

THESE

Présentée à

L'Université Louis Pasteur de Strasbourg

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE PHYSIQUE

par

Hafsia BELATEL

**" CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES
CATALYTIQUES DES OXYDES DE MOLYBDENE ET DE
TUNGSTENE. CORRELATION ENTRE STRUCTURE DE
SURFACE ET ACTIVITE CATALYTIQUE "**

Soutenue publiquement le 01 Avril 2005 devant la Commission d'Examen :

Professeur Magali Boutonnet
Professeur Mohammed Bettahar
Professeur Yves Holl
Professeur Brahim Djellouli
Professeur Ali Katrib
Docteur François Garin

Rapporteur Externe
Rapporteur Externe
Rapporteur Interne
Examineur
Directeur de thèse
Co -directeur de thèse

إلى أمي , إلى أبي.....

A ma mère, à mon père.....

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés Pour la Catalyse (LMSPC), European Laboratory for Catalysis and Surface Sciences (ELCASS) sous la direction de Monsieur A. Katrib, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg et de Monsieur F. Garin, Directeur de recherche au CNRS et Directeur du LMSPC.

Mes remerciements vont tout particulièrement à mon Dieu pour m'avoir accordé ce projet et m'avoir donné la force pour le mener à terme.

Je remercie Monsieur Ali Katrib de m'avoir confié ce thème.

Egalement, je tiens à remercier Monsieur François Garin de m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire ainsi que pour la co-direction de cette thèse.

J'adresse mes remerciements aux membres de Jury, Madame M. Boutonnet, Monsieur M. Bettahar, Monsieur Y. Holl, Monsieur B. Djellouli pour l'honneur qu'il me font de juger ce travail.

Que Madame A. Méens et M. Bacri trouvent ici ma gratitude pour leur aide très précieuse dans la caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique à balayage et les mesures des surfaces spécifiques.

Je remercie Monsieur C. Richert pour les analyses SM-CPG et les gens du département de chimie à l'Université du Kuweit pour les expériences XPS.

Je ne peux oublier de remercier Madame Raymonde Touroude, Mademoiselle Maryse Bacri et Madame Véronique sans qui toutes ces journées passées n'auraient pas été ce qu'elles ont été; Merci pour leur amitié.

Enfin je remercie toute personne ayant participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

SOMMAIRE

CHAPITRE I : INTRODUCTION

1. Catalyseurs à base de molybdène et de tungstène : réactivité et structure	01
1.1. Introduction.....	01
1.2. Structures des oxydes de tungstène massiques.....	04
1.3. Structures des oxydes de molybdène massiques.....	06
1.4. Concept de la monocouche.....	07
1.5. Structure des oxydes de molybdène supportés.....	08
1.6. Structure des oxydes de tungstène supportés.....	11
2. La zircone sulfatée et la zircone sulfatée modifiée	12
2.1. Structure de la zircone sulfatée.....	13
3. Les différentes classes de réactions catalytiques	14
3.1. La catalyse monofonctionnelle métallique.....	14
3.2. La catalyse monofonctionnelle acide.....	15
3.3. La catalyse bifonctionnelle.....	16
3.3.1. Transformation des paraffines.....	16
3.3.2. Transformation des naphènes.....	19

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

1. Préparations des catalyseurs	24
1.1. Les oxydes supportés.....	25
1.2. La zircone sulfatée.....	26
1.3. La zircone sulfatée modifiée.....	26
1.4. Les catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur Al ₂ O ₃	27
2. Méthodes de caractérisation	29
2.1. Analyse chimique.....	29
2.2. Mesures des surfaces spécifiques.....	29
2.3. Diffraction des rayons X.....	29
2.4. Spectroscopie de photoélectrons X et UV (XPS-UPS).....	30
2.5. Couplage CPG-Spectrométrie de masse.....	31

2.6. Microscopie électronique à balayage.....	32
3. Montage du bâti catalytique.....	33
4. Modes d'activations des différents catalyseurs.....	35
4.1. Prétraitements des catalyseurs.....	35
4.2. Caractéristiques des hydrocarbures utilisés.....	35
4.3. Analyse des produits de réaction.....	36
5. Définitions des différents paramètres intervenant dans l'exploitation des résultats.....	40

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES CATALYSEURS

1. Caractérisation du trioxyde de molybdène massique (MoO₃).....	42
1.1. Caractérisation du MoO ₃ par DRX, MEB, HRTEM et BET.....	42
1.1.1. Caractérisation du MoO ₃ par DRX, MEB et HRTEM.....	42
1.1.1.1. Discussion.....	43
1.1.2. Surface BET.....	47
1.1.2.1. Discussion.....	49
1.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X et Ultra Violet.....	50
1.2.1. Analyse par Spectroscopie de Photoémission X du MoO ₃	51
1.2.2. Analyse par Spectroscopie de Photoémission UV du MoO ₃	54
1.2.2.1. Discussion.....	56
2. Caractérisation du dioxyde de molybdène massique (MoO₂).....	58
2.1. Caractérisation du MoO ₂ par DRX, MEB, BET.....	58
2.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X et Ultra Violet.....	60
2.2.1. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X.....	60
2.2.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission Ultra Violet.....	63

3. Caractérisation du dioxyde de molybdène massif supporté sur TiO₂ (MoO₃/TiO₂)	65
3.1. Caractérisation du MoO ₃ /TiO ₂ par DRX, MEB, BET.....	67
3.1.1. Caractérisation par DRX et MEB.....	67
3.1.2. Surface BET.....	69
3.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X et Ultra Violet.....	70
3.2.1. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X.....	70
3.2.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission Ultra Violet.....	74

<i>Conclusions préliminaires apportées par la caractérisation des systèmes MoO₃, MoO₂ et MoO₃/TiO₂</i>	77
---	----

4. Caractérisation du trioxyde de tungstène massif (WO₃)	78
4.1. Caractérisation du WO ₃ par DRX, MEB, BET.....	78
4.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X et Ultra Violet.....	79
4.2.1. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X.....	80
4.2.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission Ultra Violet.....	83
4.2.2.1. Discussion.....	85
5. Caractérisation du dioxyde de tungstène massif (WO₂)	85
5.1. Caractérisation du WO ₂ par DRX, MEB, BET.....	85
5.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X et Ultra Violet.....	88
5.2.1. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X.....	88
5.2.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission Ultra Violet.....	90

6. Caractérisation du trioxyde de tungstène supporté sur TiO₂ (WO₃/TiO₂)	92
6.1. Caractérisation du WO ₃ /TiO ₂ par DRX, MEB, BET.....	92
6.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X et Ultra Violet.....	95
6.2.1. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission X.....	95
6.2.2. Etude des états de surface par Spectroscopie de photoémission Ultra Violet.....	100

<i>Conclusions préliminaires apportées par la caractérisation des systèmes WO₃, WO₂ et WO₃/TiO₂</i>	101
--	-----

CHAPITRE IV : RESULTATS CATALYTIQUES

1. Introduction	104
2. Etude de la réaction du n-heptane	105
2.1. Introduction	105
2.2. Résultats obtenus	106
2.2.1. Pt-Ir/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻	106
2.2.2. MoO ₃	108
2.2.3. WO ₃	109
2.3. Comparaison des résultats obtenus sur les différents catalyseurs	111
2.4. Discussion et approche mécanistique	112
2.4.1. Réaction d'isomérisation.....	118
2.4.2. Réaction de craquage.....	120
3. Etude de la réaction du Méthylcyclohexane	123
3.1. Introduction	123
3.2. Résultats obtenus	124
3.2.1. Pt/Al ₂ O ₃ réduit.....	124
3.2.2. Pt-Ir/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ calciné et réduit.....	125
3.2.3. MoO ₃ massique.....	127
3.2.3.1. Effet de la température de réduction.....	129
3.2.3.2. Modification de la surface consécutive à une réduction haute température.....	131
3.2.4. Le dioxyde de molybdène (MoO ₂).....	133
3.2.5. L'oxyde de molybdène supporté sur TiO ₂ (MoO ₃ /TiO ₂).....	135
Conclusions préliminaires sur la réactivité des systèmes MoO₃, MoO₂ et MoO₃/TiO₂ vis à vis du MCH	136
3.2.6. Le trioxyde de tungstène (WO ₃).....	137
3.2.6.1. Effet de la température et du temps de réduction.....	137
3.2.7. Le dioxyde de tungstène (WO ₂).....	144

Conclusions préliminaires sur la réactivité des systèmes WO_3 , WO_2 et WO_3/TiO_2 vis à vis du MCH.....145

3.2.8. Discussion et approche mécanistique.....146

4. Etude de l'activité catalytique du MoO_3 en fonction du temps de passage du MCH.....150

4.1. Effet de la pression de vapeur sur l'activité catalytique154

5. Réactivité du MoO_3/TiO_2 vis-à-vis du CH.....156

6. Réactivité du WO_3 vis-à-vis du CH.....156

7. Réactivité du MoO_3/TiO_2 vis-à-vis du MCP.....157

8. Réactivité du WO_3 vis-à-vis du MCP.....157

9. Corrélation Structure- Activité.....161

Conclusion générale et perspectives.....163

Références bibliographiques168

Annexe

10. Réactivité du $Pt-Ir/ZrO_2-SO_4^{2-}$ vis-à-vis du Toluène.....177

11. Réactivité du WO_3 vis-à-vis du Toluène.....178

12. Réactivité du Ir/SiC vis-à-vis du Toluène.....179

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1. Catalyseurs à base de molybdène et de tungstène : réactivité et structure

1.1. Introduction

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

Les oxydes de molybdène et de tungstène déposés sur différents supports (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 ...) sont principalement utilisés dans les réactions d'hydrotraitement (hydrodésulfuration, hydrodézazotation) [1,2] et dans les réactions d'oxydation du méthane et du méthanol [3-5]. Ils sont également très actifs dans les réactions d'isomérisation des oléfines [6,7] et de métathèse [8,9]. Industriellement, les oxydes de tungstène et de molybdène mélangés avec l'oxyde de vanadium sont utilisés pour la réduction sélective des oxydes d'azote [10,11]. Les premiers catalyseurs utilisés dans le reformage étaient des catalyseurs à base d'oxyde de molybdène déposés sur alumine. Le molybdène avait été un catalyseur réputé dans l'isomérisation des hydrocarbures, ceci a été confirmé par l'isomérisation du n- pentane dans les travaux de Clark *et al.* [12].

Après les travaux de Muller et Gault en 1970 [13] dans lesquels ils mettent en évidence des analogies entre les propriétés d'un film de tungstène et de platine évaporés et déposés sous vide, de nombreuses études ont été entreprises avec le tungstène, qu'il soit sous forme métallique, carburée oxydée ou encore sulfurée. La catalyse développée par ces systèmes peut être métallique ou bifonctionnelle. Le degré de réduction du tungstène influe directement sur les propriétés des catalyseurs à base de tungstène. En effet, ces systèmes sont très sensibles aux traces d'oxygène et évoluent sous mélange réactionnel. ***L'état d'oxydation du tungstène n'est pas encore établi et la nature des sites actifs est encore loin d'être élucidée.***

Muller et Gault introduisent l'idée de la formation d'une surface carburée pour expliquer l'isomérisation du triméthyl-1, 1,3- cyclopentane sur un film de tungstène conduisant au xylène.

Sinfelt et Yates ont rapporté que le Mo_2C se comportait comme le Ru dans l'hydrogénolyse de l'éthane [14,15]. Les carbures de tungstène tels que WC, W_2C et Mo_2C , proposés pour leur activité catalytique bifonctionnelle dans l'isomérisation des alcanes étaient sensés remplacer les métaux nobles supportés. Il a été découvert que les surfaces WC relativement pures

favorisent les réactions d'hydrogénolyse des alcanes, l'introduction de l'oxygène sur ces surfaces pures à des températures variant entre l'ambiante et 350 °C, change le comportement du catalyseur et favorise les réactions d'isomérisations [16-18]. Iglesia et coll., montrent aussi que les carbures de tungstène traités avec de l'oxygène sont très sélectifs pour l'isomérisation des hexanes et des heptanes. Ils proposent un mécanisme bifonctionnel classique, le marquage isotopique et l'échange avec le deutérium, montrent que la réaction se déroule via deux étapes séquentielles: l'hydrogénation du n-heptane et l'isomérisation du heptène, la fonction hydrodeshydrogénante est assurée par la phase carbure et la fonction acide est liée à l'oxyde de tungstène [19,20].

Sur la même voie, Ledoux et coll. [21], ont montré que la nature du traitement oxydant ou réducteur que subit les carbures de molybdène préparé par une nouvelle voie synthétique, modifie d'une façon dramatique l'activité et la sélectivité du catalyseur dans le cas des réactions d'isomérisation du 2 et 3 méthylpentane, méthylcyclopentane, cyclopentane et cyclohexane. Si le traitement réducteur n'affecte pas l'activité ou affecte l'activité avec une faible sélectivité, le traitement oxydant inhibe la réaction d'hydrogénolyse en premier lieu, et accroît la vitesse de réaction d'isomérisation en second. Les résultats obtenus concernant l'activité et la sélectivité en isomères, dans le cas du n-hexane, 2 et 3 méthylpentane, ont été expliqués par un mécanisme de déplacement de liaison via la formation d'un métallocyclobutane comme intermédiaire de réaction qui a lieu sur la phase oxycarbure dont la formation a été caractérisée par différentes techniques, notamment: XRD, XPS, ¹³C MAS-MRS et HRTEM [21]. Par ailleurs, Ledoux et coll. [22], montrent que les carbures de tungstène et de molybdène ayant une grande surface spécifique réagissent mieux qu'un catalyseur conventionnel au Platine sur alumine en terme d'activité, d'isomérisation et de craquage, par contre la sélectivité en isomères ne dépasse jamais 30%, or la sélectivité du Platine varie entre 75 et 85 %. En changeant la méthode de préparation, Leclercq *et al.*[23] ont rapporté des résultats similaires à ceux trouvés par Iglesia *et al.*: l'oxycarbure est le résultat de la modification du carbure de tungstène par l'oxygène. Ils proposent que la réaction se passe par un mécanisme de catalyse acide. Le mécanisme par déplacement de liaison faisant intervenir des espèces adsorbées σ -alkyles ainsi que le mécanisme cyclique ont été exclus.

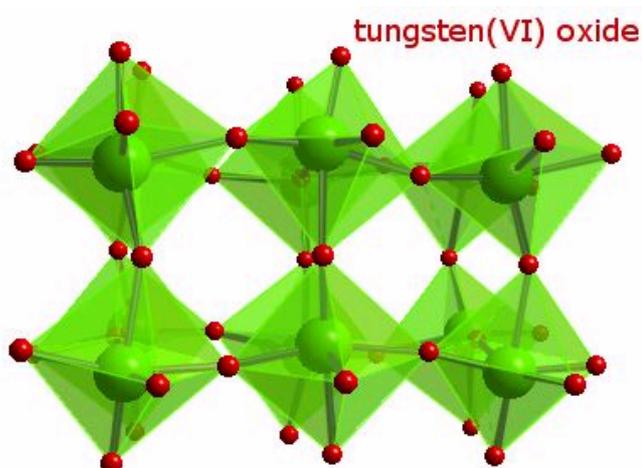
Dans une étude systématique des différents systèmes, notamment; les oxydes commerciaux (MoO₃, WO₃, MoO₂ et WO₂), le tungstène métallique (W(0)) et les carbures de

molybdène, en utilisant l'XPS, UPS et DRX comme méthode de caractérisation, Katrib et coll. [24–30] ont étudié les réactions catalytiques du 2 méthylpentane ayant lieu sur ces catalyseurs. Ils remarquent la présence d'une hydrogénolyse extensive sur le molybdène ou le tungstène relativement purs. Les échantillons commerciaux MO_2 , MO_3 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) sont catalytiquement inactifs vu la présence de la phase MO_3 à la surface de l'échantillon. La formation de la phase MO_2 à la surface est le résultat d'une exposition du carbure à l'oxygène à une température donnée. Un traitement réducteur in situ sous hydrogène des échantillons commerciaux implique la formation d'une phase MO_2 identifiée par XPS-UPS en se référant aux énergies de liaison du Mo (3d) et du W4f ainsi que la présence d'une densité d'état au niveau de Fermi. La phase formée est active et responsable des réactions d'isomérisation des alcanes. L'hypothèse d'un mécanisme bifonctionnelle a été émise: la présence de la densité d'état au niveau de Fermi reflète le caractère métallique hydrogénant -déshydrogénant du système, la fonction acide est apportée par l'hydrogène fixé sur l'oxygène lié au métal de transition à la surface de l'échantillon, formant ainsi un site acide de Brønsted M-OH.

Matsuda et coll. ont trouvé que les oxydes de molybdène réduit à 350 °C, développent une surface spécifique (mesurée *in situ*) très élevées qui dépend largement de la température de réduction ainsi que du débit d'hydrogène utilisé pour la réduction. Les systèmes formés sont très actifs et sélectifs dans la réaction d'isomérisation du n-heptane qui se déroule via un mécanisme bifonctionnel [31-35]. Ils montrent aussi que le trioxyde de molybdène chargé avec le Platine réduit sous les mêmes conditions, développe une aire spécifique très élevée avec une activité supérieure au trioxyde de molybdène réduit non chargé avec le Platine. Ils suggèrent que le Platine facilite la formation de la phase bronze H_xMoO_3 , précurseur de la phase active MoO_xH_y . Des comparaisons entre l'activité du MoO_3 réduit et le Pt/zéolithe dans le cas de la réaction d'isomérisation du pentane, hexane et heptane [36] et entre l'activité du Pt/ MoO_3 et Pt/zéolithe dans le cas de la conversion du pentane et de l'heptane ont été réalisées. Matsuda et al. trouvent que le Pt/ MoO_3 réduit développe une meilleure activité que le Pt/HB et Pt/USY dans le cas de l'isomérisation du pentane. Par contre, l'activité d'isomérisation du heptane décroît dans l'ordre: Pt/HB>Pt/ MoO_3 réduit>Pt/USY [37]. Ils suggèrent que la réaction se déroulant sur $\text{MoO}_{1.54}$ procède via un mécanisme bifonctionnel.

1.2. Structure des oxydes de tungstènes massiques

Les oxydes de tungstènes massiques ont fait l'objet de recherche intenses ces dernières années. Les investigations menées se sont concentrées sur la détermination des phases sous oxydes formées après traitement réducteur du trioxyde de tungstène ainsi que sur sa réductibilité. Nous essayerons de donner une présentation de quelques sous oxydes susceptibles de se former après réduction du système WO_3 .

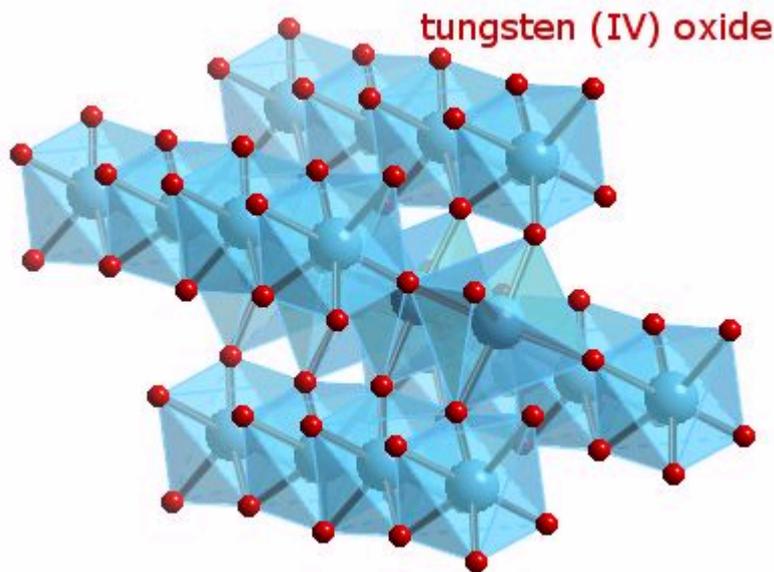


Le trioxyde de tungstène (WO_3) est un oxyde stable à l'air. Sa structure cristallographique est cubique de type ReO_3 , légèrement déformée. Les cations W^{6+} sont dans un environnement octaédrique WO_6 .

En effet, plusieurs sous oxydes peuvent se former à partir du trioxyde de tungstène massique lorsqu'il est soumis à un traitement réducteur dépendant de plusieurs paramètres différents. Deux grandes familles de sous oxydes de formule générale W_nO_{3n-1} et W_nO_{3n-2} (n le nombre d'octaèdres séparant les plans de cisaillement) sont mise en évidence et peuvent être expliquées comme suit par un phénomène de Cluster: le trioxyde de tungstène possède une structure consistant en un réseau tridimensionnel d'octaèdres, WO_6 , reliés entre eux par leurs sommets. Bien que l'ensemble possède une structure du type ReO_3 , une légère distorsion des octaèdres réduit la symétrie du réseau passant de la forme cubique à monoclinique à température ambiante. Le départ de l'oxygène entraîne des plans de cisaillement. Le long de ces plans les octaèdres sont liés entre eux par les arêtes au lieu des sommets [38, 39].

Selon que les plans de cisaillement sont contenus dans la direction des plans (102) ou (103), le sous oxyde appartenant à l'une des deux familles se forme. La première famille rassemble les sous oxydes avec $15 \leq n \leq 25$, correspondant aux stoechiométries $W_{14}O_{44}$ à $W_{25}O_{74}$ ($WO_{2,96}$ à $WO_{2,93}$). La deuxième famille quant à elle, regroupe les sous oxydes $WO_{2,92}$ à $WO_{2,89}$, avec $18 \leq n \leq 25$. Parmi ces sous oxydes $W_{20}O_{25}$ étant le plus connu.

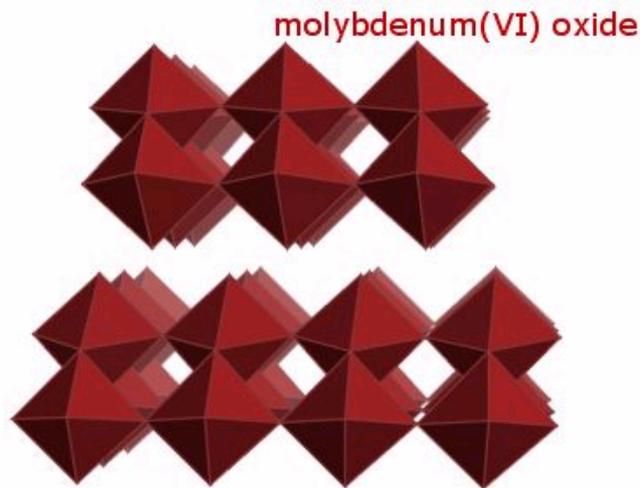
L'oxyde WO_2 possède une structure rutile déformée. Les cations W^{4+} sont dans un environnement octaédrique. Les octaèdres sont liés par les arêtes. La déformation provient de l'alternance de liaisons (σ). La délocalisation des électrons π , explique le caractère métallique du WO_2 .



Deux variétés de tungstène sont données dans la littérature. La première est une phase pure et stable de tungstène généralement appelée α -W, ayant une structure cubique à face centrée. La deuxième β -W, existe cependant, dite métastable avec pour formule probable W_3O . Cette phase peut être transformée irréversiblement en α -W à partir de 500 °C sous atmosphère réductrice d'hydrogène [40].

1.3. Structure des oxydes de molybdène massiques

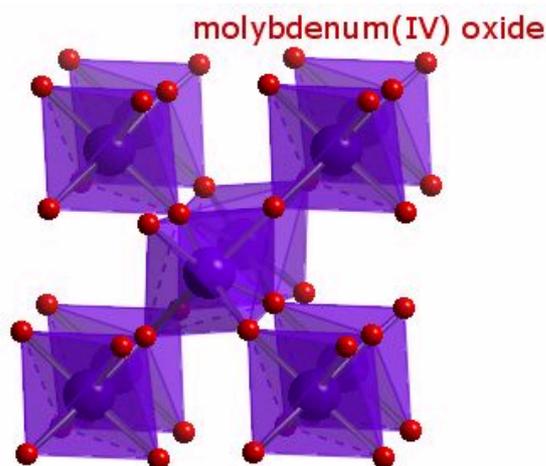
MoO₃ a une structure en couche orthorhombique. Chaque couche est constituée d'octaèdres MoO₆ reliés entre eux par deux sommets opposés, et une couche adjacente est liée à la première par des forces de Van Der Waals selon la direction [010] [41-43].



La réduction du trioxyde de molybdène commence par adsorption d'hydrogène sur les oxygènes du plan (010) formant des groupes hydroxyles. Des lacunes en oxygène sont formées par le départ d'eau à partir de deux groupements OH appartenant à des octaèdres MoO₆ voisins. Au départ, les lacunes sont disposées aléatoirement et si la réduction s'arrête à ce stade, la structure peut facilement se réarranger par génération de plans de cisaillement : donnant lieu à une structure type MoO₃ contenant des défauts; mais une réduction plus longue conduit à une augmentation de la concentration des lacunes, ces dernières s'ordonnent alors selon des rangées et des plans de cisaillement sont générés le long de ces rangées : les octaèdres MoO₆ qui étaient initialement reliés par les sommets se retrouvent reliés par les arêtes compensant ainsi les lacunes formées.

Cette structure constituée d'octaèdres MoO₆ reliés par les sommets et d'octaèdres reliés par les arêtes correspond à des sous oxydes du molybdène de formule Mo_xO_{3x-2}.

Les défauts cristallins que sont les plans de cisaillement constitueraient des sites de nucléation pour la formation et la croissance de MoO₂ puisque le réseau cristallin de cet oxyde est constitué d'octaèdres MoO₆ reliés par les arêtes (structure rutile déformée). Sous faible pression d'hydrogène, on observe la formation directe de MoO₂ [44].



Contrairement au trioxyde, une densité d'état au Niveau de Fermi est observée par UPS et par XPS pour les oxydes réduits [45, 46]. Elle est attribuée aux électrons 4d du molybdène dans le composé MoO₂, possédant des propriétés métalliques de part sa structure particulière. Le caractère métallique des dioxydes MO₂ (M=Mo, W) a été mis en évidence par des analyses UPS haute résolution [47]. La liaison métal-métal dédouble la bande de conduction 4d (pour MoO₂) ou 5d (pour WO₂) en deux composantes qui correspondent aux états σ liants et aux états π .

1.4. Concept de la monocouche

Les catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène supportés sont en général préparés par des techniques d'imprégnation. Ces techniques semblent en effet les plus adéquates pour obtenir des systèmes hautement dispersés. Très souvent, les systèmes actifs ont été associés à des catalyseurs "à la monocouche", terme généralement pris comme référence.

Pour ces catalyseurs, la quantité de la phase supportée correspond à un recouvrement complet de la surface du support. Trois types de catalyseurs peuvent être définis en employant le terme monocouche:

- i. Ceux dont le recouvrement correspond à un recouvrement "géométrique" basé sur le calcul. La quantité d'espèces oxydées nécessaire pour obtenir un recouvrement total du support est calculée à partir des rayons atomiques des ions. Dans notre étude, nous avons choisi ce recouvrement géométrique en supposant qu'une molécule de MoO_3 occupe 20 \AA^2 [48] et que celle du WO_3 occupe 23 \AA^2 [49].
- ii. Ceux dont la quantité d'espèces déposées correspondent à celle chimiquement liée à la surface. En considérons que la réaction entre les espèces supportées et le support se fait généralement à travers les groupes hydroxyles de ce dernier. Le catalyseur à la monocouche sera celui qui contient la quantité de phase supportée ayant réagi exactement avec tous les groupements hydroxyles du support [50].
- iii. Ceux dont la valeur de la monocouche est évaluée par des techniques expérimentales tel que la technique de diffraction de rayon X, dans laquelle la monocouche théorique est déterminée en mesurant la quantité résiduelle de la phase oxydée cristallisée dans notre cas (MoO_3 ou WO_3) en fonction du pourcentage massique du métal de transition introduit sur le support. L'apparition de la phase cristalline de MoO_3 ou WO_3 correspond à une dispersion critique de la phase oxyde.

Les catalyseurs préparés pour notre étude sont des catalyseurs qui correspondent à l'équivalent de cinq monocouches soit à un pourcentage massique de 15 % wt Mo dans le cas du $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ et à 23 % wt W dans le cas du WO_3/TiO_2 . On gardera la même teneur pour les deux catalyseurs dans toute l'étude.

1.5. Structure des oxydes de molybdène supportés

Pour les catalyseurs supportés, un paramètre important est la force d'interaction avec le support. Selon les méthodes de préparation et de prétraitement cette force varie et les propriétés intrinsèques, par exemple l'acidité des oxydes MoO_x , sont modifiées.

De nombreuses études de caractérisation ont été réalisées sur les systèmes catalytiques à base d'oxyde de molybdène déposé sur différents supports (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 et MgO) en utilisant plusieurs techniques telles que: FTIR, UV-VIS, EXAFS, XANES, XPS, ISS et LRS [51]. Ces études menées avec ces catalyseurs préparés selon "l'équilibre d'adsorption", se sont intéressées à la structure des espèces de molybdène à la surface du catalyseur car celle-ci pourrait influencer la réactivité du solide. Dans ces études, wachs *et al.* rapportent que les espèces de molybdène présentes à la surface du TiO_2 , ZrO_2 et Al_2O_3 possèdent une structure octaédrique très distordue. Le catalyseur $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ contient principalement des cristallites MoO_3 en raison de la réactivité des groupes OH à la surface de la silice et de leur faible densité.

Les catalyseurs MoO_3/MgO possèdent des composés MgMoO_4 et CaMoO_4 à cause de la grande solubilité du MgO et CaO (impureté dans le support MgO) et la forte interaction acide base entre le MoO_3 et le MgO/CaO . La nature du support semble être un facteur déterminant pour la structure des espèces molybdates de surface. Les forces d'interaction entre le molybdène et le support auraient un effet direct sur la structure des espèces de surface et la dispersion du molybdène. La nature du support contrôle également, la réactivité du molybdène supporté pour l'oxydation du méthanol [51].

La structure des espèces molybdates dépend de la teneur en molybdène. Tous les auteurs s'accordent pour dire que pour de faibles charges, le molybdène est bien dispersé sur le support et pour des charges plus importantes, le trioxyde de molybdène massif apparaît et est détecté par XRD et/ou LRS. La formation de MoO_3 , à la surface des catalyseurs riches en molybdène, est une indication que la réaction entre le support et le molybdène est limitée.

D'autre part, il est admis, à faible teneur en oxyde de molybdène, que la structure des espèces Mo de surface dépend de la nature des espèces précurseurs présentes dans la solution utilisée pour la préparation des catalyseurs qui dépend du pH de la solution. Ainsi, Ng et Gulari [52] montrent par spectroscopie Raman et FTIR, que la nature des espèces de surface dépend de la teneur en molybdène, du pH de la solution de départ et de la méthode de préparation des catalyseurs de molybdène supportés sur titane.

En utilisant la technique EXAFS, Knözinger et coll. [53] montrent que la formation d'espèces molybdates tétraédriques est plus favorable sur la surface de l'alumine que sur la surface de TiO_2 (anatase). Ils avancent une proportion de 28% d'espèces tétraédriques sur un

catalyseur 2 % MoO₃/TiO₂ contre une proportion de 68 % pour un catalyseur 2 % MoO₃/Al₂O₃. Maity *et al.* montrent, par FTIR et TPR, qu'à faible teneur en molybdène les espèces de surface présentes sont sous forme tétraédrique et qu'à teneur plus élevée elles sont sous formes polymériques octaédriques [54].

