu'un carbone tertiaire. En effet, parmi les isomères du n -heptane, la proportion en 2,2DMP est toujours plus faible que celles des 2,3DMP et 2,4DMP. La seconde raison est relative à l'hypothèse (vi), qui considère comme négligeable le craquage d'un ion carbénium secondaire. Par conséquent, ces deux caractéristiques réduisent considérablement la probabilité de formation d'un tel intermédiaire de craquage.

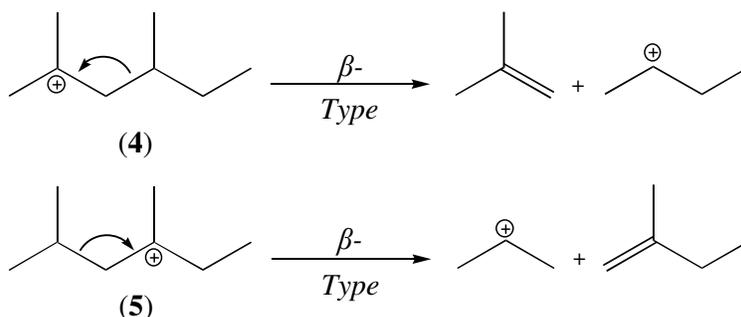
En conclusion, d'après nos six hypothèses empiriques, un seul ion carbénium C_7^+ est à l'origine des produits de craquage. Cependant, l'intervention d'un second intermédiaire, qui serait quasiment négligeable, n'est pas à exclure, puisque nos données ne sont pas suffisantes pour statuer définitivement sur l'origine du n -butane formé à haute température.

3.2.2.2. *Remarque : cas du n-hexane*

Dans le cas du *n*-hexane, une étude similaire d'identification des intermédiaires réactionnels de craquage peut être menée. Mais dans ce cas, aucun ion carbénium ne remplit nos différentes conditions. Cette remarque explique alors la prédominance de la réaction d'isomérisation pour la conversion du *n*-hexane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ (cf. Chapitre I).

3.2.2.3. *Le craquage du n-octane*

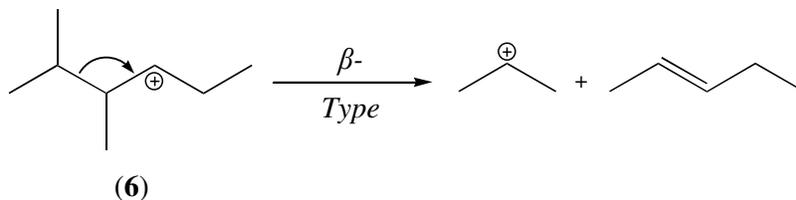
D'après les six hypothèses précédentes, deux ions carbéniums se distinguent, le 24-diméthyl-2-hexylium (**4**) et le 24-diméthyl-4-hexylium (**5**) :



Ces deux molécules (**4**) et (**5**) se craquent respectivement en iC_4+nC_4 et en C_3+iC_5 . En supposant que ces deux carbocations sont de même stabilité, ils se formeront en quantités égales et leurs produits de craquage seront alors en proportions identiques. Cette supposition va dans le sens de la valeur du rapport molaire $C_4/(C_3+C_5)$, qui est d'environ 1.10. Notons tout de même qu'à 250°C, ce rapport est de 1.20. Il semblerait qu'à cette température l'espèce (**4**) soit plus stable, ou que la réaction de β -scission de l'espèce (**4**) ait une énergie apparente d'activation plus élevée que celle de l'espèce (**5**).

D'après le carbocation (**4**), il se forme autant de iC_4 que de nC_4 . Or, d'après le Tableau IV.3, il y a 3.80 iC_4 pour 1.00 nC_4 à 150°C, et 2.32 pour 1.00 à 250°C. Il est possible que le nC_4 s'isomérise en iC_4 . Par ailleurs, les deux molécules (**4**) et (**5**) n'expliquent par la formation du *n*-pentane. D'autres phénomènes réactionnels semblent alors intervenir. nC_5 peut être formé soit par isomérisation du iC_5 , soit par l'intervention d'ions carbéniums différents.

Négligeons à nouveau l'hypothèse (vi). Supposons que le craquage d'ions carbéniums secondaires se produise. Six carbocations respectent alors les cinq premières hypothèses, parmi lesquels un seul se craque directement en nC_5 , le 23-diméthyl-4-hexylium (**6**) :

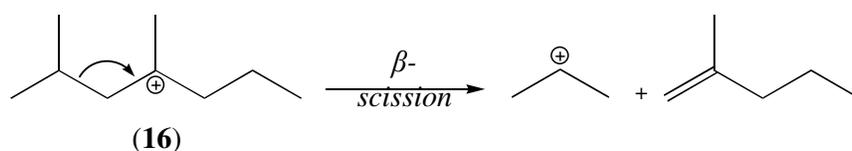
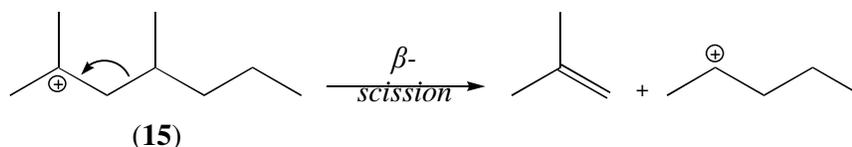


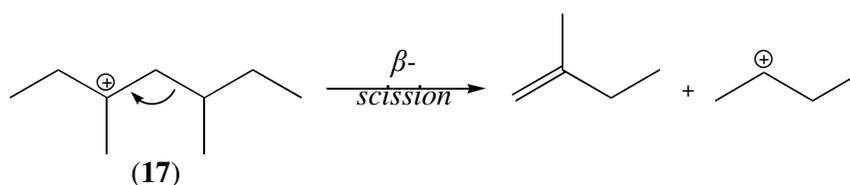
Néanmoins, à ce stade et avec les informations à notre disposition, il est difficile, voire impossible, de se prononcer sur la participation de cet intermédiaire à la réaction de craquage. Et ceci est également le cas pour les cinq autres ions carbéniums secondaires identifiables (**7** à **11**). Ces derniers sont représentés en Annexe 4.

Par conséquent, l'analyse de la distribution des produits de réaction n'apporte, dans ce cas, que des informations partielles à l'identification des intermédiaires réactionnels. Entre le n -heptane et le n -octane, il y a seulement une différence d'un atome de carbone, qui a une conséquence immédiate sur le nombre d'intermédiaires réactionnels, compliquant alors les identifications. Par ailleurs, dans cette étude, les ions carbéniums triméthyles ont été négligés. Or, aucune information ne nous permet d'envisager leur formation ou leur absence. Si nous considérons ces ions, il serait alors possible de distinguer trois nouveaux intermédiaires (**12** à **14**) (Annexe 5), dont la probabilité d'existence compliquerait davantage cette analyse. Toutefois, ne nous basant que sur nos six hypothèses, deux carbocations (**4**) et (**5**) se distinguent et justifient, tout de même, la majeure partie des produits de craquage.

3.2.2.4. Le craquage du n -nonane

En tenant compte des hypothèses (i) à (vi) pour l'identification des intermédiaires à l'origine du craquage du nC_9 , trois ions carbéniums se distinguent, le 24-diméthyl-2-heptylium (**15**), le 24-diméthyl-4-heptylium (**16**), et le 35-diméthyl-3-heptylium (**17**):





De ces espèces se forment directement le propane, les butanes, les pentanes et le 2MP. Il est probable que ces produits subissent une étape réactionnelle supplémentaire d'isomérisation, modifiant alors les proportions de chaque alcane. Pour trouver les origines des autres C₆, deux hypothèses peuvent être avancées : soit le 2MP s'isomérisise ; soit ces C₆ sont issus d'ions carbéniums secondaires (au nombre de 12, cf. Annexe 6), qui se trouvent en négligeant l'hypothèse (vi). A ce stade, les choses se compliquent, puisqu'il devient impossible de déterminer la participation de tel ou tel carbocation dans le processus de craquage. Cette situation est d'autant plus compliquée que six ions carbéniums triméthyles potentiels (Annexe 7) n'ont pas été considérés.

Dans le Tableau IV.5, nous avons montré que la proportion en alcanes (C₄+C₅) est supérieure à celle des (C₃+C₆). De là, il est possible d'affirmer que la formation et le craquage des ions carbéniums à l'origine de ces premiers alcanes sont plus favorables. Il semble donc que les espèces (15) et (17) soient plus stables que l'espèce (16).

En conclusion, nous remarquons que plus le réactif a d'atomes de carbone, plus il devient difficile de cerner les intermédiaires réactionnels de la réaction de craquage, du fait d'un nombre croissant de possibilités. Par ailleurs, nous constatons que, sur la considération de nos six hypothèses, se distinguent respectivement zéro, un, deux, et trois ions carbéniums pour le *n*-hexane, le *n*-heptane, le *n*-octane, et le *n*-nonane. Une conséquence immédiate de cette évolution avec la taille du réactif est une augmentation de la contribution de la réaction de craquage, comme cela a été observée dans le Chapitre I.

4. TRAÇAGE ISOTOPIQUE AU CARBONE 13

L'analyse de la distribution des variétés isotopiques, obtenues par conversion de molécules marquées au carbone 13, apporte, en général, des informations essentielles à la compréhension des mécanismes d'isomérisation et de craquage d'hydrocarbures. Ce

paragraphe expose et analyse les résultats et donne les conclusions de travaux concernant l'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C sur différentes zircons sulfatées. Les expériences ont été effectuées à 150°C, température à laquelle le platine est inactif pour les ruptures de liaisons C-C, et les conditions opératoires ont été fixées de façon à travailler à faible conversion, environ 10%.

4.1. ISOMERISATION DU 3-METHYLPENTANE-3-¹³C SUR DES CATALYSEURS ZrO₂-SO₄²⁻ MODIFIES PAR DE L'Al OU DU Ga

Dans ce paragraphe, nous allons expliquer quelles furent nos motivations pour utiliser des hydrocarbures marqués au carbone 13 et aussi des catalyseurs à base de zircone sulfatée modifiée par de l'aluminium ou du gallium.

Comme cela a déjà été souligné dans ce Chapitre IV, nous voulions comprendre les mécanismes de craquage et d'isomérisation des alcanes sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ mais, de plus, nous avons voulu aborder une étude sur la mesure de l'acidité de ces catalyseurs et utiliser comme molécule sonde des alcanes marqués.

La mesure de la force acide est, à l'heure actuelle, sujette à beaucoup de débats. Considérons que la force acide d'un site de Brønsted dépende de la présence de sites adjacents de Lewis qui attirent les électrons en augmentant la polarité de la liaison O^{δ-}-H^{δ+}. Dans ce cas, la force acide du site de Brønsted sera d'autant plus élevée que les sites de Lewis voisins seront inoccupés. Ce qui se passe actuellement est que les molécules sondes utilisées, des bases azotées en général, sont plus fortement adsorbées sur les sites de Lewis que sur les sites de Brønsted, donc ces mesures peuvent soulever beaucoup de questions quant aux résultats obtenus. Une solution est que la surface catalytique soit « interrogée » par une réaction catalytique se produisant à la température à laquelle la réaction proprement dite aura lieu. C'est l'objectif de notre étude avec l'utilisation du 3-méthylpentane-3-¹³C.

Il fallait par ailleurs pouvoir disposer d'un ensemble de catalyseurs, bien caractérisés, ayant des acidités différentes. Nous avons demandé au Professeur Georges Poncelet de l'Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés de l'Université Catholique de Louvain de nous fournir les catalyseurs qu'il avait étudiés et qui avaient conduits à la rédaction d'une publication [20]. Moreno et Poncelet [20] ont étudié l'isomérisation du *n*-butane à 250°C sur

des catalyseurs zircons sulfatées modifiées par 3mol%, ou de Al_2O_3 , ou de Ga_2O_3 . Ces derniers sont introduits, soit par imprégnation, soit par coprécipitation. Ces catalyseurs ont fait l'objet d'une caractérisation physique complète. Toutes les données de caractérisation sont présentées en Annexe 8. Les zircons sulfatées modifiées présentent des proportions relatives plus grandes de la structure quadratique, des densités de sulfate plus élevées, et une acidité de Brønsted plus importante. Tous ces aspects interviennent dans l'efficacité et la stabilité du catalyseur. Par ailleurs, l'addition de platine apporte un gain en stabilité.

Dans la suite du texte, les abréviations, SZ, SAZi, SGZi, SAZc, et SGZc, désigneront ces zircons sulfatées (SZ) modifiées par de l'aluminium (A) ou du gallium (G), ces deux derniers éléments étant introduits par imprégnation (i), ou par coprécipitation (c) [20].

4.1.1. Isomérisation du 3-méthylpentane-3- ^{13}C sur les catalyseurs SAZ et SGZ, sans platine

Nous savons qu'en catalyse acide l'ensemble des réactions d'isomérisation peut s'expliquer par l'intervention d'espèces cyclopropanes protonées comme intermédiaires. La présence de ces espèces permet de rendre compte des réactions de déplacement de liaison qui ont lieu avec ces systèmes catalytiques.

Si nous avons choisi comme réactif le 3-méthylpentane-3- ^{13}C , c'est dans le but de pouvoir distinguer entre les migrations de méthyle et d'éthyle (Figure IV.4), ces réactions étant très importantes en catalyse acide.

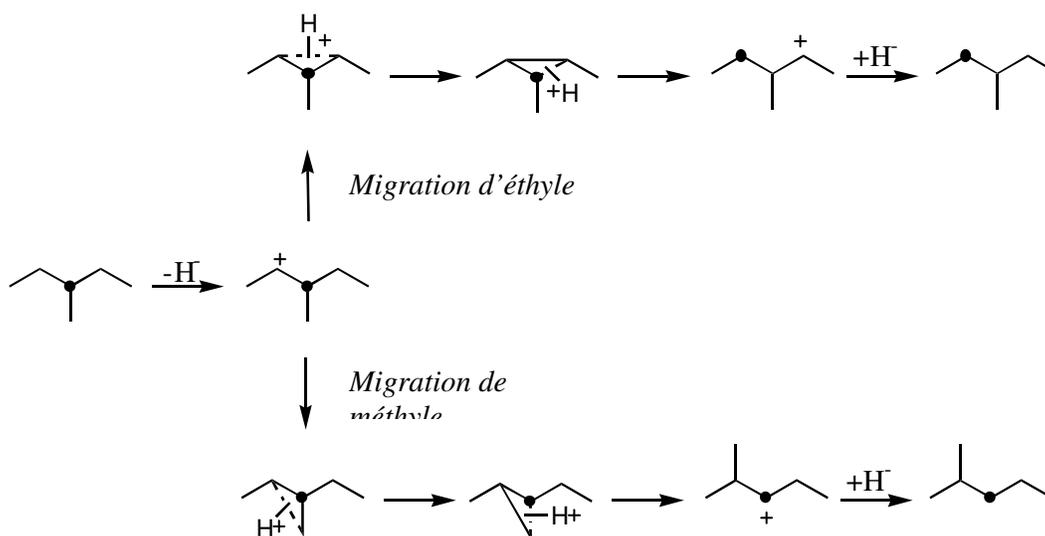


Figure IV.4. Migration d'éthyle et migration de méthyle sur le réactif 3-méthylpentane-3- ^{13}C

Il faut souligner que nous n'obtenons jamais d'oléfines dans les produits de réaction même en l'absence de platine. Par contre, la stabilité des catalyseurs est faible, puisque, d'une manière générale, toutes les zircons sulfatées modifiées présentent une activité initiale relativement importante à 150°C, de 40% à 80% de conversion totale selon le catalyseur, qui est suivie d'une désactivation rapide et d'une stabilisation à des conversions d'environ 10%. Une évolution similaire de la vitesse de réaction a été observée par Moreno et Poncelet [20] pour l'isomérisation du *n*-butane à 250°C avec ces catalyseurs.

La distribution des variétés isotopiques de la réaction d'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C sur les catalyseurs SAZ et SGZ est donnée par le Tableau IV.6. Il est à noter que, d'une part, le 2-méthylpentane-2-¹³C et le 2-méthylpentane-3-¹³C, et d'autre part, le 2-méthylpentane-4-¹³C et le 2-méthylpentane-5-¹³C, ne peuvent être distingués par spectrométrie de masse. De ce Tableau IV.6, plusieurs remarques émergent :

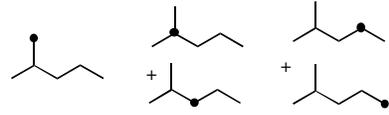
- *2-méthylpentane* : les distributions relatives des 2-méthylpentanes marqués présentent une contribution non négligeable de produits « anormalement marqués » issus de processus répétitifs. Ce résultat est très important. En effet, pour que 8 à 17% de carbone 13 vienne sur le méthyle, ceci montre bien la présence de ces processus. D'ailleurs, nous pouvons utiliser cette contribution pour déterminer le pourcentage de ce brouillage de la marque. Nous pouvons remarquer que la contribution du processus répétitif diminue de SAZi à SGZc.
- *3-méthylpentane* : il est, par contre, très surprenant de constater que le 3-méthylpentane-3-¹³C ne s'autoisomérisé pas en 3-méthylpentane-2-¹³C (0%). Par ailleurs, seulement 1% de 3-méthyl-¹³C-pentane est détecté, ce qui montre que les processus répétitifs n'ont pas lieu.

Maintenant, si nous exploitons encore les résultats portés dans le Tableau IV.6 et si nous faisons les hypothèses suivantes :

- (i) Tous les 2-méthylpentanes marqués sont obtenus avec la même probabilité.
- (ii) La correction due à la contribution du processus répétitif conduit au fait que la proportion en 2-méthylpentane-5-¹³C est nulle, donc que le pourcentage restant représente exclusivement le 2-méthylpentane-4-¹³C.
- (iii) Les 2-méthylpentane-2-¹³C et 2-méthylpentane-4-¹³C, une fois le processus répétitif retranché, doivent provenir des réactions de migration de méthyle à partir du 3-méthylpentane-2-¹³C présent dans la phase adsorbée. Avec les catalyseurs SAZ et SGZ, ce produit subit un second processus d'isomérisation (Figure IV.5).

Nous voyons donc que, une fois la distribution corrigée du processus répétitif, la contribution de la réaction de migration de méthyle « 3-méthylpentane-3-¹³C → 2-méthylpentane-3-¹³C » augmente de 15% sur SAZi à 34% sur SGZc.

Tableau IV. 6. Contribution des différentes variétés isotopiques des produits de réaction du 3-méthylpentane-3-¹³C sur les catalyseurs SAZ et SGZ, à 150°C.

Variétés ¹				α_{2MP}	Distribution sans processus répétitif ²		
	(%)	(%)	(%)		(%)	(%)	(%)
Catalyseur							
SAZi	17.0	49.0	34.0	7.6			
%répétitif ³	51.0						
d.s.r. ⁴	0.0	32.0	17.0		15.0	17.0	17.0
SGZi	15.0	52.5	32.5	8.1			
%répétitif ³	45.0						
d.s.r. ⁴	0.0	37.5	17.5		20.0	17.5	17.5
SAZc	11.0	55.0	34.0	7.0			
%répétitif ³	33.0						
d.s.r. ⁴	0.0	44.0	23.0		21.0	23.0	23.0
SGZc	8.0	63.0	29.0	7.2			
%répétitif ³	24.0						
d.s.r. ⁴	0.0	56.0	22.0		34.0	22.0	22.0
Statistique	16.7 x 2	33.3	33.3		16.7	16.7	16.7

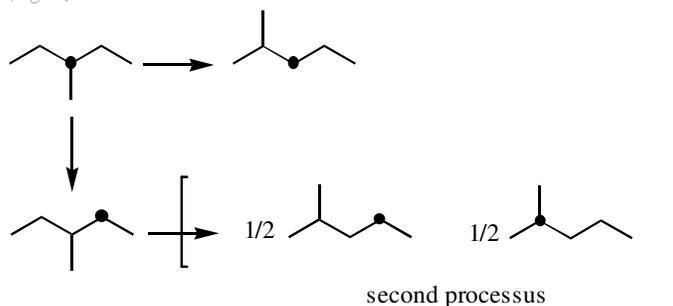
Variétés ¹				α_{3MP}
	(%)	(%)	(%)	
Catalyseur				
SAZi	1.0	99.0	0.0	88.9
SGZi	1.0	99.0	0.0	87.3
SAZc	0.0	100.0	0.0	90.8
SGZc	1.0	99.0	0.0	88.7
Statistique	16.7	16.7	33.3 x 2	

¹ Parmi les variétés isotopiques, les 2-méthylpentane-5-¹³C et 3-méthylpentane-5-¹³C n'ont pas été détectés.

² Distribution sans processus répétitif selon l'hypothèse formulée dans le texte.

³ Pourcentage de répétitif défini par le rapport entre le pourcentage réel de 2-méthyl-¹³C-pentane et le pourcentage de celui-ci prévu par la statistique.

⁴ Distribution sans répétitif.

Figure IV.5. Isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C

4.1.2. Isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C sur les catalyseurs Pt/SAZ et Pt/SGZ

Une quantité à 0.3% en poids de platine a été ajoutée aux catalyseurs SAZ et SGZ. L'addition de platine aux catalyseurs SAZ et SGZ améliore les performances catalytiques (conversion et stabilité catalytique à long terme) [20].

Ces nouveaux systèmes catalytiques ont également fait l'objet d'une étude centrée sur l'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C à 150°C. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV.7. Les distributions des variétés isotopiques mettent en évidence que l'ajout de platine sur les catalyseurs SAZ et SGZ a une influence significative. Plusieurs effets s'observent :

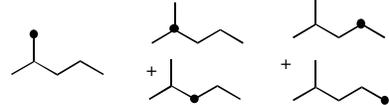
- Le platine supprime les processus répétitifs et retire le brouillage de la marque. Ceci conduit à la non-formation du 2-méthyl-¹³C-pentane.
- La proportion de 2-méthylpentane-4-¹³C reste plus ou moins inchangée.
- Un pourcentage non négligeable de 3-méthylpentane-2-¹³C est formé. Or, cette molécule, formée par une simple migration d'éthyle, n'est pas détectée avec les catalyseurs sans platine.

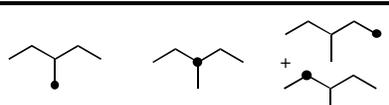
Sur ces catalyseurs, les deux réactions de migration de méthyle et de migration d'éthyle ont donc lieu.

4.1.3. Estimation des proportions relatives des migrations de méthyle et d'éthyle pour l'ensemble des catalyseurs étudiés

Si nous considérons que la formation en quantités égales du 2-méthylpentane-2-¹³C et du 2-méthylpentane-4-¹³C est due à la présence de 3-méthylpentane-2-¹³C adsorbé qui subit une seconde isomérisation, dans ce cas, l'estimation des proportions relatives des migrations de méthyle et d'éthyle est celle présentée dans le Tableau IV.8.

Tableau IV. 7. Contribution des différentes variétés isotopiques des produits de réaction du 3-méthylpentane-3-¹³C sur les catalyseurs Pt/SAZ et Pt/SGZ, à 150°C.

Variétés ¹				α_{2MP}	Distribution sans processus répétitif ²		
	(%)	(%)	(%)		(%)	(%)	(%)
Catalyseur							
Pt/SAZi	2.3	63.5	34.2	9.9			
%répétitif ³	7.0						
d.s.r. ⁴	0.0	61.1	31.8		29.3	31.8	31.8
Pt/SGZi	0.0	69.5	30.5	15.3	39.0	30.5	30.5
%répétitif ³							
d.s.r. ⁴							
Pt/SAZc	0.0	71.0	29.0	18.3	42.0	29.0	29.0
%répétitif ³							
d.s.r. ⁴							
Pt/SGZc	1.4	66.0	32.6	25.1			
%répétitif ³	4.2						
d.s.r. ⁴	0.0	64.6	31.2		33.4	31.2	31.2
Pt/SZ ⁵	0.0	75.0	25.0	15.9	50.0	25.0	25.0
%répétitif ³							
d.s.r. ⁴							
Statistique	16.7 x 2	33.3	33.3		16.7	16.7	16.7

Variétés ¹				α_{3MP}
	(%)	(%)	(%)	
Catalyseur				
Pt/SAZi	0.5	99.0	0.5	89.0
Pt/SGZi	0.7	93.7	5.6	83.2
Pt/SAZc	0.7	92.3	7.0	79.4
Pt/SGZc	0.0	96.0	4.0	72.0
Pt/SZ ⁵	0.0	97.6	2.4	82.9
Statistique	16.7	16.7	33.3 x 2	

¹ Parmi les variétés isotopiques, les 2-méthylpentane-5-¹³C et 3-méthylpentane-5-¹³C n'ont pas été détectés.

² Distribution sans processus répétitif selon l'hypothèse formulée dans le texte.

³ Pourcentage de répétitif défini par le rapport entre le pourcentage réel de 2-méthyl-¹³C-pentane et le pourcentage de celui-ci prévu par la statistique.

⁴ Distribution sans répétitif.

⁵ SZ est la zircone sulfatée pure fournie par le Professeur G. Poncelet.

Tableau IV.8. Estimation des proportions relatives des migrations de méthyle et d'éthyle.

Catalyseurs	$\alpha_{2MP} \times \left[\text{Diagramme 1} \right]$ Migration de méthyle	$\alpha_{2MP} \times \left[\text{Diagramme 2} + \text{Diagramme 3} \right] + \alpha_{3MP} \times \left[\text{Diagramme 4} \right]$ Migration d'éthyle	Rapport Migration de méthyle / Migration d'éthyle
SAZi	1.14	2.58 + 0.0 = 2.58	0.45
SGZi	1.62	2.84 + 0.0 = 2.84	0.60
SAZc	1.47	3.22 + 0.0 = 3.22	0.50
SGZc	2.45	3.17 + 0.0 = 3.17	0.80
Pt/SAZi	2.90	6.30 + 0.45 = 6.75	0.45
Pt/SGZi	5.97	9.33 + 4.66 = 13.99	0.45
Pt/SAZc	7.69	10.61 + 5.56 = 16.17	0.50
Pt/SGZc	8.38	15.66 + 2.88 = 18.54	0.45
Pt/SZ	7.95	7.95 + 1.99 = 9.94	0.80

Ce Tableau IV.8 révèle plusieurs particularités :

- La proportion de la migration d'éthyle est toujours plus grande que celle de la migration de méthyle.
- L'addition de platine aux catalyseurs SAZi, SGZi et SAZc n'a aucune incidence sur les mécanismes d'isomérisation : le rapport entre la migration de méthyle et la migration d'éthyle reste constant.
- Par contre, pour la zircone sulfatée SGZc, l'incorporation de platine implique une baisse de la proportion en migration de méthyle de telle sorte que le rapport est divisé par deux.
- Les catalyseurs Pt/SAZ et Pt/SGZ présentent tous le même rapport d'environ 0.45.
- Le catalyseur Pt/SZ montre un rapport de 0.80.
- SAZi, SGZi et SAZc présentent des rapports entre la migration de méthyle et la migration d'éthyle sensiblement voisins d'environ 0.50, alors que SGZc a une valeur proche de l'unité.

4.1.4. Proposition de mécanismes

Pour expliquer les distributions des variétés isotopiques lors de l'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C, un mécanisme par lequel l'isomérisation du réactif se déroule en une seule étape semble le plus adéquat, mais où une ou deux liaisons carbone-carbone puisse être rompue. Sur cette idée, nous envisageons l'intervention d'intermédiaires cyclopropanes

protonés, mais aussi d'intermédiaires cyclobutanes protonés. Ainsi, les distributions des variétés isotopiques seront dépendantes des stabilités de ces différents intermédiaires réactionnels. La Figure IV.6 présente les réactions (I) à (V) impliquant ces espèces, qui sont à l'origine de la formation des variétés isotopiques observées dans les Tableaux IV.6 et IV.7.

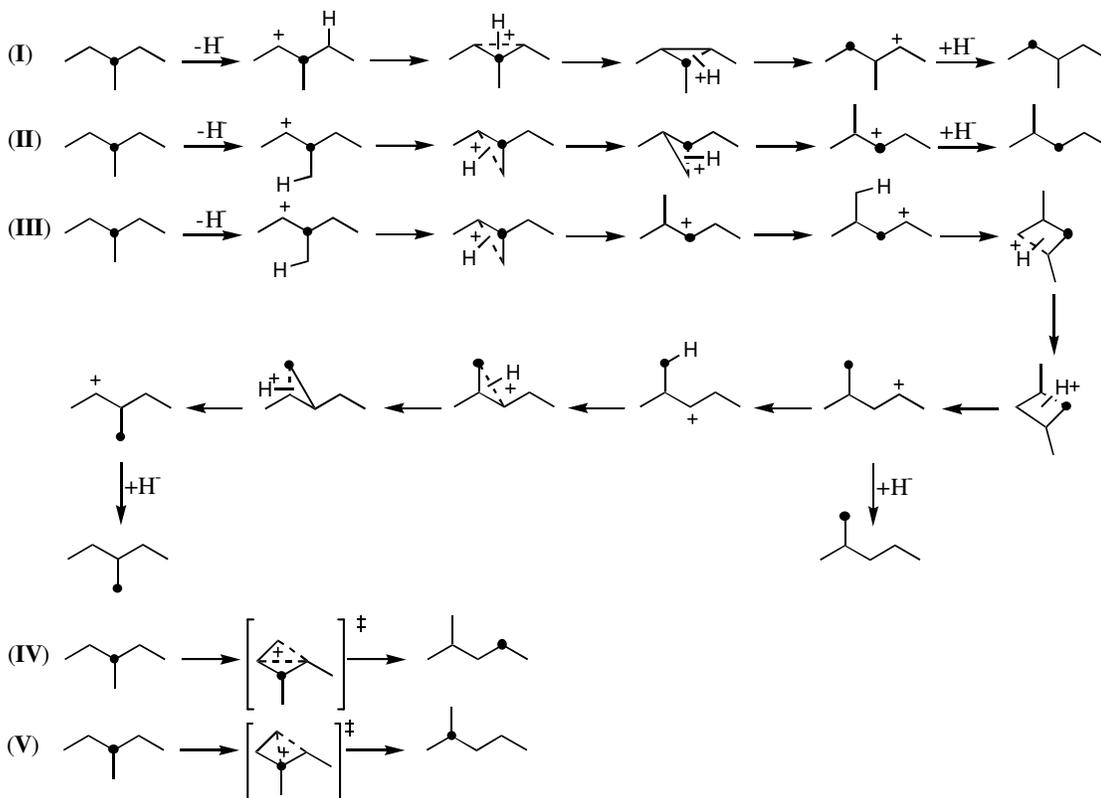


Figure IV.6. Séquences réactionnelles de l'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C (les réactions (IV) et (V) sont détaillées par les Figure IV.7 et IV.8, respectivement)

Le 3-méthylpentane-2-¹³C et le 2-méthylpentane-3-¹³C sont obtenus en passant par un intermédiaire cyclopropane protoné selon les réactions (I) et (II), qui peuvent être vues, respectivement, comme une migration d'éthyle et une migration de méthyle. Toutefois, cette première molécule marquée n'est pas décelée parmi les variétés isotopiques lorsque les zircons sulfatés modifiés sont utilisés sans platine. Nous avons supposé que cette réaction (I) avait quand même lieu mais que le produit ne désorbait pas et qu'une réaction successive de migration de méthyle avait lieu conduisant au 2-méthylpentane-2-¹³C et 2-méthylpentane-4-¹³C (réactions (V) et (IV), respectivement) en quantités égales.

Les formations des molécules marquées 2-méthyl-¹³C-pentane et 3-méthyl-¹³C-pentane supposent des processus répétitifs mettant en jeu, respectivement, deux et trois étapes

(réaction **(III)**). La première étape est la formation du 2-méthylpentane-3-¹³C, comme pour la réaction **(II)**. La seconde étape est une migration d'éthyle faisant intervenir un intermédiaire cyclobutane protoné, qui, par ouverture du cycle, conduit au 2-méthyl-¹³C-pentane (réaction **(III)**). L'intervention d'un intermédiaire cyclobutane protoné permet donc d'expliquer la sortie de la marque, qui se produit, finalement, selon un processus en deux étapes. Par ailleurs, le 2-méthyl-¹³C-pentane isomérise en 3-méthyl-¹³C-pentane par une migration de méthyle (intermédiaire cyclopropane protoné).

L'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C en 2-méthylpentane-4-¹³C, qui est un processus répétitif en deux étapes, pourrait faire intervenir un « bicyclopropane » protoné (réaction **(IV)** et Figure IV.7). Une espèce similaire pourrait justifier aussi la formation du 2-méthylpentane-2-¹³C (réaction **(V)** et Figure IV.8). Un exemple de cette succession concertée de mécanismes est représenté sur la Figure IV.7. Dans un premier temps, il y a formation d'un cyclopropane protoné avec la participation des carbones 2, 3 et 4. Dans un second temps, étant donné la σ basicité des liaisons C-H du groupement méthyle en 1, il se forme un deuxième cyclopropane protoné entre les carbones 1, 2 et 4. L'ensemble A+B peut également être vu comme la formation d'un cyclobutane protoné entre les carbones 1, 2, 3 et 4. Deux protons sont alors partagés par quatre atomes de carbone, et ces atomes de carbone peuvent être considérés comme portant des charges partielles $\delta+$. Ceci revient à considérer un cyclobutane avec deux hyperconjugaisons $\sigma-\pi$. Dans le cas d'ions carbéniums, l'hyperconjugaison $\sigma-\pi$ [21-26] implique des électrons de type σ et des orbitales p vides. La paire d'électrons σ liants peut se délocaliser vers une orbitale p vide, et cette interaction a un effet stabilisant du centre électroniquement déficient. Finalement, la transformation de cet intermédiaire en un isomère se déroule selon un mécanisme concerté, qui implique des ruptures et des formations de liaisons quasi simultanées (Figure IV.7). Toute cette séquence réactionnelle peut alors être considérée comme se déroulant en une seule et unique étape. La Figure IV.8 illustre la formation du 2-méthylpentane-2-¹³C faisant intervenir un intermédiaire de réaction similaire.

L'intermédiaire global de type « bicyclopropane » protoné de la réaction **(IV)** (Figures IV.6 et IV.7) a comme état transitoire initial un cyclopropane protoné formé avec les atomes de carbone 2, 3 et 4. Or, cet intermédiaire est le cyclopropane qui explique la formation du 3-méthylpentane-2-¹³C (réaction **(I)** de la Figure IV.6). Cependant, aucune trace de cet alcane marqué n'est décelée sur les catalyseurs lorsque le platine est absent, alors que du 2-

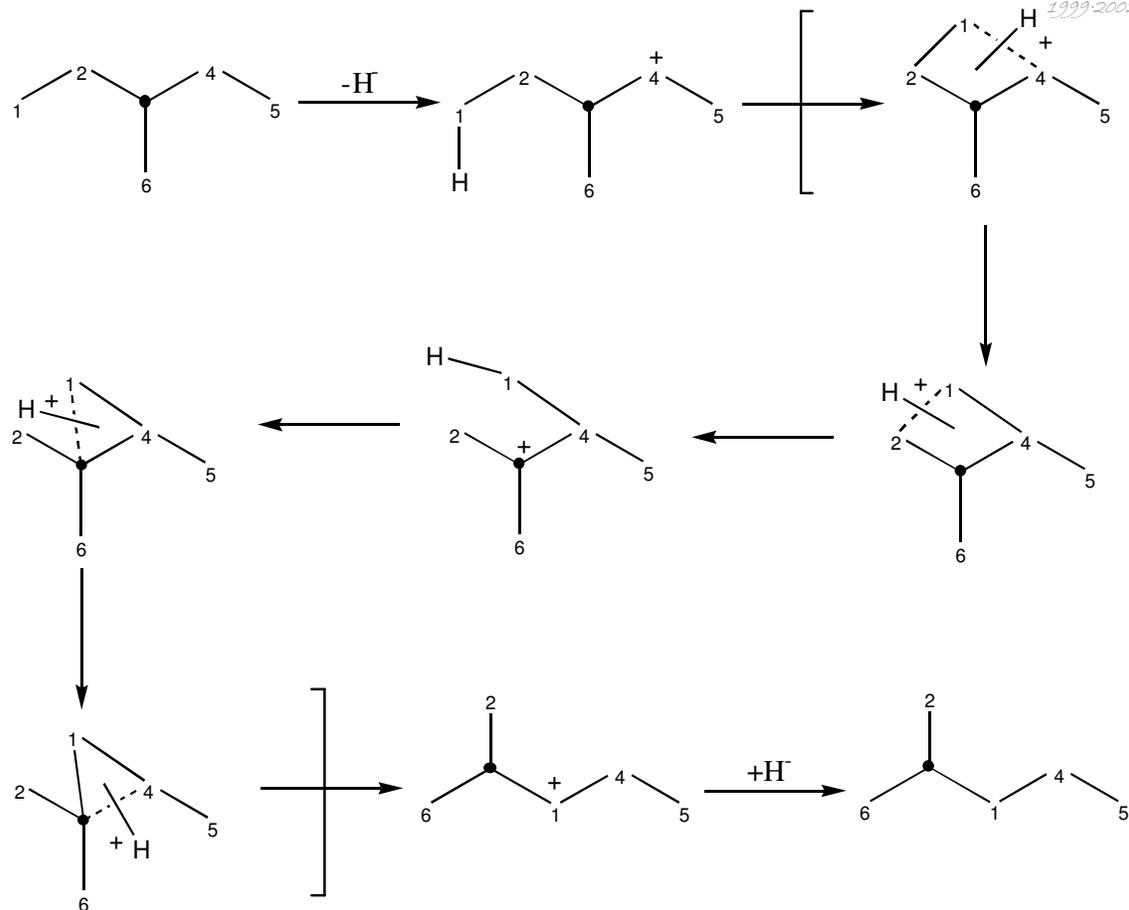


Figure IV.8. Mécanisme d'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C en 2-méthylpentane-2-¹³C : ce qui est entre crochets pourrait être assimilé à un « bicyclopropane » protoné ou à un mécanisme concerté entre deux cyclopropanes protonés

Nous avons précédemment remarqué que l'addition de platine aux différentes zircons sulfatées avait pour conséquences la suppression des processus répétitifs, la non-formation du 2-méthyl-¹³C-pentane, et la formation du 3-méthylpentane-2-¹³C. Ces observations s'expliquent aisément en considérant les propriétés du platine à 150°C. A cette température, ce métal a le seul pouvoir de déshydrogéner et d'hydrogéner les alcanes. Ainsi, les ions carbéniums intermédiaires désorberont plus rapidement par hydrogénation. Ce phénomène supprime alors les processus répétitifs, au profit des autres réactions. Notamment, ce phénomène favorise la réaction (I) (Figure IV.6) : quelques pour cents de 3-méthylpentane-2-¹³C sont observés (Tableau IV.7). En fait, la suppression des processus répétitifs favorise les réactions (II) et (IV) (Figure IV.6), et le fort pouvoir hydrogénant du platine empêche une fraction des intermédiaires « bicyclopropanes » protonés de se former, ce qui explique la formation du 3-méthylpentane-2-¹³C (réaction (I) de la Figure IV.6).

4.1.5. Corrélation des résultats de l'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C sur SAZ et SGZ avec les caractéristiques physiques de ces catalyseurs

Les caractéristiques physiques des catalyseurs, SAZ et SGZ, étant connues [20], nous avons essayé de trouver une corrélation entre la distribution des variétés isotopiques obtenues et les données des caractérisations. Moreno et Poncelet [20] ont déterminé, entre autres, la structure cristalline et l'acidité de Brønsted par NH₄⁺-IR à 250°C. Toutes ces données sont regroupées dans le Tableau IV.9, ainsi qu'en Annexe 8. Cette étude comparative nous a permis de remarquer deux tendances.

Tableau IV. 9. Fraction de monoclinique et Acidité de Brønsted, déterminée par NH₄⁺-IR (à 250°C), des catalyseurs SAZ et SGZ [20].

	SAZi	SGZi	SAZc	SGZc
Fraction de Monoclinique (%)	12.8	14.3	5.4	<5
Acidité NH₄⁺-IR				
250°C (a.u./m²)	2.41	2.45	2.14	2.44
% Répétitif	51.0	45.0	33.0	24.0
% 2-méthylpentane-3-¹³C	15.0	20.0	21.0	34.0
% 2-méthylpentane-4-¹³C	17.0	17.5	23.0	22.0

Le pourcentage de 2-méthyl-¹³C-pentane, molécule formée par un processus répétitif, suit la même évolution que la fraction de monoclinique des catalyseurs SAZ et SGZ. De plus, la proportion en 2-méthylpentane-3-¹³C suit, quant à lui, l'évolution inverse. Cette observation nous conduit à envisager l'hypothèse que la structure cristalline de la zircone sulfatée a un effet sur la réactivité. En d'autres termes, la structure monoclinique favoriserait les processus répétitifs, ce qui pourrait signifier que les chaleurs d'adsorption des réactifs soient plus élevées sur ces orientations cristallographiques, donc que les étapes de désorption déterminent les vitesses de réaction.

La fraction de 2-méthylpentane-4-¹³C est plus ou moins constante d'un catalyseur à l'autre. Or, le dosage de l'acidité de Brønsted montre une acidité plus ou moins identique d'un acide solide à l'autre.

4.1.6. Corrélation des résultats de l'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C sur Pt/SAZ et Pt/SGZ avec les caractéristiques physiques de ces catalyseurs

Comme avec les systèmes catalytiques sans platine, nous avons essayé de déceler une éventuelle corrélation entre la distribution des variétés isotopiques et les caractéristiques physiques des supports (Annexe 8). Notons que les seuls effets du platine sur les supports sont les améliorations de la stabilité et de l'activité des catalyseurs [20].

Avec la présence du platine, la molécule 2-méthyl-¹³C-pentane n'est plus formée (Tableau IV.7). Nous n'observons alors plus de corrélation entre la proportion de cette molécule avec la fraction de monoclinique, comme c'est le cas pour les catalyseurs sans platine (*cf.* § 4.1.5). En fait, par son pouvoir hydrogénant, le platine empêche les processus répétitifs, et de là, il efface l'observation d'une influence de la structure cristalline sur les mécanismes de l'isomérisation. Sur ces catalyseurs avec platine, l'étape lente est la rupture carbone-carbone et elle a lieu sur le métal.