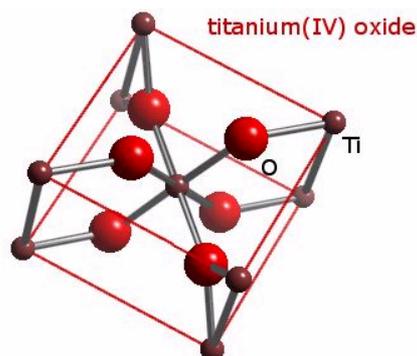
De nombreuses études ont été effectuées sur le catalyseur Molybdène supporté sur Alumine (Mo/Al₂O₃) pour élucider la structure des espèces de molybdène de surface. Zingg et coll. [55] ont montré, par XPS et ISS, que le molybdène existe sous forme d'espèces tétraédriques (espèces molybdates MoO₄²⁻) lorsqu'il est en faible teneur et sous forme d'un mélange d'espèces tétraédriques et octaédriques lorsqu'il se trouve en quantité plus importante.

Le comportement différent entre l'alumine et l'oxyde de titane a été expliqué dans les travaux de Oyama et coll. [56-58] par la différence de la force de l'interaction entre le support et les espèces molybdates. Selon ces auteurs, l'interaction entre les espèces molybdates et le support est de nature acido-basique. Elle est donc d'autant plus forte que le support est plus basique. Ce fait pourrait expliquer la différence observée, dans la dispersion du molybdène à la surface de Al₂O₃ et TiO₂. En effet, d'après les auteurs [54,59-60] la limite de dispersion du métal sur le support est déterminée par la formation d'une monocouche de molybdène bien dispersée sur toute la surface du support et toute quantité supplémentaire est convertie en MoO₃. Pour TiO₂, les auteurs s'accordent pour dire que la dispersion du molybdène à la surface de ce support est parfaite tant que la teneur en molybdène ne dépasse pas la valeur théorique nécessaire pour former la monocouche. En revanche, sur la surface de l'alumine, le trioxyde de molybdène est observé même quand la monocouche théorique n'est pas encore dépassée.

La réductibilité du molybdène, dans les catalyseurs supportés, est liée à la structure des espèces molybdates présentes à la surface de ces catalyseurs mais également à la force d'interaction entre ces espèces et le support. Cette dernière peut être estimée en comparant la réduction du molybdène supporté avec celle de l'oxyde de molybdène massique.

Il a été rapporté que la réductibilité importante des oxydes de molybdène, supportés sur TiO₂, peut être due à la réductibilité du support lui-même. Iglesia et Coll. [61] constatent qu'après réduction, la fraction de Mo⁴⁺ est plus importante dans le catalyseur Mo/SnO₂ que dans les catalyseurs Mo/Al₂O₃ et Mo/ZrO₂.

Selon Maity *et al.* [54], les ions Ti^{4+} du support TiO_2 se réduisent sous H_2 en ions Ti^{3+} qui alors participent à la réduction du molybdène par transfert d'électron de la surface du support au métal, selon les séquences suivantes :



La faible réductibilité du molybdène, déposé sur alumine, serait due en grande partie à l'interaction métal support.

1.6. Structure des oxydes de tungstène supportés

Des travaux ont été réalisés au départ avec des systèmes supportés sur Al_2O_3 afin de déterminer la coordination du tungstène en utilisant plusieurs techniques: spectroscopie Raman, UV-visible, EXAFS, TPR, DRX, IR [62-74]. Une controverse subsiste entre une coordination tétraédrique et octaédrique des espèces de tungstène. La teneur en tungstène et la température de calcination influent directement sur la structure ainsi que sur la dispersion de la phase WO_3 [66], raison pour laquelle de nombreuses études ont été réalisées tout en faisant varier les méthodes de préparation de ces systèmes.

Dans une étude comparative de caractérisation par spectroscopie Raman, Chan et coll. [59] ont fait varier à la fois la teneur en oxyde de tungstène (4, 5, 10 et 15 %) et la température de calcination (800, 950, 1000 et 1050 °C), ils constatent que des spectres identiques des systèmes WO_3/Al_2O_3 peuvent être obtenus en faisant varier les deux paramètres. La teneur en oxyde est souvent choisie comme critère de comparaison.

Comme dans le cas du molybdène supporté, le pH et la concentration des solutions ont un grand effet sur la charge de tungstène déposé. Il s'avère qu'à un $\text{pH} > 6$, le dépôt de WO_3 est supérieur à la monocouche. La non réductibilité de WO_3 sur alumine a poussé à remplacer le support Al_2O_3 par SiO_2 et TiO_2 . Plusieurs études se sont portées sur la préparation, l'acidité, la teneur en tungstène et la réductibilité de ces systèmes [75-87]. Que se soit sur TiO_2 ou SiO_2 , la réduction du WO_3 aurait lieu en deux étapes $\text{W}^{6+} \longrightarrow \text{W}^{4+} \longrightarrow \text{W}^0$. Dans les deux cas, l'espèce W^{4+} serait stabilisée. Dans le cas du TiO_2 , l'espèce serait stabilisée à cause du changement de la structure cristalline du titane (anatase \longrightarrow rutile) au cours de la réduction.

L'utilisation de la spectroscopie Raman s'est avérée être un moyen efficace dans la détermination de structures de surface. Révélatrice des modes de vibration des liaisons tungstène-oxygène, cette technique permet de déterminer la coordination du tungstène. Savalti et coll. [88] constatent que pour des teneurs en oxydes inférieures à 15 %, la surface du catalyseur, après calcination, est formée exclusivement des espèces tungstates WO_4^{2-} en coordination tétraédrique

2. La zirconie sulfatée et la zirconie sulfatée modifiée

La zirconie sulfatée est un solide acide dont l'acidité est si forte que le terme "superacide" est parfois utilisé pour la décrire. Holo et Bailey étaient les premiers qui ont rapporté la forte acidité et les propriétés catalytiques du gel de zirconie modifié par les sulfates et les cristallites de platine [89-91]. Par contre, ce matériau n'a attiré une grande attention que deux décennies après, quand Hino et coll., ont qualifié la zirconie sulfatée de solide "superacide", tout en s'appuyant sur deux arguments: le premier consiste en une mesure de l'acidité faite en deux temps où la zirconie sulfatée s'est révélée avoir une acidité plus forte que celle de l'acide sulfurique pur, le deuxième en la capacité d'isomérisation du n-butane à température ambiante, réaction catalysée en général par des liquides superacides [92,93]. Par la suite, plusieurs investigations sont menées sur ce matériau [94].

Des réactions d'isomérisation des paraffines légères peuvent avoir lieu sur la zirconie sulfatée, mais elle se désactive rapidement par empoisonnement des sites actifs. Pour résoudre ce problème une addition de métal tel que le platine a été réalisée [95]. Il a été trouvé que la zirconie sulfatée, modifiée par le platine, présente une meilleure activité et stabilité que la zirconie sulfatée seule.

Cette fonction métallique, additionnée à la fonction acide confère au catalyseur un caractère bifonctionnel. La majorité des travaux publiés sur la zircone sulfatée modifiée concerne l'isomérisation du n-butane en iso-butane. Quelques études sur le n- heptane ont été réalisées. Un mécanisme bifonctionnel selon le modèle décrit par Mills et coll. [96] a été proposé pour l'isomérisation sur ce catalyseur.

2.1. Structure de la zircone sulfatée

La zircone sulfatée présente les mêmes structures que l'oxyde de zirconium, ce dernier peut être présent sous trois formes cristallines: une phase monoclinique (thermodynamiquement stable à des températures de calcination inférieures à 1100 °C); une structure quadratique (stable entre 1100 °C et 1400 °C); et une phase cubique (stable au dessus de 1900 °C). Les deux dernières phases peuvent exister avec des structures métastables à des températures plus basses. Cependant, la présence des sulfates retarde la cristallisation de la zircone sulfatée [97-104].

Dans une étude de diffraction aux rayons X, Arata et coll. observent 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 en une structure quadratique. Les sulfates présents dans la zircone sulfatée lui offrent une stabilisation de la surface spécifique [102]. Par ailleurs, Figueras et coll. [99, 100] montrent que les propriétés structurales et texturales d'une zircone sulfatée préparée par la méthode sol-gel sont très influencées par la quantité de sulfates et la méthode par laquelle ceux-ci sont introduits dans le milieu d'hydrolyse. L'accroissement de la quantité de soufre retarde la cristallisation en structure quadratique de l'oxyde de zirconium avec élargissement des pics (cristallisation en phase quadratique).

3. Les différentes classes de réactions catalytiques

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

3.1. La catalyse monofonctionnelle métallique

Il est généralement admis que seuls les métaux nobles (essentiellement le platine et le palladium) sont capables de réaliser des réactions d'isomérisations des hydrocarbures [105-112]. Ces réactions peuvent se produire par l'un des deux mécanismes cités ci-dessous:

- **Mécanisme par déplacement de liaison " Bond shift mechanism"**: il correspond à la rupture de la liaison C-C. Plusieurs intermédiaires réactionnels peuvent expliquer les résultats obtenus: des espèces α , α , γ , tri adsorbées sur des sites adjacents, des espèces adsorbées σ alkyl ou des espèces métallacyclobutanes.

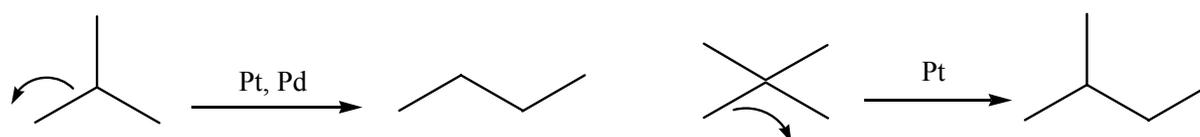


Figure I. 1: mécanisme d'isomérisation par déplacement de liaison selon Gault [105]

- **Mécanisme cyclique**, qui implique une déshydrocyclisation d'une espèce intermédiaire cyclopentanique adsorbée, suivie par l'ouverture du cycle et la désorption des produits.

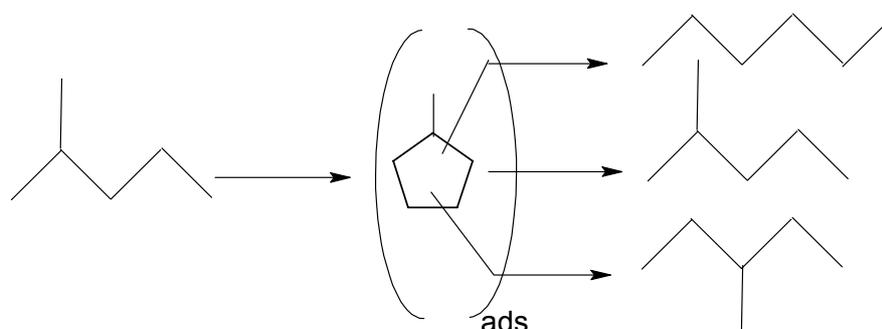


Figure I. 2: Isomérisation par mécanisme cyclique [105].

3.2. La catalyse monofonctionnelle acide

Deux types d'acidités peuvent être présentés par les catalyseurs solides acides: acidité de Brønsted et acidité de Lewis. Le mécanisme d'adsorption de l'hydrocarbure varie selon le type d'acidité.

3. 2. 1. La catalyse acide sur les sites de Brønsted:

La protonation via H^+ du réactif RH conduit à la formation d'un ion carbonium [112]. Ce dernier est un carbocation dans lequel un des atomes de carbone est pentavalent. L'élimination consécutive de H_2 conduit à la formation d'un ion carbénium, carbocation avec un atome de carbone trivalent. Une fois ce cation isomérisé, la séquence se termine par la désorption de l'isomère formé après un transfert d'hydrure, qui régénère l'ion carbénium de départ [113].

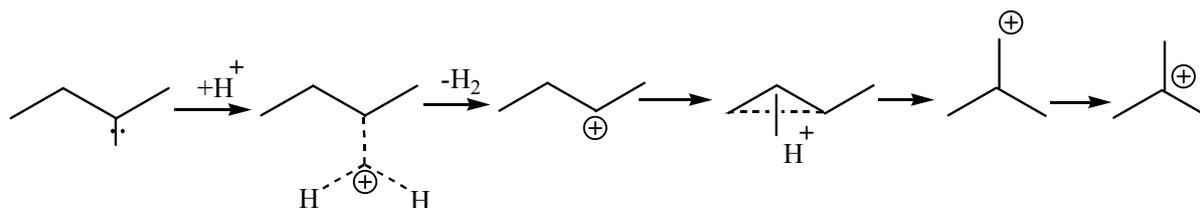


Figure I. 3: Formation d'un ion carbénium à partir du n-butane via un ion carbonium selon Matsushashi et al. [114]

3. 2. 2. La catalyse acide sur les sites de Lewis:

Ces sites sont souvent associés aux différents degrés d'oxydation du tungstène ou du molybdène M^{+6} , M^{+5} ($M = W, Mo$). Sur ces sites acides, l'alcane subit une abstraction d'hydrure H^- .

Généralement, 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 passe via la formation d'un intermédiaire cyclopropane protoné à partir d'un ion carbénium secondaire [115-119]. L'ouverture du cycle permet ainsi d'expliquer la formation des différents isomères. L'équilibre entre les différents produits formés est déplacé vers le carbocation le plus stable.

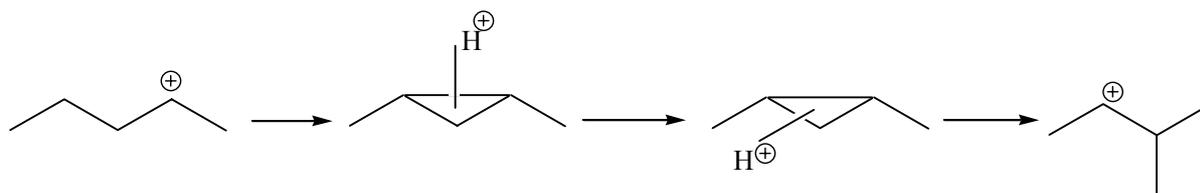


Figure I. 4: Formation du 2-méthylbutane à partir du n-pentane via un intermédiaire cyclopropane protoné.

- ✓ Les produits d'hydrocraquage sont formés par β -scission (rupture de la liaison C-C placée en position β du carbone chargé positivement) d'ions carbéniums secondaires et tertiaires. Cette scission conduit à la formation d'un ion carbénium et d'un alcène.

3. 3. La catalyse bifonctionnelle

Comme nous allons nous intéresser à deux types de réactifs, paraffine et cyclique naphténiq, nous allons essayer de décrire les différentes réactions pouvant avoir lieu sur un catalyseur bifonctionnel.

3.3.1. Transformation des n-paraffines

Soient les différentes étapes intervenant dans la transformation des paraffines sur un catalyseur bifonctionnel, en excluant les étapes de transfert, d'adsorption et de désorption.

➤ l'hydro-déshydrogénation

Si on considère le cas de l'hydrogénation, l'oléfine s'adsorbe sur deux sites métalliques adjacents ainsi que la molécule d'hydrogène qui s'adsorbe aussi sur deux autres sites adjacents proches. Les sites métalliques sont ensuite régénérés par formation des deux liaisons C-H. L'hydro-déshydrogénation se produit selon un mécanisme de type Horiuti-Polanyi [120].

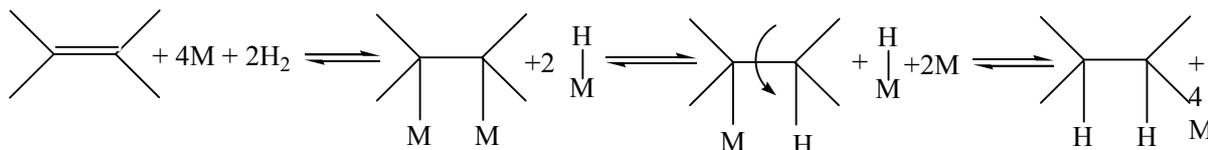


Figure I. 5: Schéma de l'hydro-déshydrogénation selon Horiuti-Polanyi

➤ **L'isomérisation**

Deux modes d'isomérisation des carbocations formés par protonation des oléfines intermédiaires peuvent exister selon que la chaîne carbonée principale subit une modification de longueur ou non:

- Si la longueur de la chaîne principale n'est pas modifiée, l'isomérisation se fait par déplacement d'alkyle (figure 6). Ce réarrangement, dénommé réarrangement de type A, est conditionné par l'existence d'une chaîne ramifiée.

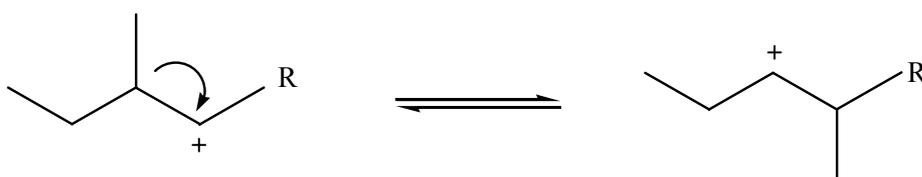


Figure I. 6: Isomérisation avec saut d'alkyle (type A)

- Si la longueur de la chaîne principale diminue, l'isomérisation s'effectue selon un réarrangement appelé réarrangement de type B et passe par un intermédiaire cyclopropane protoné (figure I.7). ce mécanisme a été mis en évidence dans une étude réalisée par Chevalier [121] utilisant le marquage au carbone 13.

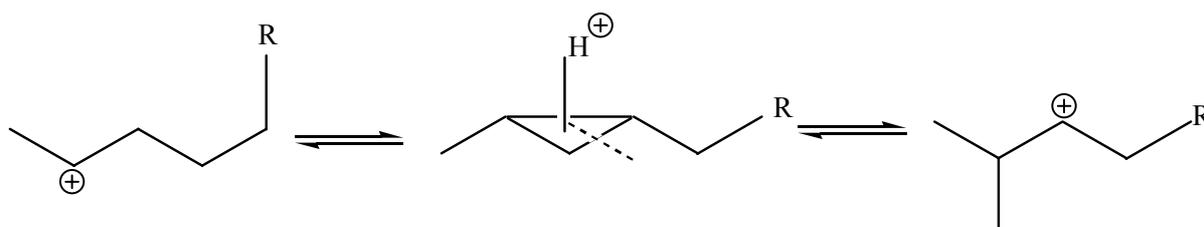


Figure I. 7: Isomérisation via un intermédiaire cyclopropane protoné (type B)

➤ **Le craquage**

Indiqué sur le schéma 8, des réactions d'isomérisation ainsi que les réactions de craquage par rupture de liaison C-C, peuvent avoir lieu en présence de carbocations adsorbés sur les sites acides. La réaction de rupture de la liaison C-C située en position β du

carbone portant la charge positive, appelée β -scission, conduit à un carbocation ayant une masse moléculaire plus faible que celle du carbocation initial et à une oléfine. La β -scission dépend à la fois de la nature du carbocation initial et final.

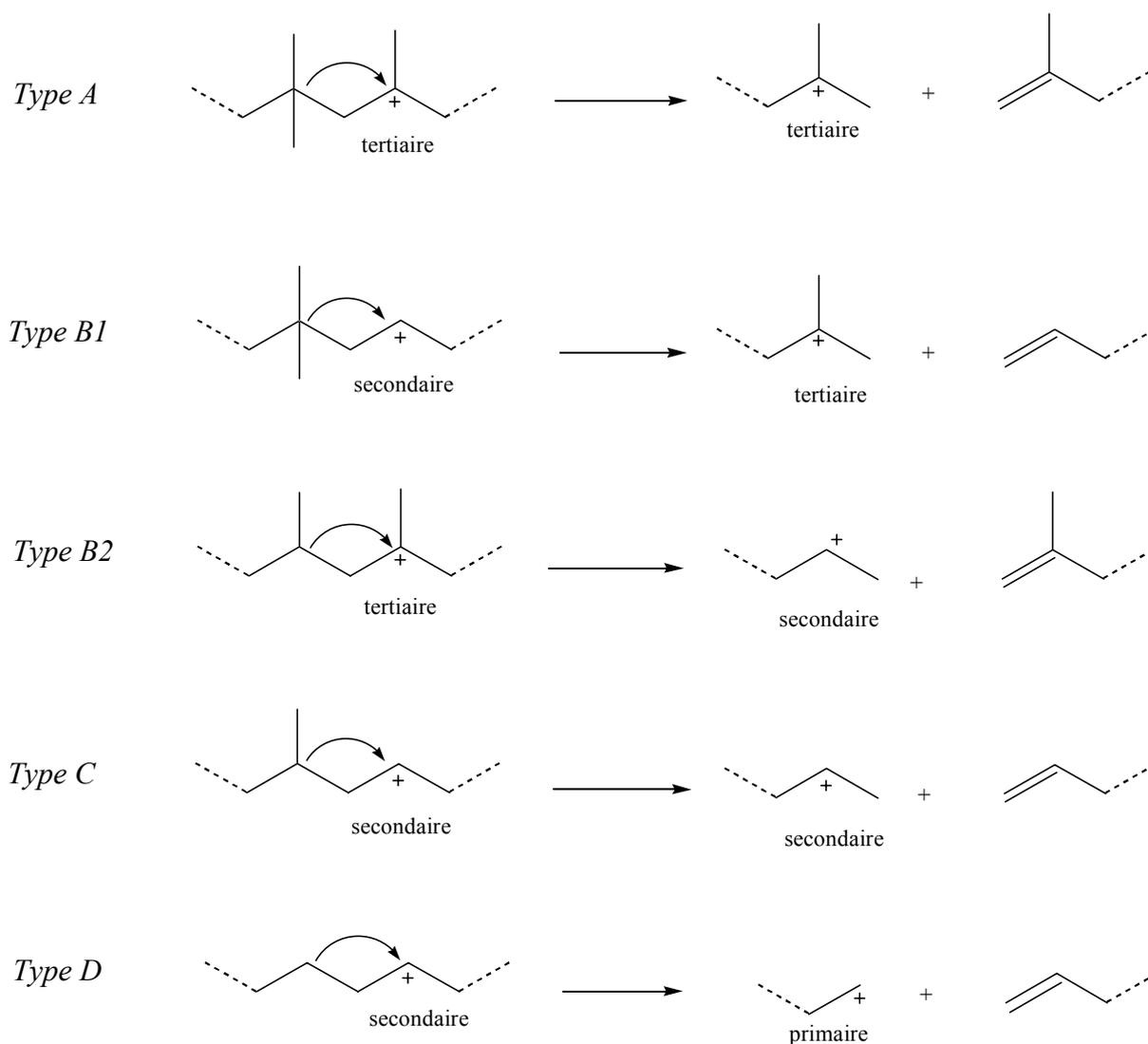


Figure I. 8: Mécanismes de β -scission d'ions alkylcarbéniums secondaires et tertiaires [122].

1.3.2. Transformation des naphènes

Nous nous intéressons particulièrement à cette famille d'hydrocarbures. Le méthylcyclohexane est la molécule sonde que nous avons choisi pour notre étude. Les réactions de transformation des naphènes font intervenir les mêmes étapes de réarrangements élémentaires que celles des paraffines, c'est-à-dire l'hydro-déshydrogénation, la protonation des oléfines intermédiaires, l'isomérisation par déplacement d'alkyles ou par formation d'un cyclopropane protoné et la β -scission. Afin de visualiser les différentes réactions, Mignard [123] a proposé un mécanisme pour la transformation du méthylcyclohexane.

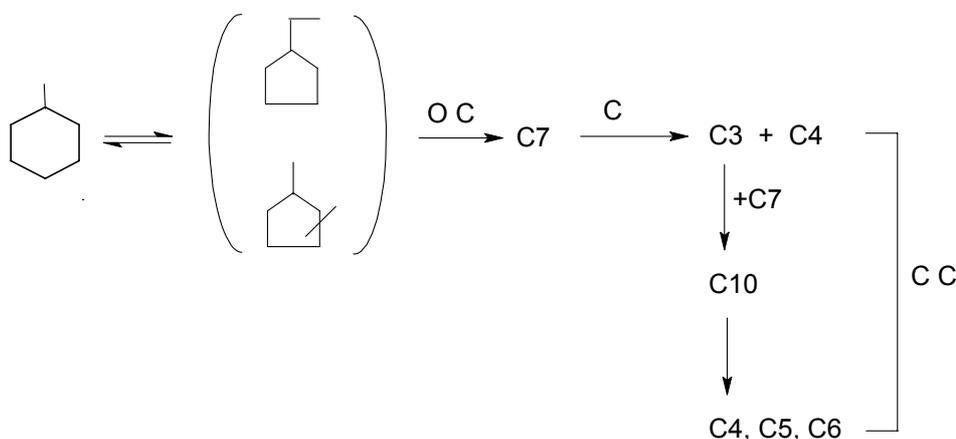


Figure I. 9 : Schéma réactionnel de l'hydrocraquage du méthylcyclohexane selon Mignard [123].

Nous retrouvons dans le schéma réactionnel ci-dessus les étapes suivantes:

- 1- Isomérisation du méthylcyclohexane par contraction de cycle. Sur la figure 1.2, nous avons présenté ce processus qui passe par un intermédiaire cyclopropane protoné ou par un saut d'alkyle.
- 2- Ouverture de cycle (OC) par β -scission intracyclique qui aboutit à des paraffines à même nombre d'atomes de carbone que le naphène initial.
- 3- Craquage (C) des paraffines en C7 en paraffines plus légères par β - scission après hydrogénation.
- 4- Formation de paraffines légères (C4-C6) par réaction de condensation – craquage (CC).

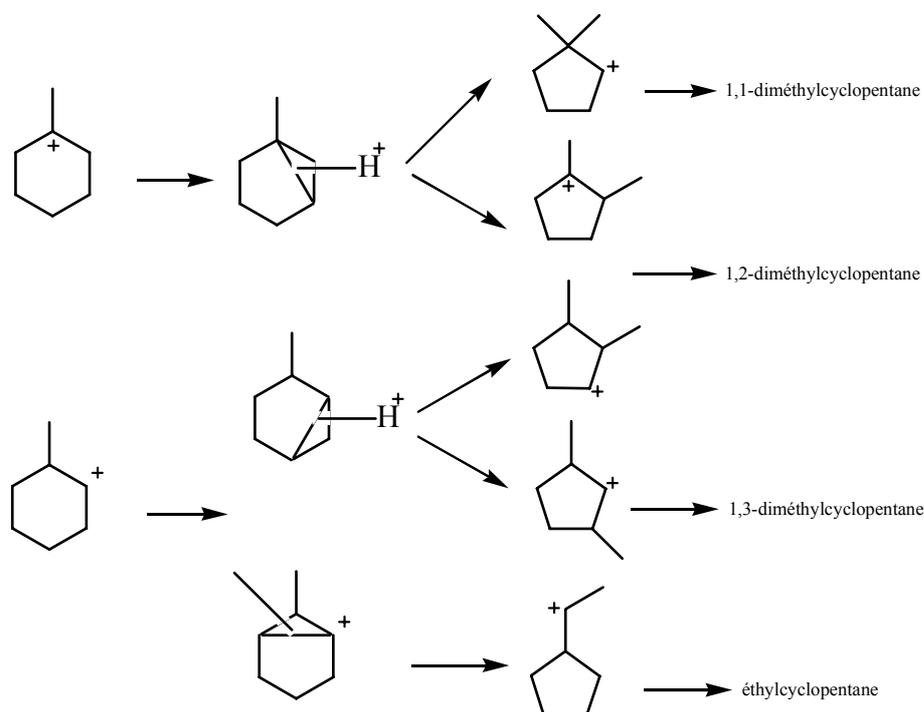


Figure I. 10: Réaction de l'isomérisation du méthylcyclohexane

Le schéma réactionnel proposé sur catalyseur bifonctionnel rend compte de séquence suivante où l'isomérisation est une réaction primaire, l'ouverture de cycle est secondaire et enfin le craquage est tertiaire [123].

L'objectif de notre travail de thèse a donc été double: d'une part nous avons caractérisé les systèmes catalytiques, d'autre part nous avons réalisé les réactions de transformations des alcanes et des alkylcycloalcanes.

Ces deux axes de recherche représentent les deux chapitres nommés:

- **Caractérisation des catalyseurs**
- **Résultats catalytiques**

A ceux-ci viennent s'ajouter :

- **La partie expérimentale**
- **et la conclusion générale.**

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Ce chapitre présente une description complète des procédures expérimentales mises en œuvre lors de la préparation et de l'activation réactionnelle des catalyseurs étudiés. Les bâtis catalytiques y sont aussi présentés. Enfin, les méthodes de calculs des grandeurs caractéristiques, y sont expliquées.

I. PREPARATION DES CATALYSEURS

La procédure de préparation des catalyseurs influe sur les propriétés chimiques et physiques du système catalytique final. La nature des interactions et le nombre de coordinats entre les différents constituants -support et phase active- dépendent directement du protocole de préparation.

Deux types de catalyseurs sont préparés:

- **Les catalyseurs à base d'oxydes supportés sur TiO₂:**

Les catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène sont en général préparés par des techniques d'imprégnation permettant d'obtenir des systèmes hautement dispersés.

- **Les catalyseurs à base de métaux supportés :**

Les catalyseurs utilisés dans notre étude sont des systèmes à base de platine ou d'Iridium déposé sur zircone sulfatée (ZrO₂-SO₄²⁻), alumine gamma (Al₂O₃), ou encore sur carbure de Silice (SiC).

Deux méthodes de préparation sont utilisées où le volume d'imprégnation contenant le sel est soit excédentaire ou égal au volume poreux du support :

La première technique consiste en l'imprégnation du support par une solution du sel précurseur, contenant la phase active. Le volume de la solution utilisé est en excès par rapport au volume poreux du support. L'excès aqueux est éliminé par évaporation lente et contrôlée, puis la poudre obtenue est séchée. Cette méthode conduit à une dispersion homogène de l'agent précurseur, ce qui permet l'obtention, après activation ultérieure, d'une phase active très bien dispersée.

La deuxième méthode consiste en l'imprégnation du support par le volume adéquat de la solution du sel précurseur selon une goutte à goutte. Ceci permet aussi d'obtenir une phase active très bien dispersée.

Le matériau catalytique de base, résultant de l'opération d'imprégnation est alors soumis à une étape d'activation, généralement une oxydation et/ou une réduction. Ce traitement permet de générer la phase métallique active.

I.1 Les oxydes supportés :

Le support très pulvérulent est le TiO_2 (DEGUSSA P-25), mélange de structures anatase et rutile, est tout d'abord lavé à l'eau distillée, puis séché à l'étuve pendant 12 heures. Ensuite, Il est calciné une nuit à 400°C sous air. Le solide obtenu est broyé au mortier et passé sur un tamis de manière à obtenir des particules de diamètres compris entre 80 et $400\ \mu\text{m}$. le support TiO_2 est alors imprégné par une solution de sel précurseur selon le protocole suivant:

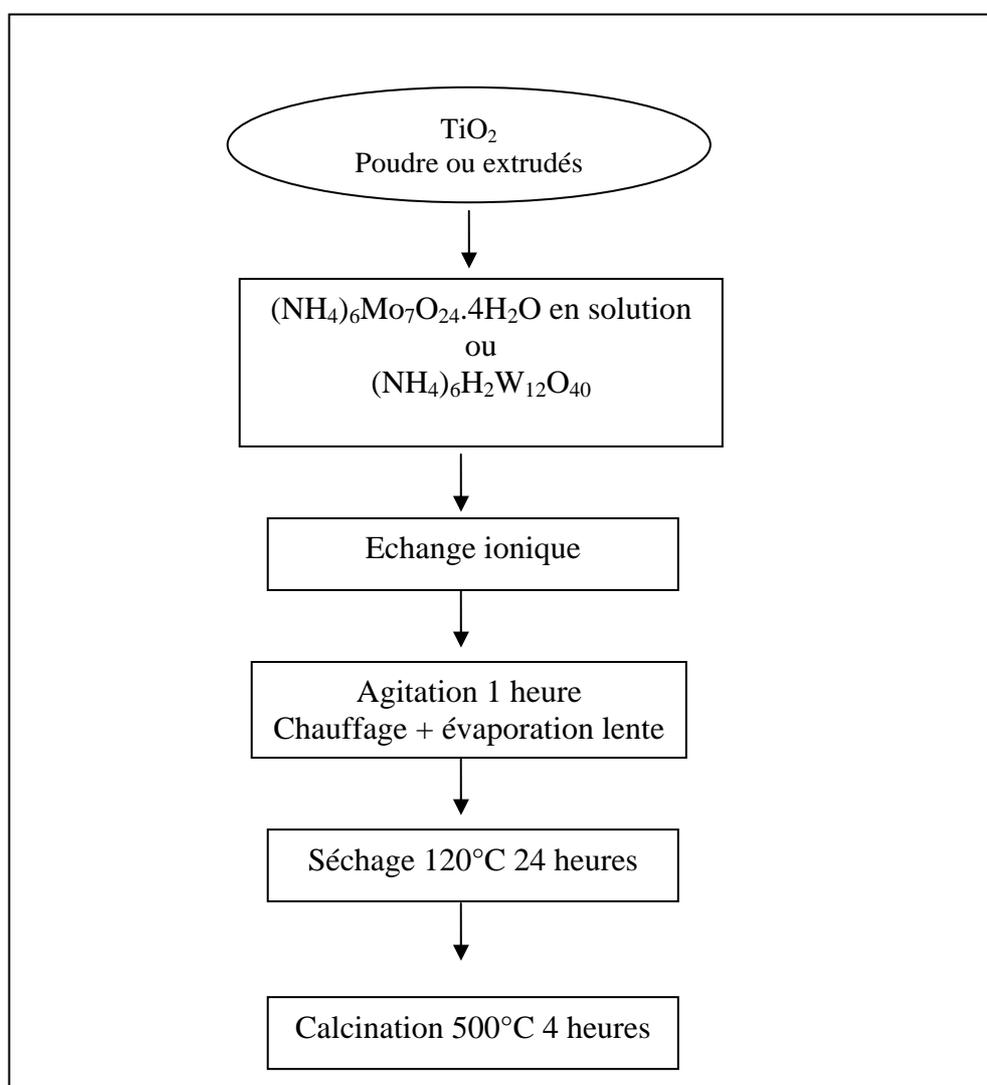


Figure II. 1: Méthode de préparation des oxydes de Molybdène ou de tungstène supportés sur TiO_2 .