Les pourcentages de 2-méthylpentane-2-¹³C et de 2-méthylpentane-4-¹³C sont, après correction des processus répétitifs, d'environ 30%, quels que soient les catalyseurs Pt/SAZ et Pt/SGZ (Tableau IV.7). Ces valeurs constantes peuvent être comparées à la constance de l'acidité déterminée par NH₄⁺-IR (Tableau IV.9). Pour le catalyseur Pt/SZ, les pourcentages de ces molécules marquées sont de 25%. Or, toujours pour ce catalyseur, la mesure d'acidité par NH₄⁺-IR donne une valeur de 1.42 a.u./m², qui est inférieure aux données des catalyseurs Pt/SAZ et Pt/SGZ. Nous constatons donc que l'acidité plus faible du Pt/SZ va de paire avec un pourcentage plus faible en 2-méthylpentane-2-¹³C et en 2-méthylpentane-4-¹³C. Par conséquent, il semble que plus un catalyseur exhibe une forte acidité de Brønsted, plus les réactions (IV) et (V) (Figures IV.6, IV.7 et IV.8), qui impliquent la formation d'un intermédiaire « bicyclopropane » protoné, soient exaltées. Cet intermédiaire apparaît donc être plus stable en présence d'une forte acidité de Brønsted.

Par ailleurs, dans le Tableau IV.8 est présentée l'estimation des proportions relatives des migrations de méthyle et d'éthyle. Pour les catalyseurs Pt/SAZ et Pt/SGZ, le rapport entre la migration de méthyle et la migration d'éthyle est constante. Ceci peut être corrélé à la constance de l'acidité de Brønsted de ces acides solides (Tableau IV.9). Concernant le catalyseur Pt/SZ, le rapport est de 0.80, alors que son acidité de Brønsted est plus faible que celles de ses homologues à l'aluminium ou au gallium (Tableau IV.9). Or, si on suppose que

la migration d'éthyle est d'autant plus favorisée que le catalyseur exhibe une forte acidité, alors nos résultats sont conformes à cette hypothèse. En effet, avec le catalyseur Pt/SZ, qui est d'acidité de Brønsted plus faible, la migration d'éthyle est moins favorisée. Cette évolution est similaire à celle présentée dans le paragraphe précédent à propos de la distribution du 2-méthylpentane-2-¹³C et du 2-méthylpentane-4-¹³C.

Par conséquent, ces résultats sont encourageants quant à l'établissement d'une échelle d'acidité basée sur le rapport entre la migration de méthyle et la migration d'éthyle, cette dernière réaction étant favorisée sur les catalyseurs de plus grande acidité de Brønsted.

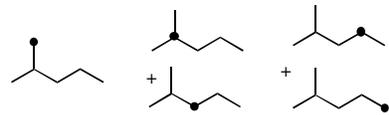
4.2. ISOMERISATION DU 3-METHYLPENTANE-3-¹³C SUR LE CATALYSEUR Pt/ZrO₂-SO₄²⁻

Notre catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ a également été soumis aux études de traçage isotopique au carbone 13. Les résultats des travaux de traçage isotopique obtenus sur les six catalyseurs, Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, Pt/SZ, Pt/SAZi, Pt/SGZi, Pt/SAZc, et Pt/SGZc, ont été comparés. L'idée principale de cette étude était, par cette comparaison, d'essayer de trouver un critère, par lequel les données des caractérisations physiques de ces cinq derniers catalyseurs, et plus précisément des dosages de l'acidité, auraient pu être extrapolées à notre catalyseur. Le Tableau IV.10 présente les distributions des variétés isotopiques des produits de réaction du 3-méthylpentane-3-¹³C sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻.

La distribution des variétés isotopiques, obtenues par l'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C sur le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, est relativement différente de celle obtenue à partir des catalyseurs Pt/SAZ et Pt/SGZ, mais assez proche de celle de Pt/SZ. Toutefois, sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, nous observons moins de 2-méthylpentane-2-¹³C et de 2-méthylpentane-4-¹³C (pour ces deux molécules, nous avons 22% contre 25% avec Pt/SZ) et aucune trace de 3-méthylpentane-4-¹³C (0% contre 2.4%). Si, comme nous l'avons suggéré au paragraphe 4.1.6., nous considérons que les formations des molécules 2-méthylpentane-2-¹³C et 2-méthylpentane-4-¹³C sont des critères pour l'estimation de l'acidité, alors nous pouvons penser que le support de notre catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ a une acidité inférieure à celle des SAZ et SGZ, mais aussi, dans une moindre mesure, à celle de SZ.

La petite différence dans les proportions du 3-méthylpentane-4-¹³C peut s'expliquer par la présence de la fonction du platine. D'après la réaction (I) (Figure IV.6), cette molécule marquée se forme par un intermédiaire cyclopropane protoné, qui est aussi un état transitoire de l'intermédiaire « bicyclopropane » protoné de la réaction (IV) (Figures IV.6 et IV.7). Il semble donc que les 0.3% en poids de platine des catalyseurs Pt/SZ, Pt/SAZ, et Pt/SGZ ont un pouvoir hydrogénant plus grand que les 0.2% du Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, permettant l'hydrogénation de l'intermédiaire cyclopropane protoné et donc, la formation de 3-méthylpentane-4-¹³C.

Tableau IV. 10. Contribution des différentes variétés isotopiques des produits de réaction du 3-méthylpentane-3-¹³C sur le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, à 150°C.

Variétés ¹				α_{2MP}	Distribution sans processus répétitif ²		
	(%)	(%)	(%)		(%)	(%)	(%)
Catalyseur				(%)			
Pt/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	0.0	78.0	22.0	11.1	56.0	22.0	22.0
Statistique	16.7 x 2	33.3	33.3		16.7	16.7	16.7
Variétés ¹				α_{3MP}			
Catalyseur	(%)	(%)	(%)		(%)		
Pt/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	0.0	100.0	0.0	87.6			
Statistique	16.7	16.7	33.3 x 2				

¹ Parmi les variétés isotopiques, les 2-méthylpentane-5-¹³C et 3-méthylpentane-5-¹³C n'ont pas été détectés.

² Distribution sans processus répétitif selon l'hypothèse formulée dans le texte.

Notre catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ présente un rapport entre la migration de méthyle et la migration d'éthyle de 1.25, ce qui suppose que la migration de méthyle est un processus qui prédomine sur cet échantillon par rapport à la migration d'éthyle. Or, tous les catalyseurs zircons sulfatés fournis par le Professeur Georges Poncelet ont des rapports inférieurs à 1.00, qui sous-entendent une prédominance de la migration d'éthyle. Le rapport trouvé avec notre catalyseur, 1.25, s'approche le plus de celui présenté par le Pt/SZ, 0.80 (Tableau IV.8). Si ce rapport peut être considéré comme un critère d'acidité, alors on peut supposer que Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ a une acidité inférieure à celle de Pt/SZ.

5. CONCLUSION

L'analyse des distributions des produits pour la conversion des *n*-alcane, nC_6 à nC_9 , sur le catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ apporte un certain nombre d'hypothèses utiles à l'identification des intermédiaires de réaction à l'origine des produits de craquage. Ces hypothèses excluent toutes possibilités d'intermédiaires de craquage pour le *n*-hexane. Dans le cas de l'heptane, un seul ion carbénium C_7^+ est à l'origine des produits de craquage. Par contre, ce travail se complique avec des alcanes plus lourds, comme le *n*-octane et le *n*-nonane. Plus le réactif a d'atomes de carbone, plus il devient difficile de cerner les intermédiaires réactionnels de la réaction de craquage, du fait d'un nombre croissant de possibilités. Il se distingue respectivement zéro, un, deux, et trois ions carbéniums pour le *n*-hexane, le *n*-heptane, le *n*-octane, et le *n*-nonane. Une conséquence immédiate de cette évolution avec la taille du réactif est une augmentation de la contribution du craquage.

L'étude du traçage isotopique au carbone 13 sur les catalyseurs zircons sulfatées modifiées à l'aluminium ou au gallium, avec ou sans platine, montre trois caractéristiques particulières. Tout d'abord, nous avons remarqué que la structure cristalline monoclinique favorise les processus répétitifs, conduisant alors à une distribution proche de la statistique de certaines variétés isotopiques. Les processus répétitifs ne s'observent que pour la formation de molécules, pour lesquelles a lieu une « sortie de la marque ». Ensuite, les formations, en une seule étape, des autres variétés isotopiques s'expliquent par la mise en jeu d'intermédiaires cyclopropane protoné, « bicyclopropane » protoné et cyclobutane protoné. La formation du « bicyclopropane » protoné est favorisée sur les catalyseurs de forte acidité. Par contre, la contribution des cyclobutanes protonés est faible voire négligeable, sauf dans les processus répétitifs. Enfin, par son pouvoir hydrogénant, le platine favorise la désorption des intermédiaires réactionnels et empêche les processus répétitifs.

Pour les différents catalyseurs Pt/SZ, Pt/SAZ et Pt/SGZ, les rapports entre la migration de méthyle et la migration d'éthyle présentent des valeurs constantes en bonne corrélation avec leur acidité de Brønsted. La migration d'éthyle est d'autant plus favorisée que les acides solides exhibent une forte acidité de Brønsted.

Le catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ présente une distribution des variétés isotopiques légèrement différente de celles observées pour les catalyseurs Pt/SZ, Pt/SAZ et Pt/SGZ. En considérant la formation de l'intermédiaire « bicyclopropane » protoné comme un critère d'estimation de l'acidité d'un solide acide, cette observation nous amène à considérer notre catalyseur comme un support ayant une acidité inférieure à celle des zircons sulfatés modifiées ou non à l'aluminium ou au gallium. Par ailleurs, sur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, la migration de méthyle est favorisée à la migration d'éthyle.

Les travaux pour la mesure de la force acide d'un acide solide par l'utilisation de molécules marquées effectuées dans les conditions expérimentales de la réactivité des catalyseurs sont assez encourageants et méritent des études plus approfondies. Il semblerait donc que cette technique soit une bonne alternative aux méthodes habituellement utilisées pour l'évaluation de l'acidité.

REFERENCES

1. Blomsma E., Martens J.A., and Jacobs P.A., *J. Catal.* **159** (1996) 323.
2. Sassi A., and Sommer J., *Appl. Catal. A* **188** (1999) 155.
3. Martens J.A., Jacobs P.A., and Weitkamp J., *Appl. Catal.* **20** (1986) 239.
4. Martens J.A., Jacobs P.A., and Weitkamp J., *Appl. Catal.* **20** (1986) 283.
5. Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **118** (1994) L11.
6. Liu H., Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *J. Mol. Catal. A* **100** (1995) 35.
7. Adeeva V., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Catal. Lett.* **33** (1995) 135.
8. Liu H., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **137** (1996) 167.
9. Liu H., Lei G.D., and Sachtler W.M.H., *Appl. Catal. A* **146** (1996) 165.
10. Garin F., Seyfried L., Girard P., Maire G., Abdulsamad A., and Sommer J., *J. Catal.* **151** (1995) 26.
11. Tabora J.E., and Davis R.J., *J. Catal.* **162** (1996) 125.
12. Chao K.-J., Wu H.-C., and Leu L.-J., *J. Catal.* **157** (1995) 289.
13. Tomishige K., Okabe A., and Fujimoto K., *Appl. Catal. A* **194-195** (2000) 383.
14. Matsubashi H., Shibata H., Nakamura H., and Arata K., *Appl. Catal. A* **187** (1999) 99.
15. Gault F.G., *Adv. Catal.* **30** (1981) 1.
16. Corolleur C., Corolleur S., and Gault F.G., *J. Catal.* **24** (1972) 385.
17. Prosen E.J., Pitzer K.S., and Rossini F.D., *J. Research Natl Bur. Standards* **34** (1945) 403.
18. Stull D.R., Westrum E.F., and Sinke G.C., in : *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds* (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1969).
19. Alvarez F., Ribeiro F.R., Perot G., Thomazeau C., and Guisnet M., *J. Catal.* **162** (1996) 179.
20. Moreno J.A., and Poncelet G., *J. Catal.* **203** (2001) 453.
21. Muller N., and Mulliken R.S., *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3489.
22. Symons M.C.R., *Tetrahedron* **18** (1962) 333.
23. Allinger N.L., Cava M.P., de Jongh D.C., Johnson C.R., Lebel N.A., and Stevens C.L., in : *Chimie Organique* (Ediscience/McGraw-Hill, Paris, 1975) chap.12, p.281.
24. Carey F.A., and Sundberg R.J., in : *Advanced Organic Chemistry – Part A : Structure and Mechanisms* (Plenum Press, 3rd edition, New York, 1990) chap.1, p.54.
25. March J., in : *Advanced Organic Chemistry – Reactions, Mechanisms, and Structure* (Wiley-Interscience Publication, 4th edition, New York, 1992) chap.2, p.68.
26. Vollhardt K.P.C., and Schore N.E., in : *Organic Chemistry* (W.H. Freeman and Company, 2nd edition, New York, 1994) chap.3, p.76.
27. Martens J.A., and Jacobs P.A., in : *Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis* (Moffat J.B. Ed., New York, 1990) p.52.
28. Fajula F., *Thèse*, Université Louis Pasteur, Strasbourg I (1978).

PERSPECTIVES

1. INTRODUCTION

Le catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ a été très largement étudié ces dernières années pour les réactions d'isomérisation d'alcane, comme nous l'avons montré dans la partie Etude Bibliographique, en début de ce mémoire. Récemment, de nouveaux systèmes catalytiques ont suscité de l'intérêt. Plus précisément, nous n'allons, dans ce chapitre, évoquer que l'or et le trioxyde de tungstène.

Le platine est un métal de transition, dont ses performances catalytiques exceptionnelles ont été maintes fois prouvées. L'or, métal situé immédiatement après le platine dans le tableau périodique, qui est un métal dit noble, n'avait jamais, jusque là, été utilisé pour ses éventuelles aptitudes catalytiques. Néanmoins, ces dernières années, des études encourageantes menées par Haruta [1] sur les capacités de l'or comme catalyseur ont été les états précurseurs de nouveaux travaux.

Le groupement sulfate de $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ est à l'origine de la forte acidité de ce catalyseur. Toutefois, la perte de soufre pendant la réaction catalytique entraîne une baisse de l'acidité et de l'activité. Pour palier cet inconvénient, des études ont été conduites pour remplacer le sulfate par le trioxyde de tungstène. Le catalyseur platine, WO_3 supporté sur zircone, $\text{Pt/WO}_3\text{-ZrO}_2$, est un catalyseur très acide, actif pour l'isomérisation d'alcane.

Par ailleurs, dans le contexte actuel de la protection de l'environnement, le recyclage des plastiques usagés est un sérieux problème. Les méthodes de recyclage les plus répandues sont, soit la réutilisation, soit l'incinération. Cependant, une troisième alternative s'ouvre désormais à nous : la valorisation chimique des plastiques, c'est-à-dire, la transformation chimique des polymères en molécules plus petites. C'est ainsi que se sont développées des études sur la dégradation catalytique de polymères, comme le polyéthylène, en hydrocarbures, les catalyseurs utilisés étant le plus souvent des solides acides.

Cette partie expose, dans un premier temps, les résultats relatifs à l'activité catalytique des catalyseurs $\text{Au/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ et $\text{Pt/WO}_3\text{-ZrO}_2$ pour la conversion du *n*-heptane et, dans un second temps, l'étude de la conversion du dotriacontane, $n\text{C}_{32}$, qui peut être considéré comme un polyéthylène à chaîne carbonée courte, sur le catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$.

2. LE CATALYSEUR Au/ZrO₂-SO₄²⁻

L'or fait partie des métaux les moins réactifs. C'est la raison pour laquelle il a été très peu utilisé en catalyse hétérogène. Récemment, la « noblesse » de l'or a été, de manière théorique, illustrée à travers la haute valeur de l'énergie de dissociation de l'hydrogène moléculaire et la faible valeur de l'énergie d'adsorption sur la surface [2]. Toutefois, récemment, Haruta [1] a publié une revue qui montre une certaine réactivité de l'or. Les performances catalytiques de l'or dépendent nettement de sa dispersion, de la nature des supports, et des méthodes de préparation des catalyseurs. Quand l'or est déposé sur des oxydes métalliques, judicieusement choisis, sous la forme de particules hémisphériques ultrafines avec des diamètres inférieurs à 5 nm, il exhibe de hautes activités et/ou sélectivités dans les réactions de combustion du CO et des hydrocarbures saturés, dans l'oxydation partielle d'hydrocarbures, dans l'hydrogénation d'alcynes et de diènes, etc.

Concernant les réactions d'isomérisation, l'or est quasiment inactif. Son activité pour l'hydrogénolyse est, par ailleurs, bien inférieure à celle observée avec les métaux du groupe du platine [1, 3]. Par contre, l'or a été utilisé comme second métal de catalyseurs bimétalliques dans les réactions d'isomérisation et d'hydrocraquage d'hydrocarbures. L'intérêt de ce second métal, qui est inactif, est la dilution du métal actif. Par exemple, pour le catalyseur Pt–Au/SiO₂, selon la quantité d'or ajoutée, c'est-à-dire, selon la dispersion du platine, des changements caractéristiques dans les sélectivités (isomérisation, déshydrocyclisation, et hydrogénolyse) sont remarquables [4].

En suivant cette idée d'une activité possible de l'or, nous avons préparé un catalyseur à base d'or supporté sur zircone sulfatée, à 0.2 % en poids d'or, que nous avons testé pour la conversion du *n*-heptane à 150°C. Le Tableau P.1 montre l'évolution de l'activité du catalyseur Au/ZrO₂-SO₄²⁻ en fonction du nombre d'injections de réactif. Le catalyseur Au/ZrO₂-SO₄²⁻ montre une activité relativement importante à la première injection, où la conversion totale est de 38.1%. Cependant, cette activité baisse d'environ 80% à la seconde pour atteindre une conversion de 7.7%, qui devient encore plus faible à la troisième injection, $\alpha_T = 2.9\%$. A première vue, il semble que l'or ne soit pas assez performant pour stabiliser l'activité du catalyseur.

Tableau P.1. Evolution de l'activité du catalyseur Au/ZrO₂-SO₄²⁻, pour la conversion du nC₇ à 150°C, en fonction du nombre d'injections de réactif (conditions expérimentales : 0.1g de catalyseur ; flux de H₂ 10ml/min).

	α_T	S_{isom}^H	S_{crack}	Sélectivité des produits de craquage				
				C_3	iC_4	nC_4	C_5^I	C_6^ϑ
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1^{ère} injection	38.1	0.0	100.0	39.4	49.2	3.5	6.9	1.0
2^{ème} injection	7.7	1.5	98.5	40.2	46.6	2.7	7.4	1.6
3^{ème} injection	2.9	2.0	98.0	46.4	41.5	1.7	7.0	1.4

^H les isomères sont les 2MHx et 3MHx.^I isopentane et *n*-pentane.^ϑ 2MP, 3MP et *n*-hexane.

Une forte baisse de l'activité avec le nombre d'injections s'observe également pour la conversion du *n*-heptane sur le support ZrO₂-SO₄²⁻ seul (Tableau P.2). Avec ZrO₂-SO₄²⁻, l'activité à la première injection est très forte : $\alpha_T = 82.4\%$. Toutefois, celle-ci baisse très vite à la deuxième injection pour atteindre une valeur de 2.9%. Le solide acide ZrO₂-SO₄²⁻ est connu pour sa forte activité catalytique dans l'isomérisation d'alcane aux basses températures [5], mais aussi pour sa rapide désactivation [6].

Tableau P.2. Evolution de l'activité du support ZrO₂-SO₄²⁻, pour la conversion du nC₇ à 150°C, avec le nombre d'injections de réactif (conditions expérimentales : 0.1g de catalyseur ; flux de H₂ 10ml/min).

	α_T	S_{isom}^H	S_{crack}	Sélectivité des produits de craquage				
				C_3	iC_4	nC_4	C_5^I	C_6^ϑ
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1^{ère} injection	82.4	0.1	99.9	22.6	67.2	2.6	6.9	0.6
2^{ème} injection	2.9	0.0	100.0	33.7	51.9	0.0	12.1	2.3
3^{ème} injection	0.7	0.0	100.0	57.1	42.9	0.0	0.0	0.0

^H les isomères sont les 2MHx et 3MHx.^I isopentane et *n*-pentane.^ϑ 23DMB, 2MP, 3MP et *n*-hexane.

La comparaison des activités catalytiques obtenues à la première injection pour Au/ZrO₂-SO₄²⁻ et pour ZrO₂-SO₄²⁻ montre une conversion divisée par deux pour le catalyseur à base d'or. Par contre, l'or amène une petite stabilité catalytique. A la seconde injection, la

perte d'activité pour le catalyseur bifonctionnel n'est seulement que de 80%, alors qu'elle est de plus de 95% avec le support pur.

Par ailleurs, nous remarquons, à partir des Tableaux P.1 et P.2, que la sélectivité en craquage est quasiment de 100% pour la zircone sulfatée pure ou modifiée à l'or. La présence de l'or n'influe pas sur le caractère craquant du solide acide $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$.

En conclusion, l'addition d'or apporte au support $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ un ralentissement de la baisse de l'activité catalytique sans, néanmoins, la stabiliser. Par ailleurs, la présence de ce métal ne semble influencer aucunement sur les sélectivités en craquage. Les résultats encourageants et prometteurs de Haruta [1] nous laissent penser que des études plus poussées pourraient amener à des résultats intéressants dans l'isomérisation et le craquage d'hydrocarbures. Notamment, ce catalyseur à l'or devrait, avant tout, bénéficier d'une étude sur l'optimisation des conditions d'imprégnation du métal sur ce support.

3. LE CATALYSEUR $\text{Pt/WO}_3\text{-ZrO}_2$

La désactivation par le coke, la régénération alors rendue nécessaire, et la perte de soufre pendant la réaction d'isomérisation sont les principales raisons de la réticence des « pétroliers » pour une utilisation industrielle intensive du catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Ces inconvénients, ayant pour principale source les sulfates, ont amené les chercheurs à réfléchir au remplacement de ces groupes SO_4^{2-} . Hino et Arata [7, 8] ont utilisé un oxyde de tungstène supporté sur zircone, calciné à des températures d'environ 800°C, pour des réactions catalysées par des solides acides. Ces auteurs ont postulé que ce solide acide $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ présente une superacidité. Le catalyseur platine et tungstène supportés sur zircone montre de bonnes activité et sélectivité dans les réactions d'isomérisation d'alcane légers ($n\text{C}_4$ à $n\text{C}_6$) [7, 8] et du *n*-heptane [9].

Iglesia *et coll.* [9] ont étudié l'isomérisation du *n*-heptane sur les catalyseurs $\text{Pt/SO}_x\text{-ZrO}_2$ et $\text{Pt/WO}_x\text{-ZrO}_2$. Ils considèrent que, sur ce premier catalyseur, la désorption des carbocations est une étape lente, qui mène alors à des temps de résidence à la surface longs et

à du craquage extensif. Par contre, avec le second catalyseur, la désorption du carbocation est rapide et l'isomérisation à la surface est l'étape limitante du mécanisme réactionnel.

Suivant la même idée, nous avons testé l'activité catalytique du catalyseur Pt/WO₃-ZrO₂ pour la conversion du *n*-heptane à différentes températures, selon des conditions expérimentales complètement identiques à celles utilisées pour le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻.

Le catalyseur Pt/WO₃-ZrO₂ a été synthétisé au laboratoire par M. François Di Gregorio. Le tungstène et le platine ont été déposés, par imprégnation, sur le support, un oxyde de zirconium commercial (Degussa, surface spécifique de 36 m²/g), en utilisant, respectivement, une solution de métatungstate d'ammonium pentahydraté (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O et une solution d'acide hexachloroplatinique H₂PtCl₆·xH₂O. La quantité de métatungstate d'ammonium a été calculée de façon à déposer une monocouche théorique de WO₃, en supposant qu'une molécule WO₃ occupe une surface de 23 Å². Théoriquement, cette imprégnation mène à un catalyseur à 4.94% en poids de tungstène. L'échantillon est ensuite calciné sous air pendant 1 h (rampe de 200°C/h). Enfin, 0.2% en poids de platine sont imprégnés, et cette étape est suivie d'une nouvelle calcination à 350°C pendant 1 h.

Le Tableau P.3 présente les résultats de cette étude. Le catalyseur Pt/WO₃-ZrO₂ est inactif entre 150° et 250°C. A 300°C, il présente une conversion de 21.9%, qui augmente avec l'élévation de la température pour atteindre 78.3% à 400°C. Cette évolution s'accompagne d'une baisse de la sélectivité en isomères au profit de la sélectivité en craquage. Dans nos conditions expérimentales, ce catalyseur est bien moins actif que notre catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. De plus, nous n'observons pas un gain significatif sur la sélectivité en isomères.

Parmi les produits de réaction, une sélectivité non négligeable en toluène est observée à 400°C. Nous pouvons aussi noter la présence de C₁, C₂, C₅ et C₆ et d'une petite fraction d'alcènes parmi les butanes, à 400°C. La présence du toluène et la formation de méthane sont des caractéristiques d'une catalyse métallique. Or, à 350° et 400°C, températures élevées, les métaux sont actifs aux réactions de réarrangement des liaisons C-C. Dès lors, nous pouvons supposer la participation d'une catalyse métallique du platine.

Pour résumer, le catalyseur Pt/WO₃-ZrO₂ ne présente pas de grands avantages par rapport au Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ dans nos conditions expérimentales. Il est moins actif. Toutefois,

cela ne signifie nullement que ce solide acide soit inintéressant. Bien au contraire, il mérite que l'on approfondisse davantage ces travaux, afin d'en optimiser les capacités catalytiques. Ceci est d'autant plus vrai que plusieurs études voient dans ce catalyseur une bonne alternative à la zircone sulfatée pour l'isomérisation d'hydrocarbures [7-11].

Tableau P.3. Activité du catalyseur Pt/WO₃-ZrO₂ pour la conversion du *n*-heptane, à différentes températures (conditions expérimentales : 0.1g de catalyseur ; flux de H₂ 10ml/min).

	150°C	200°C	250°C	300°C	350°C	400°C
α_T (%)	0.0	0.7	2.2	21.9	61.0	78.3
S_{isom}^H (%)	0.0	100.0	100.0	93.2	59.0	20.0
S_{crack} (%)	0.0	0.0	0.0	6.8	41.0	80.0
Sélectivités (%)						
C_1					0.4	0.8
C_2					0.7	1.3
C_3				3.5	20.3	39.9
iC_4^I				2.3	14.2 (0.1)	24.2 (1.2)
nC_4^I				1.0	4.6	12.4 (0.3)
iC_5					0.4	0.7
nC_5					0.2	0.4
C_6^{\ddagger}					0.2	0.3
2MH		44.4	46.0	37.4	20.9	5.4
3MH		53.6	46.0	40.2	23.0	6.0
EP			4.7	2.8	2.0	0.8
22DMP				1.6	1.9	0.4
23DMP			2.7	6.3	5.4	1.5
24DMP			0.6	4.0	3.2	0.9
33DMP				0.7	1.1	0.4
223TMB				0.2	0.3	0.1
Toluène					1.2	4.5

^H Le toluène a été considéré dans la sélectivité en isomères, et des traces de MCH ont été détectées à 400°C.

^I Sélectivité de l'alcane et de l'alcène correspondant, avec la sélectivité de ce dernier entre parenthèses.

[‡] 2MP, 3MP, nC_6 (et des traces de 23DMB à 400°C).

4. DEGRADATION DU DOTRIACONTANE

Notre catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ est un acide solide, dont les propriétés craquantes sont prononcées. Cette aptitude au craquage nous a conduit à utiliser ce catalyseur dans la dégradation de paraffines lourdes. Nous avons, plus particulièrement, ciblé notre étude dans la

dégradation du dotriacontane, nC_{32} . Nous avons choisi cette molécule puisqu'elle nous permet de travailler à la transition entre les alcanes utilisés habituellement (C_4 à C_7) et le polyéthylène dont la masse molaire est très grande. Le dotriacontane peut donc être considéré comme un modèle de petite taille du polyéthylène.

Après un bref aperçu de la situation bibliographique concernant la dépolymérisation et la dégradation du polyéthylène, ce paragraphe expose les résultats de la dégradation du nC_{32} sur le catalyseur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$.

4.1. DEPOLYMERISATION DU POLYETHYLENE : BIBLIOGRAPHIE

4.1.1. Les polymères

Les polymères ou chaînes macromoléculaires sont des molécules de très grandes tailles. Elles sont constituées d'un enchaînement d'un ou plusieurs motifs chimiques de taille beaucoup plus petite, unité de répétition appelée monomère. Un grand nombre de molécules organiques est utilisé comme monomères pour la synthèse des polymères. Il existe donc une immense variété de polymères synthétiques, parmi lesquelles se distinguent les polyoléfines. Ces dernières regroupent toutes les macromolécules formées par des monomères ayant une liaison double comme fonction chimique principale (éthylène, propylène, butadiène, ...). Le polymère le plus simple est le polyéthylène : il n'est constitué que de groupements méthylènes $-CH_2-$, ou plutôt de groupements éthylènes $-CH_2-CH_2-$.

4.1.2. La dépolymérisation du polyéthylène

La dépolymérisation est, par définition, la réaction inverse du processus de polymérisation. Par cette réaction, une chaîne macromoléculaire se fragmente en molécules plus petites, qui sont les monomères constitutifs. Les premières études ont porté sur la dépolymérisation par voie thermique. A ce sujet, Sawada [12] a publié un article très complet sur les résultats expérimentaux, les aspects cinétiques, thermodynamiques et énergétiques de la dépolymérisation thermique. Les polyoléfines, tels que le polyéthylène et le polypropylène, ne se dépolymérisent pas. Le polyéthylène est donc un mauvais candidat à la dépolymérisation.

4.1.3. La dégradation du polyéthylène

A défaut de réussir une dépolymérisation du polyéthylène, de nombreux chercheurs ont proposé une alternative : la dégradation catalytique. Par ce procédé, les polymères sont dégradés en molécules plus petites, différentes des monomères constitutifs. Une multitude de catalyseurs, principalement des zéolites, a été utilisée. Le but ultime de ces recherches est l'optimisation des conditions expérimentales, afin de produire des hydrocarbures (gaz, essences, fuels, ...) de bonne qualité.

Un nombre assez important de catalyseurs acides a été expérimenté : zircone sulfatée [13] ; hydrure de zirconium sur un gel de silice-alumine [14] ; zéolites [15-37] ; silice [27] ; alumine [27]. Hormis ces acides solides, des bases solides, telles que BaO, K₂O, MgO, ZnO et TiO₂ ont également été utilisées [27]. Toutefois, ces dernières ont été estimées insuffisamment efficaces par rapport aux solides acides, comme, par exemple, la zéolite HZSM-5.

Les produits de dégradation sont classés en trois catégories : les gaz, les hydrocarbures liquides et les résidus. Les produits gazeux correspondent principalement aux hydrocarbures C₁ à C₄, qui sont à l'état de gaz à température ambiante. Les liquides regroupent toutes les molécules qui condensent à température ambiante. Enfin, les résidus regroupent les hydrocarbures solides, les résidus hydrocarbonés et le coke. Toutes ces études ont donc pour objectif de transformer le polyéthylène en hydrocarbures à haut indice d'octane, utilisables comme carburants. Les produits recherchés sont les gaz C₁-C₄, l'essence qui correspond à la fraction C₅-C₁₂, et le kérosène et le diesel C₁₁-C₂₃ [38].

La nature des produits dépend fortement du type de catalyseur et des conditions expérimentales. Les produits sont des alcanes, des alcènes et même des aromatiques. Par exemple, Garforth *et coll.* [15-19] ont observé que les alcanes sont majoritaires avec les zéolites HUSY, HY et H β , alors que les alcènes prédominent sur HMOR et HZSM-5. Par ailleurs, Takuma *et coll.* [20] ont obtenu lors de la dégradation du polyéthylène sur un catalyseur H-gallosilicate à 500°C environ 60% de benzène, toluène et xylène, et 10% d'autres aromatiques, le reste des produits étant des gaz. D'une manière générale, l'augmentation de la température a pour effet de favoriser la réaction de craquage et donc, de baisser la fraction d'hydrocarbures liquides au profit des gaz [15-19, 21, 22].

L'apport de la catalyse à la dégradation du polyéthylène est incontestable. Cependant, ces matériaux ont un défaut gênant : la désactivation par dépôt de coke, et la baisse conséquente de l'activité catalytique [22-26].

La zircone sulfatée et le Pt supporté sur zircone sulfatée sont des catalyseurs qui ont été très peu utilisés pour la dégradation du polyéthylène. Shabtai *et coll.* [13] ont travaillé sur différents catalyseurs : $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$, et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_4^{2-}$. A 450°C , $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ montre une totale efficacité, puisqu'elle convertit 100% du polyéthylène en 21.6% de gaz et 78.4% de liquides. Les produits liquides correspondent à plus de 80% en hydrocarbures $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ de la coupe essence. Le catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ est également très actif. A 350°C , la conversion totale atteint plus de 90% (en poids), mais ce catalyseur est plus actif en présence d'un solvant chimique comme le *n*-octadécane. Pour tous ces catalyseurs, les produits sont essentiellement des *iso*-paraffines. Ils concluent alors que ces résultats démontrent, qu'à des températures modérées et dans des conditions expérimentales optimisées, les polyéthylènes usés pourraient être convertis en paraffines multibranchées utilisables comme essence non aromatique.

D'une manière générale, il est communément admis que le mécanisme de dégradation se déroule suivant des étapes consécutives. Le polymère se transforme progressivement et consécutivement en oligomères (fragments de poids moléculaires élevés), puis en liquide (C_{12} à C_5) et enfin en gaz (C_4 à C_1). Les aromatiques sont formés à partir des hydrocarbures en C_6 , et dans une moindre mesure à partir des C_5 et des gaz [24].

Pour résumer, la dégradation du polyéthylène a été très étudiée ces dernières années, comme l'atteste le grand nombre de catalyseurs utilisés. Tous ces travaux ont un même but : produire de l'essence à haut indice d'octane à partir de ce polymère.

4.2. DEGRADATION DU $n\text{C}_{32}$ SUR $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$

Ce paragraphe expose les résultats de l'étude sur la dégradation, catalysée par le $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, du dotriacontane $n\text{C}_{32}$, modèle d'un polyéthylène parfaitement linéaire.

4.2.1. Mode opératoire

Les expériences de la dégradation du nC_{32} se sont déroulées sur le bâti pression atmosphérique, dont le schéma a été fourni dans le Chapitre Partie expérimentale (Figure 17 de la Partie Expérimentale). Toutefois, ce bâti a été modifié et seule une partie, le réacteur, a été utilisée. Le bâti se décompose alors en trois parties : le système d'injection du réactif ; le réacteur catalytique ; et, le piège froid à azote liquide pour la collecte des produits de réaction (Figure P.1). Le système d'injection consiste en un tube contenant 0.5 g de dotriacontane, $nC_{32}H_{66}$ (Sigma-Aldrich, 97%, 450g/mol, températures de fusion $70^{\circ}C$ et d'ébullition $467^{\circ}C$). Il est chauffé à $280^{\circ}C$ par une résistance afin d'obtenir une tension de vapeur du réactif d'environ 6.7 à 13.3 mbar (5 à 10 Torr). Le flux d'hydrogène (30 ml/min) véhicule le réactif à la surface du catalyseur (0.1 g), qui repose dans le réacteur à lit fixe et qui est chauffé par un four à la température de réaction. Les produits de réaction sont ensuite entraînés à la sortie du réacteur, où ils sont trappés par un piège à azote liquide. La distance entre l'injecteur et le piège froid a été réduite au maximum. Toute la tuyauterie a été chauffée à $120^{\circ}C$ pendant toute la durée de l'expérience. Une expérience dure 180 minutes.

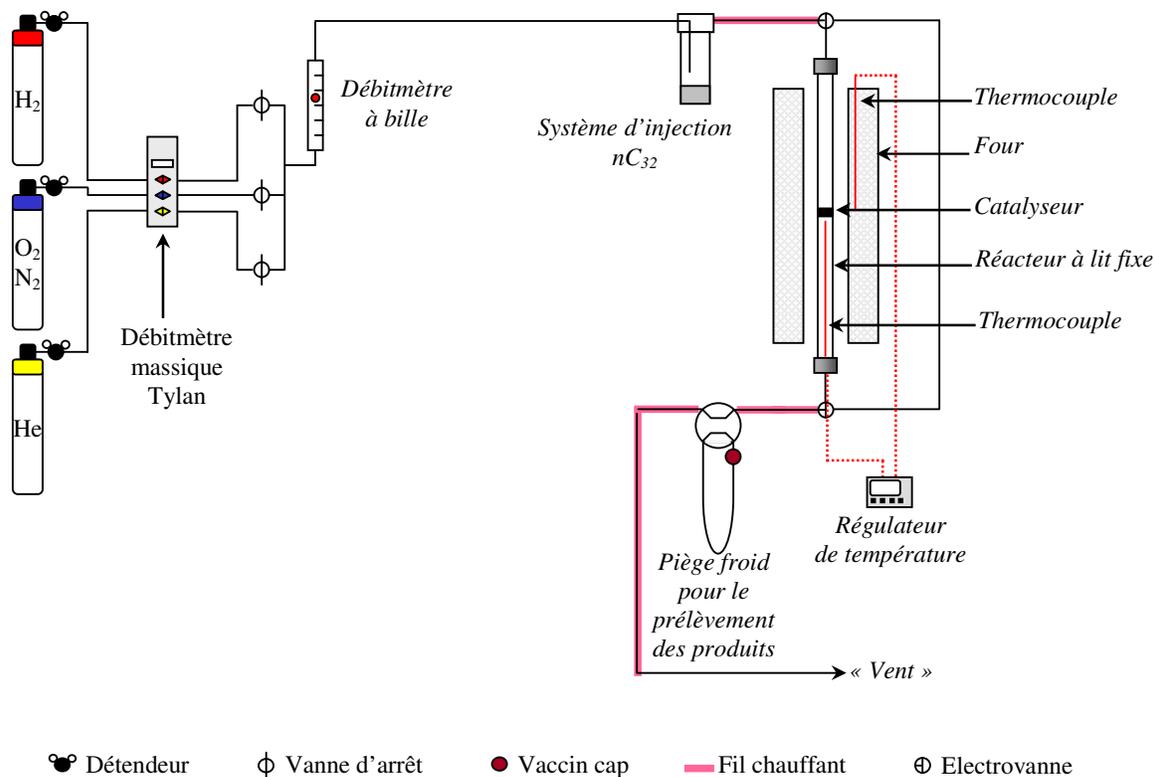


Figure P.1. Bâti pression atmosphérique modifié pour la dégradation du dotriacontane

Le piège est ensuite réchauffé et des prélèvements sont effectués pour analyse en chromatographie en phase gazeuse (HP5890 Series II, colonne capillaire CP Sil 5CB, 60 m × 0.25 mm, programmation de la colonne : 40°C – 20 min – 10°C/min – 290°C – infini) et en spectrométrie de masse (FISONS Instrument, MD800 GC8000 series, colonne CP Sil 5CB 60 m × 0.323 mm).

4.2.2. *Exploitation des résultats*

L'aspect novateur de l'expérience et les difficultés liées à la manipulation du dotriacontane ne nous ont pas permis la mise au point d'une méthode précise de mesure des quantités de réactif injectés et des quantités de produits formés. Les valeurs données ne sont, par conséquent, pas quantitatives. Cependant, elles ont le mérite d'être qualitatives. Elles sont assez significatives pour nous renseigner sur la réactivité et les évolutions des distributions de produits.

L'analyse des produits s'est déroulée en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons prélevé 250 µl de « gaz » du piège à produits. Ce prélèvement a été analysé en chromatographie. Puis, dans un second temps, nous avons lavé le piège avec 1 ml d'un solvant adapté aux hydrocarbures lourds, le disulfure de carbone CS₂ (Prolabo, pureté >99.9%). De cette solution, 1 µl a alors été analysé en chromatographie. Ainsi, l'analyse des « gaz » a permis la visualisation des alcanes du C₁ au C₉, alors que celle de la solution de « CS₂ » a permis l'obtention des pics correspondant aux alcanes plus lourds.

L'identification des pics chromatographiques a été complète pour les alcanes de C₁ à C₉. Tous les isomères formés ont été formellement identifiés. Par contre, avec les alcanes plus lourds, ce travail s'est compliqué. C'est pourquoi, nous n'avons, pour ces produits, qu'identifié les groupes de pics correspondant à une famille d'alcanes C_x (x ≥ 10). L'alcane le plus léger détecté fut le méthane, alors que l'hydrocarbure le plus lourd observé fut un hexadécane C₁₆. Les produits ont alors été classés en différentes fractions : les « légers », C₁–C₄ ; les « intermédiaires » C₅–C₉ ; et les « lourds », C₁₀–C₁₆.

Les sélectivités des produits, fournies dans la suite de ce chapitre, sont calculées, comme dans le cas de la conversion d'un alcane, à partir des aires des chromatogrammes.

4.2.3. Résultats : Influence de la température de réaction

Le premier point étudié pour les expériences de dégradation du nC_{32} sur le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ a été l'influence de la température de réaction. Quatre températures ont été appliquées : 150°, 200°, 250°, et 300°C. Le Tableau P.4 présente le pourcentage des différentes fractions obtenues par l'analyse des prélèvements « gaz ».

Tableau P.4. Distribution des produits issus de la dégradation du nC_{32} sur le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, à différentes températures de réaction. Analyse des prélèvements « gaz ».

	C ₁ -C ₄ (%)	C ₅ -C ₉ (%)	C ₁₀ -C ₁₆ (%)
150°C	24.3	39.0	36.7
200°C	76.1	7.1	16.8
250°C	66.4	28.1	5.5
300°C	93.2	5.5	1.3

Comme nous l'avons précédemment fait remarquer, il ne nous a pas été possible de mettre au point un système fiable pour les analyses quantitatives. C'est pourquoi, nous n'avons pas déterminé la conversion totale. Toutefois, parmi les produits de réaction, aucune trace de paraffines plus lourdes que les C₁₆ n'a été décelée. Cette situation nous laisse donc penser que la conversion a dû atteindre des valeurs supérieures à 90%.

Du Tableau P.4, trois remarques émergent :

- L'élévation de la température inhibe la formation des alcanes « lourds » C₁₀-C₁₆.
- Concernant les alcanes C₅-C₉, leur proportion baisse entre 150° et 200°C, augmente de entre 200° à 250°C, puis rechute en passant de 250° à 300°C.
- Inversement, la proportion des alcanes « légers » C₁-C₄ augmente avec l'élévation de la température, mais à 200°C, elle est supérieure à celle observée à 250°C.

L'élévation de la température favorise la réaction de craquage, entraînant une baisse de la fraction en C₁₀-C₁₆ et une hausse de la proportion en C₁-C₄. Toutefois, la proportion plus grande de C₅-C₉ à 250°C et le pourcentage plus grand de C₁-C₄ à 200°C pourraient s'expliquer par le caractère bifonctionnel particulier de notre catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, puisque nous avons mis en évidence au Chapitre I que la contribution au craquage de ce catalyseur est plus importante à 200°C qu'à 250°C.