I.2. La Zircone Sulfatée

La procédure classique la plus utilisée dans la préparation de la zircone sulfatée est la méthode rapportée la première fois par Hino et coll. [124]. La méthode de synthèse se déroule en plusieurs étapes:

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

Dans notre travail on a préparé la zircone sulfatée selon une méthode sol-gel se déroulant en une seule étape. Elle a été décrite par Armendariz et coll. [99-100]. Selon ces auteurs, plusieurs facteurs expérimentaux peuvent influencer les performances catalytiques de ce catalyseur :

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

Les précurseurs nécessaires pour l'obtention du gel zircone-sulfate sont le n-propoxyde de zirconium, l'acide sulfurique et le propanol comme solvant.

Les détails de préparation de la zircone sulfatée sont décrits dans la référence [125].

I.3 La Zircone Sulfatée modifiée

La zircone sulfatée est modifiée par l'ajout des métaux tel que le platine ou l'iridium. Le platine supporté sur zircone sulfatée est obtenu par imprégnation d'un sel précurseur métallique sur le support zircone sulfatée. La méthode classique d'imprégnation a été utilisée: Une quantité définie de zircone sulfatée est mise en contact avec une solution aqueuse du sel métallique $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ fourni par STREM CHEMICALS ayant une concentration connue permettant d'avoir un pourcentage de 0.2 % en poids de platine dans le catalyseur. L'imprégnation dure 2 heures sous agitation. L'évaporation de l'eau se fait à l'aide d'un bain d'huile chauffé à 90 °C sans agitation jusqu'à l'obtention d'un solide pâteux, fissuré légèrement au niveau de la surface. Ce dernier est placé dans l'étuve pendant une nuit à 120 °C. Le solide ainsi obtenu est broyé puis réduit sous hydrogène pendant 2 heures à 350 °C avec une rampe de 10 °C/min.

I.4 Les catalyseurs à base de métaux supportés sur Al_2O_3 et sur SiC

Deux types de supports ont été utilisés dans cette étude : du β -SiC (code : 3425049) à surface spécifique moyenne ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) et de la γ - Al_2O_3 à haute surface spécifique ($200 \text{ m}^2/\text{g}$). Les supports sont sous forme d'extrudés de 2 mm de diamètre et d'une longueur d'environ 6 mm. Nous avons préparé plusieurs types de catalyseurs. Le support est préalablement broyé et tamisé pour obtenir une granulométrie comprise entre 0.250 et 0.425 mm.

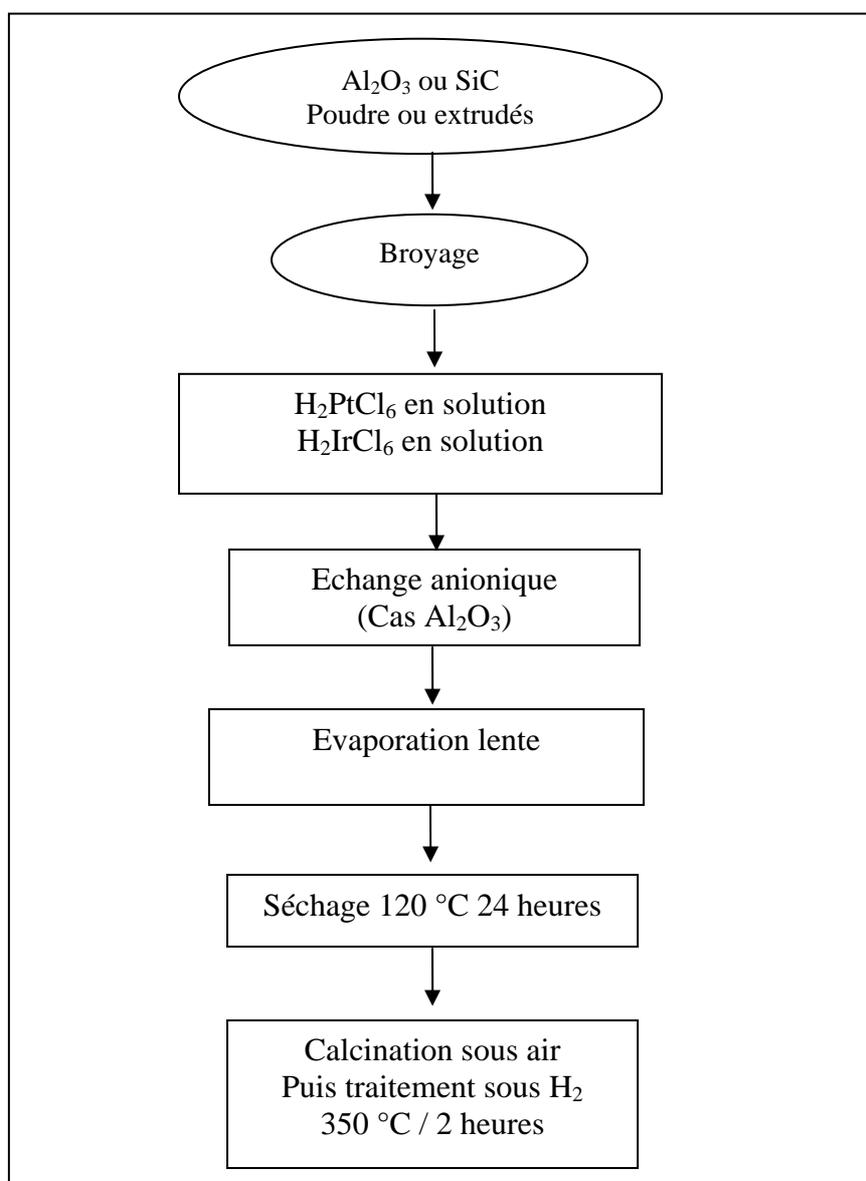


Figure II. 2 : Protocole de préparation des catalyseurs imprégnés sur Al_2O_3 ou SiC

La méthode d'imprégnation et d'activation est identique pour chacun d'entre eux, mais nous avons fait varier les paramètres suivants :

La nature du sel précurseur : différents sels sont utilisés :

- une solution d'acide hexachloroplatinique, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- une solution d'acide hexachloroiridique (IV), $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;

1. 5. Résumé : les différents catalyseurs préparés sont donc :

<u>Catalyseurs massiques</u>	
MoO_3	99.9 % Strem chemicals
MoO_2	99.9% Strem chemicals
WO_3	99.9% Strem chemicals
WO_2	99.9 % Strem chemicals
<u>Catalyseurs supportés</u>	
catalyseurs	Sels précurseurs
WO_3/TiO_2 (23% wt W)	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (15% wt Mo)	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$
0.2 % Pt/ γ - Al_2O_3	H_2PtCl_6
	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$
0.2 % Pt/Ir/ ZrO_2 - SO_4^{2-}	$\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
0.2 % Ir/SiC	$\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

II. METHODES DE CARACTERISATION

II.1. ANALYSE CHIMIQUE

Les teneurs en platine, iridium, molybdène et tungstène ont été déterminées au Service Central d'Analyse du CNRS (Vernaison).

II.2. MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES

Des mesures d'aires spécifiques ont été réalisées sur les catalyseurs avant et après calcination et réduction avec un appareil automatisé: Coulter SA 3100. La masse de catalyseur employée pour ces mesures est d'environ 100 mg et dépend fortement de la surface spécifique du support de départ. Avant toute mesure, les échantillons ont été dégazés à 250 °C pendant 1 heure. Le gaz physisorbé qui a été utilisé dans tous les cas est l'azote et la température d'adsorption a été fixée à -200 °C, température de l'azote liquide, à laquelle les forces de Van der Waals sont prépondérantes.

Pour déterminer les surfaces spécifiques, cet appareil est équipé d'un logiciel qui traite les isothermes selon deux méthodes:

- Celle de Langmuir [126]: elle repose sur l'hypothèse qu'une seule couche de gaz peut être adsorbée à la surface du solide : cette méthode n'est valable que pour un type d'isotherme et s'applique dans le cas de solides micro poreux.
- Celle Brunauer-Emmett-Teller [127] qui étend la méthode précédente à l'adsorption de gaz en couches multimoléculaires.

II.3. DIFFRACTION DES RAYONS X :

Cette technique nous permet de déterminer les différentes phases présentes dans nos échantillons mais également d'avoir une idée sur le degré de cristallinité. Elle nous a été très utile pour identifier les phases contenues dans nos échantillons après chaque traitement thermique.

Nous avons utilisé un appareil Siemens D5000. Il est équipé d'un goniomètre : la variation de θ se fait par la variation de la position de l'échantillon. L'onde monochromatique provient d'une anticathode de Cuivre ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Nous obtenons les résultats sous forme de diffractogrammes. L'attribution des pics est facilitée par un logiciel (Diffrac at) comprenant une banque de données des fiches JCPDS.

Les conditions d'analyse sont : 10 à 100 ° en angle 2 théta, pas de 0.02 °, temps de pose par pas : 10 seconde. Le produit est préalablement broyé puis déposé sur une plaque de verre à l'aide d'une solution d'éthanol.

II.4. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS X et UV (XPS –UPS)

La spectroscopie de photoélectrons consiste à analyser, en énergie, les électrons émis d'une substance irradiée par un rayonnement électromagnétique X ou UV (ultraviolet). Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques de cœur, ainsi qu'aux électrons de valence.

L'énergie de liaison d'un niveau de cœur est spécifique de l'atome (cela permet son identification et son dosage) et renseigne sur l'état chimique des composés. La distribution en énergie des électrons de valence donne des informations sur la nature des liaisons chimiques et sur la structure électronique du système. La méthode est applicable aux gaz et aux solides.

Dans le cas d'un solide, une couche superficielle de 0.5 à 5 nm selon les conditions expérimentales est analysée. La méthode est non destructive et applicable à tous les éléments. Les mesures sont réalisées sous vide. La source de photons peut être soit un tube à rayons X [on parle alors d'XPS (X Ray Photoelectron Spectroscopy) ou d'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)], soit une lampe UV [on parle alors d'UPS (UltraViolet Photoelectron Spectroscopy)], soit encore un rayonnement synchrotron monochromatisé, d'énergie variable dans le domaine des UV et des X.

Principe:

Considérons un composé chimique. Des photons X issus des raies $K\alpha$ du magnésium ($h\nu = 1253.6$ eV) ou de $K\alpha$ de l'aluminium ($h\nu = 1486.6$ eV) envoyés sur ce composé vont entrer en collision avec ses électrons provoquant l'émission de photoélectrons selon le schéma II. 1. On analyse l'énergie cinétique des photoélectrons émis:

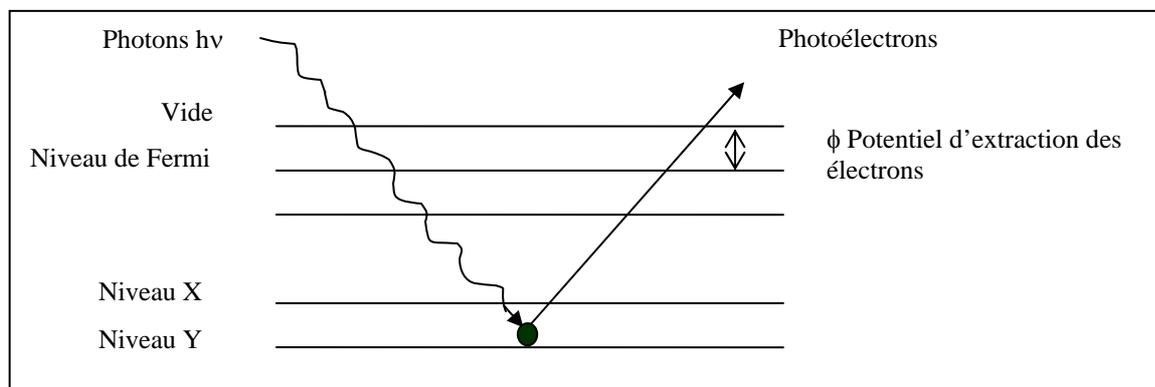


Schéma II.1: Principe de la spectroscopie XPS

Tout électron dont l'énergie est inférieure à celle des photons incidents émet des photoélectrons. L'énergie de l'électron éjecté est caractéristique de l'élément et du niveau dont il est issu, ainsi que de l'environnement physico-chimique de l'atome. Le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire la relation fondamentale suivante : $h\nu = E_c + E_1 + \phi$ où $h\nu$ est l'énergie des photons incidents, E_c est l'énergie cinétique des photoélectrons émis, E_1 est l'énergie de liaison d'un niveau électronique et ϕ est le potentiel d'extraction des électrons c'est-à-dire la barrière de potentiel (en général comprise entre 4 et 6 eV) qu'ils doivent franchir pour être éjectés.

II.5. COUPLAGE CPG - SPECTROMETRIE DE MASSE.

L'analyse des hydrocarbures, après réaction est rendue possible, grâce à l'utilisation d'une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

Le mélange gazeux contenant les produits de la réaction catalytique, à partir de l'hydrocarbure initial est prélevé à l'aide d'une seringue à la sortie du micro pilote est directement injecté (150 μ l) dans la colonne chromatographique. Le chromatographe utilisé est de type FISIONS série GC 8000, équipé d'une colonne de type DBI (diméthylsiccloxane 100 %, longueur 50 m, diamètre intérieur, 0.32 mm).

Les produits gazeux ainsi séparés passent, par l'intermédiaire d'un tube chauffé, dans le spectromètre de masse FISIONS série MD 800. L'extrémité du tube est placée sous vide, au niveau de la source d'ionisation du spectromètre, où se produit l'ionisation des molécules par

bombardement électronique. Les électrons sont produits par un filament en tungstène, parcouru par un courant d'émission de 150 μA et sont accélérés par un potentiel de 70 eV. Les particules chargées, sortant de la source, sont ensuite focalisées jusqu'à l'entrée de l'analyseur quadripolaire qui agit comme filtre de masse. Les ions quittant le quadripôle arrivent enfin au détecteur.

L'ensemble de l'installation est piloté par un ordinateur. Les données expérimentales sont analysées et traitées à l'aide du logiciel Masslab 4.1 qui permet de visualiser simultanément le chromatogramme et le spectre de masse.

Analyse des produits de la réaction par CPG:

Les produits de réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est VARIAN 3300 à détecteur à ionisation de flamme. Il est équipé d'une colonne capillaire « méga bore » Chrompack CP-SIL-5Cb de 50 m de longueur, de diamètre intérieur 0.53 mm. La phase stationnaire de cette colonne est en fait un polymère apolaire, le diméthyl siloxane : les produits de réaction sortiront donc dans l'ordre croissant de leur point d'ébullition.

II.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surface de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x5000.000 ou plus).

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar), les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques micromètres (particules) à une dizaine de centimètres de diamètre, voire plus (prélèvements industriels). Ils doivent supporter le vide sans le polluer par dégazage et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Equipé de détecteur approprié le MEB permet de faire, entre autre, de la micro analyse x, analyse élémentaire locale.

2.6. 1. Fonctionnement simplifié:

L'image MEB est une image reconstituée: le faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par faisceau pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Le MEB est constitué d'une source d'électrons qu'un jeu de lentilles « condenseur » focalise sur un diaphragme. Une deuxième lentille « refocalise » ce faisceau sur l'échantillon en un spot très fin (<15 à 200 Å). Un jeu de bobines de déflexion permet de déplacer le faisceau et donc de balayer l'échantillon. Ceci forme la sonde [129].

III. MONTAGE DU BATI CATALYTIQUE :

Les réactions catalytiques sont réalisées dans un système à flux pouvant opérer à pression atmosphérique et moyenne pression (voir schéma). Le micropilote est en acier inoxydable. Le gaz vecteur d'hydrogène est purifié des traces d'humidité et d'oxygène à l'aide de purificateurs.

Le débit gazeux est fixé par un débitmètre massique et contrôlé soit par ordinateur soit manuellement.

Le réactif est mis dans un saturateur qui est positionné dans un piège maintenu à la température désirée grâce à un mélange réfrigérant qui fixe la tension de vapeur du réactif. Le mélange gazeux hydrocarbure - hydrogène passe dans un réacteur en quartz à « lit fixe » de type tubulaire avec un fritté d'un diamètre 10 mm (porosité 2). La température du four est contrôlée par l'intermédiaire d'un régulateur de température permettant d'avoir des rampes de chauffe variant entre 5 et 10 °C/min. Le contrôle de la température est réalisé à l'aide de deux thermocouples, l'un est dans la céramique du four, l'autre est placé à l'intérieur du réacteur catalytique. Les Températures de réaction utilisées varient en fonction du système catalytique; le domaine étudié varie de 150 à 500 °C selon le catalyseur.

Nous nous sommes intéressés aussi dans le cas des oxydes de molybdène et de tungstène massiques et supportés, à étudier l'influence de la température de réduction sur le comportement catalytique. La visualisation du passage du réactif et des produits de réaction est réalisée par deux catharomètres (Figure II.3) qui mesurent la conductivité thermique des gaz en amont et en aval du réacteur.

Ces derniers délivrent un signal rectangulaire théoriquement) dont la hauteur est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrocarbure. La durée de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur est obtenue par la mesure de la longueur du palier qui varie avec la valeur du débit du gaz vecteur et la quantité du réactif introduite initialement.

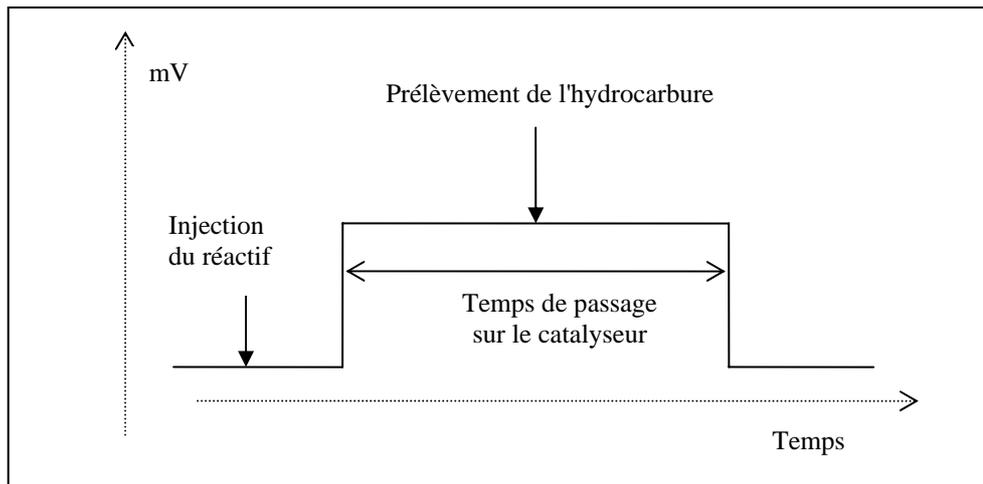


Figure II. 3 : Représentation d'un signal catharométrique



Figure II. 4 : bâti catalytique sur lequel ont été réalisés les tests catalytiques

III.2. MODES D'ACTIVATION DES DIFFERENTS CATALYSEURS

III.2.1 Prétraitement des catalyseurs

Avant de procéder aux tests catalytiques, les catalyseurs subissent un pré traitement qui varie d'un catalyseur à l'autre :

- Les catalyseurs composés de métaux supportés sont calcinés sous air à 350 °C (rampe de température 10 °C/min) pendant 2heures, puis réduits à une température supérieure de 150 °C (T+150 °C) à celle de la température de réaction T (rampe de température 10 °C/min) pendant 1 heure ou 2 heures, sous hydrogène (30 cc/min).
- Les oxydes supportés et massiques sont réduits à 380 ou 400 °C (MoO₃/TiO₂, MoO₃) et à 460 ou 500 °C (WO₃/TiO₂, WO₃) pendant 12 heures, sous hydrogène (30 cc/min).

III.2.2. Caractéristiques des hydrocarbures utilisés

Différents hydrocarbures (HC) ont été utilisés pour les tests catalytiques. Le tableau 2 regroupe les différentes molécules tests utilisées ainsi que leurs pressions partielles pour les mélanges réfrigérants choisis:

Molécule test	Mélange réfrigérant	Pression partielle (Torr)	b.p. °C
Méthylcyclopentane (MCP)	Alcool benzylique	8	71.8 ⁷⁶⁰
Cyclohexane (CH)	Alcool benzylique	6	80.74 ⁷⁶⁰
Méthylcyclohexane (MCH)	Alcool benzylique	4.3	100.9 ⁷⁶⁰
	Anizole	2.8	
Heptane (nC7)	Alcool benzylique	4	89.42 ⁷⁶⁰
Toluène (Tol)	Alcool benzylique	2.5	110.6 ⁷⁶⁰

Tableau II.1: Caractéristiques des hydrocarbures utilisés

III.2.3. Analyses des produits de réaction

Les produits de réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est la GC 8000 à détecteur à ionisation de flamme. Il est équipé d'une colonne capillaire CP-Sil-5CB de 60 m de longueur, de diamètres intérieur 0.32 mm et extérieur de 0.45 mm. La phase stationnaire de cette colonne est en fait un polymère apolaire, le diméthyl siloxane : les produits de réaction sortiront donc dans l'ordre croissant de leurs points d'ébullition.

La durée d'une analyse chromatographique est de l'ordre de 30 minutes (colonne en isotherme à 40 °C).

L'acquisition des données ainsi que l'intégration des pics chromatographiques sont informatisées, un ordinateur relié au chromatographe.

Les temps relatifs des différents hydrocarbures par rapport au toluène et les coefficients de sensibilité de Dietz [128] sont donnés dans le tableau suivant :

Hydrocarbure	Coefficient de Dietz * Mi	Temps relatif / tol
Méthane (C1)	15.52	0.152
Ethane (C2)	29.1	0.156
Propane (C3)	43.12	0.164
Isobutane (iC4)	60.9	0.180
n-butane (nC4)	63.22	0.187
Iso pentane (iC5)	75.6	0.226
n-pentane (nC5)	74.88	0.420
Cyclopentane (CP)	88.58	0.313
2,3 diméthyl-butane (23DMB)	88.58	0.313
Méthyl-2-pentane (M2P)	90.3	0.318
Méthyl-3-pentane (M3P)	89.44	0.34
n-hexane (nC6)	88.58	0.370
Méthyl-cyclopentane (MCP)	84.84	0.433
2,4 diméthyl-pentane (24DMP)	102	
Benzène (Bz)	87.36	0.497
3,3 diméthyl-pentane (33DMP)	103	
Cyclohexane (CC6)	84.84	0.527
Methyl-2-hexane (M2H)	102	0.549
2,3 diméthyl-pentane (23DMP)	99	0.558
1,1 diméthyl-cyclopentane (11DMCP)	98.98	0.572
Méthyl-3 hexane (M3H)	102	0.581
1,3 cisdiméthyl-cyclopentane (13cDMCP)	98.98	0.610
1,3transdiméthyl-cyclopentane (13tDMCP)	98.98	0.621
1,2 diméthyl-cyclopentane (12DMCP) (cis, tans)	98.98	0.633
n-heptane (nC7)	100	0.68
Méthyl-cyclohexane (MCH)	98.98	0.789
Ethyl-cyclopentane (EtCP)	98	0.85
Toluène (Tol)	98.44	1

III.3. Définitions des différents paramètres intervenant dans l'exploitation des tests catalytiques :

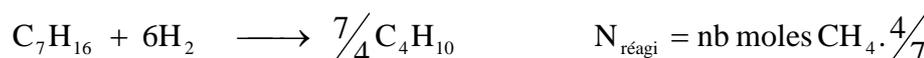
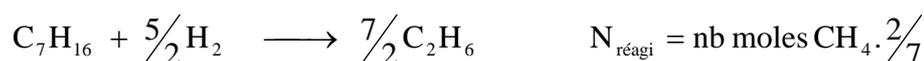
Le traitement d'un chromatogramme donne accès pour un composé donné (i) à sa surface S_i . La proportionnalité des surfaces est obtenue en affectant un coefficient D_i à la masse molaire M_i . Ce facteur est le coefficient de sensibilité de Dietz [128] et est propre à chaque hydrocarbure. Le nombre de moles n_i de chaque hydrocarbure est déterminé par la relation :

$$n_i = \frac{S_i}{M_i} \cdot D_i$$

Conversion α (%) : c'est le rapport entre la quantité du réactif transformée et la quantité du réactif injectée initialement. Afin de déterminer le nombre de moles transformées, une correction sur le nombre de moles obtenues dans les produits est nécessaire et pour se faire nous faisons l'hypothèse suivante:

Un hydrocarbure en C_7 (C_7H_{16}) peut subir un craquage extensif en méthane. Le nombre de moles de l'hydrocarbure de départ ayant réagi ($n_{\text{réagi}}$) est alors égal au nombre de moles $CH_4/7$.

Pour chaque type de craquage on aura donc :



Pour l'isomérisation :



Donc le nombre total de moles d'un C_7 ayant réagi s'écrit alors :

$$N_{\text{réag}} = \text{nb } \frac{C1}{7} + \text{nb } \frac{C2}{7} + \text{nb } \frac{C3}{7} + \text{nb } \frac{C4}{7} + \text{nb } \frac{C5}{7} + \text{nb } \frac{C6}{7} + \text{nb isomères}$$

$$N_{\text{initial}} = \text{nb injectées} = (N_{\text{réag}} + N_{\text{restant}})$$

$$\text{et } \alpha \text{ sera : } \alpha = 100 \cdot \frac{N_{\text{réag}}}{(N_{\text{réag}} + N_{\text{restant}})}$$

Sélectivité (%) : la sélectivité (S) en un produit i est définie comme étant le rapport entre la quantité de ce produit (nb_i) et la quantité totale des produits de réaction obtenus.

$$S = 100. \frac{Nb_i}{N_{\text{réagi}}}$$

Ceci nous permettra de définir une sélectivité en isomère (S_{iso}) qui correspond au pourcentage des isomères dans les produits formés, ainsi qu'une sélectivité en craquage (S_{craq}) qui correspond au pourcentage de produits de craquage dans les produits formés.

Vitesse spécifique de réaction r ($\mu \text{ mol/s.g cata}$) : la vitesse de réaction est exprimée en nombre de moles transformés par seconde et par gramme de catalyseur. Elle donne une indication sur l'activité du catalyseur et elle dépend de la température de réaction ainsi que de la pression partielle de l'hydrocarbure.

Soit la réaction : $A \rightarrow B$ (voir annexe)

La constante de vitesse de la réaction globale s'écrit alors :

$$k = \frac{1}{P} \times \frac{F}{m} \times \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$$

Avec k, la constante de vitesse en $\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-1}$

P, la pression totale d'hydrocarbure en atm

F, le flux d'hydrocarbure en mol.s^{-1}

m, la masse du catalyseur en g

α , la fraction molaire de molécules transformées

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

$$k = A \times e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (\text{I}) \quad \leftrightarrow \quad \ln(k) = -\frac{E_A}{RT} + \ln A$$

Avec R, la constante des gaz parfait

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 :

$$r = \frac{F}{m} \times \ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\right)$$

Le flux d'hydrocarbure F peut être exprimé en fonction:

- du volume d'hydrocarbure injecté pour le test catalytique
- du temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur:

$$F = \frac{V \times d}{M \times t}$$

Avec : F en mol.s⁻¹

d, la masse volumique de l'hydrocarbure en g.cm⁻³

M, la masse molaire de l'hydrocarbure g.mol⁻¹

V, le volume en cm³

La vitesse de réaction s'écrit alors:

$$r = \frac{V \times d}{M \times m \times t} \times \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha}\right)$$

Cette équation nous permet également de calculer:

- La vitesse de formation de chaque produit, en remplaçant le terme α par le produit $\alpha \cdot S_i$ (S_i sélectivité en produit i).
- La vitesse de réaction d'isomérisation, en remplaçant le terme α par le produit $\alpha \cdot S_{\text{isom}}$ (S_{isom} sélectivité en produits isomères).
- La vitesse de réaction de craquage, en remplaçant le terme α par le produit $\alpha \cdot S_{\text{craq}}$ (rendement total en craquage).

Energies apparentes d'activation

L'énergie apparente d'activation est un élément essentiel dans l'évaluation de l'activité d'un catalyseur. Elle dépend de la constante de vitesse de la réaction selon l'équation I

Pour calculer l'énergie apparente de la réaction, la réalisation des tests catalytiques à différentes températures demeure nécessaire. Le tracé du graphe $\log(r) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ donne une

droite dont la pente égale à $-\frac{E_A}{2,3 \times R}$, permettant ainsi de déterminer E_A .

CHAPITRE III

CARACTERISATION DES CATALYSEURS

1. Caractérisation du trioxyde de molybdène massique (MoO_3)

1.1. Caractérisation du MoO_3 par DRX, MEB, HRTEM et BET

1.1.1. Caractérisation du MoO_3 par DRX, MEB et HRTEM

Influence du temps et de la température de réduction sur le trioxyde de Molybdène

Les diffractogrammes obtenus à partir de l'échantillon MoO_3 brut et de celui traité à des températures différentes pendant 2 h et 12 heures sont illustrés sur les figures 1 et 2:

- ✓ La structure du trioxyde de molybdène est celle du MoO_3 de structure orthorhombique Pnma [130]
- ✓ En comparant le diffractogramme de l'échantillon brut à celui réduit à 380°C pendant 2 heures, nous constatons que le trioxyde de molybdène traité sous ces conditions ne subit aucun changement structural (figure 1).