Ce Tableau P.4 ne rend compte que de la distribution des produits des prélèvements « gaz ». Il est donc essentiel de comparer ces valeurs aux distributions des produits des prélèvements « CS₂ ». Le Tableau P.5 donne la distribution des produits de la dégradation du nC₃₂ à 250° et 300°C. Le pourcentage de « lourds » est important. La proportion en C₁₀-C₁₆ est plus grande à 300°C, mais les proportions en C₁-C₄ et en C₅-C₉ sont plus importantes à 250°C. Ces particularités sont à l'inverse de ce que l'on n'aurait pu attendre. Cette situation laisse suggérer que le craquage à 300°C ne mène pas systématiquement à des produits « légers »

Tableau P.5. Distribution des produits issus de la dégradation du nC₃₂ sur le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, à 250° et 300°C. Analyse des prélèvements « CS₂ ».

	C ₁ -C ₄ (%)	C ₅ -C ₉ (%)	C ₁₀ -C ₁₆ (%)
250°C	16.5	70.5	13.0
300°C	4.1	51.3	44.6 ^H

^H dont 41.2% de C₁₀-C₁₂.

A ce stade, il est difficile de se rendre compte des proportions réelles dans les produits de craquage. Une seule chose est sûre : aucune trace de nC₃₂ n'a été détectée. Toutefois, d'un point de vue qualitatif, les analyses des prélèvements « gaz » sont intéressantes. Elles apportent des informations sur la réactivité du catalyseur. Le Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ est un acide solide très actif pour la dégradation du nC₃₂.

Tableau P.6. Composition en isomères de la fraction C₅-C₉ pour la dégradation du nC₃₂ à différentes températures. Analyse des prélèvements « gaz ».

	linéaires	méthyles	diméthyles
150°C	41.5	51.0	7.5
200°C	43.7	56.3	0.0
250°C	27.7	65.1	7.2
300°C	72.3	27.7	0.0

Dans la littérature, le but de la dégradation du polyéthylène est la formation d'essence à haut indice d'octane, c'est-à-dire, la formation d'alcane diméthyles et triméthyles. L'essence correspond à la fraction C₅-C₁₂ [38]. Nous avons donc analysé plus en détail la

composition des hydrocarbures « intermédiaires » C₅–C₉. Le Tableau P.6 présente les pourcentages des isomères méthyles, diméthyles et linéaires des hydrocarbures C₅ à C₉. Ces valeurs donnent une idée de la nature des isomères. Les isomères majoritaires sont les alcanes linéaires et méthyles. Peu de diméthyles est formé. Cela signifie donc que très peu « d'essence à haut indice d'octane » se forme.

4.2.4. Résultats : Influence du rapport molaire hydrogène/dotriacontane

Les travaux précédents sur le craquage du dotriacontane se sont déroulés à pression atmosphérique, où le rapport molaire hydrogène/dotriacontane est d'environ 100 (en considérant la tension de vapeur du réactif comme égale à 10 mbar (7.5 Torr)). Nous avons alors étudié, à température (200°C) et flux de gaz (30 ml/min) constants, l'influence de la pression d'hydrogène, ou autrement dit, l'influence du rapport molaire hydrogène/dotriacontane. Deux rapports ont été regardés : environ 50 et 25, qui correspondent, respectivement, à une pression partielle en hydrogène de 0.5 et de 0.25 bar. Seuls des prélèvements « gaz » ont été effectués (Tableau P.7).

Une pression partielle en hydrogène de 0.5 bar, d'une part, inhibe le craquage en favorisant la formation des C₅–C₉ au détriment des C₁–C₄, mais, d'autre part, favorise le craquage des C₁₀–C₁₆ en C₅–C₉. Par contre, à 0.25 bar d'hydrogène, le craquage est fortement défavorisé et une fraction élevée de produits « lourds » est formée.

Tableau P.7. Distribution des produits issus de la dégradation du nC₃₂ sur le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, pour différents rapports molaires hydrogène/dotriacontane. Analyse des prélèvements « gaz ».

P(H ₂) (bar)	H ₂ /nC ₃₂ ^H	C ₁ –C ₄ (%)	C ₅ –C ₉ (%)	C ₁₀ –C ₁₆ (%)
1	100	76.1	7.1	16.8
0.5	50	50.1	44.7	5.2
0.25	25	22.7	6.3	71.0

^H Rapport molaire hydrogène/dotriacontane.

Le Tableau P.8 montre la composition en alcanes linéaires, méthyles et diméthyles de la fraction C₅–C₉ pour les expériences avec différents rapports molaires hydrogène/réactif. Il semble que la pression partielle en hydrogène n'ait que peu d'influence sur la nature des isomères, et donc pas d'influence sur le mécanisme de craquage.

Tableau P.8. Composition en isomères de la fraction C₅-C₉ pour la dégradation du nC₃₂ pour différents rapports molaires hydrogène/dotriacontane. Analyse des prélèvements « gaz ».

H ₂ /nC ₃₂ ^H	linéaires	méthyles	diméthyles
100	43.7	56.3	0.0
50	44.0	50.6	5.4
25	25.0	66.7	8.3

^H Rapport molaire hydrogène/dotriacontane.

4.2.5. Conclusion sur la dégradation du dotriacontane sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻

La difficile mise au point de l'expérience de dégradation du dotriacontane ne nous a pas permis une évaluation quantitative de la réaction. Néanmoins, d'un point de vue qualitatif, nos travaux se sont révélés riches en informations et en enseignements. Le catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ est un acide solide actif pour le craquage de paraffines lourdes. D'une part, aucune trace du réactif nC₃₂ n'a été décelée, et d'autre part, aucun alcane plus lourd qu'un C₁₆ n'a été détecté parmi les produits de la réaction. Ces deux observations nous laissent penser que la conversion doit être de 90 à 100%. Toujours d'un point de vue qualitatif, le craquage du dotriacontane conduit majoritairement aux alcanes linéaires et méthylbranchés pour la fraction C₅-C₉, qui sont des hydrocarbures attribuant à l'essence un médiocre indice d'octane.

Ce travail, qui pose les bases d'une étude sur les dégradations de paraffines lourdes et de polymères, ne demande qu'à être développé. La difficulté majeure à surmonter est la mise au point d'un système de mesures quantitatives permettant les déterminations exactes des rendements, conversions et sélectivités.

5. CONCLUSION

L'intérêt nouveau que suscite l'or comme catalyseur a éveillé notre curiosité pour son utilisation dans les réactions d'isomérisation d'alcanes en catalyse bifonctionnelle. L'addition d'or au support acide ZrO₂-SO₄²⁻ n'a pas donné l'activité et la stabilité catalytique qu'apporte le platine pour la conversion du *n*-heptane. Comparée à la zircone sulfatée pure, l'or permet un petit ralentissement de la baisse de l'activité catalytique, mais cela n'empêche pas le

catalyseur de se désactiver très rapidement. Cette étude n'avait que pour but l'observation d'un éventuel apport de l'or à l'isomérisation du *n*-heptane, mais elle peut être un tremplin pour des recherches plus approfondies, notamment concernant l'optimisation des conditions de préparation d'un catalyseur à l'or, afin qu'il soit plus actif et plus sélectif.

Dans la littérature spécifique à la catalyse, l'acide solide $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ est présenté comme un catalyseur alternatif au support acide $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Il présenterait des aptitudes catalytiques voisines, et même plus intéressantes, avec les inconvénients en moins. Le platine et le trioxyde de tungstène supportés sur zircon est un système catalytique qui, dans nos conditions expérimentales, ne présente pas de grands avantages par rapport au $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Il est même moins actif. Il est très probable que nos conditions expérimentales ne soient pas les mieux adaptées pour obtenir une activité intéressante de ce catalyseur. C'est pourquoi, des recherches plus approfondies sont menées au laboratoire.

L'utilisation du catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ pour la dégradation du dotriacontane, $n\text{C}_{32}$, molécule modèle d'un polyéthylène parfaitement linéaire, nous a fourni des résultats prometteurs. Ce catalyseur dégrade, quasi totalement, cette paraffine. Toutefois, les produits obtenus ne présentent pas un indice d'octane satisfaisant. Malgré les difficultés rencontrées pour les mises au point de l'expérience et d'une technique d'évaluation quantitative, ces travaux méritent d'être continués ; et, à terme, les recherches devront s'orienter sur la dégradation des polyoléfines. Ces études ne pourront être menées à bien qu'après la mise au point d'un moyen fiable pour les évaluations quantitatives.

Malgré le grand nombre d'études publié à propos des catalyseurs acides solides $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ modifiés par un métal et à propos de la catalyse bifonctionnelle, il est tout à fait évident que les perspectives de recherche sont encore très vastes. L'utilisation de métaux dits nobles et supposés inactifs en catalyse, comme l'or, la prise en considération du trioxyde de tungstène comme une alternative au sulfate de l'acide solide $\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, et la conversion de paraffines lourdes, bien plus lourdes que les alcanes $\text{C}_4\text{-C}_7$ habituellement étudiés, ne représentent, sûrement, qu'une petite partie des innombrables axes de recherche encore à développer.

REFERENCES

1. Haruta M., *Catal. Today* **36** (1997) 153.
2. Hammer B., and Nørskov J.K., *Nature* **376** (1995) 238.
3. Meitzner G., Mykytka W.J., and Sinfelt J.H., *J. Catal.* **98** (1986) 513.
4. van Schaik J.R.H., Dessing R.P., and Ponc V., *J. Catal.* **38** (1975) 273.
5. Hino M., Koyabashi S, and Arata K., *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6439.
6. Garin F., Andriamasinoro D., Abdulsamad A., and Sommer J., *J. Catal.* **131** (1991) 199.
7. Hino M., and Arata K., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 1259.
8. Arata K., and Hino M., in : *Proc. 9th Int. Congr. on Catalysis*, Calgary, 1988 (Phillips M.J., and Terman M., Eds, The Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988) p.1727.
9. Iglesia E., Barton D.G., Soled S.L., Miseo S., Baumgartner J.E., Gates W.E., Fuentes G.A., and Meitzner G.D., in : *11th Int. Congr. on Catalysis*, Baltimore, 1996 (Hightower J.W. et al. Eds, Elsevier Science, Amsterdam, 1996) p.533.
10. Santiesteban J.G., Vartulli J.C., Han S., Bastian R.D., and Chang C.D., *J. Catal.* **168** (1997) 431.
11. Yori J.C., Vera C.R., and Parera J.M., *Appl. Catal. A* **163** (1997) 165.
12. Sawada H., in : *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (Wiley-Interscience, New York, 1986) vol.4, p.719.
13. Shabtai J., Xieo X., and Zmierczak W., *Energy & Fuels* **11** (1997) 76.
14. Dufaud V., and Basset J.-M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **37** (1998) 806.
15. Garforth A., Lin Y.-H., Sharratt P.N., and Dwyer J., *Appl. Catal. A* **169** (1998) 331.
16. Lin Y.-H., Sharratt P.N., Garforth A., and Dwyer J., *Energy & Fuels* **12** (1998) 767.
17. Uemichi Y., Nakamura J., Itoh T., Sugoika M., Garforth A., and Dwyer J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 385.
18. Manos G., Garforth A., and Dwyer J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 1198.
19. Manos G., Garforth A., and Dwyer J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39** (2000) 1203.
20. Takuma K., Uemichi Y., and Ayame A., *Appl. Catal. A* **192** (2000) 273.
21. Park D.W., Hwang E.Y., Kim J.R., Choi J.K., Kim Y.A., and Woo H.C., *Polym. Deg. Stab.* **61** (1999) 193.
22. You Y.S., Shim J.-S., Kim J.-H., and Seo G., *Catal. Lett.* **59** (1999) 221.
23. Uemichi Y., Hattori M., Itoh T., Nakamura J., and Sugoika M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **37** (1998) 867.
24. Uemichi Y., Takuma K., and Ayame A., *Chem. Commun.* (1998) 1975.
25. Aguado C., Serrano D.P., Romero M.D., and Escalona J.M., *Chem. Commun.* (1996) 725.
26. Sakata Y., Uddin M.A., Muto A., Kanada Y., Koizumi K., and Murata K., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **43** (1997) 15.
27. Zhibo Z., Nishio S., Morioka Y., Ueno A., Ohkita H., Tochihara Y., Mizushima T., and Kakuta N., *Catal. Today* **29** (1996) 303.
28. Sharratt P.N., Lin Y.-H., Garforth A.A., and Dwyer J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 5118.
29. Uddin M.A., Koizumi K., Murata K., and Sakata Y., *Polym. Deg. Stab.* **56** (1997) 37.
30. Uddin M.A., Sakata Y., Muto A., Shiraga Y., Koizumi K., Kanada Y., and Murata K., *Microp. Mesop. Mater.* **21** (1998) 557.
31. Sakata Y., *Macromol. Symp.* **135** (1998) 7.
32. Sakata Y., Uddin M.A., and Muto A., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **51** (1999) 135.
33. Luo G., Suto T., Yasu S., and Kato K., *Polym. Deg. Stab.* **70** (2000) 97.

34. Aguado J., Serrano D.P., Escola J.M., Garagorri E., and Fernandez J.A., *Polym. Deg. Stab.* **69** (2000) 11.
35. You Y.S., Kim J.-H., and Seo G., *Polym. Deg. Stab.* **70** (2000) 365.
36. You Y.S., Kim J.-H., and Seo G., *Polym. Deg. Stab.* **72** (2001) 329.
37. Manos G., Yusof I.S., Papayannakos N., and Gangas N.H., *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 2220.
38. Wauquier J.-P., in : *Le raffinage du Pétrole, 1. Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication*, (Technip Eds., Publications de l'Institut Français du Pétrole, Paris, 1994).

CONCLUSION GENERALE

Comme nous l'avons souligné dans l'Introduction et dans l'Etude Bibliographique, les catalyseurs à base de zircone sulfatée et de platine supporté sur zircone sulfatée suscitent des débats quant aux processus réactionnels ayant lieu ainsi qu'à leurs caractéristiques physiques et chimiques. Bien évidemment, les résultats exposés dans ce mémoire participent à cette controverse. Nos discussions et nos conclusions apportent des perspectives nouvelles dans l'interprétation, d'un point de vue mécanistique, des résultats catalytiques de la conversion d'alcane sur des zircons sulfatés modifiés par un ou deux métaux de transition.

D'une manière générale, l'ensemble de nos recherches s'est articulé autour des résultats importants obtenus pour la conversion des alcanes, du nC_6 au nC_9 , sur des catalyseurs platine, iridium ou palladium supportés sur zircone sulfatée. Ces solides acides sont des catalyseurs qui possèdent deux fonctions : acide et métallique. Néanmoins, dans nos conditions expérimentales, la transformation des alcanes, du nC_7 au nC_9 , sur ces solides ne suit pas le mécanisme bifonctionnel « idéal » [1]. Nos résultats suggèrent plutôt la présence d'un mécanisme faisant intervenir un site actif unique, l'adduit hydrogène-métal-proton $[(H-M_m)(H_x)^{x+}]$. Cet adduit regroupe les sites métallique et acide. Ainsi, la conversion d'un alcane se déroule sur ce site sans que l'intermédiaire réactionnel n'ait besoin de migrer entre des sites métallique et acide. Toutes les étapes de la réaction de conversion se trouvent réduites, dans notre hypothèse, à une seule réaction d'adsorption associative suivie de processus concertés. L'espèce adsorbée sur la fonction métallique serait une espèce agostique, pour laquelle un atome d'hydrogène, d'un groupe C-H de la chaîne alkyle, serait lié, de manière covalente, simultanément à un atome de carbone et à un métal de transition, donnant lieu à des interactions M---H-C. Ceci provoque une liaison à deux électrons et trois centres [2]. L'existence d'un tel site actif unique a alors deux effets immédiats sur la réactivité des catalyseurs, qui ont leur source dans l'interaction réactif-métal à l'origine de l'espèce agostique :

- Cette interaction dépend de l'environnement électronique du métal (électroaffinité). Ainsi, plus l'adsorption d'un réactif sur un métal sera forte, plus la contribution de la réaction de craquage sera élevée.
- Aux températures élevées, le métal participe à la réaction d'isomérisation. En effet, pour des températures de réaction entre 150° et 200°C, où les métaux ne sont actifs que pour la rupture de liaisons C-H, la catalyse n'est que de type acide. Par contre, entre 200° et 250°C, températures pour lesquelles les métaux activent les liaisons C-C, la catalyse est de type « acide et métallique ».

A ce stade, il faut aussi souligner que la zircone sulfatée possède un fort pouvoir d'hydrogénation, puisque aucune trace d'oléfines fut observée en partant d'alcanes. De plus, sur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, la vitesse globale de la réaction est la même, que le réactif soit un alcane ou un alcène, et ce, même à 150°C. Ce point souligne toute l'importance de la contribution de la partie métallique de l'adduit dans l'acte catalytique et élimine toute interprétation impliquant des réactions de protonation de doubles liaisons.

Par ailleurs, cette première étude nous a apporté un autre résultat intéressant. Sur le catalyseur platine supporté sur zircone sulfatée, la contribution de la réaction de craquage augmente avec la longueur de la chaîne carbonée du réactif. En effet, alors que le $n\text{C}_6$ s'isomérisé totalement et que le $n\text{C}_8$ et le $n\text{C}_9$ se craquent préférentiellement, le $n\text{C}_7$ présente un comportement particulier puisqu'il s'isomérisé aux faibles conversions mais se dégrade aux fortes conversions. Le n -heptane peut alors être considéré comme la molécule de « transition » entre les alcanes qui donnent principalement des isomères ($n\text{C}_4$ à $n\text{C}_6$), et ceux pour lesquels la réaction de craquage prédomine ($n\text{C}_8$ et $n\text{C}_9$). L'explication d'un tel comportement réside dans la nature et le nombre des intermédiaires réactionnels pour les réactions de craquage. D'une manière générale, il est admis que, pour un catalyseur bifonctionnel, cette réaction ne peut avoir lieu qu'avec des intermédiaires dialkyl- et trialkyl-carbéniums tertiaires [3]. En ne considérant que les ions diméthyl-carbéniums tertiaires, le $n\text{C}_6$ ne présente aucun intermédiaire susceptible de se craquer, alors que le $n\text{C}_7$ conduit au 2,4-diméthyl-2-pentylum comme intermédiaire. De plus, cet ion est identifiable par l'analyse des distributions de produits, puisqu'il est à l'origine de la totalité des produits de craquage, C_3+iC_4 . Avec du $n\text{C}_8$ et du $n\text{C}_9$, l'identification complète des intermédiaires de craquage est plus compliquée du fait d'un grand nombre de possibilités d'espèces « diméthyles » et « triméthyles ». Ce dernier point justifie la prédominance de la réaction de craquage pour ces deux alcanes.

Ces premiers travaux nous ont donc fournis d'importants résultats, qui sont à l'origine de la formulation du mécanisme bifonctionnel particulier faisant intervenir un site adduit métal-proton. De là, nous avons orienté nos recherches vers une étude cinétique complète : déterminations des ordres partiels par rapport à l'hydrocarbure et à l'hydrogène, et évaluations des énergies apparentes d'activation, lors de la conversion du n -heptane sur le catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ à 0.2% en poids de platine. L'objectif principal était d'approfondir les précédentes hypothèses. Ensuite, nous avons travaillé sur des catalyseurs bimétalliques

synthétisés sur la base du système catalytique $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Enfin, nos recherches se sont finalisées par une étude de traçage isotopique au carbone 13 dans le but d'éclaircir davantage les mécanismes et les intermédiaires réactionnels.

L'étude cinétique confirme le concept d'adduit métal-proton et le mécanisme bifonctionnel particulier s'y rapportant. Tout d'abord, le catalyseur présente un ordre partiel par rapport à la pression d'hydrocarbure de +1, et ce, quelles que soient la température de réaction et la pression en hydrogène. Cette valeur est conforme à celle observée pour un catalyseur bifonctionnel « idéal ». Ensuite, à 150°C, l'ordre partiel par rapport à la pression d'hydrogène présente des valeurs différentes de -0,50 et +0,80 à basse pression (0,25-1,0 bar) et à haute pression (1,2-4,0 bar) respectivement. Ces ordres tendent vers zéro avec l'élévation de la température. Par ailleurs, la transition entre ces deux intervalles de pression se caractérise par une baisse d'activité. En fait, à 150°C et à basse pression, $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ se comporte comme un catalyseur bifonctionnel, sur lequel l'alcane est activé par la fonction métallique de l'adduit. Par contre, à haute pression d'hydrogène, l'excès d'hydrogène provoque un déplacement de la réactivité de la partie métallique vers la partie acide de l'adduit. Ce phénomène se caractérise par une désactivation du catalyseur. De plus, l'élévation de la température implique aussi une participation accrue de la catalyse acide. Enfin, les énergies apparentes d'activation sont égales à environ 31 kcal/mol, à 1 bar, et à environ 19 kcal/mol, à 2 et 3 bar. Or, ces valeurs sont représentatives, respectivement, d'une catalyse bifonctionnelle et d'une catalyse acide. Cette observation confirme le passage d'une catalyse bifonctionnelle à une catalyse acide avec l'augmentation de la pression d'hydrogène.

Aussi, pour une même pression en hydrogène, les valeurs des énergies apparentes d'activation pour l'isomérisation et pour l'hydrocraquage sont différentes. Ceci montre que les mécanismes réactionnels ne sont pas les mêmes. La réaction d'isomérisation a lieu à l'aide d'intermédiaires cyclopropaniques plus ou moins déficitaires en électron alors que l'hydrocraquage implique des processus de β -scission de carbocations.

Compte tenu de ces résultats, nous avons étudié le vieillissement du catalyseur $\text{Pt/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Ce solide se désactive, mais le degré de désactivation dépend de la nature de la molécule sonde. En présence du *n*-heptane, la baisse d'activité est très faible. Par contre, avec l'utilisation d'heptène, le catalyseur perd environ deux tiers de son activité catalytique. Ce fort

vieillessement s'explique par un empoisonnement des sites actifs par le coke. Les alcènes sont les précurseurs de sa formation.

Le concept d'adduit métal-proton se retrouve aussi pour les catalyseurs bimétalliques supportés sur zircone sulfatée, même si l'ajout d'un second métal au $\text{Pt}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ a d'importantes conséquences sur l'activité et la sélectivité. L'iridium et l'étain ont un effet néfaste sur l'activité, alors que le palladium l'améliore. Ces changements de propriétés catalytiques s'expliquent par un effet électronique et par une ségrégation superficielle d'un des deux métaux, ce qui implique une dilution, réduisant ainsi la taille des ensembles d'atomes du métal subissant la ségrégation. C'est ainsi que le platine, le palladium et l'étain ségréguent, respectivement, pour les bimétalliques Pt–Ir, Pt–Pd, et Pt–Sn. La proximité de deux métaux de nature différente influe sur les densités électroniques. L'iridium s'enrichit en électron(s) provenant du platine, dont la conséquence est une plus forte interaction platine-adsorbat, et donc une plus faible interaction iridium-adsorbat ; le palladium et l'étain modifient aussi la densité électronique du platine [4].

Nos recherches utilisant la technique du traçage isotopique au carbone 13 nous ont permis de développer un travail de collaboration avec l'Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés de l'Université Catholique de Louvain. L'objectif de ce travail était l'étude et la comparaison des comportements catalytiques de notre catalyseur platine supporté sur zircone sulfatée et de zircones sulfatées modifiées par l'aluminium ou le gallium. L'isomérisation du 3-méthylpentane-3- ^{13}C sur ces zircones sulfatées modifiées ou non à l'aluminium ou au gallium, dont toutes les caractéristiques physiques ont été déterminées [5], révèle quatre particularités intéressantes :

- La structure cristalline monoclinique semble favoriser les processus répétitifs.
- Les réactions d'isomérisation se déroulent préférentiellement selon un processus en une étape, qui implique des intermédiaires cyclopropane protoné, cyclobutane protoné et bicyclopropane protoné. L'intervention de ce dernier intermédiaire est d'autant plus favorisée que les échantillons présentent une plus forte acidité de Brønsted.
- L'addition de platine aux différentes zircones sulfatées a pour conséquence principale la suppression quasi complète des processus répétitifs. Ce phénomène se justifie par le pouvoir hydrogénant du platine, qui entraîne une désorption des intermédiaires réactionnels, les empêchant ainsi de subir des transformations consécutives.

- Il existe une corrélation entre l'acidité de Brønsted et le rapport entre la migration de méthyle et la migration d'éthyle. Plus un catalyseur a une forte acidité, et plus la migration d'éthyle est favorisée. De cette corrélation, il est alors possible d'estimer l'acidité d'un acide solide en évaluant ce rapport.

Ces points soulevés ci-dessus montrent que la présence d'un métal sur la zircone sulfatée provoque un changement d'étape déterminant la vitesse de réaction. En effet, avec la zircone sulfatée seule, l'étape lente est la désorption ou « transfert d'hydrure » selon le langage utilisé en catalyse acide. Dans ce cas, nous observons la présence de processus répétitifs. Dès que du métal est présent sur ce support acide, l'étape lente est la réaction de rupture carbone-carbone suivie d'un réarrangement du squelette hydrocarboné ou de la désorption des produits craqués sans que d'autres étapes n'interviennent. Ce changement d'étape lente est dû à la présence d'un très grand réservoir d'hydrogène adsorbé lorsque du métal est supporté sur le catalyseur, ce qui permet de réhydrogéner plus facilement les espèces adsorbées. Ce point a pu être mis en évidence très clairement grâce aux expériences effectuées avec le 3-méthylpentane-3-¹³C.

La même étude de traçage isotopique au carbone 13, menée avec notre catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, montre des distributions des variétés isotopiques différentes. En comparant ces distributions et en considérant le rapport entre la migration de méthyle et la migration d'éthyle comme un critère d'évaluation d'acidité du catalyseur, notre support semble avoir une acidité inférieure à celle des précédentes zircons sulfatées. De plus, sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, c'est la migration de méthyle qui est favorisée.

Il ressort, de l'ensemble de nos études, que nos catalyseurs Pt, Ir, ou Pd supportés sur zircone sulfatée ont un caractère bifonctionnel particulier dans le reformage des alcanes. Notre mécanisme bifonctionnel implique un **adduit métal-proton** [(H-M_m)(H_x)^{x+}], qui regroupe les sites métallique et acide, et une **étape d'adsorption associative** conduisant à la **formation d'une espèce agostique**, cette dernière étant ensuite le siège de processus concertés.

REFERENCES

1. Mills G.A., Heinemann H., Millikan T.H., and Oblad A.G., *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 134.
2. Brookhart M., and Green M.L.H., *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395.
3. Blomsma E., Martens J.A., and Jacobs P.A., *J. Catal.* **159** (1996) 323.
4. Hammer B., and Nørskov J.K., *Adv. Catal.* **45** (2000) 71.
5. Moreno J.A., and Poncelet G., *J. Catal.* **203** (2001) 453.

ANNEXES

ANNEXE 1

TEMPS DE RETENTION RELATIFS

Le Tableau A1.1 présente les temps de rétention relatifs t_R des alcanes détectés en chromatographie au cours de nos différentes études. Le *n*-heptane a été choisi comme référence pour le calcul de ces valeurs. Par ailleurs, la Figure A1.1 montre l'évolution de t_R des *n*-alcanes, du nC_4 au nC_9 , en fonction du nombre d'atomes de carbone de ces hydrocarbures linéaires.

Tableau A1.1. Temps de rétention relatifs t_R des alcanes (la référence étant le *n*-heptane) détectés en CPG Varian 3300 (longueur 50 m, diamètre 0.53 μ m, programmation en température de la colonne : 30°C - 20 min - 10°C/min - 110°C - ∞)

Alcane	t_R	Alcane	t_R	Alcane	t_R	Alcane	t_R
C ₁	0.189	nC_6	0.822	2,5-DMHx	1.060	3,5-DMHp	1.335
C ₂	0.203	2,2-DMP	0.868	2,4-DMHx	1.067	2,5-DMHp	1.344
C ₃	0.238	2,4-DMP	0.876	3,3-DMHx	1.088	3,3-DMHp	1.352
<i>i</i> C ₄	0.293	2,2,3-TMB	0.891	2,3-DMHx	1.128	3,4-DMHp	1.382
nC_4	0.339	3,3-DMP	0.924	2-MHp	1.135	2,3-DMHp	1.412
2-MB	0.511	2-MHx	0.941	4-MHp	1.143	4-MO	1.424
nC_5	0.605	2,3-DMP	0.948	3-MHp ^I	1.156	2-MO	1.434
2,2-DMB	0.714	3-MHx	0.958	nC_8	1.221	3-MO	1.465
2,3-DMB	0.765	3-EP	0.977	2,2-DMHp	1.281	nC_9	1.581
2-MP	0.771	nC_7	1.000	2,4-DMHp	1.293		
3-MP	0.795	2,2-DMHx	1.042	2,6-DMHp	1.311		

^I Pic confondu avec celui du 3,4-DMHexane.

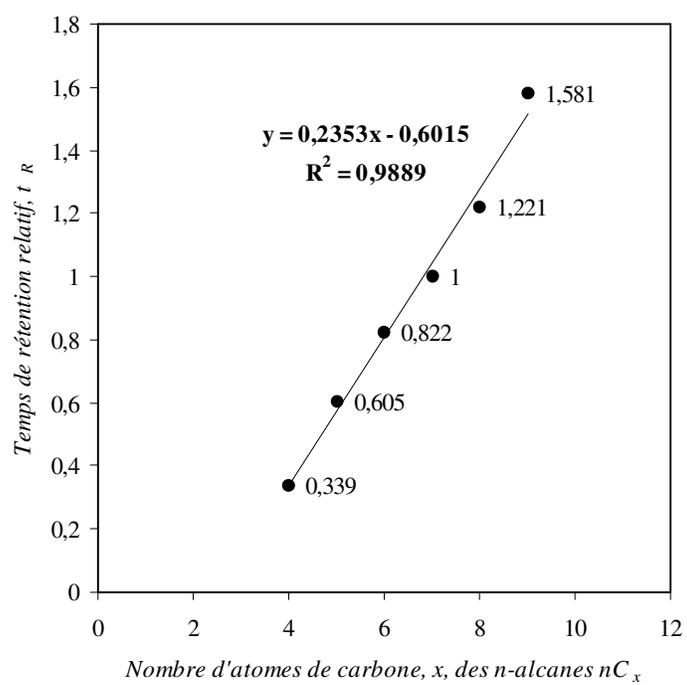


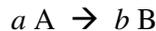
Figure A1.1. Evolution du temps de rétention relatif t_R des n -alcane, du nC_4 au nC_9 , en fonction du nombre d'atomes de carbone, x , des nC_x (la référence étant le n -heptane)

ANNEXE 2

CALCUL DE LA VITESSE DE REACTION GLOBALE

La vitesse de réaction est exprimée en nombre de moles des réactifs transformés par gramme de catalyseur et par seconde. Cette vitesse dépend de la nature du réactif, de la température de réaction et du rapport n_{H_2}/n_{HC} .

La vitesse de réaction en réacteur dynamique isotherme [1] est définie selon les calculs suivants. Le réacteur considéré est un réacteur à lit fixe, qui opère à flux constant F de gaz. Une masse de catalyseur repose sur une fine tranche du lit catalytique. Pour une réaction



le catalyseur convertit dn_A moles de A par unité de temps. Le degré d'avancement ξ_{mol} de la réaction est défini par :

$$\xi_{mol} = \frac{n_A - n_A^0}{a} \quad \rightarrow \quad \xi_{mol} = dn_A < 0 \quad \text{si} \quad a = 1$$

où n_A est le nombre de moles de A au temps t ,

n_A^0 est le nombre de moles initial de A,

a est le coefficient stœchiométrique de la réaction.

Le taux de conversion passe alors de la valeur α à $\alpha + d\alpha$, et :

$$-dn_A = r.d\omega = F.d\alpha$$

r étant la vitesse spécifique en mol/(g.s), ω la masse de catalyseur en g et, dn_A et F sont exprimés en mol/s. Ainsi, on obtient :

$$\frac{d\omega}{F} = \frac{d\alpha}{r}$$

Pour un taux de conversion α faible, cette équation peut être ramenée à l'expression :

$$\frac{\omega}{F} = \frac{\alpha}{r}$$

où, $\frac{\omega}{F} = \tau$, exprimée en s.g/mol, caractérise le temps de contact du réactif sur le catalyseur.

Dans le cas général,

$$\frac{\omega}{F} = \int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{r}$$

Pour une réaction du premier ordre, la vitesse de réaction s'écrit $r = kP_A$. Le composé A est injecté à l'entrée du réacteur avec un flux molaire F^0 , sous une pression partielle P_A . En tout point du réacteur, les flux de A et B sont définis par :

$$F_A = F^0(1-\alpha) \quad \text{et} \quad F_B = F^0\alpha$$

Comme la réaction laisse le nombre de moles constant :

$$F_A + F_B = F^0$$

Les pressions partielles sont :

$$P_A = P \frac{F_A}{F_A + F_B} = P(1-\alpha) \quad \text{et} \quad P_B = P\alpha$$

avec P la pression totale des hydrocarbures.

Donc :

$$r = kP(1-\alpha) \quad \text{et} \quad \frac{\omega}{F} = \int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{kP(1-\alpha)}$$

L'intégration donne :

$$\frac{\omega}{F} = \frac{1}{kP} \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$$

La constante de vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$k = \frac{1}{P} \frac{F}{\omega} \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$$

avec k la constante de vitesse en mol/(g.s.atm),

P la pression totale en hydrocarbures en atm,

F le flux d'hydrocarbure en mol/s,

ω la masse de catalyseur en g,

α la fraction molaire de molécules transformées.

La constante de vitesse k de la réaction de transformation de l'hydrocarbure A dépend de la température selon l'équation d'Arrhénius :

$$k = cste.e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad \leftrightarrow \quad \ln(k) = -\frac{E_A}{RT} + cste$$

avec R la constante des gaz parfaits,

T la température en K,

E_A l'énergie apparente d'activation de la réaction de transformation de l'hydrocarbure.

La vitesse de réaction r s'écrit :

$$r = \frac{F}{\omega} \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$$

Le flux d'hydrocarbure F peut être exprimé en fonction :

- du volume d'hydrocarbure injecté pour le test catalytique, V (cm³),
- du temps de passage total de l'hydrocarbure sur le catalyseur, t (s).

Le temps t est déterminé par mesure de la longueur du palier (cf. Partie Expérimentale : Figure 19).

$$F = \frac{Vd}{Mt}$$

où F s'exprime en mol/s,

d (g/cm³) est la masse volumique de l'hydrocarbure de masse molaire M (g/mol).

La vitesse de réaction r s'écrit alors :

$$r = \frac{Vd}{M\omega t} \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$$

Cette même équation s'applique pour le calcul de la vitesse de formation de chaque hydrocarbure, r_i , en remplaçant dans la formule la valeur α par le produit $\alpha.s_i$. De la même manière, les vitesses des réactions d'isomérisation et de craquage se calculent en remplaçant dans la précédente formule le terme α , respectivement, par $\alpha.s_{isom}$ et $\alpha.s_{crack}$. Ces vitesses sont exprimées en nmol/(g.s).

REFERENCE :

[1] Cornet D., in : *Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie et Procédés Chimiques* (1994) p.1250.

ANNEXE 3

TRAITEMENT DES SPECTRES DE MASSE [1]

Pour chaque composé C_nH_{2n+2} , les groupes de pics C_n , C_{n-1} et C_{n-2} sont enregistrés. A l'intérieur de chaque groupe, soit C_m , la répartition des ions principaux $[^{12}C_mH_{2m+1}]^+$ et $[^{13}C^{12}C_{m-1}H_{2m+1}]^+$ est déterminée après corrections d'isotopie naturelle et de fragmentation.

1. CORRECTION D'ISOTOPIE NATURELLE

A chaque espèce C_nH_{2n+1} correspond un pic principal, mais l'existence d'isotopes plus lourds dans les proportions naturelles entraîne la présence d'un ou plusieurs satellites aux masses immédiatement supérieures. La Figure A3.1 illustre ce propos :

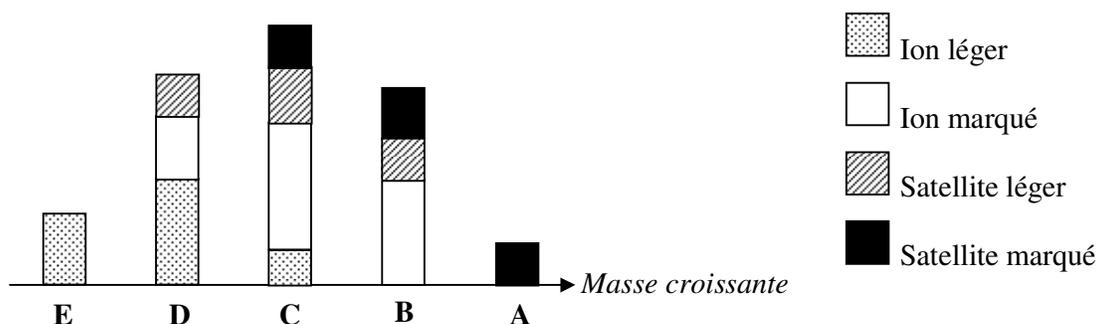


Figure A3.1. Contributions des ions et des satellites, à chaque masse

On note *C l'isotopie naturelle et ^{13}C le carbone marqué.

- la masse **A** correspond exclusivement au satellite marqué $[^*C^{13}CC_{n-2}H_{2n+1}]^+$,
- la masse **B** est celle de l'ion marqué $[^{13}CC_{n-1}H_{2n+1}]^+$, plus celle de la contribution du satellite léger $[^*CC_{n-1}H_{2n+1}]^+$, plus celle du satellite marqué $[^*C^{13}CC_{n-2}H_{2n}]^+$,
- la masse **C** est attribuée à l'ion marqué $[^{13}CC_{n-1}H_{2n}]^+$ à laquelle on ajoute celle du satellite léger $[^*CC_{n-1}H_{2n}]^+$, celle du satellite marqué $[^*C^{13}CC_{n-2}H_{2n-1}]^+$, et celle de l'ion léger $[C_nH_{2n+1}]^+$,
- la masse **D** est celle de l'ion léger $[C_nH_{2n}]^+$ à laquelle on ajoute la contribution de l'ion marqué $[^{13}CC_{n-1}H_{2n-1}]^+$ et celle du satellite léger $[^*CC_{n-1}H_{2n-1}]^+$,
- la masse **E** correspond exclusivement à celle de l'ion léger $[C_nH_{2n-1}]^+$.

Beynon [2] a rassemblé une table de multiplicateurs qui permet d'obtenir les hauteurs des masses, $M+1$ et $M+2$, à partir de la hauteur de la masse M . L'exemple suivant fournit une illustration de la correction d'isotope naturelle dans le traitement du groupe de masses associées aux ions marqués $[C_6H_{13}]^+$. Considérons le groupe de masse correspondant aux ions C_6^+ : $m/e=88-87-86-85-84$. Pour chaque masse, nous obtenons les contributions suivantes :

88				$[^*C^{13}CC_4H_{13}]^+$	SM
87		$[^{13}CC_5H_{13}]^+$	$[^*CC_5H_{13}]^+$	$[^*C^{13}CC_4H_{12}]^+$	IM+SL+SM
86	$[C_6H_{13}]^+$	$[^{13}CC_5H_{12}]^+$	$[^*CC_5H_{12}]^+$	$[^*C^{13}CC_4H_{11}]^+$	IL+IM+SL+SM
85	$[C_6H_{12}]^+$	$[^{13}CC_5H_{11}]^+$	$[^*CC_5H_{11}]^+$		IL+IM+SL
84	$[C_6H_{11}]^+$				IL

IL = ion léger ; **IM** = ion marqué ; **SL** = satellite léger ; **SM** = satellite marqué

Après la correction d'isotope naturelle, on obtient :

87		$[^{13}CC_5H_{13}]^+$	IM
86	$[C_6H_{13}]^+$	$[^{13}CC_5H_{12}]^+$	IL+IM
85	$[C_6H_{12}]^+$	$[^{13}CC_5H_{11}]^+$	IL+IM
84	$[C_6H_{11}]^+$		IL

Finalement, il ne reste plus que les contributions des ions marqués et des ions légers. Il en résulte la Figure A3.2, version corrigée de la Figure A3.1.

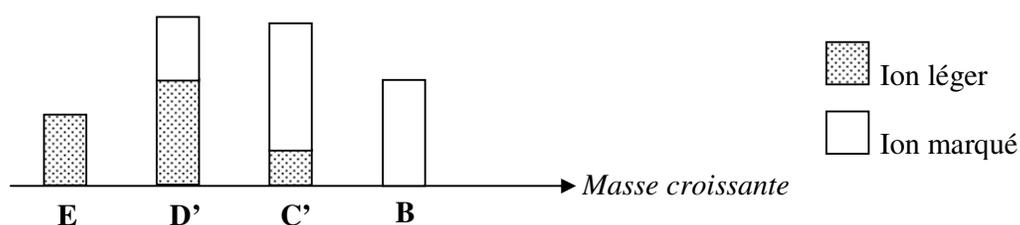


Figure A3.2. Contributions des ions et des satellites, à chaque masse, après la correction d'isotope naturelle

2. CORRECTION DE FRAGMENTATION

Dans le spectre d'un hydrocarbure corrigé de l'isotope naturelle (Figure A3.2), le nombre d'ions marqués $[^{13}CC_5H_{13}]^+$ ($[^{13}CC_{n-1}H_{2n+1}]^+$) est représenté directement par la hauteur du pic à la masse 87 (M_{n+1}). Le pic à la masse 86 (M_n) comporte, quant à lui, une

partie représentant le nombre d'ions marqués $[^{13}\text{CC}_5\text{H}_{12}]^+$ (noté **IM**) ($[^{13}\text{CC}_{n-1}\text{H}_{2n}]^+$), en plus de la partie due aux ions non marqués $[\text{C}_6\text{H}_{13}]^+$ (noté **IL**) ($[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$).

Il est nécessaire de connaître la fragmentation C–H des ions marqués. Le problème se résume à déterminer la contribution de l'ion lourd $[^{13}\text{CC}_{n-1}\text{H}_{2n}]^+$ sur l'ion léger $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$. Pour cela, le spectre de masse de l'hydrocarbure non marqué correspondant est enregistré immédiatement après chaque spectre d'hydrocarbure marqué. Ainsi, le spectre de masse de l'hydrocarbure non marqué, corrigé de l'isotopie naturelle, donne les rapports de fragmentations C–H pour chaque groupe de masse i . Pour chaque groupe de masses, le rapport de fragmentation f_i est donné en mesurant les hauteurs du pic principal et des pics « moins un hydrogène » et « moins deux hydrogènes ». En supposant que la fragmentation C–H est la même dans les molécules lourdes et légères, on a pour f_1 (« moins un hydrogène ») :

$$f_1 = \frac{[\text{C}_n\text{H}_{2n}]^+}{[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+} = \frac{[^{13}\text{CC}_{n-1}\text{H}_{2n}]^+}{[^{13}\text{CC}_{n-1}\text{H}_{2n+1}]^+}$$

Il est alors possible de connaître le nombre d'ions marqués en retranchant du pic M_n le pic M_{n+1} multiplié par f_1 .