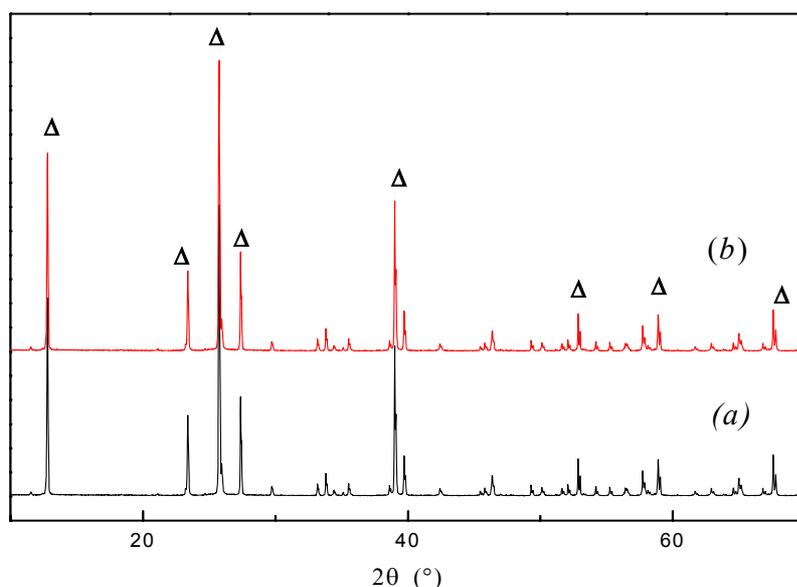


Figure III. 1: Diffractogramme du trioxyde de molybdène :
(a) : brut, (b) réduit 2 h à 380°C . (Δ) MoO_3

- ✓ En augmentant la température de réduction ainsi que la durée de réduction nous n'arrivons à identifier qu'un seul oxyde: le dioxyde de molybdène (MoO_2), aucun autre oxyde ou sous oxyde n'a pu être identifié.
- ✓ Le dioxyde de molybdène semble être le produit final du traitement du MoO_3 sous ces conditions.

✓ Le traitement du MoO₃ pendant 12 heures à 350 °C montre l'apparition d'une nouvelle phase non identifiée (MoO_x) caractérisée par deux raies larges situées à 38.4 et 44.4 ° (fig.2)

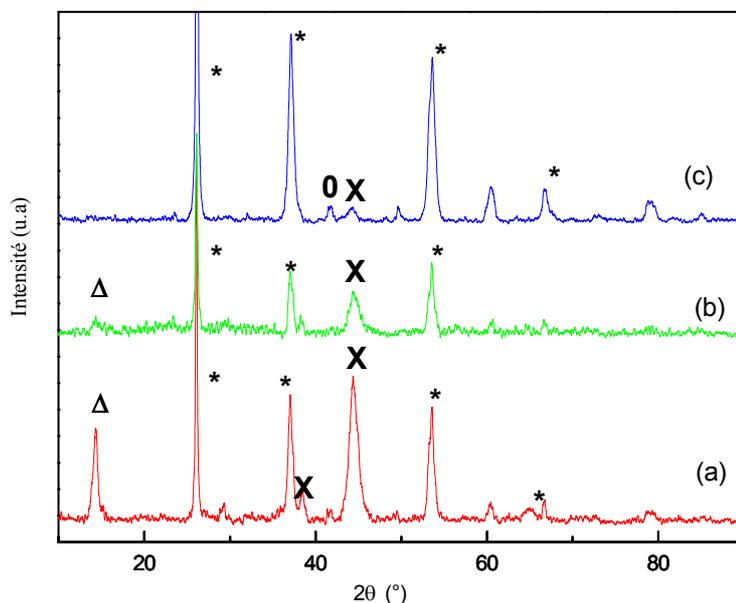


Figure III. 2: Diffractogramme de l'oxyde de molybdène réduit :
 (a) :12 h à 350 °C, (b) 12 h à 380 °C, (C) 12 h à 400 °C
 (Δ) MoO₃ ; (*) MoO₂ ; (X) MoO_x ; (O) Mo métal.

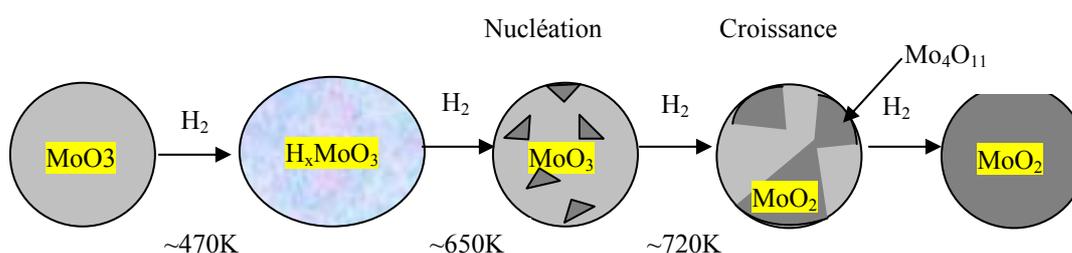
1.1.1.1. Discussion

L'étude de la réduction du trioxyde de molybdène (MoO₃) par DRX et EXAFS a été réalisée par plusieurs auteurs. Deux propositions ont été faites concernant le mécanisme de réduction: la première consiste en une réduction directe du MoO₃ en MoO₂, la deuxième via la formation d'un bronze et/ou d'un sous oxyde de molybdène [131-134].

De notre part, nous avons constaté, après un traitement réducteur du MoO₃ sous hydrogène pur pendant 2 et 12 heures, à différentes températures, que le "volume" est atteint par la réduction après 12 heures. Le dioxyde de molybdène est la phase finale détectée sous ces conditions. Une autre phase non identifiée caractérisée par deux raies situées à 38.4 et 44.4 ° a été détectée. Sloczynski et Bobinsli [135] ont identifié par DRX le sous oxyde Mo₄O₁₁ comme intermédiaire dans la réduction de MoO₃ en MoO₂. Ressler *et al.* [136] ont montré par une étude détaillée de la réduction de MoO₃ par DRX et EXAFS in situ que le Mo₄O₁₁ n'est pas un intermédiaire de la réduction de MoO₃ en MoO₂ mais un produit d'une réaction entre le MoO₃ non réduit et le MoO₂ formé au cours de la réduction. La formation du Mo₄O₁₁ a lieu quand la

réduction est lente, notamment à faible concentration d'hydrogène. Ressler et coll. [137] ont proposé les étapes suivantes pour la réduction de MoO_3 sous H_2 :

- i) Incorporation d'hydrogène dans le volume de MoO_3 et formation de bronzes plus ou moins ordonnés.
- ii) Consommation de bronzes et formation de sites de nucléation de MoO_2
- iii) Nucléation de MoO_2 et croissance des nucléons.



La formation de bronze durant la réduction de MoO_3 à des températures \leq à 350°C a déjà été observée [131, 133, 137]. Cette formation du bronze est plus importante en présence de métaux nobles. En effet, ces derniers favorisent la dissociation de l'hydrogène à plus basses températures. Les atomes d'hydrogène ainsi produits migrent par phénomène de "spillover" dans la masse de MoO_3 et s'intègrent dans la structure cristalline de ce dernier formant un bronze plus ou moins ordonné selon la température à laquelle il est formé. Le métal noble sert donc comme catalyseur pour la formation du bronze. Dans le cas de MoO_3 seul, des ions de molybdène à faible degré d'oxydation pourraient jouer ce rôle. La disparition du bronze se fait au profit de MoO_2 et d'une phase caractérisée par deux raies larges à 38.1 et 44.3° . Selon T. Ressler [137], l'hydrogène du bronze réagit avec le MoO_3 et forme une structure de cisaillement MoO_{3-x} qui sert de site de nucléation pour la formation de MoO_2 .

Plusieurs auteurs ont observé les deux raies positionnées à 38.4 et 44.4° mais chacun donne une attribution différente:

- Ledoux et coll.[131, 132] ont reporté qu'un traitement d'un bronze de molybdène $\text{H}_{0.34}\text{MoO}_3$ sous un mélange hydrogène/hydrocarbure conduit à la formation d'un oxycarbure MoO_xC_y caractérisé par les deux raies à 38.2 et 43.5° . La réduction sous hydrogène pur entraîne la formation d'une phase MoO_xH_y ayant la même structure que l'oxycarbure et caractérisée par les mêmes raies.

- Matsuda et al [4] ont observé dans le cas d'un Pt/MoO₃ réduit à 400 °C sous hydrogène des raies similaires à 38.1° et 44.3 °, ils les attribuent à une phase MoO_xH_y se formant à partir d'un bronze à basse température.
- Par ailleurs, Anderson et Saito [138] observent ces deux raies après la réduction du MoO₃ sous un mélange hydrogène/monoxyde de carbone (H₂/CO), ils les attribuent à un oxyde MoO.

Le traitement prolongé sous hydrogène à 400 °C permet d'arriver à former des traces de molybdène métal et de mettre en évidence la raie large détectée à 44.4°. L'apparition des raies caractérisant cette phase après réduction à 400 °C est controversée par certains auteurs. Delporte [131] ne l'observe pas et suppose qu'elle est thermiquement instable à cette température, bien que T. Matsuda démontre qu'une fois formée à 350 °C, elle est stable sous N₂ jusqu'à 500 °C. A. Muller [139], observe les raies de cette phase même après réduction sous hydrogène (100 torr) à 450 °C en régime statique.

Une analyse de l'échantillon par Microscopie électronique à balayage (MEB), nous a permis d'avoir une idée sur la morphologie de l'échantillon avant (figure 3) et après traitement réducteur à 380 °C (figure 4):

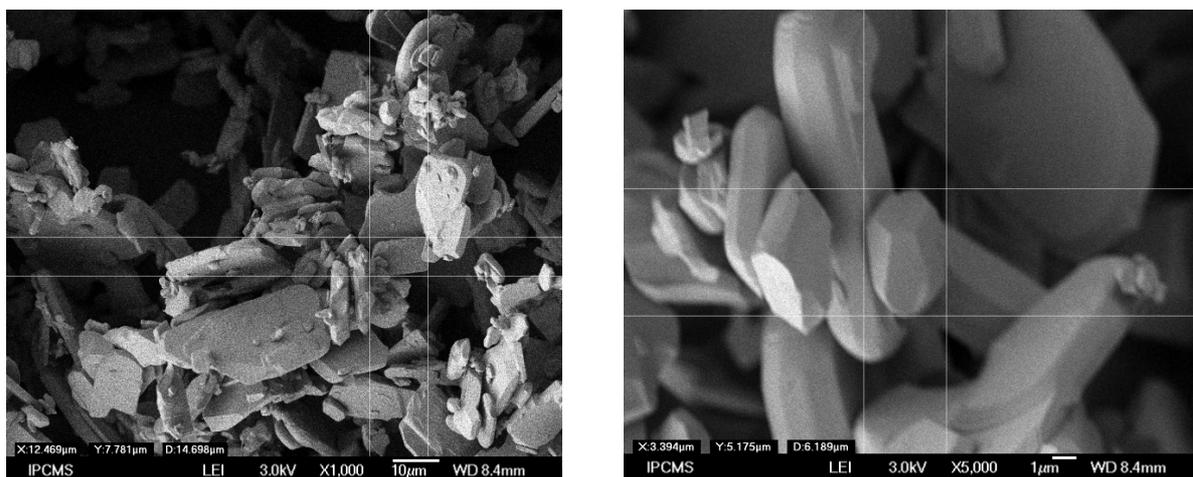


Figure III. 3: Clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur MoO₃ avant traitement (commercial)

✓ Avant traitement réducteur, la surface composée du MoO₃, montre une structure sous forme de plaques, qui sont caractéristiques du MoO₃ orthorhombique, ce qui va dans le sens des analyses de DRX. Nous remarquons bien des cristaux de tailles différentes.

✓ L'exposition prolongée de l'échantillon sous hydrogène (12 heures) entraîne une diminution des tailles de cristaux et la formation d'agrégats de particules ayant des tailles plus petites et comparables ayant une forme sphérique. Les grains formés peuvent être des sous oxydes MoO_x ($x < 3$) (figure 4).

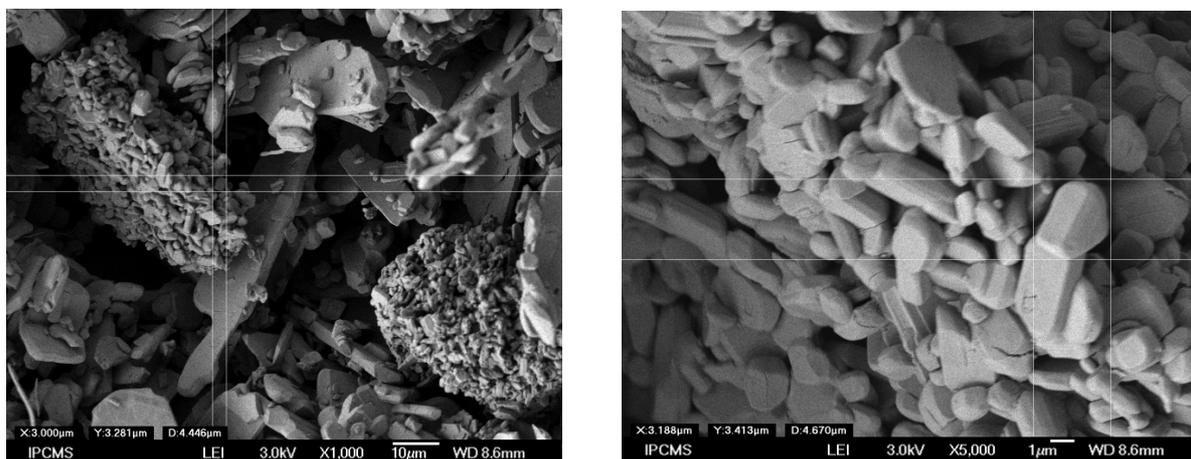


Figure III. 4 : Clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur MoO_3 après réduction à 380°C et test catalytique pour deux agrandissements

Le micrographe électronique à haute résolution du trioxyde du molybdène massif commercial avant réduction (non présenté) diffère complètement de celui traité 12 heures à 380°C (figure 5).

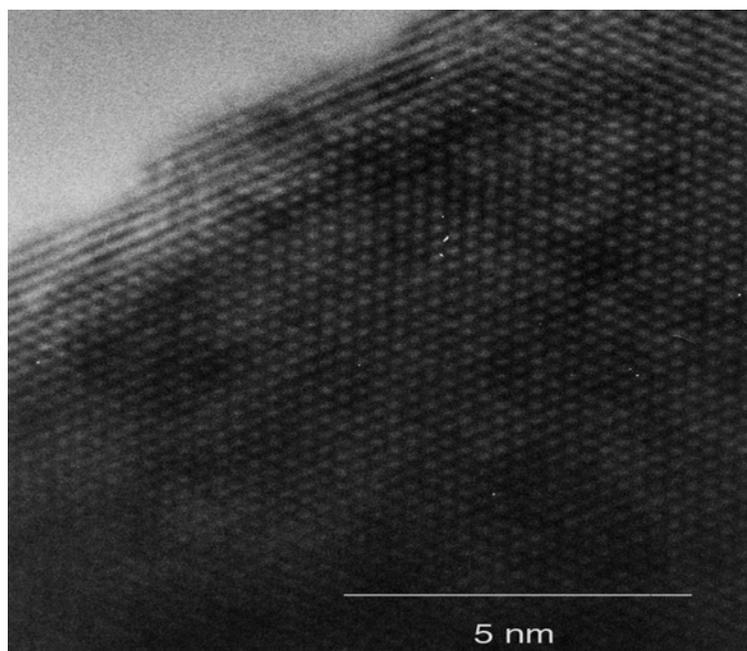


Figure III. 5 : Clichés de microscopie électronique à haute résolution du catalyseur MoO_3 après réduction à 380°C .

Sur ce dernier, les atomes sont alignés en rangés. Le calcul des distances inter atomiques donne les valeurs 2.5 et 3.12 Å, valeurs caractéristiques de la phase MoO₂ et confirment l'alternance des liaisons σ et π entre deux atomes adjacents [47].

1.1.2. Surface BET

La surface spécifique du trioxyde de molybdène a été mesurée ex-situ pour l'échantillon commercial non traité ainsi que pour les échantillons ayant subi différents traitements réducteurs similaires à ceux imposés au cours des tests catalytiques afin de pouvoir étudier l'évolution de la surface spécifique et la porosité après ces traitements.

Les aires BET ainsi que les volumes poreux obtenus sont consignés dans le tableau III.1.

Catalyseur / Traitement	Aire BET (m ² /g)	Volume poreux (cc/g)
MoO ₃ Sans traitement	0.028	-
MoO ₃ Réduit 12h à 380°C	14.44	0,040
MoO ₃ Réduit 12h à 380°C après test	16	0.042

Tableau III.1: Surfaces spécifiques et volumes poreux du MoO₃ avant et après traitement réducteur

Du fait que les mesures des aires BET aient été effectuées ex-situ, les échantillons sont exposés à l'air avant les mesures des surfaces, ce qui entraîne une chimisorption de l'oxygène se traduisant par une diminution de la valeur des surfaces spécifiques. Il faut donc prendre les valeurs de ces surfaces avec prudence. Nous constatons que la surface spécifique ainsi que le volume poreux du trioxyde de molybdène augmente après réduction sous hydrogène. Les valeurs des surfaces spécifiques obtenues pour un échantillon réduit sous hydrogène sont comparables avec celles obtenues pour un échantillon réduit sous hydrogène puis testé catalytiquement. Les aires obtenues pour un échantillon réduit à 380 °C sont de l'ordre de 16 m²/g.

La figure 6 illustre la distribution des pores de la surface de l'échantillon réduit 12 heures à 380 °C. Elle montre que:

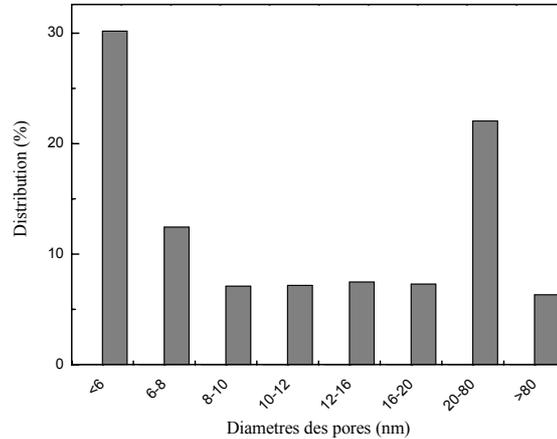


Figure III. 6: Distribution des pores sur une surface de MoO₃ réduite à 380 °C pendant 12 heures.

- L'échantillon réduit à 380 °C pendant 12 heures présente un volume poreux très important, d'autre part, la distribution des pores indique que les pores ayant un diamètre inférieur à 6 nm ainsi que ceux ayant un diamètre se situant entre 20 et 80 nm sont prédominant.
- La distribution des pores montre que les pores ayant un diamètre inférieur à 6 nm constituent 30 % de la totalité des pores, ceux dont le diamètre se situe entre 20 et 80 nm constitue 22 %, par ailleurs, les pores dont les diamètres se situent entre 6 et 20 nm ont des distributions comparables variant entre 7 et 12 %.

Sur la figure 7, nous avons présenté l'évolution de la distribution du volume poreux en fonction du diamètre des pores pour un échantillon réduit 12 heures à 380 °C. Elle indique clairement, l'augmentation du volume poreux après le traitement réducteur.

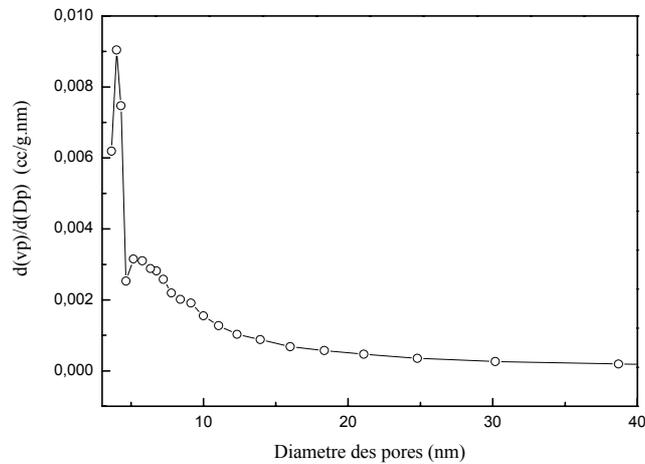


Figure III. 7: Evolution de la distribution du volume poreux en fonction de la taille des pores sur une surface de MoO₃ réduite à 380°C pendant 12 heures.

1.1.2.1 Discussion

Le trioxyde de molybdène réduit sous hydrogène développe une grande surface spécifique. Metsuda et coll. ont étudié observé lors du traitement réducteur sous hydrogène du trioxyde de molybdène seul et dopé avec du platine. Ils rapportent que ce dernier présente une surface spécifique plus grande que le MoO₃ seul réduit à 350 °C pendant 12 heures [33-35]. Notons que leurs mesures de surface spécifique ont été réalisées *in situ* avant exposition de l'échantillon à l'air. Ce phénomène a déjà été observé par d'autres auteurs sous différentes atmosphères réductrices: a) Boudart et Volpe [140] lors de la réduction en température programmée du MoO₃ et NH₃, dans la carburation en température programmée sous un mélange CH₄-H₂ [58, 141], b) Ledoux et coll. ont proposé que la réaction du MoO₃ avec un mélange H₂ et heptane à 350 °C donne un oxycarbure MoO_xC_y avec une grande surface spécifique.

L'augmentation de la surface spécifique de MoO₃ après réduction pourrait être attribuée à la formation de plusieurs phases, et à l'effondrement de la matrice cristalline conduisant à la formation de pores. D'après la figure 6, la distribution des pores montre que ceux ayant un diamètre < 6 nm constituent 30 % des pores présents à la surface de l'échantillon réduit à 400 °C et ceux dont le diamètre est compris entre 20 et 80 nm constituent 20 %, ce qui indique que l'on est en présence d'une surface microporeuse et mésoporeuse.

Dans le cas de MoO₂, on verra ultérieurement que la réduction n'affecte pas la nature des phases cristallines présentes dans le volume des échantillons étudiés, ce qui expliquerait que la surface spécifique demeure pratiquement inchangée.

1.2. Etude des états de surface par spectroscopie de photoémission X et Ultraviolet

La spectroscopie de photoémission X a été utilisée pour mettre en évidence les modifications ayant lieu au niveau de la surface lors des conditionnements thermiques des catalyseurs en reproduisant les traitements appliqués lors des réactions catalytiques pour essayer d'établir des corrélations entre les états de surface et la réactivité catalytique. Pour chaque échantillon, nous avons analysé les raies 3d du molybdène, 1s de l'oxygène et la bande de valence. Les spectres UPS des bandes σ et π de chacun des échantillons ont été également réalisés.

✓ Les raies 3d du molybdène

Les positions des raies en énergie de liaison du doublet 3d varient en fonction des degrés d'oxydation du molybdène.

Les énergies de liaison des raies de molybdène dans ses différents états d'oxydation qui nous ont servis de référence sont reportées dans le tableau 1.

Espèce	Energie de liaison (eV)	
	3d _{5/2}	3d _{3/2}
MoO ₃	232.6	235.8
Mo ₂ O ₅	231.7	234.9
MoO ₂	229.1	232.3
Mo	227.7	230.8

Tableau III.2 : Valeurs des énergies de liaison des niveaux 3d (_{5/2}, _{3/2}) du molybdène en fonction du degré d'oxydation [55].

✓ La raie 1s de l'oxygène : qui contient, dans le cas des oxydes, deux composantes: la composante majoritaire correspond à l'oxygène de l'oxyde, la seconde, d'énergie plus élevée correspondant à de l'oxygène localisé sur la couche externe appartenant aux groupements OH, CO adsorbés à la surface.

✓ La bande de valence : Cette analyse qualitative, nous permet d'analyser la densité d'états au Niveau de Fermi.

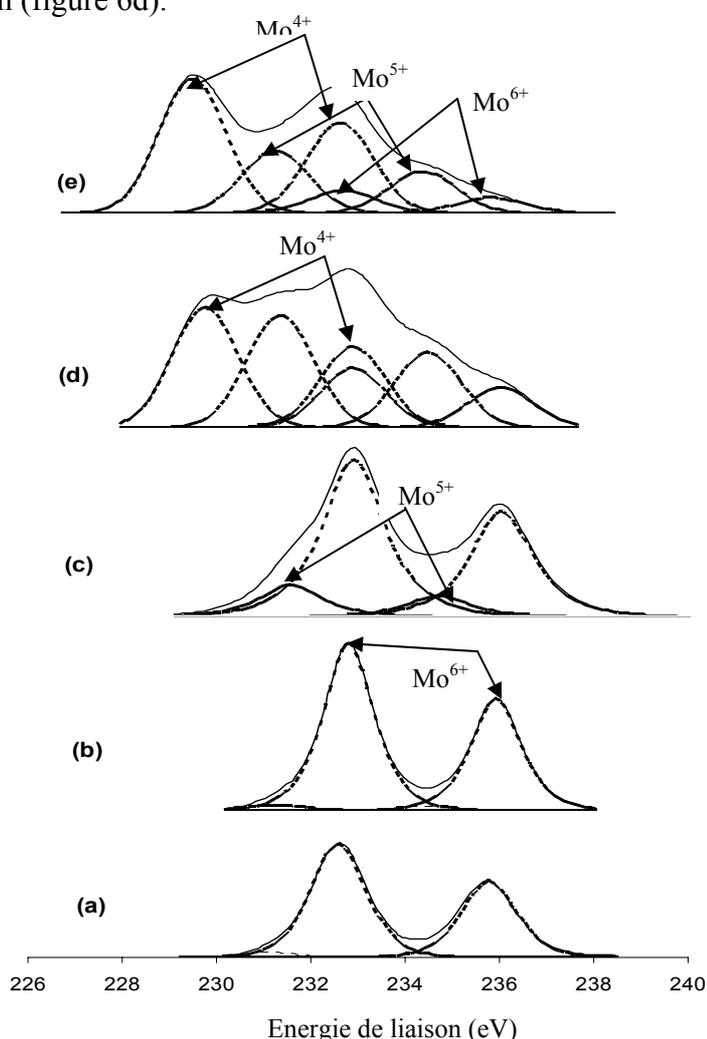
1.2.1. Analyse par Spectroscopie de Photoémission X (XPS) du MoO₃

✓ Etude des niveaux de cœur 3d du molybdène

La figure 8 représente les spectres de photoémission des raies 3d du molybdène obtenus pour différents traitements réducteurs "in-situ" à différentes températures; 300, 350, 380 et 400 °C:

- La décomposition du spectre d'un échantillon MoO₃ brut donne un doublet positionné à 232.7 et 235.7 eV, caractéristique du MoO₃ et attribué à l'espèce Mo⁺⁶ (figure 6a).
- La réduction de l'échantillon sous hydrogène pendant 2 heures à 300 °C n'affecte pas les énergies de liaison (figure 6b). Par contre, après 2 heures de réduction à 350 °C (figure 6c), on remarque l'apparition d'un doublet supplémentaire à 231.6 et 234.9 eV, attribué à des sous oxydes Mo₂O₅.
- L'augmentation de la température de réduction jusqu'à 380 °C engendre une réduction de l'échantillon se traduisant par un spectre complexe qui montre la présence d'une quantité considérable de MoO₂ présente probablement à la surface de l'échantillon (figure 6d).

Figure III. 8: Spectre de photoémission X des raies 3d du molybdène dans MoO₃ avant réduction (a) et après réduction in situ à :
 (b) 300 °C / 2 heures,
 (c) 350 °C / 2 heures,
 (d) 380 °C / 2 heures,
 (e) 400 °C / 2 heures.



- La décomposition du spectre obtenu à 400 °C de réduction pendant 2 heures montre bien la présence de l'espèce MoO₂ en majorité avec l'existence des espèces Mo⁺⁶ et Mo⁺⁵ dans les dix couches atomiques analysées par XPS.

✓ Analyse de la raie 1s de l'oxygène

La décomposition du spectre de photoémission de la raie 1s de l'oxygène des échantillons réduits pendant 2 heures à 300, 350, 380 et 400 °C montre une ligne symétrique à 530.4 eV (figure 9) attribuée à l'oxygène du réseau cristallin du trioxyde. Il est important de noter l'apparition d'une nouvelle composante à 531.6 eV à partir de la réduction de l'échantillon à 380 °C, pendant 2 heures (figure 9d). Ce nouveau état d'oxygène est attribué à la formation des groupes OH (acide de Bronsted) à la surface de l'échantillon.

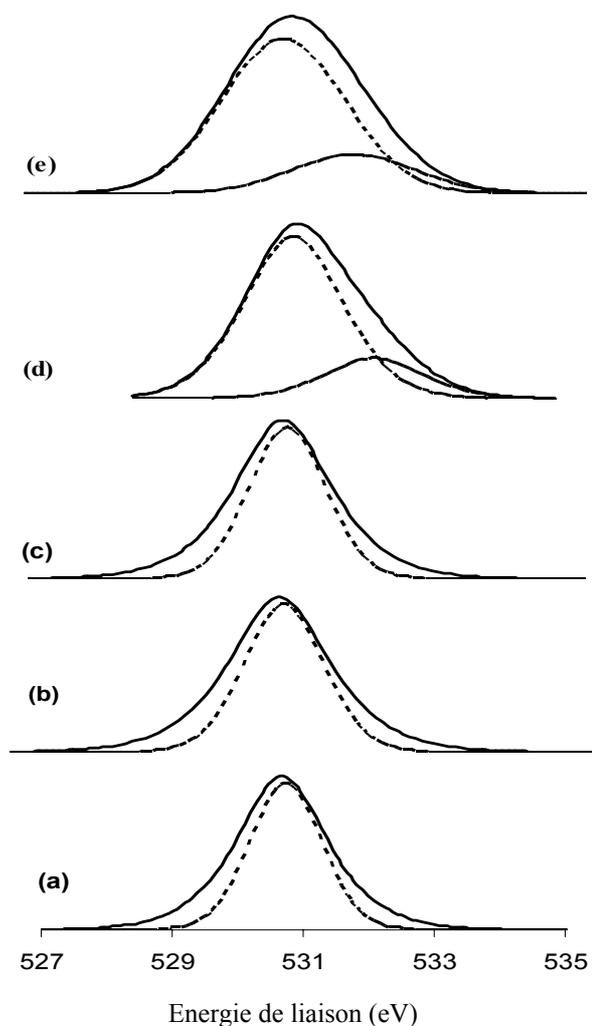


Figure III. 9: Spectre de photoémission X des raies 1s de l'oxygène dans MoO₃ avant réduction(a) et après réduction 2 heures à : (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 380 °C, (e) 400 °C

✓ Analyse de la bande de valence (BV)

Dans le cas de la bande de valence enregistrée dans la région $[-5, 15 \text{ eV}]$ (figure 10). Nous n'observons aucune densité d'état au niveau de Fermi dans le cas de l'échantillon non traité. L'apparition de cette structure (DOS) est observée après l'exposition de l'échantillon à l'hydrogène à 653 K pendant 2 heures (figure 10d). Son intensité relative par rapport à la bande O2p augmente lors de la réduction à 400°C (figure 10 e)

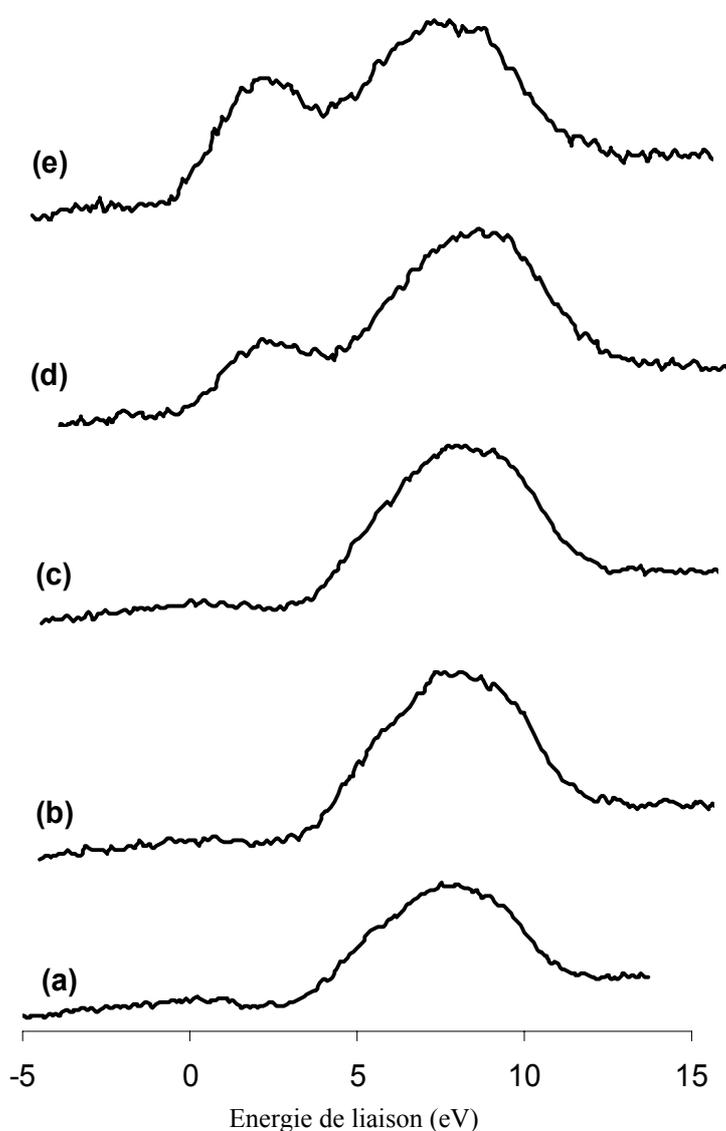


Figure III. 10: Spectre de photoémission X de la bande de valence dans MoO_3 avant réduction (a) et après réduction à : (b) 300 °C; (c) 350 °C; (d) 380 °C; (e) 400 °C.