3. RAPPORT D'ISOTOPIE

Après les corrections d'isotopie naturelle et de fragmentation, la contribution, pour une masse donnée, ne peut provenir que des ions légers et lourds correspondants. Par conséquent, afin de distinguer la contribution de l'ion lourd $[^{13}\text{CC}_{n-1}\text{H}_{2n+1}]^+$ sur l'ion léger $[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+$, on définit le rapport d'isotopie r_n entre le nombre des ions comportant un carbone 13 et le nombre des ions sans carbone 13 :

$$r_n = \frac{[^{13}\text{CC}_{n-1}\text{H}_{2n+1}]^+}{[\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]^+}$$

Dans le cas des hexanes, on aura, par exemple :

$$r_6 = \frac{[^{13}\text{CC}_5\text{H}_{13}]^+}{[\text{C}_6\text{H}_{13}]^+} \text{ pour le groupe de pics parents (87),}$$

$$r_5 = \frac{[^{13}\text{CC}_4\text{H}_{11}]^+}{[\text{C}_5\text{H}_{11}]^+} \text{ pour le groupe de fragments moins méthyle (72),}$$

$$r_4 = \frac{[^{13}\text{CC}_3\text{H}_9]^+}{[\text{C}_4\text{H}_9]^+} \text{ pour le groupe de fragments moins éthyle (58).}$$

Ces rapports correspondent au spectre d'un mélange d'hydrocarbures lourds et légers, avec pour chaque groupe de masse, $\frac{r_n}{1+r_n}$ molécules lourdes et $\frac{1}{1+r_n}$ molécules légères. De ces fractions molaires, il est alors possible d'extraire le spectre que donnerait la molécule lourde isotopiquement pure.

Désignons par a_5 et a_4 les abondances relatives en ions lourds moins méthyle $[^{13}\text{CC}_4\text{H}_{11}]^+$ et en ions lourds moins éthyle $[^{13}\text{CC}_3\text{H}_9]^+$, dans une molécule « lourde » isotopiquement pure. La fragmentation moins méthyle du mélange « lourds+légers » conduit à $a_5 \cdot \frac{r_6}{1+r_6}$ fragments lourds et à $(1-a_5) \cdot \frac{r_6}{1+r_6} + \frac{1}{1+r_6}$ fragments légers.

$$\text{D'où : } r_5 = \frac{a_5 \cdot r_6}{(1-a_5)(1+r_6)} \text{ et } r_4 = \frac{a_4 \cdot r_5}{(1-a_4)(1+r_5)}.$$

C'est à partir de ces deux équations que a_5 et a_4 se déduisent :

$$a_5 = \frac{r_5(1+r_6)}{r_6(1+r_5)} \qquad a_4 = \frac{r_4(1+r_6)}{r_6(1+r_4)}$$

C'est à l'aide des abondances relatives a_5 et a_4 que se détermine la position du ^{13}C .

4. CALCUL DES FRACTIONS MOLAIRES DES VARIETES ISOTOPIQUES

Pour localiser la position du carbone 13 dans une molécule, il est indispensable de connaître les abondances relatives a_5 et a_4 en ions lourds dans les fragments moins méthyle et moins éthyle de toutes les variétés isotopiques. Le Tableau A3.1 regroupe ces valeurs.

En considérant que le spectre de masse du mélange analysé est une combinaison linéaire des spectres de ces composants, et en désignant par $a_5(i)$ et $a_4(i)$ les abondances relatives en carbone 13 des ions déméthylés et dééthylés, pour la variété isotopique i , il est possible d'écrire le système suivant :

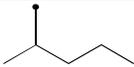
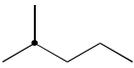
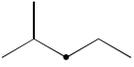
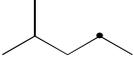
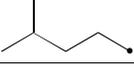
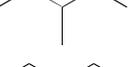
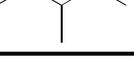
$$a_5 = \sum c(i) \cdot a_5(i)$$

$$a_4 = \sum c(i).a_4(i)$$

$$1 = \sum c(i)$$

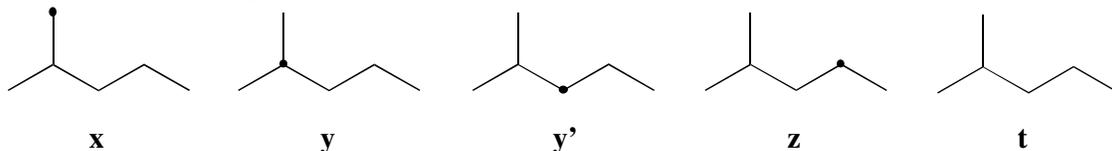
où, $c(i)$ désignent les fractions molaires des différentes variétés isotopiques i présentes dans le mélange.

Tableau A3.1. Spectre de masse des méthylpentanes marqués : abondances relatives $a_5(i)$ et $a_4(i)$.

Hydrocarbure	a_5	a_4
	0.500	0.975
	0.997	0.970
	0.990	0.900
	0.990	0.080
	0.990	0.115
	0.152	0.977
	0.995	0.952
	0.997	0.540
	0.918	0.532

4.1. Cas du 2-MéthylPentane

Il existe cinq variétés de 2-MéthylPentane :



Le nombre de variétés isotopiques est supérieur au nombre de relations. L'indétermination est levée en supposant que y et y' ont les mêmes valeurs de base a_5 et a_4 . En effet, pour ces deux isotopes, les fragments moins éthyle et moins méthyle sont principalement lourds, contrairement aux trois autres molécules. Pour le système d'équations correspondant au 2-MéthylPentane, les concentrations de x , y , et z sont écrites en fonction de

celle de **t**. Ainsi, en se référant aux valeurs $a_5(i)$ et $a_4(i)$ données par le Tableau A2.1, les équations suivantes sont obtenues :

$$0.500 \mathbf{x} + 0.997 \mathbf{y} + 0.990 \mathbf{z} = a_5 - 0.900 \mathbf{t}$$

$$0.975 \mathbf{x} + 0.970 \mathbf{y} + 0.080 \mathbf{z} = a_4 - 0.115 \mathbf{t}$$

$$\mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{z} = 1 - \mathbf{t}$$

Après une inversion de la matrice, on obtient :

$$\mathbf{x} = 1.9901 - 2.0120 a_5 + 0.0160 a_4 - 0.0010 \mathbf{t}$$

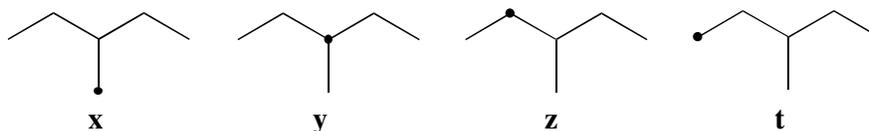
$$\mathbf{y} + \mathbf{y}' = -2.0920 + 2.0230 a_5 + 1.1080 a_4 - 0.0385 \mathbf{t}$$

$$\mathbf{z} = 1.1010 - 0.0110 a_5 + 1.1240 a_4 - 0.9605 \mathbf{t}$$

Les valeurs de base a_5 et a_4 des deux variétés isotopiques **z** et **t** étant assez semblables, une bonne approximation des valeurs **x**, **y + y'**, **z + t** est obtenue à l'aide de ces équations.

4.2. Cas du 3-MéthylPentane

Il existe quatre variétés de 3-MéthylPentane :



Tout échantillon de 3-MéthylPentane peut être considéré comme un mélange de ces variétés isotopiques $\mathbf{x} + \mathbf{y} + \mathbf{z} + \mathbf{t} = 1$, dans les proportions (**x**, **y**, **z**, **t**). En résolvant un système d'équations suivant le même principe que pour le 2-MéthylPentane, on obtient :

$$\mathbf{x} = 1.1774 - 1.1778 a_5 - 0.0057 a_4 - 0.0908 \mathbf{t}$$

$$\mathbf{y} = -2.4683 + 1.1549 a_5 + 2.4387 a_4 - 0.0445 \mathbf{t}$$

$$\mathbf{z} = 2.2909 + 0.0229 a_5 - 2.4330 a_4 - 0.8647 \mathbf{t}$$

Les valeurs de base a_5 et a_4 des deux variétés isotopiques **z** et **t** étant voisines, une bonne approximation des valeurs **x**, **y**, et **z + t** est obtenue par ces équations.

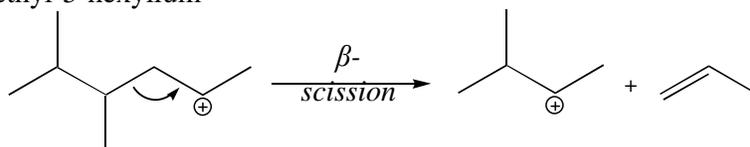
REFERENCES :

- [1] Corolleur C., *Thèse*, Université de Caen (1969).
- [2] Beynon J., in : *Mass Spectrometry and its application to organic chemistry* (Elsevier Publ. Comp., 1960).

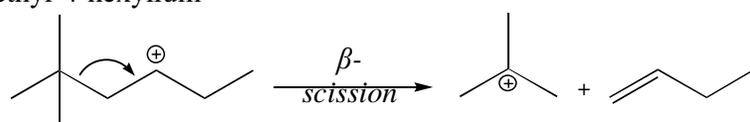
ANNEXE 4

IONS DIMETHYLCARBENIUMS SECONDAIRES C₈⁺

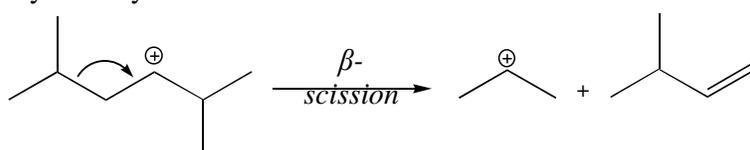
(7) 23-diméthyl-5-hexylium



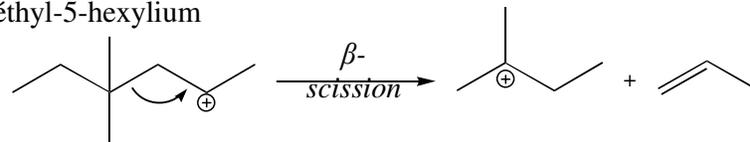
(8) 22-diméthyl-4-hexylium



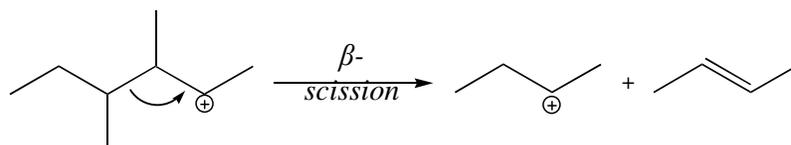
(9) 25-diméthyl-4-hexylium



(10) 33-diméthyl-5-hexylium



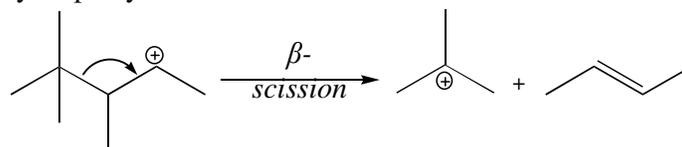
(11) 34-diméthyl-2-hexylium



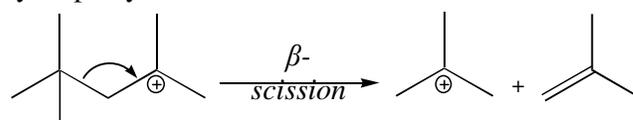
ANNEXE 5

IONS CARBENIUMS TRIMETHYLPENTYLIUM C₈⁺

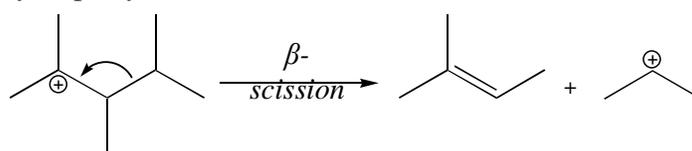
(12) 223-triméthyl-4-pentylium



(13) 224-triméthyl-4-pentylium



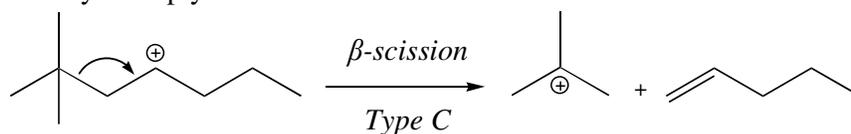
(14) 234-triméthyl-2-pentylium



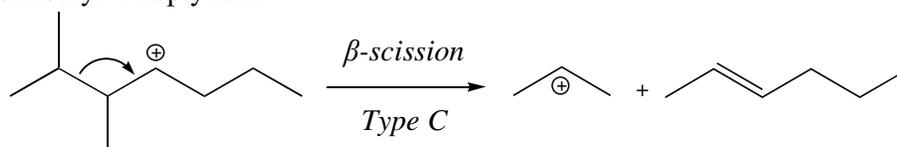
ANNEXE 6

IONS DIMETHYLCARBENIUMS SECONDAIRES C₉⁺

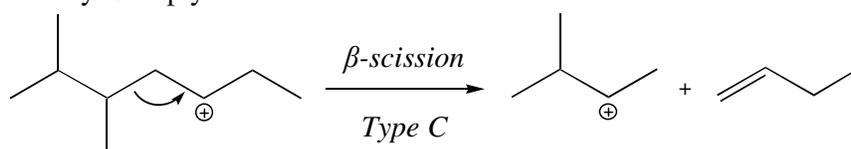
(18) 22-diméthyl-4-heptylium



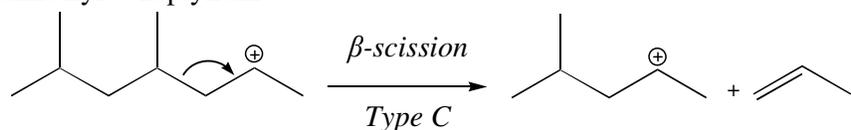
(19) 23-diméthyl-4-heptylium



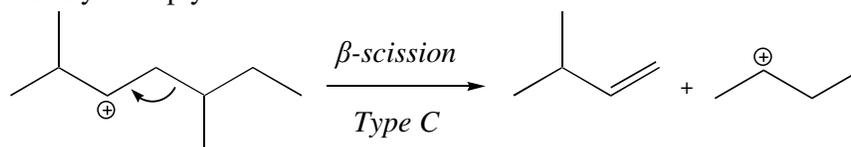
(20) 23-diméthyl-5-heptylium



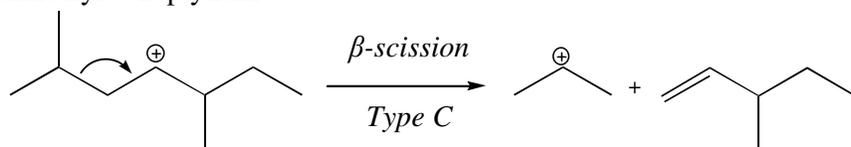
(21) 24-diméthyl-6-heptylium



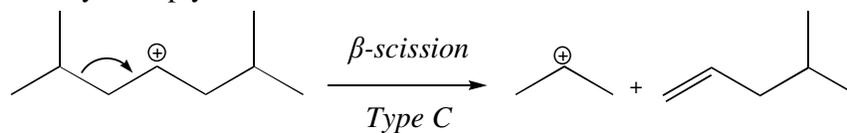
(22) 25-diméthyl-3-heptylium



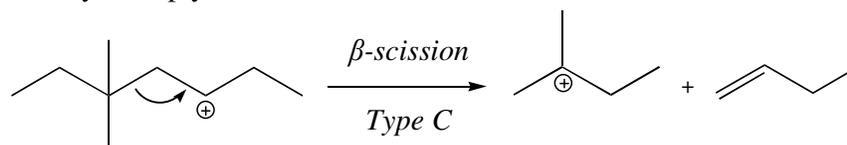
(23) 25-diméthyl-4-heptylium



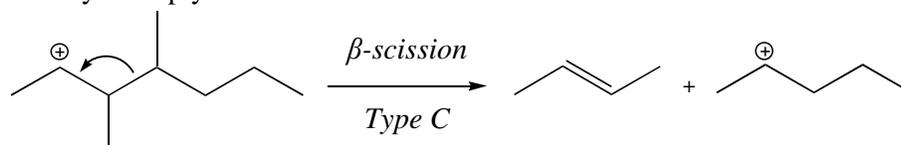
(24) 26-diméthyl-4-heptylium



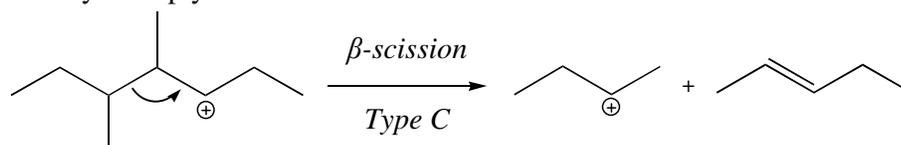
(25) 33-diméthyl-5-heptylium



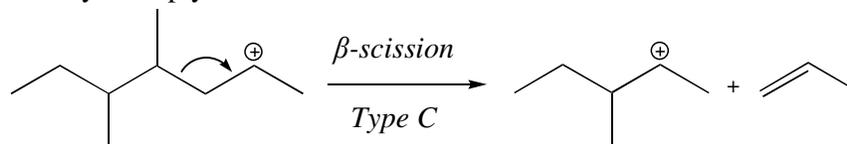
(26) 34-diméthyl-2-heptylium



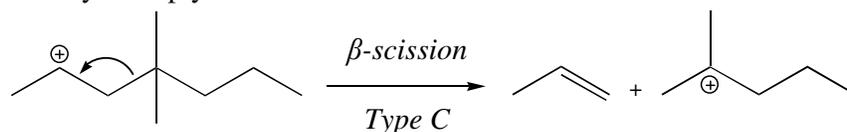
(27) 34-diméthyl-5-heptylium



(28) 34-diméthyl-6-heptylium



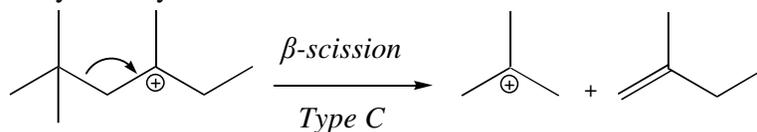
(29) 44-diméthyl-2-heptylium



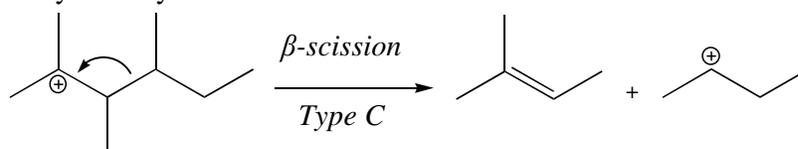
ANNEXE 7

IONS CARBENIUMS TRIMETHYLHEXYLIUM C₉⁺

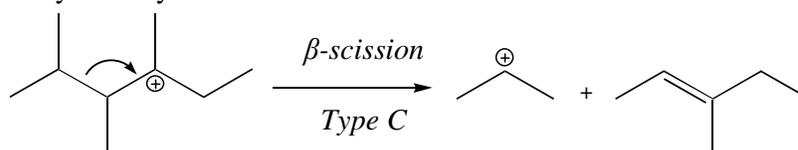
(30) 224-triméthyl-4-hexylium



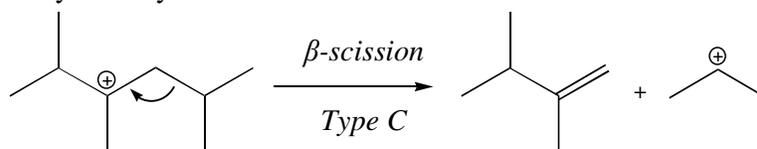
(31) 234-triméthyl-2-hexylium



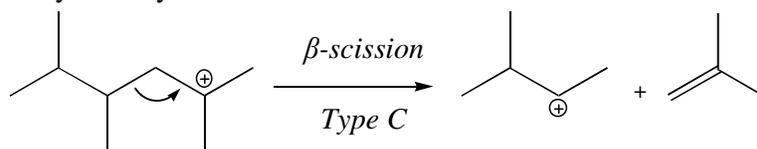
(32) 234-triméthyl-4-hexylium



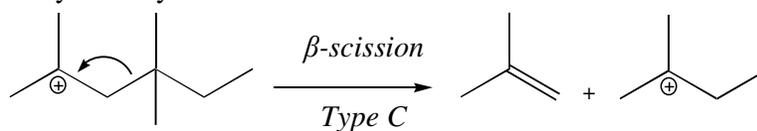
(33) 235-triméthyl-3-hexylium



(34) 235-triméthyl-5-hexylium



(35) 244-triméthyl-2-hexylium



ANNEXE 8

LES CATALYSEURS SAZ ET SGZ [1]

Les catalyseurs à base de zircone sulfatée modifiée à l'aluminium et au gallium ont été préparés à l'Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés de l'Université Catholique de Louvain par l'équipe du Professeur G. Poncelet. Les méthodes de préparation de ces catalyseurs sont décrites dans la littérature [1]. Ces solides acides ont été caractérisés par les techniques de BET, DRX, Raman, XPS, NH₃-TPD, et NH₄⁺-IR. Les abréviations, SZ, SAZi, SGZi, SAZc, et SGZc, désigneront ces zircons sulfatés (SZ) modifiés par de l'Al (A) ou du Ga (G), soit par imprégnation (i), soit par coprécipitation (c). Le Tableau A8.1 rassemble les données caractérisant ces catalyseurs.