1.2.2. Analyse par Spectroscopie de photoémission Ultraviolet (UPS)

L'intérêt de l'utilisation des photons UV (HeI) pour l'analyse de la bande de valence réside dans la meilleure sensibilité de cette technique par rapport aux photons X (XPS). Il est possible d'obtenir des informations sur la présence de MoO₂ à la surface de l'échantillon, observée par deux raies caractéristiques des liaisons π et σ [47]. Le spectre UPS de MoO₃ enregistrés entre -2 et +4 eV avant réduction ne montre aucune structure au niveau de Fermi (figure 11 a). Par contre, cette structure, d'une intensité relativement faible, apparaît à partir d'une réduction à 300°C pendant 2 heures (figure 11 b). L'intensité relative des deux raies à 0.7 eV (π) et 1.8 eV (σ) croît en fonction de l'augmentation de la température de réduction, de 350 à 400 °C (figure 11 c, d et e) [142]. La formation des deux liaisons peut être expliquée comme suit : La perte d'un oxygène du MoO₃ engendre des lacunes au niveau des atomes de Mo ou, d'une autre manière, la présence de deux électrons libres au niveau du Mo, ce qui aura comme résultat la formation des deux liaisons σ et π entre les deux atomes Mo adjacents placés le long de l'axe C de la structure rutile du MoO₂ (Cf. I page 14).

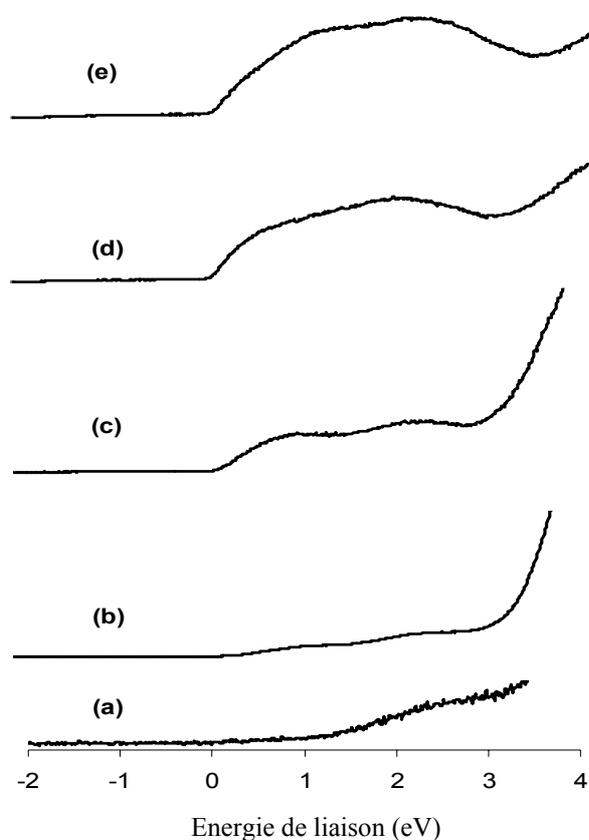


Figure III. 11 : Spectre de photoémission UPS des liaisons σ et π dans MoO₃ avant réduction (a) et après réduction 2 heures à : (b) 300 °C; (c) 350 °C; (d) 380 °C; (e) 400 °C.

Les propriétés métalliques du MoO₂ le long de cet axe, mesurées comme densité d'état à 0.7 eV sont expliquées par la conjugaison des liaisons π entre les atomes de Mo.

- Contrairement aux spectres de photoémission X de la bande de valence dans MoO₃ enregistrés pour l'échantillon réduit à 300 et 350 °C qui ne montrent aucune DOS au niveau de Fermi, les spectres de photoémission UV de la bande de valence dans MoO₃ montrent bien le début d'apparition des deux épaulements à 0.7 et 1.8 eV caractéristiques du MoO₂ après deux heures de réduction à 300 °C (figure 12 b), et dont l'intensité augmente une fois l'échantillon réduit à 350 et 400 °C (figure 12c et figure 12b et 12c). La technique UPS nous permet de déterminer la composition chimique de la monocouche superficielle responsable de l'activité catalytique.

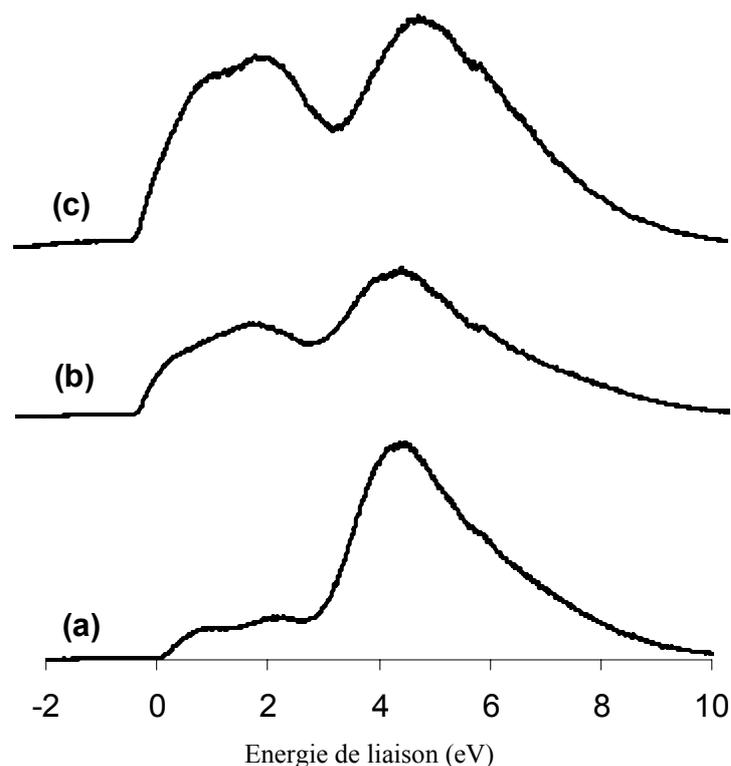
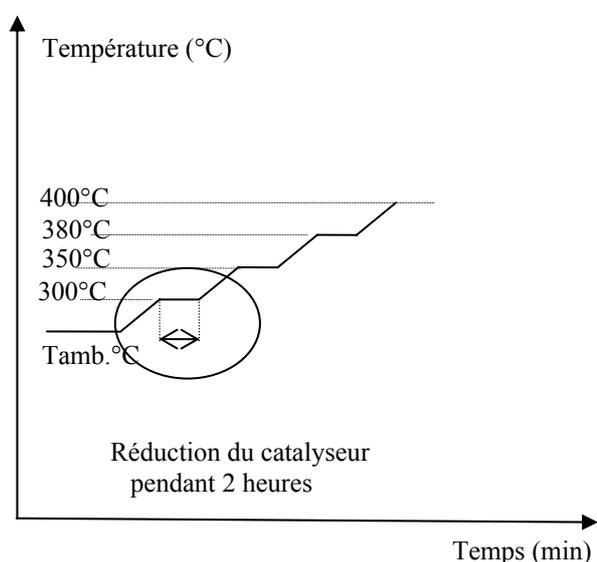


Figure III.12: Spectre de photoémission UV de la bande de valence dans MoO₃ avant réduction (a) et après réduction 2 heures à : (b) 350 °C, (c) 400 °C.

1.2.2.1. Discussion

L'étude de la réduction du trioxyde de molybdène a été réalisée par différents auteurs sous différentes atmosphères réductrice (H_2 , H_2 /hydrocarbure) ou neutre (Ar, N_2) que se soit en isotherme ou en température programmée. Tous les auteurs s'accordent pour dire que MoO_2 est le produit final de la réduction du MoO_3 dans l'intervalle de température variant entre 300 et 600 °C. L'existence d'intermédiaires réactionnels est controversée.

Nous avons essayé de voir l'évolution de l'état de surface au cours des différents traitements réducteurs que subit MoO_3 , réalisés en isotherme à des températures différentes. Le schéma ci-dessous présente les différents traitements:



D'après les résultats de l'étude XPS-UPS exposés et en admettant que les espèces Mo^{6+} et Mo^{4+} représentent respectivement le trioxyde et le dioxyde de molybdène; la troisième espèce qui serait le Mo^{5+} appartiendrait donc aux sous oxydes intermédiaires entre MoO_3 et MoO_2 .

La surface préparée par réduction à 350 °C pendant 2 heures est constituée uniquement d'espèces Mo^{5+} et Mo^{6+} . L'analyse de la bande de valence de cette surface par UPS, montre l'apparition d'une certaine densité d'état au Niveau de Fermi. Katrib et coll.[143, 144] attribuent cette densité d'état au niveau de Fermi à la structure MoO_2 formée après réduction du MoO_3 . Ils suggèrent que la phase Mo^{5+} représente le sous oxyde Mo_2O_5 . Une poursuite de la réduction conduit à la formation de MoO_2 (espèces Mo^{4+}) dont la proportion augmente et paraît toujours se stabiliser après 12 heures de réduction. A ce stade, MoO_3 a complètement disparu, ce qui est en accord avec les résultats donnés dans la littérature indiquant qu'à des

températures <600 °C la réduction de MoO₃ est complète et conduit exclusivement à du MoO₂. Cependant le MoO₂ ne semble pas être le seul produit de la réduction puisque une proportion non négligeable de l'espèce Mo⁵⁺ persiste sur les surfaces stabilisées à 350 et 400 °C.

Un point mérite d'être soulevé c'est le fait que durant la réduction de MoO₃ à 400 °C on observe en DRX la formation de métal alors que par XPS la réduction semble s'arrêter à MoO₂. Une hypothèse peut être émise pour expliquer ce désaccord entre les deux techniques. Pour l'étude DRX, les échantillons ont été réduits sous flux, alors que la réduction en XPS se fait en régime statique. L'élimination de l'eau formée durant la réduction se fait plus facilement en régime dynamique par rapport au régime statique, la réduction est donc inhibée en régime statique.

2. Caractérisation du dioxyde de molybdène (MoO₂)

2.1. Caractérisation par DRX, MEB et BET

L'analyse par DRX d'un échantillon de dioxyde de molybdène commercial brut ne montre que la présence des raies caractéristiques du MoO₂ (figure 13). La réduction prolongée de l'échantillon à 380 °C n'affecte pas le volume du catalyseur et aucun autre pic n'est observé (figure 14), donc aucun changement structural ne s'est produit.

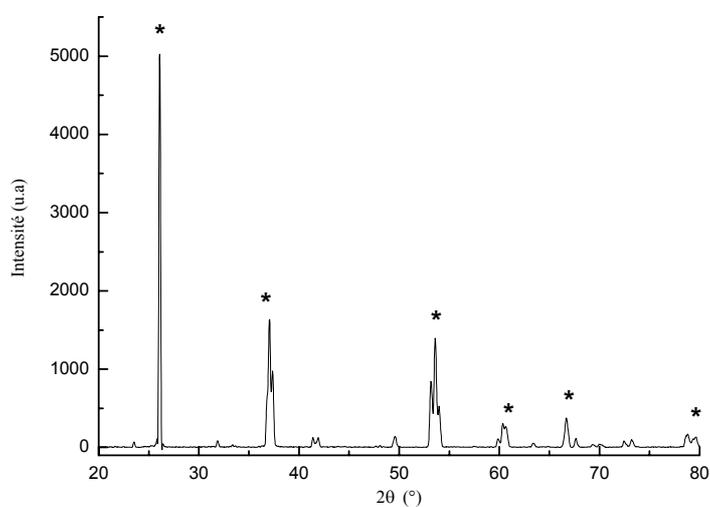


Figure III. 13: Diffractogramme du dioxyde de molybdène brut. (*) MoO₂

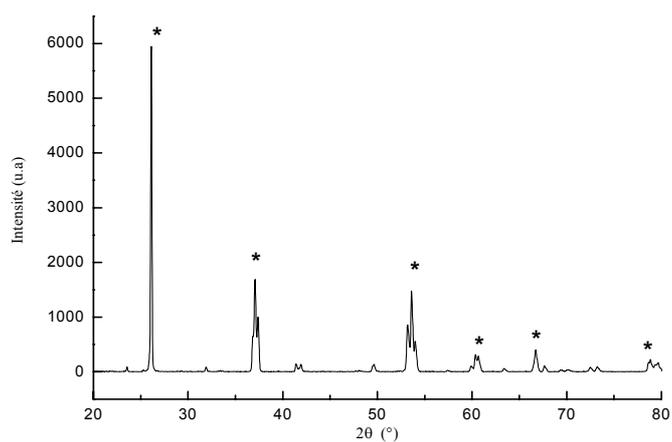


Figure III. 14: Diffractogramme du dioxyde de molybdène réduit 12h à 400 °C. (*) MoO₂

En comparant entre les clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur MoO_2 brut à ceux du catalyseur réduit à 380°C pendant 12 heures, analysé avant test catalytique, on ne remarque aucun changement dans la morphologie du catalyseur, par contre au niveau du catalyseur analysé après test catalytique, on observe des pores ou des fissures au niveau de la structure apparente.

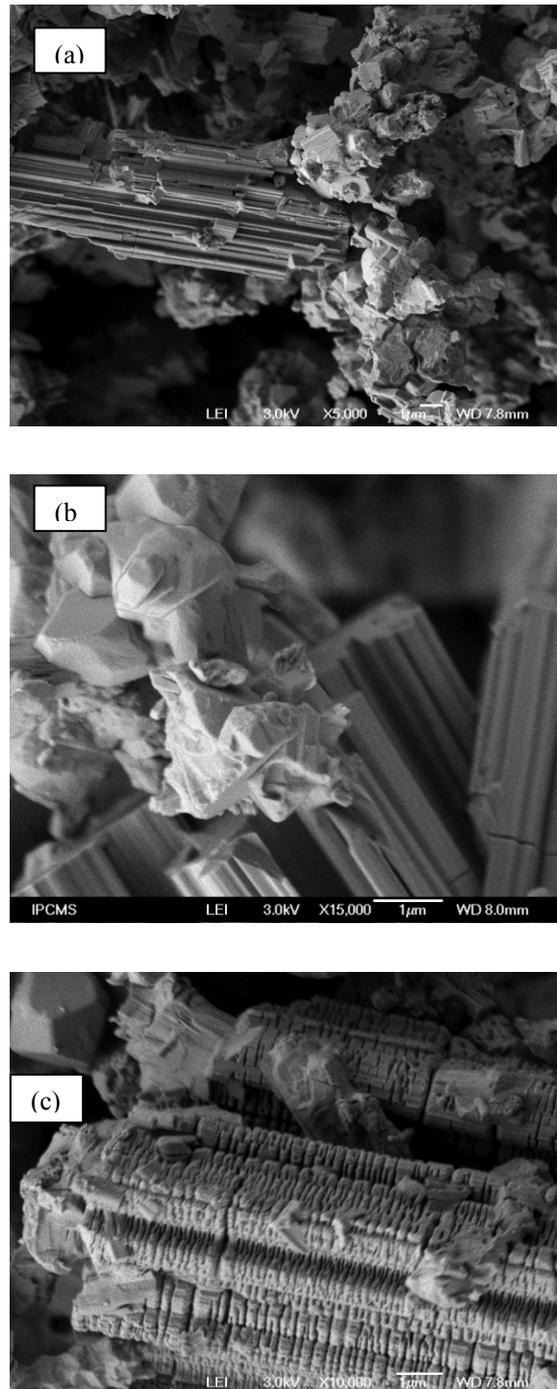


Figure III. 15: Clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur MoO_2 : (a) brut, (b) réduit 12 h à 380°C avant test catalytique (c) réduit 12 h à 380°C après test catalytique MCH avec différents agrandissements

2.2. Analyse des états de surface du catalyseur MoO₂ par XPS-UPS

2.2.1. Analyse par Spectroscopie de Photoémission X (XPS)

✓ Etude des niveaux de cœur 3d du molybdène

Les spectres de photoémission X des raies Mo3d et 1s de l'oxygène d'un échantillon MoO₂ sont représentés sur les figures 16 et 17 respectivement.

Le spectre de photoémission des raies Mo3d de l'échantillon avant traitement par hydrogène (figure 16a), se présente sous forme d'un spectre complexe que l'on a décomposé en trois doublets attribués à trois espèces du molybdène: Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, Mo⁴⁺; déjà identifiées au cours de la réduction du MoO₃.

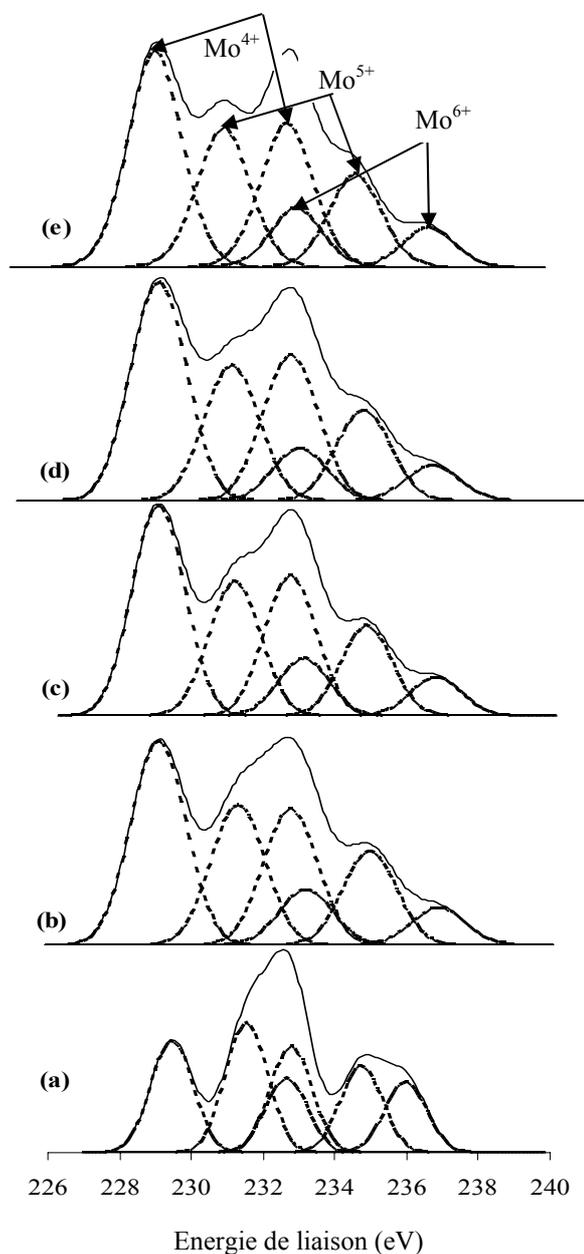


Figure III. 16: Spectre de photoémission X des raies Mo3d de MoO₂ avant réduction (a) et après réduction in situ à :
 (b) 300 °C / 2 heures;
 (c) 350 °C / 2 heures,
 (d) 380 °C / 2 heures,
 (e) 400 °C / 2 heures.

On observe:

- la présence de l'espèce Mo^{6+} qui traduit l'oxydation partielle des couches superficielles du MoO_2 et explique la non activité du MoO_2 non traité. On suppose que les espèces Mo^{5+} sont présente à l'interface et Mo^{4+} en volume.

- la réduction en surface qui semble être rapide. En effet deux heures de réduction sous hydrogène à 300 °C (fig.16b) permettent de réduire considérablement le MoO_3 présent à la surface.

- une évolution du degré de réduction évolue en fonction de la température de traitement. A noter que même après réduction de l'échantillon à 400 °C, pendant 2 heures, la coexistence des espèces Mo^{6+} , Mo^{5+} et Mo^{4+} semble être établie dans les 10-15 monocouches superficielles.

✓ Analyse de la raie 1s de l'oxygène

La région de l'énergie de l'oxygène 1s pour l'échantillon MoO_2 avant et après réduction par l'hydrogène à différentes températures: 300, 350, 380 et 400 °C est présentée sur la figure 17:

- Contrairement au trioxyde de molybdène non traité, l'oxygène à la surface du dioxyde brut est constitué de deux composantes: la première située à 530.4 eV, valeur

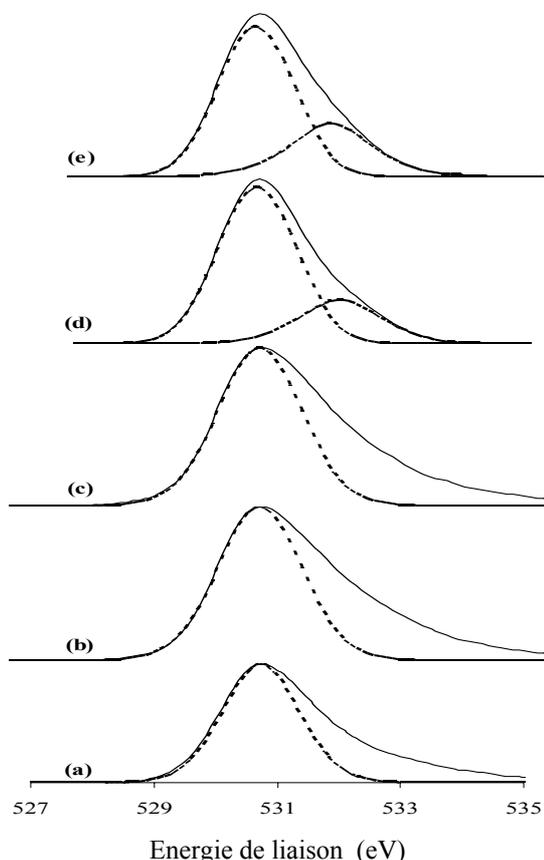


Figure III. 17: Spectre de photoémission X des raies 1s de l'oxygène dans MoO_2 avant réduction(a) et après réduction 2 heures à : (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 380 °C, (e) 400 °C

caractéristique de l'oxygène des oxydes des métaux de transition et la deuxième située à 531.4 eV attribuée à l'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde sous forme d'un groupement OH.

- quelle que soit la température de réduction, l'oxygène se présente sous forme d'une raie asymétrique composée de deux composantes. L'attribution de ces deux composantes reste la même que pour l'échantillon brut (non réduit).

-La contribution du groupement hydroxyle augmente en fonction de la température de réduction.

✓ Analyse de la bande de valence

La figure 18 illustre les bandes de valence du dioxyde de molybdène réduit à 300, 350, 380 et 400 °C. Nous remarquons que:

L'exposition de l'échantillon sous hydrogène pendant 2 heures à 300 °C (fig. 18b) produit une augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi, ceci est dû à la réduction du MoO₃ de la surface de l'échantillon en MoO₂. Une légère augmentation en MoO₂ sous forme de DOS est observée suite à la réduction de l'échantillon pendant 2 heures à 350 °C (fig. 18c).

Aucun changement n'est observé après la continuation de la réduction de l'échantillon pendant 2 heures jusqu'à 400 °C (figure 18e)

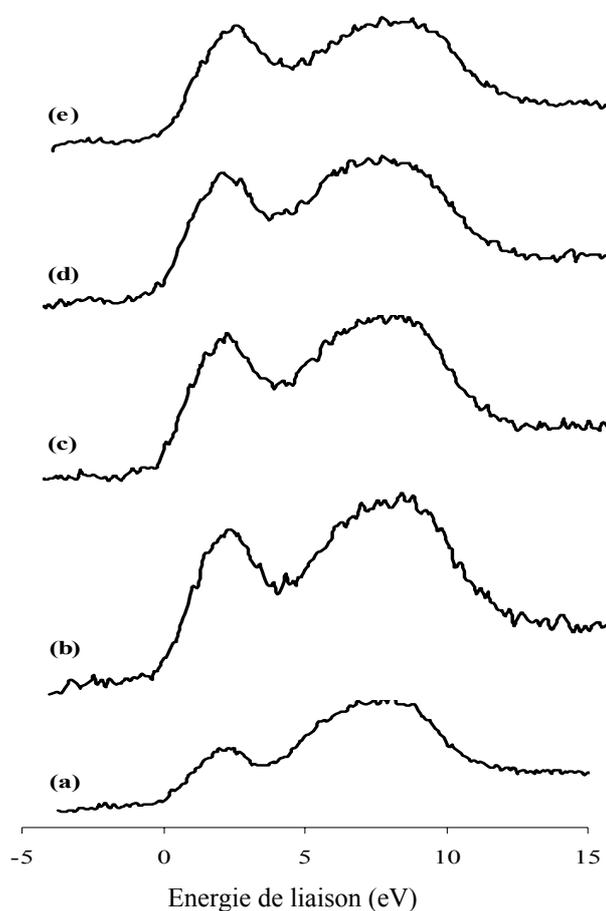


Figure III. 18: Spectre de photoémission X de la bande de valence dans MoO₂ avant réduction (a) et après réduction in situ à :
(b) 300 °C / 2 heures,
(c) 350 °C / 2 heures,
(d) 380 °C / 2 heures,
(e) 400 °C / 2 heures.

2.2.2. Analyse de la bande de valence par Spectroscopie de Photoémission Ultraviolet (UPS)

Nous avons également enregistré les spectres UPS sur le même échantillon de dioxyde de molybdène à différentes températures de réduction. Ils sont présentés sur les figures 19 et 19a.

Les spectres détaillés de la bande de valence montrent l'augmentation de l'intensité de la bande de valence en fonction de la température de réduction. Une augmentation considérable est observée dans le cas de l'échantillon traité sous hydrogène à 400 °C, ceci peut être expliqué par une augmentation de la concentration de la phase MoO₂, suite à la réduction du MoO₃ en MoO₂, chose que l'on ne peut remarquer sur le spectre XPS de la bande de valence.

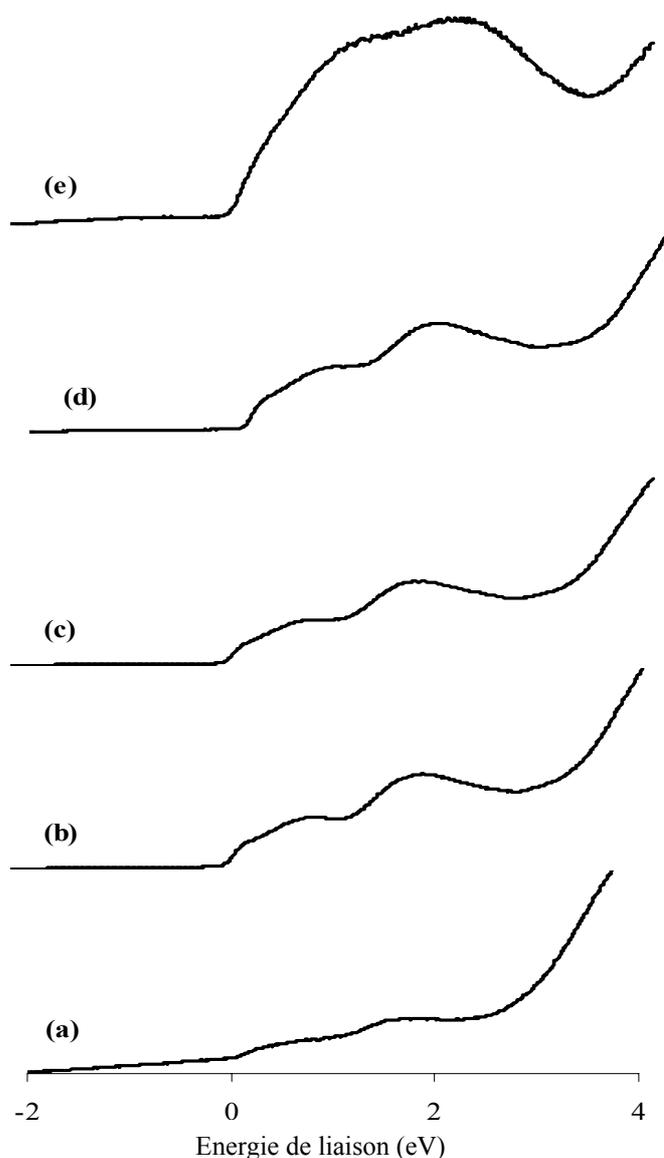


Figure III. 19: Spectre de photoémission U V des liaisons σ et π dans MoO₂ avant réduction (a) et après réduction in situ 2 heures à : (b) 300 °C; (c) 350 °C; (d) 380 °C; (e) 400 °C.

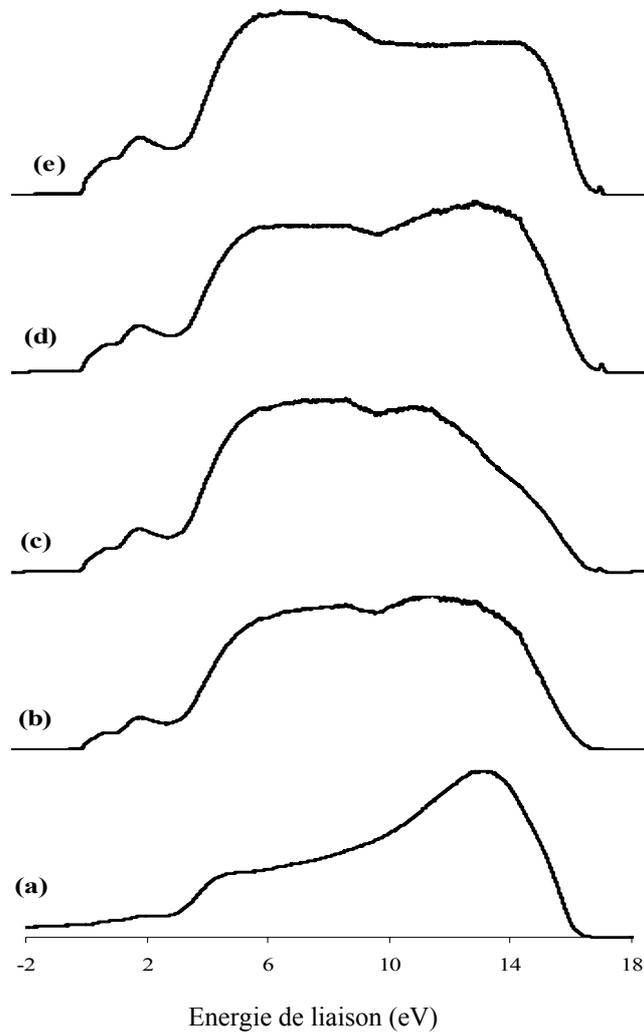


Figure III. 19a: Spectre de photoémission UV de la bande de valence dans MoO₂ avant réduction 2 heures in situ (a) et après réduction à : (b) 300 °C; (c) 350 °C, (d) 380 °C 400 °C (e).

3. Caractérisation du trioxyde de molybdène supporté sur TiO₂ (MoO₃/TiO₂)

Le choix du support dans le cas des catalyseurs à base d'oxyde de molybdène ou de tungstène est très important. Les catalyseurs supportés sont préférés pour leur plus grande surface spécifique ainsi que pour leur résistance mécanique accrue à l'usure. D'autre part, le support peut avoir un rôle actif dans le processus catalytique comme c'est le cas pour l'oxyde d'aluminium acide utilisé comme catalyseurs de reformage. Dans le cas des oxydes MO₃ (M= Mo, W), la phase active MO₂ a deux électrons libres. Par conséquent, la réduction du MO₃ en MO₂ en présence d'une surface active comme Al₂O₃, SiO₂ ou zéolithe entraîne la formation d'un complexe entre MO₂ et le support (forte interaction métal-support). Donc, il n'est pas possible de former une phase active dans ce cas. Par contre l'oxyde de titane qui cristallise en phase rutile déformée comme le MO₂ présente une activité de surface moins importante que celles des autres supports.

3. 1. Caractérisation par DRX, MEB et BET,

3. 1. 1. Caractérisation par DRX et MEB

Cette étude, nous a permis d'identifier les phases de molybdène présentes dans les catalyseurs supportés après calcination à 500 °C et après exposition sous hydrogène à 380 et 400 °C. Le diffractogramme enregistré pour le support TiO₂ seul ainsi que pour le catalyseur MoO₃/TiO₂ calciné sous air à 500 °C pendant 4heures avant réduction sont illustrés sur la figure 20.

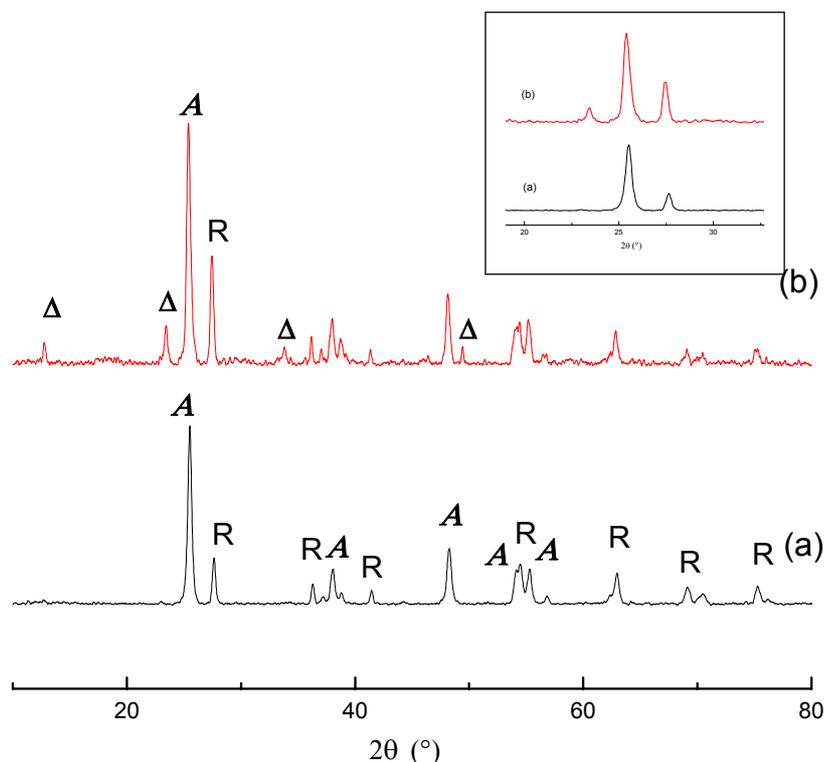


Figure III. 20: Diffractogramme du trioxyde de molybdène supporté sur TiO₂:
 (a) : support seul : (b) MoO₃/TiO₂ (5MC) calciné 4 h à 500 °C
 (Δ) MoO₃; (**A**) TiO₂ anatase; (**R**) TiO₂ rutile.

L'analyse des diffractogrammes conduit aux observations suivantes:

- Le spectre du support (oxyde de titane Degussa P-25) montre les raies caractéristiques des variétés allotropiques du TiO₂, anatase et rutile. La variété anatase constitue la proportion la plus grande.
- Il est important de noter qu'on n'observe pas de raies caractéristiques d'un composé mixte entre le dioxyde de titane et l'oxyde de molybdène sur le spectre de l'échantillon MoO₃/TiO₂ calciné.
- Le diffractogramme du catalyseur MoO₃/TiO₂ calciné révèle la présence de la phase MoO₃ caractérisée par les raies se situant à : 12,6 et 23,5 °

Ces raies correspondent à la phase orthorhombique du trioxyde de molybdène.

Les diffractogrammes des catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ après leur réduction sous hydrogène pendant 12 heures sont présentés sur la figure 21. La comparaison entre ces deux diffractogrammes montre:

- La présence des raies du dioxyde de molybdène après l'exposition de l'échantillon sous hydrogène pendant 12 heures à 380 °C et 400 °C.
- Qu'aucun changement n'est effectué au niveau des deux formes rutile et anatase de TiO_2 .
- L'absence des raies caractéristiques du molybdène métallique déjà observées dans le cas du trioxyde de molybdène traité sous les mêmes conditions de réduction. Donc, l'état métallique ne semble pas être atteint.

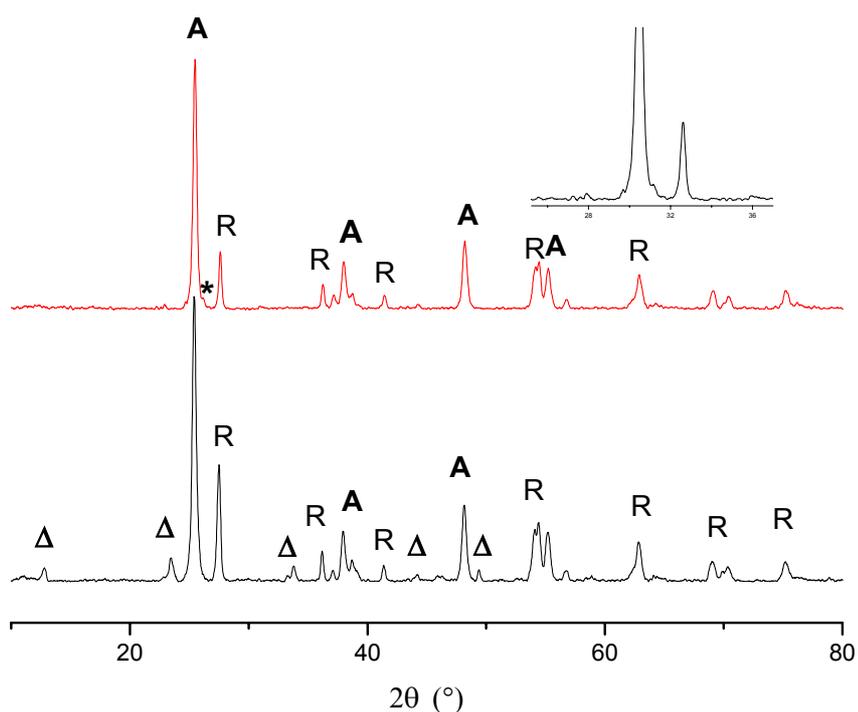


Figure III. 21: Diffractogramme du trioxyde de molybdène supporté sur TiO_2 :
(a) : $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (5MC) calciné 4 h à 500 °C, réduit 2h à 380 °C (b)
(Δ) MoO_3 ; (*) MoO_2 ; (**A**) TiO_2 anatase; (**R**) TiO_2 rutile.

Le cliché de microscopie électronique à balayage d'un l'échantillon $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 4 heures, couplée à la microanalyse de Mo et Ti (figure 22) indique une très bonne dispersion du molybdène (tache blanche sur l'image) sur la surface du support ainsi que sa diffusion à l'intérieur du grain, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par BET concernant les mesures des surfaces spécifiques. La microscopie électronique à balayage nous permet, contrairement aux analyses de DRX, de bien visualiser les cristaux de molybdène bien dispersés sur le support pour un échantillon réduit 12 h à $380\text{ }^\circ\text{C}$ après test catalytique (figure 22 b, c).

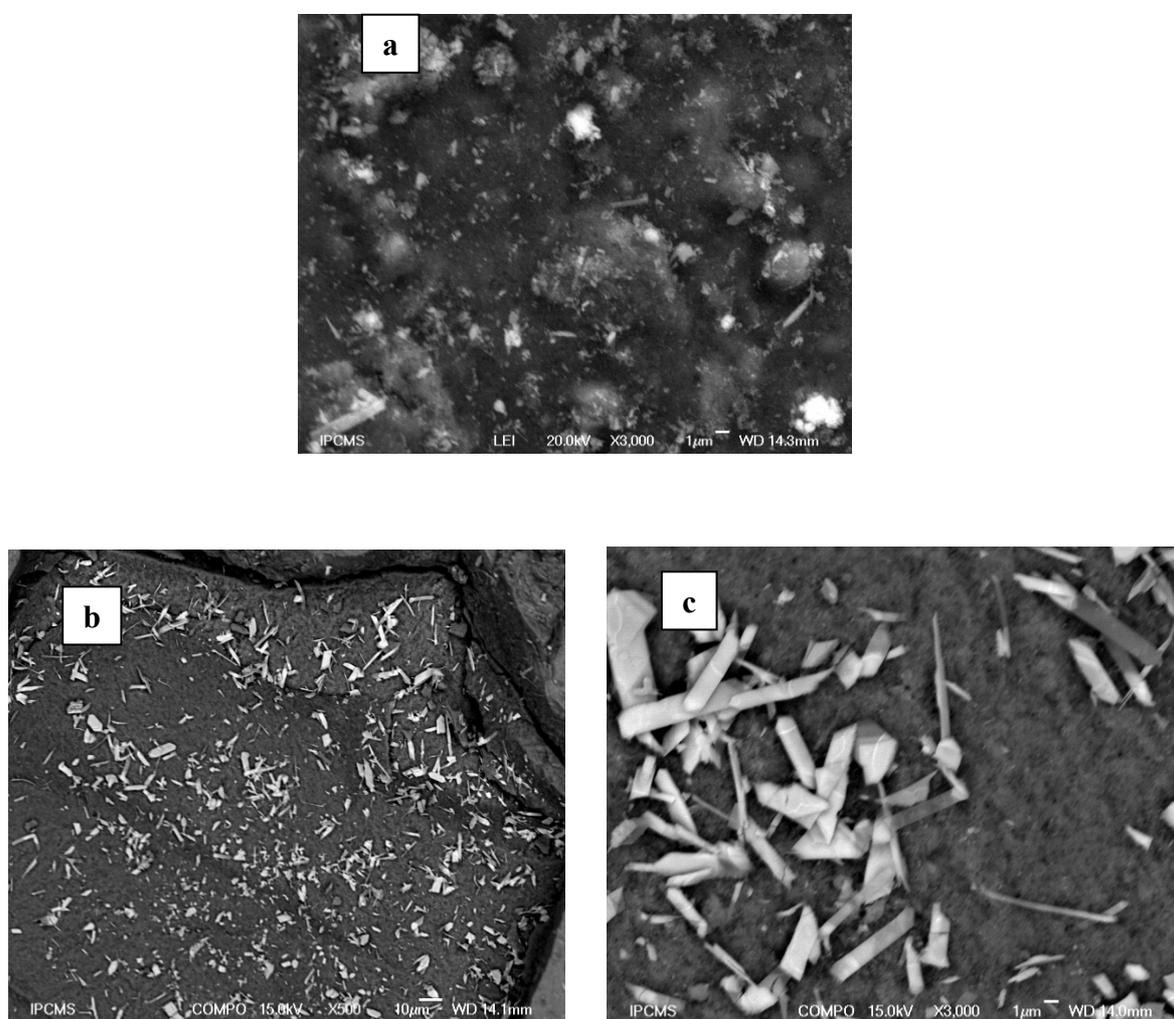


Figure III. 22 : Clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ (a) calciné à $450\text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$, (b, c) réduit à $380\text{ }^\circ\text{C}$ après test catalytique

3. 1. 2. Surface BET

Les surfaces spécifiques des catalyseurs supportés $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ont été mesurées en utilisant la méthode BET. Le volume poreux, quant à lui, a été mesuré par la méthode B.J.H (Barret Joyner et Halenda) qui s'applique à l'isotherme d'adsorption et de désorption et suppose l'existence de pores cylindriques. Rappelons que la teneur en molybdène dans les catalyseurs supportés ($\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$) est équivalente à cinq monocouches, ce qui revient à 15 % Mo dans le catalyseur. Les surfaces BET et le volume poreux sont regroupés dans le tableau III.3.

Catalyseur	BET (m^2/g)	Volume poreux cc/g
TiO_2 commercial	48	0.38
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ calciné	42	0.28
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ réduit	50	0.36

Tableau III .3 : surface BET, Volumes poreux des catalyseurs supportés calcinés à 450 °C/h et réduits 12 h à 380 °C.

Nous remarquons, pour le catalyseur $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ calciné, que la surface spécifique diminue. La diminution de cette surface s'accompagne d'une diminution du volume poreux. Ceci pourrait être expliqué par la formation de couches d'espèces molybdates octaédriques qui pourraient conduire à un blocage des plus petits micropores du support ce qui expliquerait la diminution de la surface spécifique.

La réduction du catalyseur $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ calciné engendre une légère augmentation de la surface spécifique BET. Ce fait pourrait être attribué à la réduction des cristallites MoO_3 en MoO_2 , fait observé par DRX et dans les clichés de microscopie à balayage.

3.2. Caractérisation de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ par spectroscopie de photoémission X et Ultraviolet

3.2.1. Analyse du $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ par Spectroscopie de Photoémission X (XPS)

✓ Etude des niveaux de cœur 3d du molybdène

Les spectres des raies 3d des surfaces de trioxyde de molybdène supporté sur oxyde de titane non réduites (a) et traitées sous hydrogène durant 2 heures à 300, 350, 380 et 400 °C sont présentés par la figure 23. L'échantillon $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ calciné sous air pendant 4 heures à 500 °C et non réduit se compose d'un doublet dont les positions en énergie sont caractéristiques de la phase MoO_3 . Ceci confirme qu'à cette température de calcination le molybdène existant à la surface de l'échantillon et provenant du sel précurseur, se trouve sous forme MoO_3 .

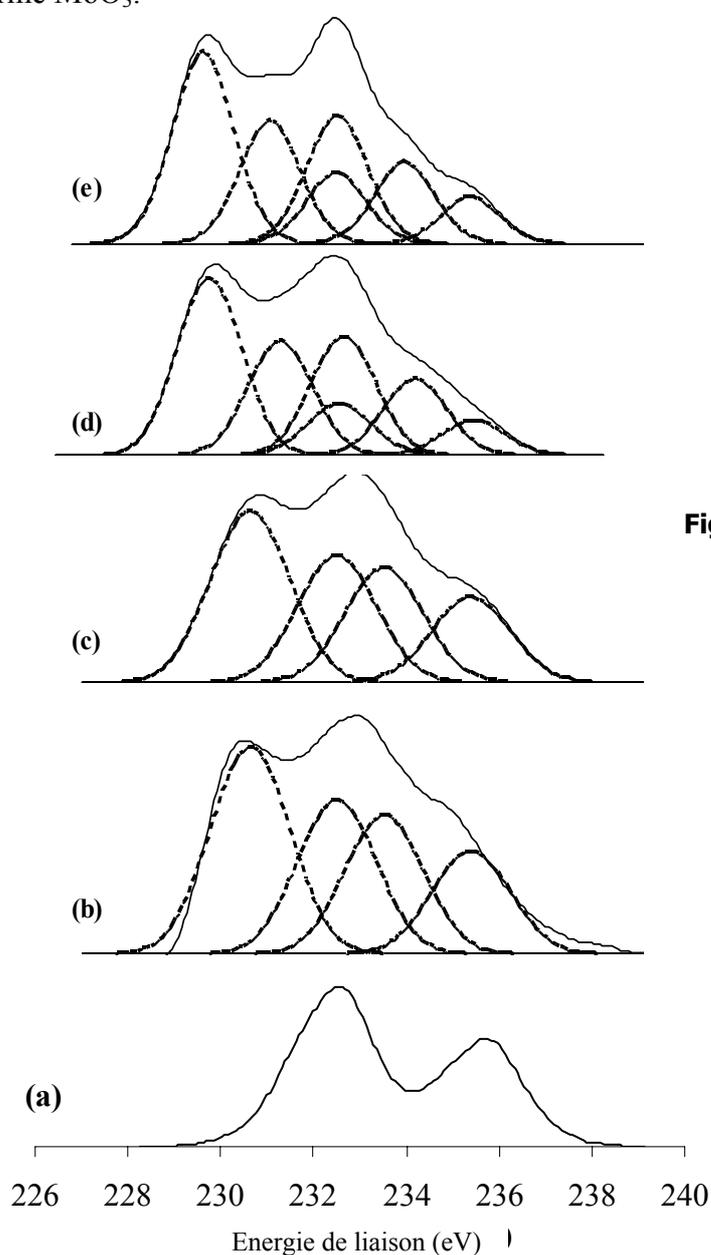


Figure III. 23: Spectre de photoémission X des raies Mo3d dans $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ avant réduction (a) et après réduction in situ: (b) 300 °C / 2 h, (c) 350 °C / 2 h, (d) 380 °C / 2 h, (e) 400 °C / 2 h.

Comme pour la réduction du MoO₃ massique à 300 °C nous obtenons, après 2 heures d'exposition d'un échantillon de MoO₃/TiO₂ sous hydrogène à 300 °C, une surface composée d'une phase Mo⁵⁺ ayant une concentration très importante (figure 23 b) qui augmente en continuant la réduction à 350 °C pendant deux autres heures (figure 23 c). Une importante réduction en MoO₂ est observée lors de la réduction de l'échantillon à 380 °C (figure 23 d). La concentration relative de MoO₂ est apparemment stabilisée suite à la réduction de l'échantillon à 400 °C pendant 2 heures (figure 23 e). Par ailleurs, on remarque que les espèces Mo⁶⁺ ne disparaissent pas de la surface du catalyseur même après une réduction à 380 °C pendant 12 heures (figure 23 f). La présence des trois phases en fonction des différents traitements réducteurs semble constituer la structure globale du système.

✓ Analyse de la raie 1s de l'oxygène

La figure 24 montre la présence d'une ligne symétrique à 530.4 eV, attribuée à l'oxygène de l'oxyde. Aucun changement n'est observé sur le spectre des raies 1s de l'oxygène de l'échantillon réduit à 300 °C (figure 24 b) pendant 2 heures ni sur celui réduit encore deux heures à 350 °C (figure 24 c). Un épaulement est observé sur le spectre dans le cas de l'échantillon réduit à 380 °C pendant 2 heures son énergie est vers 531.6 eV, à côté de la première ligne spectrale, il est attribué à l'oxygène du groupement OH formé à la surface de l'échantillon. L'intensité de cette ligne spectrale augmente en exposant l'échantillon pendant deux autres heures sous hydrogène à 400 °C.

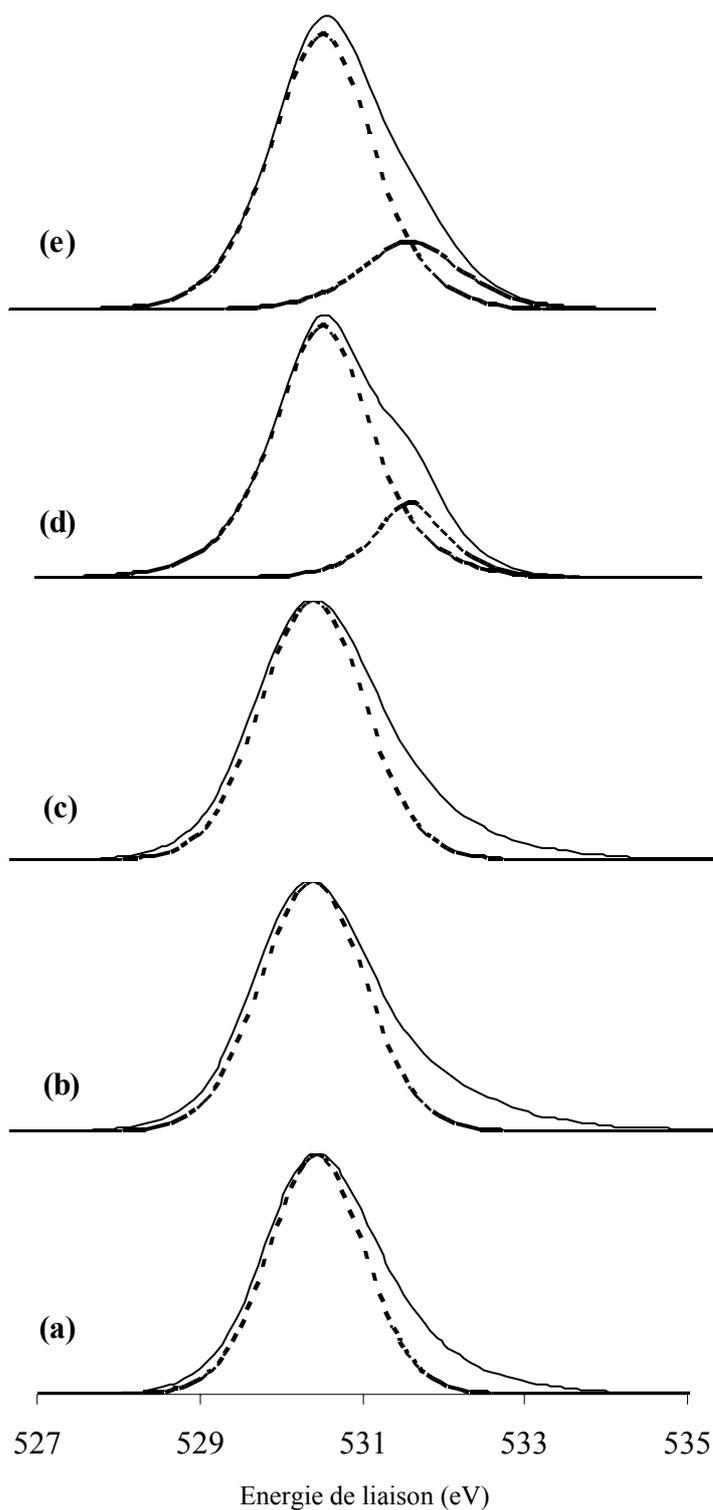


Figure III. 24: Spectre de photoémission X des raies 1s de l'oxygène dans $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ avant réduction (a) et après réduction 2 heures in situ à : (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 380 °C, (e) 400 °C

✓ Analyse de la bande de valence

L'échantillon calciné avant réduction ne présente aucune densité d'états au niveau de Fermi, ce qui reflète le caractère isolant de l'échantillon (figure 25a). Une faible densité d'états est observée sur les spectres de l'échantillon réduit successivement pendant 2 heures à 300, 350, 380 et 400 °C (figure 25b, c, d et e).

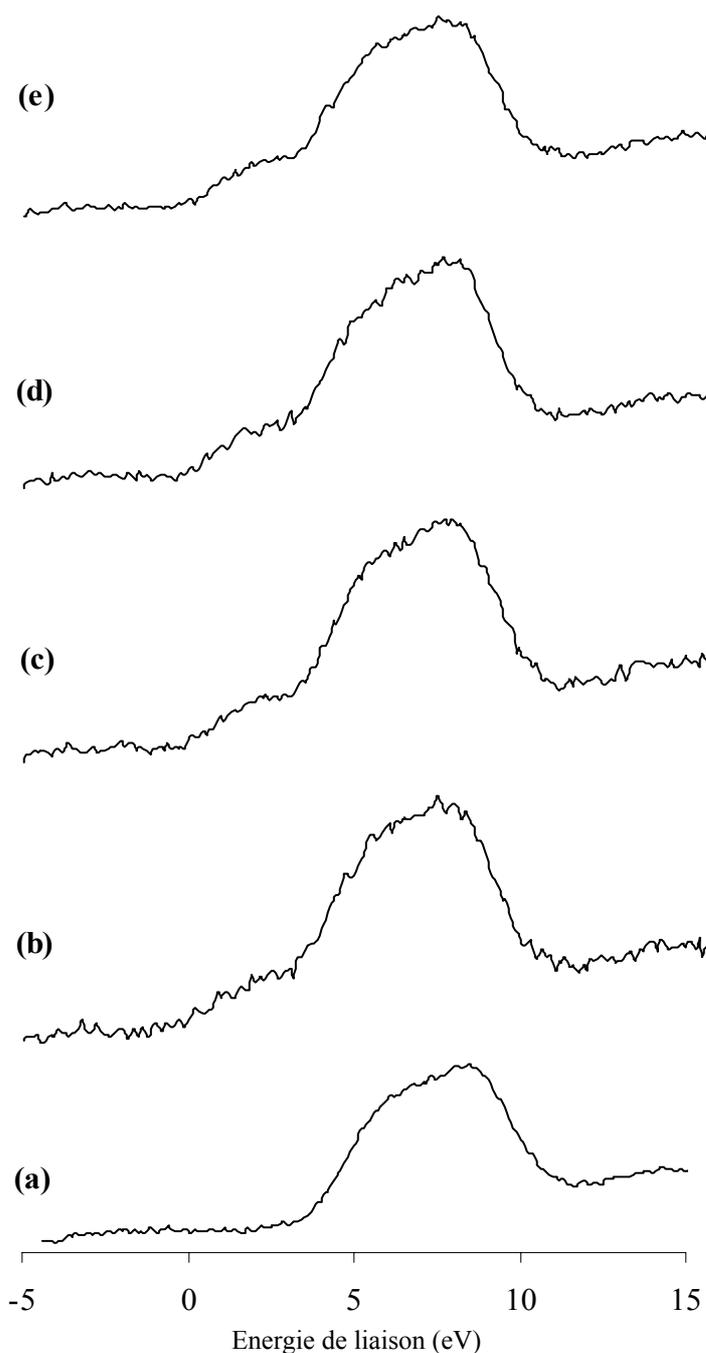


Figure III. 25: Spectre de photoémission X de la bande de valence dans $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ avant réduction (a) et après réduction 2 heures in situ à : (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 380 °C, (e) 400 °C

3.2.2. Analyse de la bande de valence par (UPS)

Aucune densité d'états au niveau de Fermi n'est observée sur le spectre de photoémission Ultraviolet de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ calciné (figure 26 a) reflétant, comme on l'a déjà mentionné, le caractère isolant de l'échantillon. Il est intéressant de noter l'apparition d'une densité d'état au niveau de Fermi suite à la réduction de l'échantillon à 300 °C pendant 2 heures (figure 26 b). Cette structure n'a pas été observée en utilisant les photons X, cela montre l'importance de la technique UPS dans la détermination de la structure chimique de la monocouche qui constitue la surface de l'échantillon. L'intensité de cette densité d'état augmente en prolongeant l'exposition de l'échantillon sous hydrogène 2 heures à 380 puis à 400 °C (figure 26 d, e).

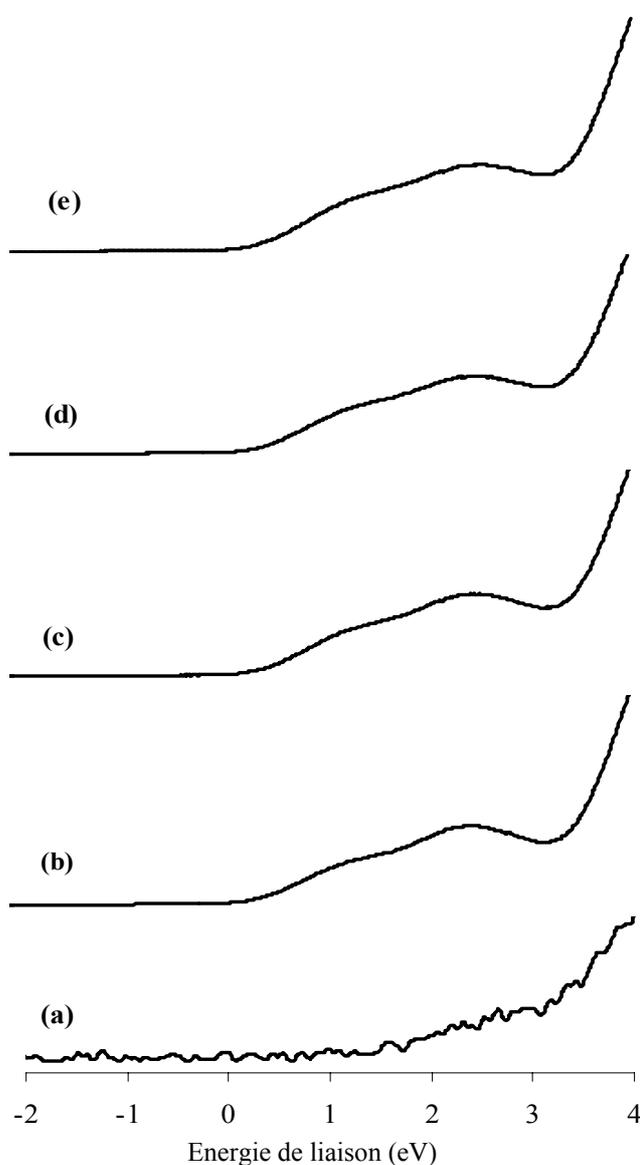


Figure III. 26: Spectre de photoémission UV des liaisons σ et π dans $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ avant réduction (a) et après réduction 2 heures in situ à : (b) 300 °C; (c) 350 °C; (d) 380 °C; (e) 400 °C.

L'analyse du spectre XPS du Ti (2p) de l'oxyde de molybdène supporté calciné avant réduction montre la présence de deux lignes spectrales à 459 et 464.7 eV caractéristiques du TiO₂ (figure 28 a). Aucun changement n'est observé sur les formes et aux niveaux des énergies de ces raies. Suite à des réductions successives de l'échantillon pendant 2 heures à 300, 350, 380 et 400 °C, les résultats confirment que le support TiO₂ n'est pas affecté par la réduction des couches MoO₃ déposées sur sa surface (figure 28)

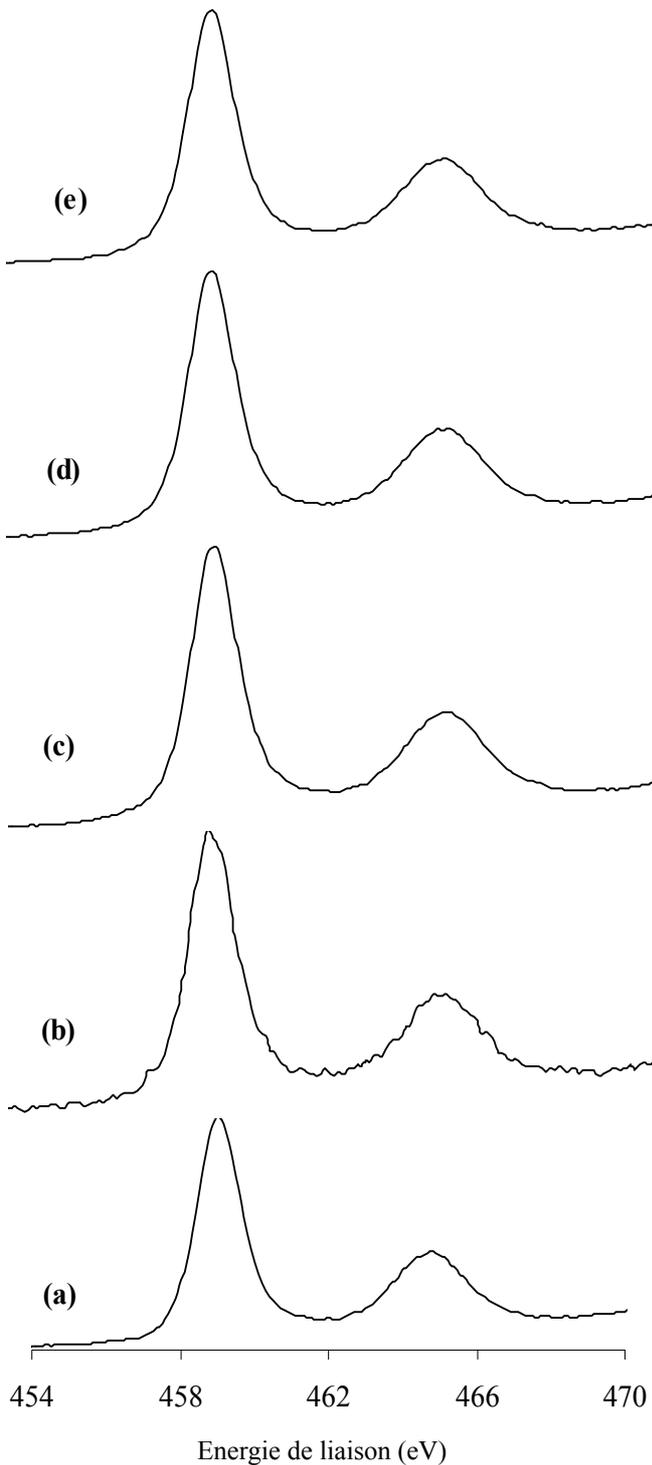


Figure III. 28: Spectre de photoémission X de Ti (2p) dans MoO₃/TiO₂ avant réduction (a) et après réduction insitu à :
(b) 300 °C / 2 h,
(c) 350 °C / 2 h,
(d) 380 °C / 2 h,
(e) 400 °C / 2 h.