Tableau A8.1. Données caractérisant les catalyseurs SAZ et SGZ [1].

	SZ	SZAi	SGZi	SAZc	SGZc
Propriétés texturales					
Surface spécifique (m ² /g)	96	137	125	103	97
Volume poreux (cm ³ /g)	0.105	0.146	0.137	0.076	0.083
Teneur en sulfate (% en poids)					
c.a. ^H	4.86	8.14	7.26	8.15	6.50
TGA	4.34	7.65	6.87	7.15	5.82
Densité de sulfate					
SO ₄ ²⁻ /nm ²	3.2	3.7	3.6	5.0	4.2
Recouvrement de surface (%)					
	79.3	93.1	91.0	124.0	105.0
Teneur en eau (% en poids)					
TGA	3.12	5.97	5.03	5.25	3.93
Fraction de Monoclinique (%)					
	40.6	12.8	14.3	5.4	<5
Analyse XPS					
S/Zr					
c.a. ^H	—	0.126	0.118	0.119	0.095
xps	0.136	0.147	0.152	0.198	0.160
M/Zr					
c.a. ^H	—	0.058	0.060	0.055	0.056
xps	—	0.048	0.035	0.061	0.045
Acidité					
NH ₃ -TPD (μmol/g)	248	342	394	298	284
(μmol/m ²)	2.58	2.50	3.15	2.89	2.93
(μmol SO ₄ ²⁻ /μmol NH ₃)	1.98	2.33	1.82	2.70	2.29
NH ₄ ⁺ -IR (a.u./m ²)					
250°C	1.42	2.41	2.45	2.14	2.44
450°C	0.003	0.168	0.256	0.194	0.227

^H c.a., chemical analysis.

REFERENCE :

[1] Moreno J.A., and Poncelet G., *J. Catal.* **203** (2001) 453.

PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS, RESUME DE THESE ET ABSTRACT

PUBLICATIONS

- **Demirci Ü.B., and Garin F., *Catal. Lett.* 76 (2001) 45.**
« From bifunctional site to metal-proton site in alkane reforming reactions on sulphated-zirconia-supported Pt or Pd or Ir catalysts »
- **Demirci Ü.B., and Garin F., *J. Mol. Catal. A*, 188 (2002) 233.**
« Kinetic study of *n*-heptane conversion on sulphated zirconia supported platinum catalyst : the metal-proton adduct is the active site »
- **Demirci Ü.B., and Garin F., *J. Mol. Catal. A*,**
« A skeletal rearrangement study of a carbon-13 labelled 3-methylpentane on doped sulphated zirconia catalysts»

COMMUNICATIONS ORALES

- ***Congrès GECAT 2001, 28-31 mai 2001, Ile d'Oléron, France.***
« Du site bifonctionnel au site adduit métal-proton dans les réactions d'isomérisation de *n*-alcanes sur des catalyseurs Pt ou Ir supportés sur zircone sulfatée »
- ***Séminaire Jeunes Chercheurs en Chimie des Métaux de Transition / Chimie Inorganique, 22 janvier 2002, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.***
« Du site bifonctionnel au site adduit métal-proton. Réactions d'isomérisation du *n*-heptane sur des catalyseurs Pt, Ir ou Pd supportés sur zircone sulfatée »

PRESENTATION DE POSTER

- ***International Symposium on Acid-Base Catalysis IV (ABC IV), 07-12 mai 2001, Matsuyama, Japon.***
« Conversion of *n*-alkanes on Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Application to the degradation of a heavy paraffin »

RESUME DE THESE (VERSION LONGUE)

La zircone sulfatée, « $ZrO_2-SO_4^{2-}$ », est un catalyseur acide solide, utilisée dans les réactions d'isomérisation et de craquage d'hydrocarbures. Malgré une forte activité, elle se désactive rapidement par empoisonnement de ses sites actifs. Toutefois, l'addition d'un métal, comme le platine, améliore sa stabilité et son activité. Cette fonction métallique, additionnée à la fonction acide de la zircone sulfatée, confère alors au catalyseur un caractère bifonctionnel. En général, la partie métallique a pour rôle la déshydrogénation et l'hydrogénation de l'alcane, et la partie acide est la fonction principale de l'isomérisation. La transformation de l'alcane suit alors le mécanisme bifonctionnel classique^[1]. Globalement, tout ce qui concerne les zircons sulfatés sont des sujets qui prêtent à la controverse. Les débats se portent sur la structure et la nature des sites actifs, sur les propriétés acides, sur le rôle du métal de transition, sur les propriétés physico-chimiques, et sur les mécanismes réactionnels.

Nos travaux se sont focalisés sur l'étude de l'isomérisation et du craquage des alcanes, du *n*-hexane au *n*-nonane, sur des catalyseurs zircons sulfatés modifiés par les métaux, platine, iridium, ou palladium, avec pour principal objectif la compréhension des mécanismes réactionnels par lesquels ces molécules se réarrangent.

La zircone sulfatée est synthétisée en une étape, suivant un procédé sol-gel. Elle présente les caractéristiques physiques suivantes : une structure cristalline de ZrO_2 quadratique ; une surface spécifique de 81 m²/g ; et, une teneur en soufre de 1,1 % en poids. L'addition du métal, à 0,2% en poids, est obtenue par imprégnation d'un sel métallique sur le support zircone sulfatée.

Le catalyseur platine supporté sur zircone sulfatée, « $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ », a fait l'objet d'études en reformage catalytique. Sur ce catalyseur, la contribution de la réaction de craquage augmente avec la longueur de la chaîne carbonée du réactif. En effet, alors que, le *n*C₆ s'isomérisent totalement et que le *n*C₈ et le *n*C₉ se craquent préférentiellement, le *n*C₇ présente un comportement particulier puisqu'il s'isomérisent aux faibles conversions mais se dégrade aux fortes conversions. Le *n*-heptane est donc considéré comme la molécule de « transition » entre les alcanes qui donnent principalement des isomères (*n*C₄ à *n*C₆), et ceux pour lesquels la réaction de craquage prédomine (*n*C₈ et *n*C₉). L'explication d'un tel comportement réside dans la nature et le nombre des intermédiaires réactionnels pour les

^[1] Mills G.A., Heinemann H., Milliken T.H., and Oblad A.G., *Ind. Eng. Chem.* **45** (1953) 134.

réactions de craquage. D'une manière générale, il est admis que, pour un catalyseur bifonctionnel, cette réaction ne peut avoir lieu qu'avec des intermédiaires dialkyl- et trialkyl-carbéniums tertiaires ^[2]. En ne considérant que les ions diméthyl-carbéniums tertiaires, le nC_6 ne présente aucun intermédiaire susceptible de se craquer, alors que le nC_7 conduit au 2,4-diméthyl-2-pentylum comme intermédiaire. De plus, cet ion est identifiable par l'analyse des distributions de produits, puisqu'il est à l'origine de la totalité des produits de craquage, C_3+iC_4 . Avec du nC_8 et du nC_9 , l'identification complète des intermédiaires de craquage est plus compliquée du fait d'un grand nombre de possibilités d'espèces « diméthyles » et « triméthyles ». Ce dernier point justifie la prédominance de la réaction de craquage pour ces deux alcanes.

Les conversions des alcanes, nC_7 à nC_9 , sur Pt/-, Ir/- et Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ montrent deux évolutions particulières de la sélectivité en isomères, d'une part, avec la température de réaction, et d'autre part, avec la nature du métal de transition.

En catalyse purement acide, l'élévation de la température de réaction favorise la réaction de craquage au détriment de l'isomérisation. Toutefois, pour nos catalyseurs et pour nos réactifs, cette caractéristique n'est pas vérifiée. Par exemple, pour la conversion du nC_7 sur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, à isoconversion de l'ordre de 20%, la sélectivité en isomères baisse de 65% à 20% avec l'élévation de la température de 150° à 200°C, alors qu'elle augmente de 20% à 70% de 200° à 250°C.

La seconde évolution inattendue est observée pour la conversion du nC_7 , à 150°C, sur nos trois catalyseurs qui se distinguent uniquement par la nature du métal. A cette température, ces métaux, Pt, Ir et Pd, n'ont pour unique rôle que la déshydrogénation et l'hydrogénation des réactifs. Cependant, les sélectivités en isomères, à isoconversion d'environ 10%, sont différentes d'un catalyseur à l'autre et voisines de 70, 50 et 20%, respectivement pour Pt/-, Pd/- et Ir/ZrO₂-SO₄²⁻. Or, comme ces catalyseurs sont constitués du même support et comme les conditions expérimentales sont identiques, les sélectivités en isomères auraient dû présenter des valeurs similaires compte tenu du fait qu'à cette température ces métaux sont inactifs vis-à-vis des réactions de rupture des liaisons carbone-carbone.

Il a été établi dès 1953 qu'en catalyse bifonctionnelle, la conversion d'un alcane suit un mécanisme classique [1]. Toutefois, nos résultats amènent un doute quant à la validité de

^[2] Blomsma E., Martens J.A., and Jacobs P.A., *J. Catal.* **159** (1996) 323.

ce mécanisme pour nos catalyseurs. En effet, avec ce mécanisme [1], après déshydrogénation du réactif sur un site métallique, l'alcène formé migre vers le site acide, où il est protoné et isomérisé ou craqué. Ce modèle est basé sur des étapes d'adsorption dissociative du réactif sur le métal qui postule la non participation du métal dans des processus autres que la déshydrogénation et l'hydrogénation.

Nos résultats suggèrent plutôt la présence d'un mécanisme faisant intervenir un site actif unique, l'adduit métal-proton $[(H_y-M_m)(H_x)^{x+}]$. Cet adduit regroupe les sites métallique et acide. Ainsi, la conversion d'un alcane se déroule sur ce site sans que l'intermédiaire réactionnel n'ait besoin de migrer entre des sites métallique et acide. Toutes les étapes précédemment suggérées se trouvent réduites, dans notre hypothèse, qu'à une seule réaction d'adsorption associative suivie de processus concertés. L'espèce adsorbée sur la fonction métallique est une espèce agostique, pour laquelle un atome d'hydrogène, d'un groupe C-H de la chaîne alkyle, est lié, de manière covalente, simultanément à un atome de carbone et à un métal de transition, donnant lieu à des interactions M---H-C. Ceci provoque une liaison à deux électrons et trois centres^[3].

La différence de comportement catalytique observée avec l'élévation de la température de réaction s'explique par une participation de la catalyse métallique. Entre 150°-200°C, les métaux ne sont actifs que pour la rupture de liaisons C-H, et donc la catalyse n'est qu'acide. Par contre, entre 200°-250°C, les métaux s'activent vis-à-vis des liaisons C-C, participant alors aux réactions d'isomérisation. La catalyse est donc acide et métallique.

La présence d'une espèce agostique explique la différence dans les sélectivités en isomères, observée sur les trois catalyseurs, quand les métaux sont inactifs pour la rupture des liaisons C-C. L'interaction $\overline{M---H-C}$ intervient entre un centre métallique déficitaire en électron(s) et une liaison C-H d'un groupement alkyle. Cette interaction réactif-métal dépend donc de l'environnement électronique du métal (électroaffinité).

L'étude cinétique de la conversion du nC_7 sur $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$ confirme nos résultats.

Tout d'abord, l'ordre partiel par rapport à la pression d'hydrocarbure est de +1, et ce, quelles que soient la température de réaction et la pression en hydrogène. Cette valeur est conforme à celle observée pour un catalyseur bifonctionnel « type ».

Ensuite, à 150°C, l'ordre partiel par rapport à la pression d'hydrogène présente des valeurs différentes de -0,50 et +0,85 à basse pression (0,25-1,0 bar) et à haute pression (1,2-

^[3] Brookhart M., and Green M.L.H., *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 395.

4,5 bar) respectivement. Ces ordres tendent vers zéro avec l'élévation de la température. Par ailleurs, la transition entre ces deux intervalles de pression se caractérise par une baisse d'activité. En fait, à 150°C et à basse pression, Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ se comporte comme un catalyseur bifonctionnel, sur lequel l'alcane est activé par la fonction métallique de l'adduit. Par contre, à haute pression d'hydrogène, l'excès d'hydrogène provoque un déplacement de la réactivité de la partie métallique vers la partie acide de l'adduit. Ce phénomène se caractérise par une désactivation du catalyseur. De plus, l'élévation de la température implique aussi une participation accrue de la catalyse acide.

Enfin, les énergies apparentes d'activation sont égales à environ 31 kcal/mol, à 1 bar, et à approximativement 19 kcal/mol, à 2 et 3 bar. Or, ces valeurs sont représentatives, respectivement, d'une catalyse bifonctionnelle et d'une catalyse acide. Cette observation confirme le passage d'une catalyse bifonctionnelle à une catalyse acide avec l'augmentation de la pression d'hydrogène.

Compte tenu de ces résultats, nous avons étudié le vieillissement de ces catalyseurs et plus précisément du Pt/ZrO₂-SO₄²⁻. Ce solide se désactive, mais le degré de désactivation dépend de la nature de la molécule sonde. En présence du *n*-heptane, la baisse d'activité est très faible. Par contre, avec l'utilisation d'heptène, le catalyseur perd environ deux tiers de son activité catalytique. Ce fort vieillissement s'explique par un empoisonnement des sites actifs par le coke. Les alcènes sont les précurseurs de sa formation.

Le concept d'adduit métal-proton se retrouve aussi pour des catalyseurs bimétalliques supportés sur zircone sulfatée, même si l'ajout d'un second métal au Pt/ZrO₂-SO₄²⁻ a d'importante conséquence sur l'activité et la sélectivité. L'iridium et l'étain ont un effet néfaste sur l'activité, alors que le palladium l'améliore. Ces changements de propriétés catalytiques s'expliquent par un effet électronique et par une ségrégation superficielle d'un des deux métaux, ce qui implique une dilution, réduisant ainsi la taille des ensembles d'atomes du métal subissant la ségrégation. C'est ainsi que le platine, le palladium et l'étain ségréguent, respectivement, pour les bimétalliques Pt-Ir, Pt-Pd, et Pt-Sn. La proximité de deux métaux de nature différente influe sur les densités électroniques. L'iridium s'enrichit en électron(s) provenant du platine, dont la conséquence est une plus forte interaction platine-

adsorbat, et donc une plus faible interaction iridium-adsorbat ; le palladium et l'étain abaissent aussi la densité électronique du platine [1].

Nous avons aussi développé un travail de collaboration avec le laboratoire *Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés* de l'*Université Catholique de Louvain* dans le but d'étudier le comportement catalytique des supports zircons sulfatés modifiés par l'aluminium ou le gallium qui provoque une plus grande stabilité et une acidité accrue de ces catalyseurs. Nous avons utilisé la technique du traçage isotopique au carbone 13 pour étudier ces systèmes catalytiques. Cette approche apporte beaucoup d'informations sur les mécanismes de réaction. L'isomérisation du 3-méthylpentane-3-¹³C sur ces zircons sulfatés modifiés ou non à l'aluminium ou au gallium, dont toutes les caractéristiques physiques ont été déterminées^[5], révèle trois particularités intéressantes. Tout d'abord, la structure cristalline monoclinique semble favoriser les processus répétitifs mettant en jeu deux étapes réactionnelles. Ensuite, les réactions d'isomérisation se déroulent préférentiellement selon un processus en une étape, qui implique des intermédiaires cyclopropane protoné, cyclobutane protoné et bicyclopropane protoné. L'intervention de l'intermédiaire bicyclopropane protoné est d'autant plus favorisée que les échantillons exhibent une plus forte acidité de Brønsted. Enfin, l'addition de platine aux différentes zircons sulfatés a pour conséquence principale la suppression quasi complète des processus répétitifs. Ce phénomène se justifie par le pouvoir hydrogénant du platine, qui entraîne une désorption de l'intermédiaire réactionnel, l'empêchant ainsi de subir une transformation consécutive.

La même étude, menée avec notre catalyseur Pt/ZrO₂-SO₄²⁻, montre des distributions des variétés isotopiques relativement voisines. En comparant ces distributions et en considérant l'intervention de l'intermédiaire bicyclopropane protoné dans les processus réactionnels comme un critère d'évaluation d'acidité du catalyseur, notre support acide solide semble avoir une acidité similaire à celle des précédentes zircons sulfatés [5].

Pour résumer, l'isomérisation et le craquage d'alcane sur les catalyseurs Pt-, Ir-, et Pd/ZrO₂-SO₄²⁻ suivent un mécanisme bifonctionnel particulier, qui implique un adduit métal-proton [(H_y-M_m)(H_x)^{x+}] et une étape d'adsorption associative conduisant à la formation d'une espèce agostique, cette dernière étant ensuite le siège de processus concertés. Cet adduit regroupe les sites métallique et acide.

[1] Hammer B., and Nørskov J.K., *Adv. Catal.* **45** (2000) 71.

[5] Moreno J.A., and Poncelet G., *J. Catal.* **203** (2001) 453.

RESUME DE THESE (VERSION COURTE)

Le travail décrit dans ce mémoire concerne l'isomérisation des *n*-alcane, nC_6 à nC_9 , sur des zircons sulfatés modifiés par les métaux, platine, iridium ou palladium, avec pour principal objectif la compréhension des mécanismes réactionnels.

Malgré le caractère bifonctionnel des catalyseurs, la transformation des alcanes ne suit pas le mécanisme bifonctionnel « idéal ». Nos résultats suggèrent plutôt un mécanisme faisant intervenir un site actif unique, l'adduit métal-proton $[(H-M_m)(H_x)^{x+}]$, et une étape d'adsorption associative. Cet adduit regroupe les sites métallique et acide. Toutes les étapes de la réaction se déroulent en une seule adsorption de la molécule sur la fonction métallique. L'espèce adsorbée est une espèce agostique, pour laquelle un atome d'hydrogène, d'un groupe C-H de la chaîne alkyle, est lié, de manière covalente, simultanément à un atome de carbone et à un métal de transition.

Ce mécanisme bifonctionnel particulier est confirmé par des études cinétiques, qui, par ailleurs, révèlent un effet de la pression d'hydrogène sur la réactivité des catalyseurs. Avec l'élévation de la pression d'hydrogène, mais aussi avec celle de la température de réaction, a lieu un passage d'une catalyse bifonctionnelle à une catalyse acide.

Ce mécanisme s'applique aussi aux catalyseurs bimétalliques à base de platine, où le second métal implique un effet électronique et une ségrégation superficielle, entraînant, respectivement, des modifications de la densité électronique du platine et du nombre d'adduits.

Le traçage isotopique au carbone 13 apporte des informations sur les mécanismes d'isomérisation. Ces réactions se déroulent préférentiellement selon un processus en une étape faisant intervenir des intermédiaires cyclopropanes protonés. Néanmoins, la structure cristalline monoclinique semble favoriser les processus répétitifs. Par ailleurs, cette technique au ^{13}C peut aussi fournir des renseignements pour l'évaluation de l'acidité de catalyseurs.

Mots-clés :

n-alcane ; isomérisation ; craquage ; Pt, Ir ou Pd supportés sur zircone sulfatée ; catalyse bifonctionnelle ; catalyse acide ; mécanisme bifonctionnel ; adduit métal-proton ; agostique ; cinétique ; effet de la pression d'hydrogène ; catalyseurs bimétalliques ; effet électronique ; ségrégation superficielle ; ions carbéniums ; alcane marqué au carbone 13 ; cyclopropane protoné ; bicyclopropane protoné ; cyclobutane protoné ; acidité.

ABSTRACT

PARTICULAR BIFUNCTIONAL CHARACTER OF SULPHATED ZIRCONIA SUPPORTED Pt, Ir, OR Pd CATALYSTS IN ALKANES REFORMING REACTIONS

Isomerization reactions of *n*-alkanes, from nC_6 to nC_9 , on sulphated zirconia supported platinum, iridium, or palladium, catalysts are described in this work, the aim being to contribute to better understand the mechanisms through which those reactants are rearranged.

Despite the bifunctional character of the catalysts, the alkane transformation is not explained by the classical bifunctional mechanism. Our results are rather in favour of a metal-proton adduct model $[(H-M_m)(H_x)^{x+}]$, and an associative adsorption step. This adduct gathers the metallic and the acidic sites. All the reaction steps are achieved during a single residence of the molecule on the metallic function. The adsorbed species is an agostic species, for which a hydrogen atom, of a C-H bond of an alkyl group, is covalently bonded both to a carbon atom and to a transition metal atom.

This particular bifunctional mechanism is confirmed by kinetic studies, which, moreover, display a hydrogen pressure influence on the catalysts reactivity. A transition from bifunctional catalysis to acid catalysis occurs with the increase of hydrogen pressure and with the enhancement of the reaction temperature.

This mechanism applies also to bimetallic catalysts with platinum. However, with a second metal, an electronic effect and a surface segregation provoke changes in platinum electronic density and in adduct relative amounts.

The use of a carbon 13 labelled alkane provides information about isomerization reaction mechanisms. These reactions occur in accordance with a one step process involving protonated cyclopropane intermediates. However, on pure sulphated zirconia the monoclinic crystal structure seems to favour repetitive processes. Moreover, this ^{13}C technique can bring data for the catalysts acidity assessment.

Keywords :

n-alkanes ; isomerization ; cracking ; sulphated zirconia supported Pt or Pd or Ir catalysts ; bifunctional catalysis ; acid catalysis ; bifunctional mechanism ; metal-proton adduct ; agostic species ; kinetic ; hydrogen pressure effect ; bimetallic catalysts ; electronic effect ; surface segregation ; carbenium ions ; carbon 13 labelled alkane ; protonated cyclopropane ; protonated bicyclopropane ; protonated cyclobutane ; acidity.