Conclusions préliminaires apportées par la caractérisation des systèmes MoO_3 , MoO_2 et $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

L'utilisation de différentes techniques physico-chimiques (XRD, MEB, BET et XPS) nous a permis de caractériser nos catalyseur à base de molybdène massif et supporté sur oxyde de titane. Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'état de surface de nos catalyseurs réduits sous hydrogène, ainsi nous avons :

1. vu que le trioxyde développe une importante surface spécifique présentant des micro et mésopores. En parallèle, le dioxyde conserve une surface spécifique faible quelque soit la durée et la température de réduction.
2. montré que la réduction de MoO_3 sous hydrogène produit essentiellement du MoO_2 .
3. montré que le dioxyde ne subit aucune réduction même après une longue exposition à l'hydrogène à 380°C .
4. montré que pour teneur en molybdène égale à l'équivalent de cinq monocouches, une légère chute des surfaces spécifiques BET et des volumes poreux du support TiO_2 est observée après son imprégnation par le sel précurseur et sa calcination. La réduction fait augmenter, légèrement, les surfaces spécifiques de ces catalyseurs.
5. montré que le trioxyde de molybdène est détecté par DRX et MEB. Après réduction, les cristallites de MoO_3 sont transformées en MoO_2 .
6. vu une très bonne dispersion du molybdène sur TiO_2 confirmée par les clichés du MEB.
7. montré par XPS une très bonne réductibilité des catalyseurs $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ due aux faibles interactions métal support.
8. vu que l'analyse de surface par XPS et UPS a mis en évidence l'existence de la phase MoO_3 à la surface de tous les systèmes catalytiques avant traitements réducteurs. Leur réduction conduit à la formation d'un système où les espèces Mo^{+n} (+6, +5, +4) coexistent. Nous supposons que Mo^{+4} est à la surface, Mo^{+5} à l'interface et Mo^{+6} en volume.
9. montré la présence de groupements OH de surface. Leur concentration augmente avec la température de réduction. Compte tenu du fait que nos catalyseurs possèdent une fonction type " métal" avec MoO_2 et type "acide" avec les groupements OH, nous proposons que nos catalyseurs sont constitués d'un système bifonctionnel $\text{MoO}_2(\text{OH}_x)_{\text{ac}}$. (noté "ac=acide") à la surface obtenu après réduction du catalyseur calciné, [MoO_2 : fonction métallique, OH_x : acide de Bronsted].

4. Caractérisation du trioxyde de tungstène (WO_3)

4.1. Caractérisation du WO_3 par DRX, MEB et BET

Nous avons représenté sur la figure 29 les diagrammes de diffraction X des

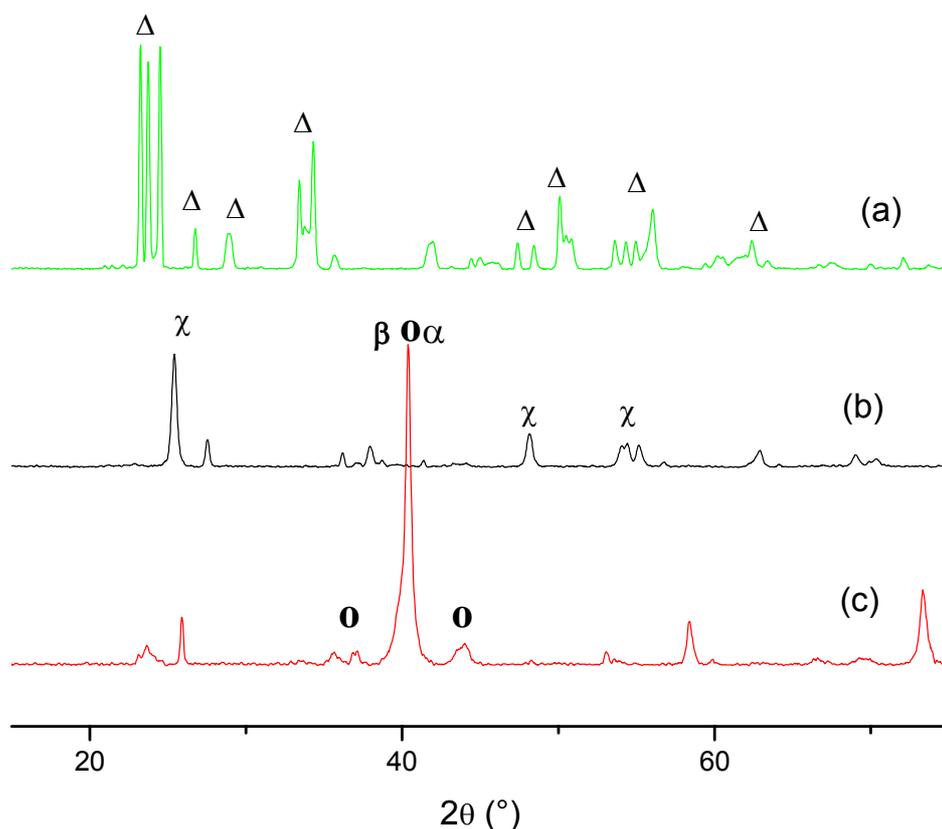


Figure III. 29: Diagrammes de diffraction X des catalyseurs WO_3 brut (a), réduit 12h à 460°C (b) et 12h à 500°C (c).

(Δ) : WO_3 , (α) : W, (β) : W, (χ) : WO_x , (θ) : W_3O

échantillons WO_3 brut (a), WO_3 réduit 12heures à 460°C (b) et WO_3 réduit 12 heures à 500°C . Comme l'indique le diffractogramme, nous remarquons bien la raie de diffraction caractéristique du tungstène métallique pour des traitements réducteurs à 500°C . Cette dernière apparaît de façon intense et est associée à du tungstène métallique W (θ). Nous pouvons en effet constater que les traitements sous hydrogène affectent le volume des échantillons. Il est important de noter que de nombreux diffractogrammes très semblables des sous oxydes WO_{3-x} existent, donc les diffractogrammes obtenus à partir des échantillons traités sous hydrogène (figure 29b, c) montrent que les phases WO_3 , WO_2 et ou (W(θ)) sont

présentes majoritairement mais nous ne pouvons exclure la présence, en quantités faibles, d'autres sous oxydes.

Les figures 30 et 31 représentent la morphologie du trioxyde de tungstène commercial non réduit et celui exposé pendant 12 heures sous hydrogène, successivement, pour deux agrandissements. Nous remarquons clairement l'apparition des pores après réduction de l'échantillon, ce qui est en bon accord avec les changements au niveau des valeurs des surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote avant et après traitement réducteur. Nous obtenons, pour un échantillon commercial non traité, une surface spécifique de $98 \text{ cm}^2/\text{g}$.

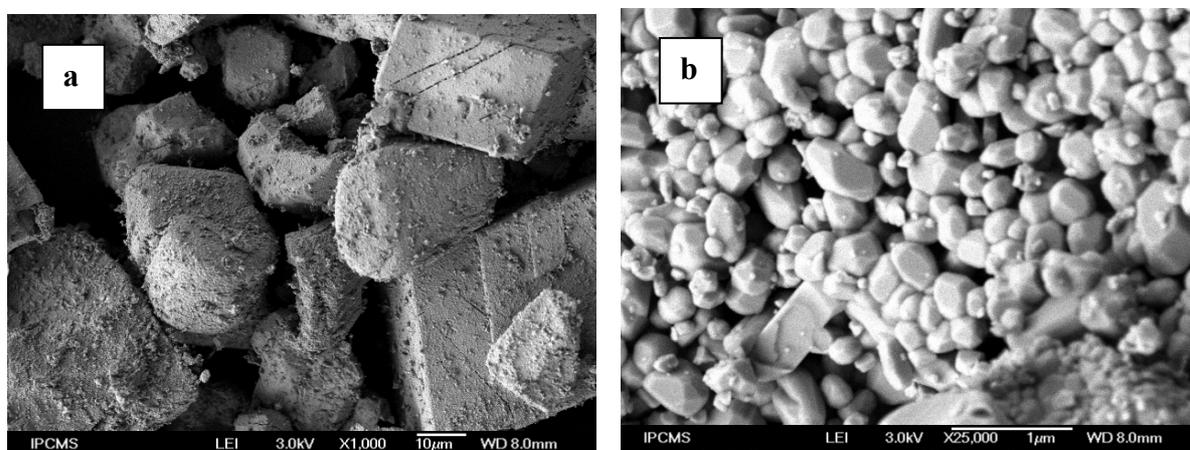


Figure III. 30 : Clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur WO_3 frais

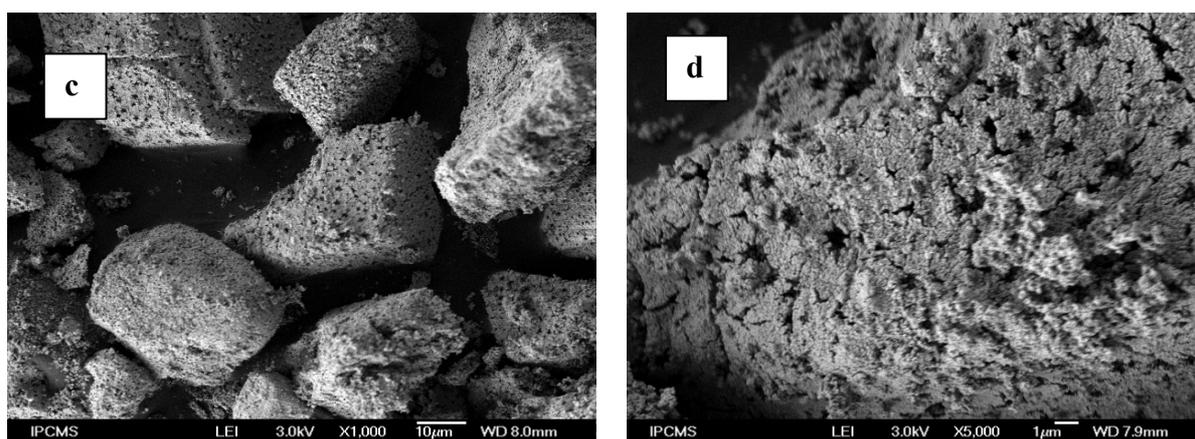


Figure III. 31 : Clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur WO_3 réduit 12 h à $500 \text{ }^\circ\text{C}$

Cette valeur augmente à $431.3 \text{ cm}^2/\text{g}$ suite à l'exposition de l'échantillon à l'hydrogène pendant 12 heures à $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est important de rappeler que les mesures des surfaces spécifiques ont été effectuées après la remise à l'air des échantillons, ce qui conduit à une

chimisorption de l'oxygène qui diminuerait la surface réelle. Pour cette raison, il faut prendre les valeurs des surfaces spécifiques avec prudence.

III.4.2. Analyse des états de surface du WO₃ par XPS-UPS

Dans le cas du tungstène, les spectres de XPS-UPS ont été enregistrés à plusieurs températures de réduction (400, 450 et 500 °C) pour une durée de réduction de deux heures. Ces températures ont été choisies de manière à pouvoir établir des corrélations entre les états de surface générés et les expériences catalytiques réalisées dans des conditions similaires de réduction.

Des études comparables ont été réalisées déjà dans le laboratoire sur les systèmes à base de tungstène massiques ou supporté (WO₃, WO₂, WO₃/ZrO₂, WO₃/Al₂O₃ et WO₃/SiO₂ [138, 144-147].

La sensibilité de la mesure UPS nous permet d'examiner les états de surface de nos échantillons traités à différentes températures.

Pour nos échantillons à base de tungstène nous avons analysé les raies suivantes:

La raie 4f du tungstène (W4f): Dans le tableau suivant, nous présentons les énergies du couplage spin-orbite de W4f des différents états d'oxydation du tungstène. Ces énergies sont utilisées comme référence pour identifier les composés obtenus suite à la réduction du WO₃ sous hydrogène à différentes températures.

Espèce	Energies de liaison (eV)	
	4f _{7/2}	4f _{5/2}
WO ₃	35.8	37.7
W ₂ O ₅	34.5	36.7
WO ₂	32.7	34.9
W	31.2	33.4

Tableau III.4 : Valeurs des énergies de liaison des niveaux 4F (_{7/2}, _{5/2}) du molybdène en fonction du degré d'oxydation [148].

La raie 1s de l'oxygène: elle correspond essentiellement à l'oxygène de l'oxyde et à celui du groupement OH formé à la surface de l'oxyde réduit comme on le verra sur les spectres.

La bande de valence: elle nous permet d'analyser la densité d'état au niveau de Fermi. Elle sera qualitative.

III.4.2.1. Analyse par photoémission X (XPS)

✓ Etude de la région W4f

La figure 32 présente les spectres de photoémission X de la région d'énergie de W (4f) de l'échantillon WO_3 non traité et de l'échantillon réduit pendant 2 heures à 400, 450 et 500 °C. Nous constatons que le signal du tungstène de l'échantillon brut (non réduit) se compose de deux lignes spectrales bien définies à 37,8 et à 35,8 (figure 32 a), position en énergie caractéristique de WO_3 .

La réduction in situ de l'échantillon par l'hydrogène pendant 2 heures à 400 °C mène à la formation de W_2O_5 et de WO_2 (figure 32 b). La déconvolution du spectre XPS de l'échantillon réduit à 450 °C indique la présence d'une quantité considérable de WO_2 présente plus probablement à la surface de l'échantillon. WO_3 est en volume et W_2O_5 est à l'interface (figure 32 c). Ces trois oxydes sont encore observables en réduisant l'échantillon pendant 2 heures à 500 °C (figure 32 d).

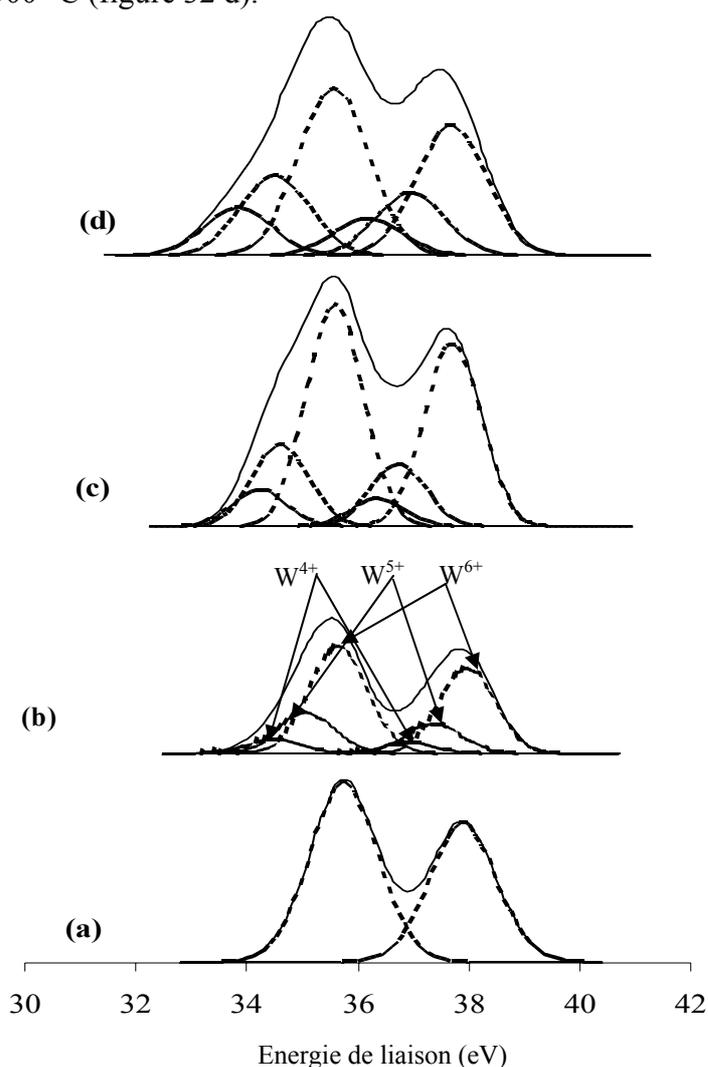


Figure III. 32: Spectre de photoémission X des raies W4f de WO_3 avant réduction (a) et après réduction in situ :
 (b) 400 °C / 2 h,
 (c) 450 °C / 2 h,
 (d) 500 °C / 2 h.

✓ Analyse de la raie 1s de l'oxygène

La région d'énergie de l'oxygène 1s montre la présence de seulement une ligne symétrique à 530,5 eV (figure 33 a), qui est attribuée à l'oxygène de l'oxyde.

Le spectre enregistré après une réduction de deux heures à 300 °C (figure 33 b), montre la présence d'un épaulement à 531.6 eV près de la ligne intense de l'oxygène de l'oxyde qui apparaît à 530.5 eV. La ligne de l'oxygène 1s à 531,6 eV est assignée au groupement OH formé à la surface de l'échantillon.

Il est intéressant de noter qu'on observe toujours l'épaulement de basse intensité à 531,6 eV près de l'oxygène 1s le plus intense (après la réduction de l'échantillon à 450 °C (figure 33 c). Cet épaulement est maintenu également après l'exposition continue de l'échantillon à l'hydrogène pendant deux autres heures à 400 °C (figure 33 d).

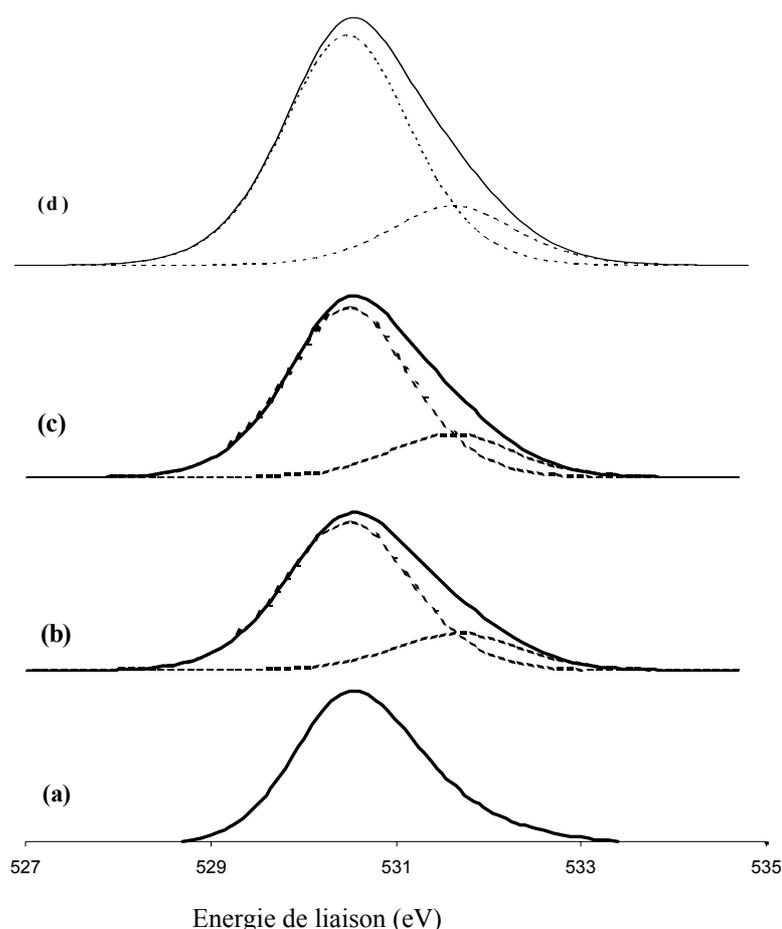


Figure III. 33: Spectre de photoémission X des raies 1s de l'oxygène dans WO₃ avant réduction(a) et après réduction 2 h in situ à : (b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C

✓ Analyse de la bande de valence (BV)

La figure 34 représente les spectres XPS de la bande de valence (BV) de WO_3 avant traitement réducteur (figure 34 a) et après réductions successives pendant deux heures à 400, 450 et 500 °C (figure 34 b, c, d). Nous n'observons aucune structure de DOS au niveau de Fermi de l'échantillon brut (figure 34 a). Ceci est prévu sur la base des propriétés isolantes de WO_3 . La première réduction du WO_3 , pendant 2 heures à 400 °C, n'affecte pas la bande de valence (figure 34 b). Sa réduction suivante à 450 °C nous montre qu'il n'y a aucune structure de DOS au niveau de Fermi dans le spectre XPS de la BV (figure 34 c). En outre, le spectre XPS de la bande de valence enregistré pour l'échantillon réduit encore deux heures à 500 °C montre une bande non définie aux faibles énergies de liaison de l'oxygène 2p, attribuée aux liaisons σ et π du WO_2 .

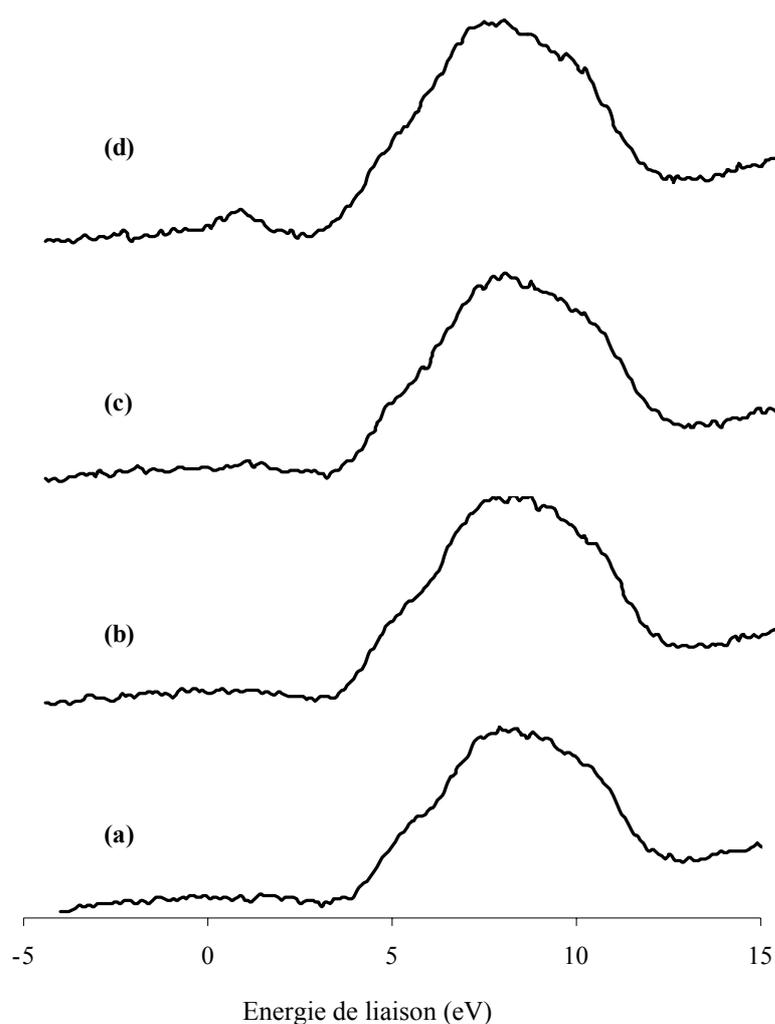


Figure III. 34: Spectres de photoémission X de la bande de valence dans WO_3 avant réduction (a) et après réduction in situ à : 400 °C(b), 450 °C (c); 500 °C (d).

III.4.2.2. Analyse du WO_3 par photoémission U (UPS)

Les spectres de photoémission ultraviolet (UPS) des liaisons σ et π dans le domaine d'énergie variant entre -2 et 4 eV de WO_3 non réduit (figure 35 a) et d'un échantillon réduit chaque fois pendant 2 heures à 400 °C, puis 450°C et enfin à 500 °C (figure 35 b, c, d) sont présentés sur la figure 35.

Aucune structure n'est observée dans le cas de l'échantillon non traité (figure 35 a). Par contre, une intensité relativement faible à 0.7 eV est observée après réduction à 400 °C pendant 2 heures (figure 35 b). L'intensité relative des raies π (0.7 eV) et σ (1.8 eV) augmente à 450 °C et atteint une certaine stabilité après la réduction de l'échantillon à 500 °C pendant 2 heures (figure 35 c et d).

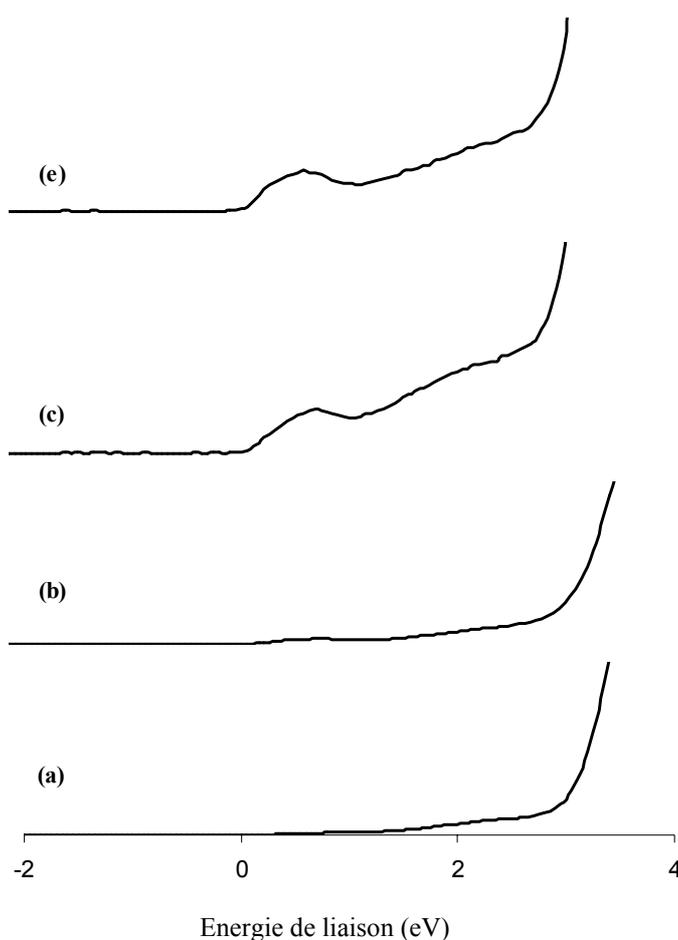


Figure III. 35: Spectre de photoémission UV des liaisons σ et π dans WO_3 avant réduction (a) et après réduction in situ à : (b) 400 °C; (c) 450 °C; (e) 500 °C.

4.2.2.1. Discussion

La caractérisation par XPS du WO_3 massif a été largement étudiée [150-154]. Cependant l'identification des différentes étapes de réduction et du coup la nature des phases intermédiaires ainsi que les corrélations entre les propriétés catalytiques et les différents degrés d'oxydation des espèces en surface sont toujours à l'étude. Sahle et Berglund [156] ont rapporté que les anomalies observées lors de la réduction du WO_3 sont liées à la cinétique de la formation de la vapeur d'eau lors de la réduction, qui dépend du flux, de la pression d'hydrogène, de la température de réduction, de la rampe de chauffe et de la hauteur du lit catalytique. La même constatation a été faite par Schubert [156]. Logie et al. [157] supposent la réduction partielle du WO_3 en $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ pour une réduction de 2h à 450 °C du WO_3 . La réduction devient complète après exposition de l'échantillon à 350 °C pendant 64 h. Le tungstène métallique et W_3O ont été observés après la réduction du WO_3 pendant 14h à 450 °C.

Nous observons que WO_3 avant tout traitement par l'hydrogène a un caractère isolant comme le montre les spectres UPS. Une réduction à 400 °C pendant 2 heures montre la formation partielle de WO_2 à la surface de l'échantillon comme le montre les spectres XPS et UPS. En plus, une formation des groupements OH acide de Bronsted est observable quand la température de réduction augmente.

5. Caractérisation du dioxyde de tungstène (WO_2)

5.1. Caractérisation du WO_2 par DRX, MEB et BET

L'analyse par DRX d'un échantillon de dioxyde de molybdène commercial brut ne montre pas la présence des raies caractéristiques du WO_2 (figure III.36). Plusieurs diffractogrammes ont été enregistrés sur des échantillons provenant de différents fournisseurs. Le même diffractogramme a été obtenu. IL semble qu'il est caractéristique d'un sous oxyde WO_x ($2 < x < 3$). En aucun cas on a pu voir les raies caractéristiques du WO_2 .

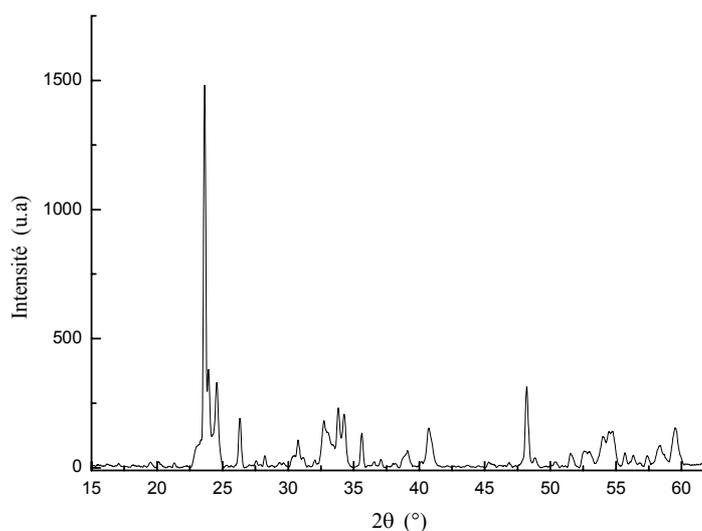


Figure III. 36: Diagrammes de diffraction X du catalyseur WO_2 brut.

La réduction prolongée de l'échantillon à 500°C pendant 12 heures conduit à des modifications très importantes au niveau du volume du catalyseur réduit (figure III.37) donc un grand changement structural s'est produit. Les pics observés après la réduction ont été attribués au tungstène métallique. Plusieurs phases peuvent coexister : W_3O , $\beta\text{-W}$ et $\alpha\text{-W}$.

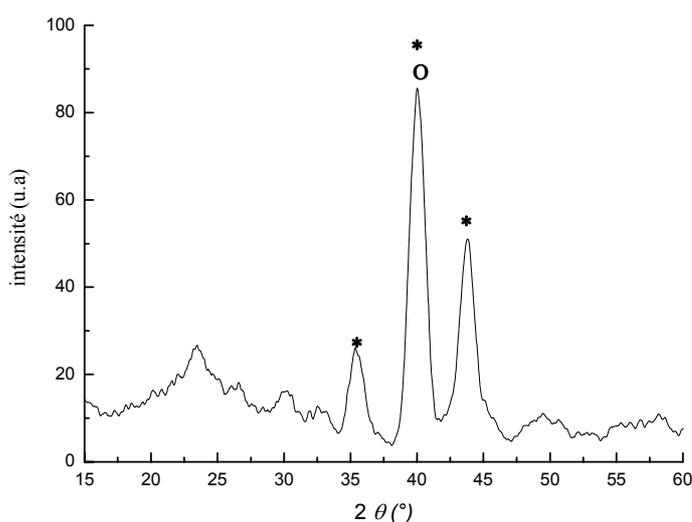


Figure III. 37: Diagrammes de diffraction X des catalyseurs WO_2 réduit 12 h à 500°C .

(-O-) : W métallique ($\alpha\text{-W}$ et $\beta\text{-W}$), (-*-) W_3O

La microscopie électronique à balayage réalisée sur un échantillon avant réduction (Figure 38 a, b) montre des cristaux ou des structures longitudinales. Leur taille diminue après l'exposition de l'échantillon sous hydrogène à 500 °C pendant 12 heures (Figure 38 c, d).

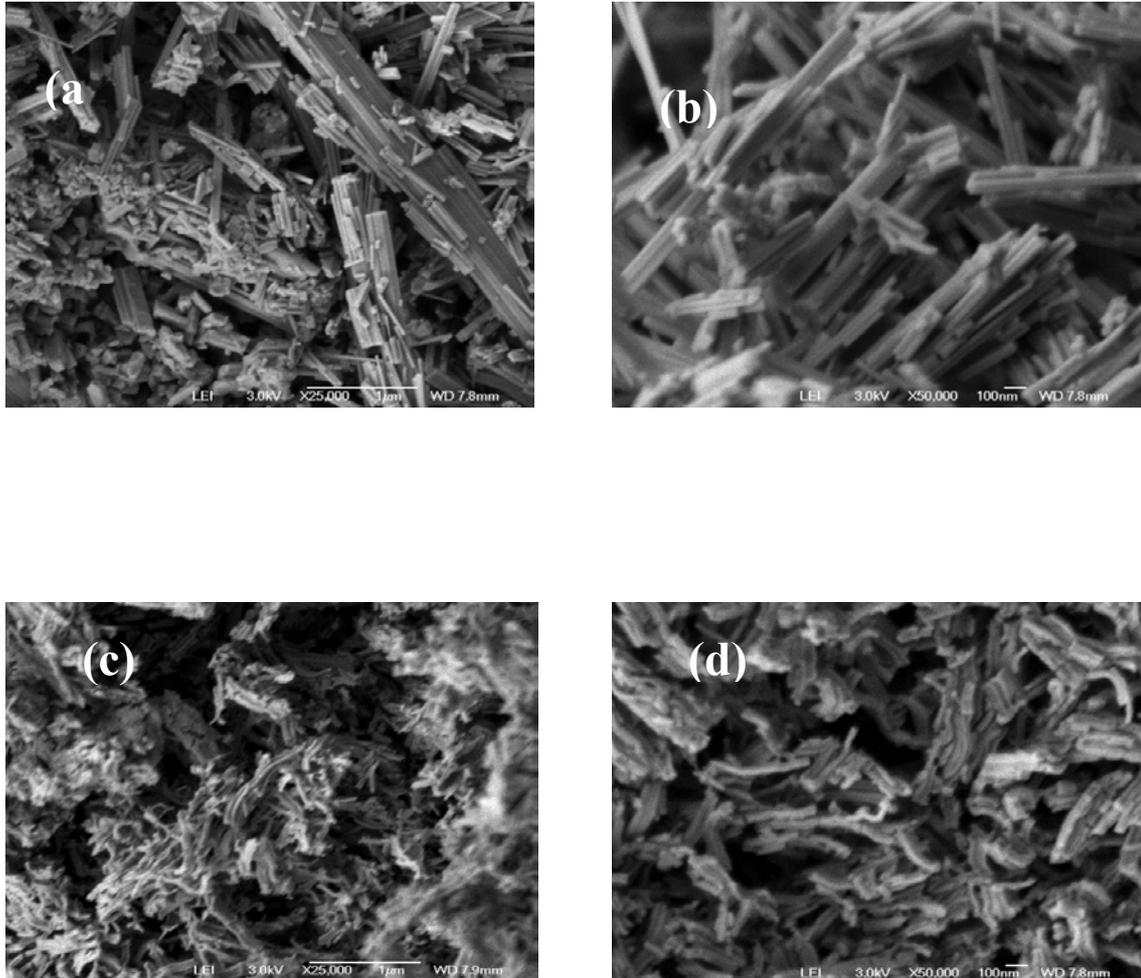


Figure III. 38 : Clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur WO_2 : (a, b) frais, (c, d) après réduction in situ à 500 °C / 12 h avec différents agrandissements

5.2. Analyse par spectroscopie de photoémission X (XPS) et UPS de WO₂

5.2.1. Analyse par spectroscopie de photoémission X (XPS) de WO₂

✓ Etude des niveaux de cœur W4f

Le spectre XPS de la région W(4f) de l'échantillon brut présente une structure complexe. L'analyse spectrale par déconvolution montre la présence des trois états : W⁴⁺, W⁵⁺ et W⁶⁺. La contribution de W⁶⁺ est majoritaire, signe que WO₂ est largement oxydé en surface avant traitement. L'exposition de l'échantillon à l'hydrogène pendant 2 heures à 400°C entraîne une réduction du WO₃ de surface en WO₂ (figure 39 b). Au cours de la réduction à 400°C, la contribution des espèces W⁶⁺ diminue considérablement au profit des espèces W⁴⁺ et W⁵⁺. On suppose alors que le WO₃ est présent à la surface, le W₂O₅ à l'interface et WO₂ en volume. Le dioxyde de tungstène semble être l'espèce principale résultante de la réduction des premières monocouches de l'échantillon exposé à l'hydrogène pendant 2 heures supplémentaires à 450°C (figure 39 c). Dans la limite de détection des rayons X, la présence de WO₃ comme celle de W₂O₅ persiste même pour une réduction supplémentaire de l'échantillon pendant 2 heures à 500 °C (figure 39 d).

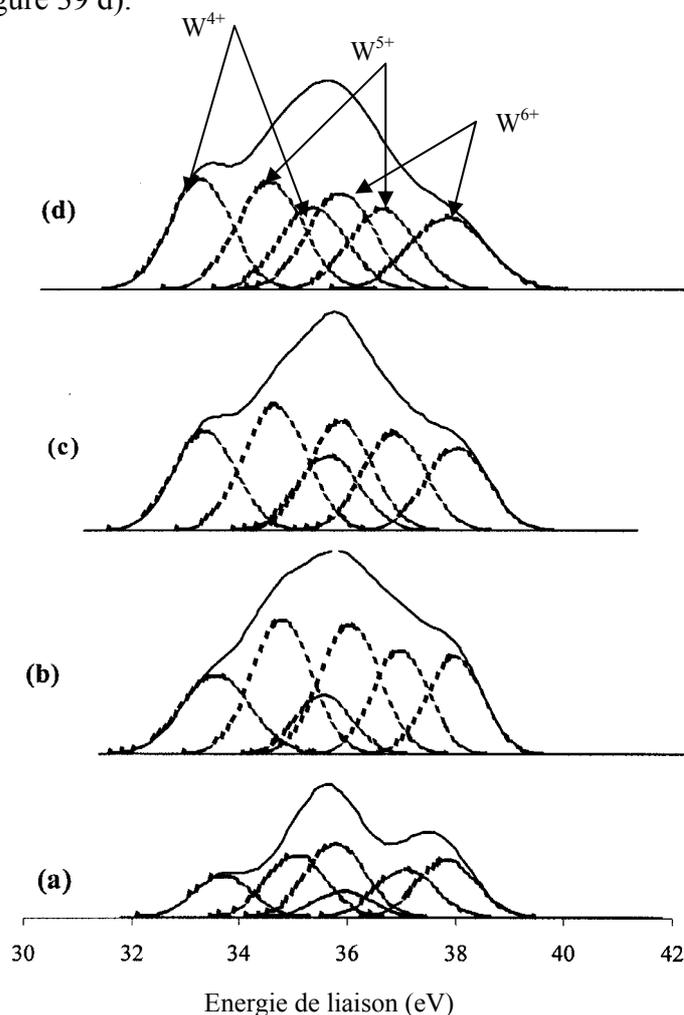


Figure III. 39: Spectre de photoémission X des raies W4f dans WO₂
 (a) avant réduction
 et après réduction in situ:
 (b) 400 °C / 2h;
 (c) 450 °C / 2h,
 (d) 500 °C / 2h

✓ Analyse de la raie 1s de l'oxygène

L'analyse des spectres représentant la région d'énergie de l'oxygène 1s, enregistrés pour l'échantillon avant traitement réducteur et après réduction à différentes températures montre la présence d'une ligne symétrique à 530,3 eV pour l'échantillon WO₂ commercial brut attribuée à l'oxygène de l'oxyde (figure 40 a). Après réduction, un épaulement d'une intensité relativement stable apparaît vers 531,4 eV, pour les différents traitements réducteurs (figure 40 b, c, d. La ligne de O 1s à 531,4 eV est attribuée à l'oxygène des groupes OH formés à la surface.

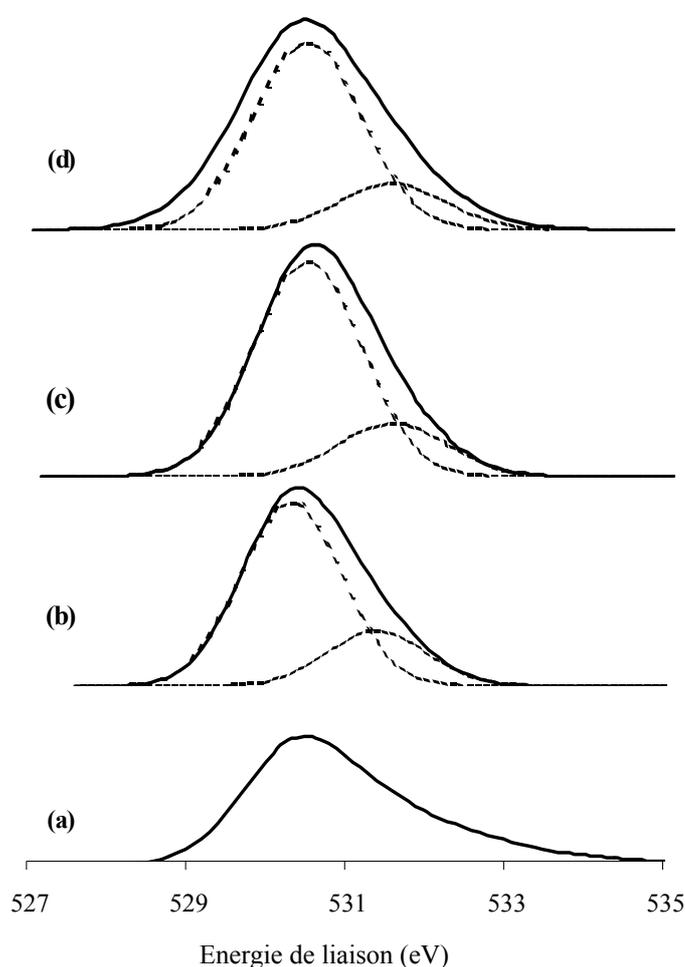


Figure III. 40: Spectre de photoémission X des raies 1s de l'oxygène dans WO₂ avant réduction(a) et après réduction 2 h in situ à :(b) 400 °C, (c) 450 °C, (d) 500 °C

✓ Analyse de la bande de valence

Une faible densité d'états au niveau de Fermi est observée sur le spectre XPS de la bande de valence de l'échantillon WO₂ brut (figure 41 a) du fait qu'il soit largement oxydé à la surface comme cela a été déduit du spectre de raies W4f. Une exposition sous hydrogène à 400 °C la mène à une augmentation de cette densité d'états (figure 41 b). Cependant, une réduction prolongée à 450 °C et 500 °C n'engendre aucun changement au niveau de celle ci (figure 41 c, d).

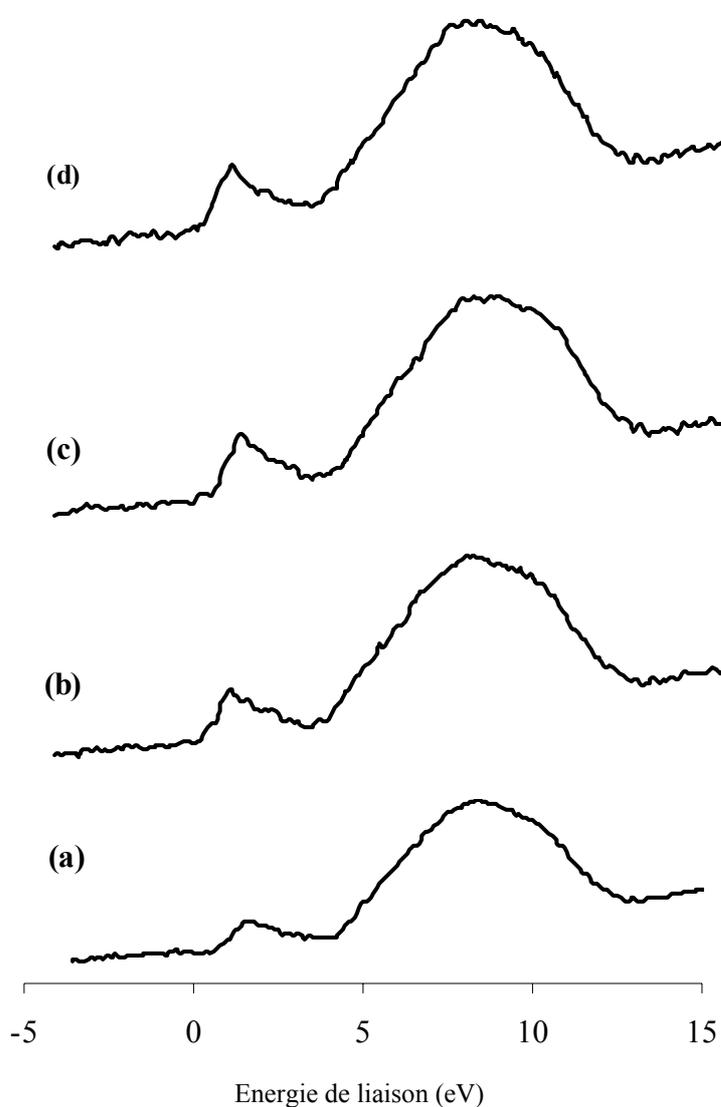


Figure III. 41: Spectres de photoémission X de la bande de valence dans WO₂ avant réduction (a) et après réduction in situ à 400 °C (b), 450 °C (c); 500 °C (d).

5.2.2. Analyse par spectroscopie de photoémission Ultraviolet (UPS)

Une très faible densité d'états peut être observée dans le cas de l'échantillon commercial avant réduction (figure 42 a). Ceci est dû probablement à la présence de WO_2 dans l'épaisseur des 5 monocouches superficielles de l'échantillon. Une réduction par l'hydrogène à 400 °C pendant 2 heures montre une structure bien définie au niveau de Fermi, attribuée à la réduction du WO_3 de surface en WO_2 (figure 42 b). Cette structure atteint une certaine stabilité lors de la réduction à 450 ou 500 °C pendant 2 heures (figure 42 c et d).

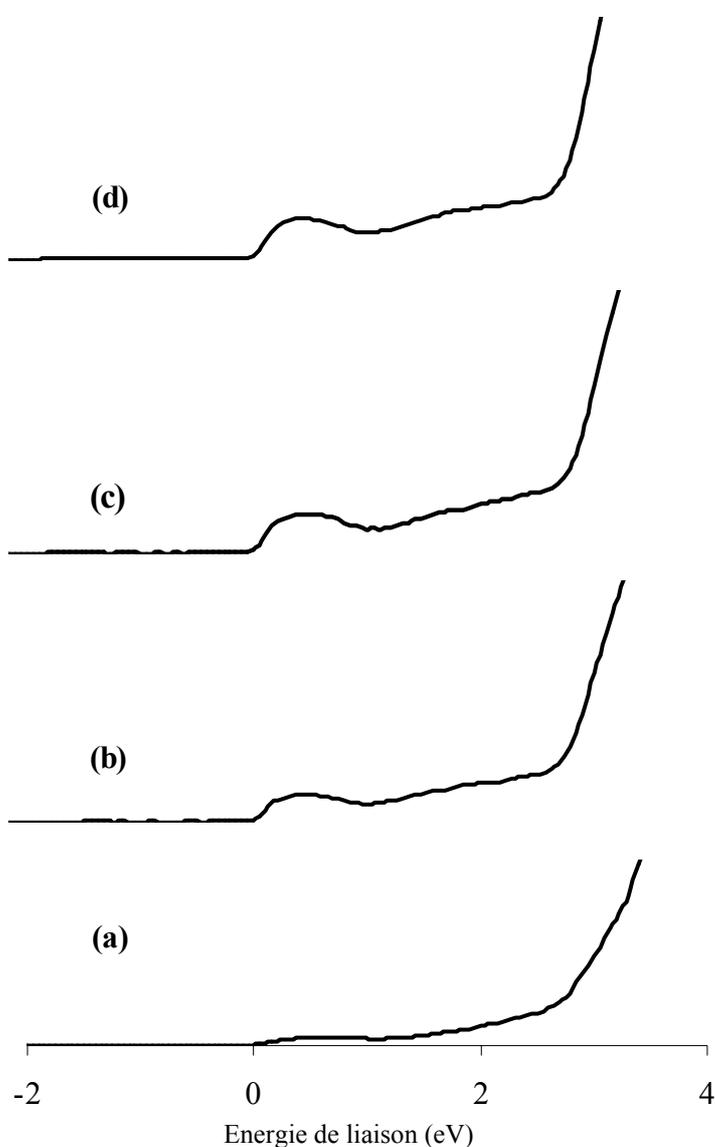


Figure III. 42: Spectre de photoémission U des liaisons σ et π dans WO_2 avant réduction (a) et après réduction in situ à : (b) 400 °C; (c) 450 °C; (e) 500 °C.

6. Caractérisation du trioxyde de tungstène supporté sur TiO₂ (WO₃/TiO₂)

6.1. Caractérisation du WO₃/TiO₂ par DRX, MEB et BET

L'analyse DRX réalisée ex-situ, nous a permis d'identifier les différentes phases présentes dans le volume de nos échantillons de tungstène supportés sur dioxyde de titane. L'analyse des diffractogrammes (figure 43) enregistrés pour le support seul (TiO₂) et le support imprégné par la solution contenant le sel précurseur (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀) calciné pendant 4 heures à 500 °C, nous a permis d'extraire les observations suivantes:

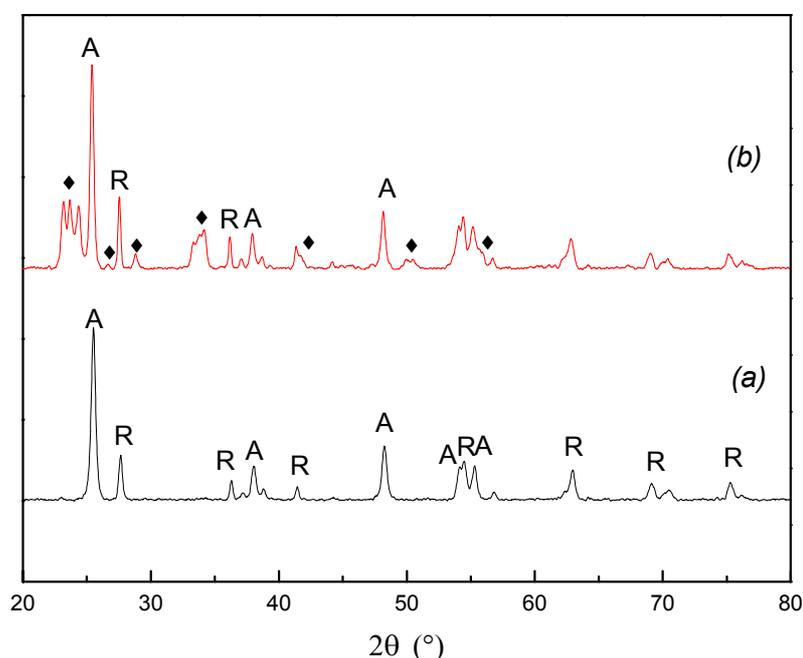


Figure III. 43: Diagrammes de diffraction X des catalyseurs WO₃/TiO₂:
TiO₂ seul (a), WO₃/TiO₂ calciné 4h à 500 °C (b)
(♦) WO₃; (A) TiO₂ anatase; (R) TiO₂ rutile.

- Le diffractogramme du support TiO₂ est constitué des raies caractéristiques des deux variétés allotropiques de l'oxyde de titane, TiO₂ anatase et TiO₂ rutile.
- Sur le spectre de l'échantillon calciné à 500 °C, nous observons clairement, en plus des raies de TiO₂, les raies correspondant à l'oxyde de tungstène WO₃.

- Aucune raie correspondant à la formation de composés mixtes entre le tungstène et le titane n'est observée sur les spectres des échantillons du tungstène supporté calciné non réduit.

Nous avons également représenté sur la figure 44, les diffractogrammes des échantillons WO_3/TiO_2 (5MC), après leur réduction sous hydrogène pendant 12 heures à 460 °C.

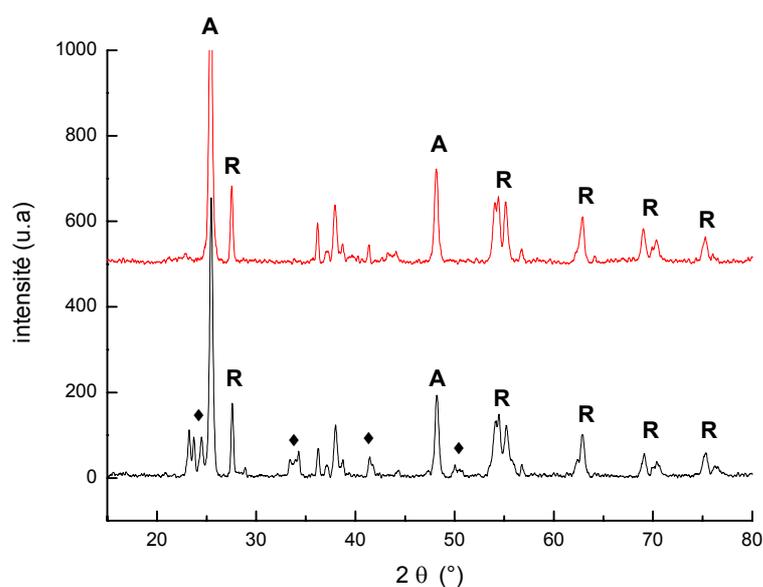


Figure III. 44: Diagrammes de diffraction X des catalyseurs WO_3/TiO_2 :

(a) WO_3/TiO_2 calciné 4 h à 500 °C; (b) WO_3/TiO_2 réduit 12 h à 460 °C

(♦) WO_3 ; (A) TiO_2 anatase; (R) TiO_2 rutile.

Pour avoir une idée sur la morphologie des échantillons de tungstène supportés sur TiO_2 , nous les avons analysés par microscopie électronique à balayage. La figure III. 45 présente le catalyseur WO_3/TiO_2 (5MC) calciné (a) puis réduit pendant 12h à 500 °C (b). Une analyse MEB couplée à une microanalyse de W et Ti nous a permis de mettre en évidence l'existence des phases WO_3 avec différentes tailles de particules sur les échantillons calcinés à 500 °C pendant 4 heures. La phase WO_3 est très dispersée sur le support TiO_2 (figure III. 46). Nous n'observons aucune différence morphologique entre le catalyseur calciné avant et après traitement réducteur sous hydrogène. La même observation a été faite par C. Martin et al. lors des analyses SEM réalisées sur différents échantillons W/Ti à différentes teneurs en molybdènes [158]. On arrive pas à voir WO_3 par DRX sur l'échantillon réduit par contre avec l'analyse MEB le montre clairement.

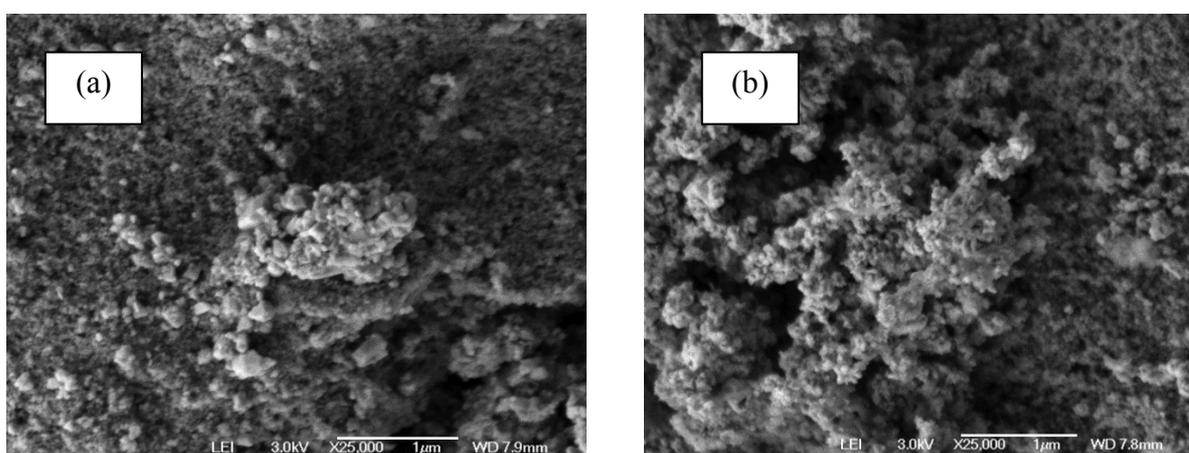


Figure III. 45 : Clichés de microscopie électronique à balayage du catalyseur WO_3/TiO_2 frais (a), WO_3/TiO_2 réduit à 500 °C / 12 h (b)

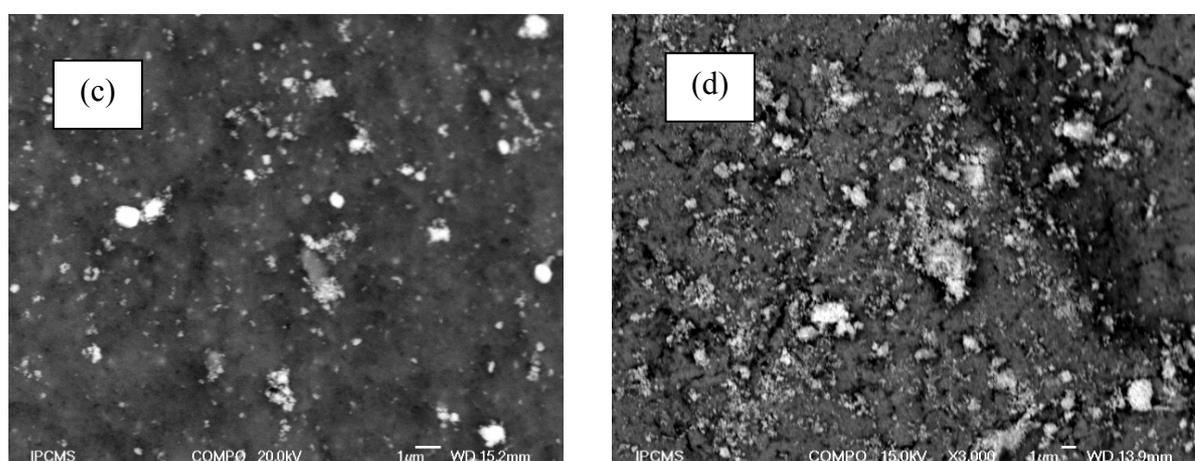


Figure III. 46 : Clichés de microscopie électronique à balayage et à électrons retro diffusés du catalyseur WO_3/TiO_2 frais (a), WO_3/TiO_2 réduit à 500 °C / 12 h (b)

6.2. Analyse des états de surface du WO₃/TiO₂ par XPS-UPS

6.2.1. Analyse des états de surface du WO₃/TiO₂ par XPS

✓ Analyse des raies W4f du tungstène

Le spectre XPS des raies W4f du tungstène dans l'échantillon WO₃/TiO₂ équivalent cinq monocouches calciné à 500 °C pendant 4 heures, est constitué d'un doublet dont les positions en énergies (35.8 , 37.7) sont caractéristiques de la phase WO₃ (figure 46 a).

La température de calcination choisie permet la décomposition du sel contenant le tungstène et le dépôt de la phase WO₃ sur le support TiO₂. La réduction de l'échantillon pendant 2 heures à 300 °C permet l'obtention des sous oxydes W₂O₅ en majorité, et en quantité faible le WO₂ (figure 46 b).

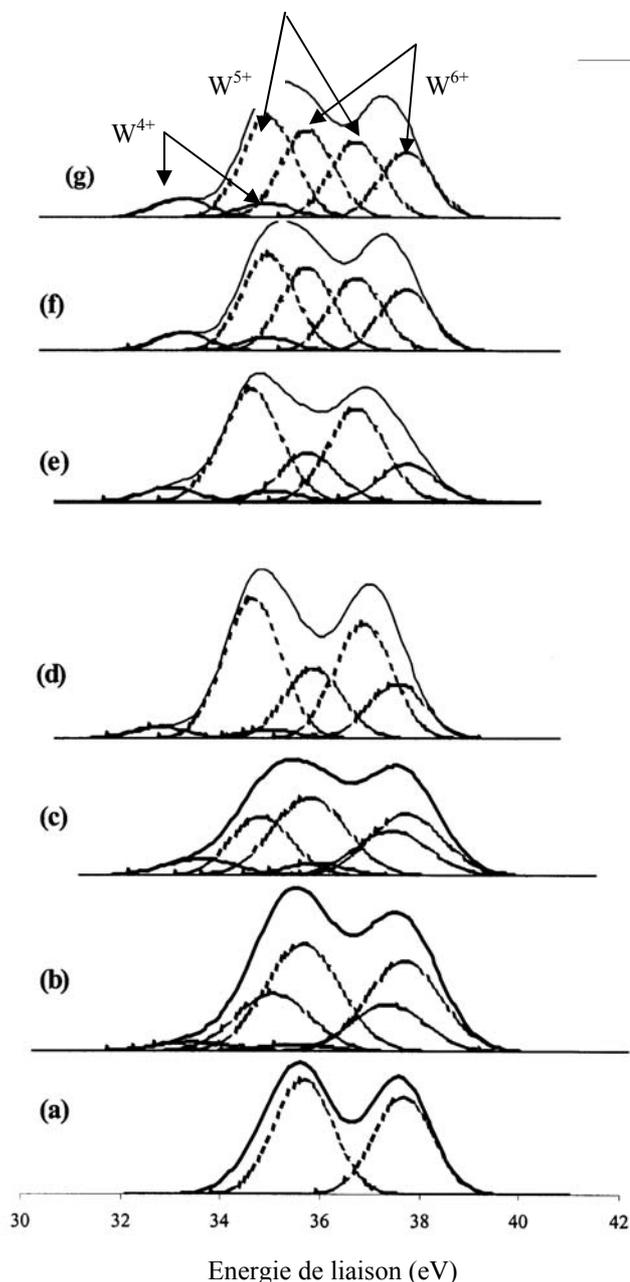


Figure III. 46: Spectre de photoémission X des raies W4f dans WO₃/TiO₂ avant réduction (a) et après réduction in situ:
 (b) 300 °C / 2 h,
 (c) 350 °C / 2 h,
 (d) 380 °C / 2 h,
 (e) 400 °C / 2 h,
 (f) 450 °C / 2 h,
 (g) 500 °C / 2 h.

La réduction de l'échantillon à 350, 380 et 400 °C pendant 2 heures permet d'augmenter légèrement la proportion de la phase WO₂ comme l'indique la figure (46 c, d, e) et d'avoir une concentration importante en W₂O₅. l'exposition de l'échantillon sous hydrogène à 450 et 500 °C pendant deux heures ne fait que croître la réduction du WO₃ en W₂O₅ avec une petite augmentation de la concentration de la phase WO₂ (figure 46 f, g) et aucun changement au niveau de la structure chimique n'est observé.

✓ Analyse de la raie 1s O

Les mêmes remarques peuvent être faites concernant la raie 1s O selon les différents traitements réducteurs, nous constatons que:

- Les spectres de la raie 1s O de l'échantillon calciné avant réduction (figure 47 a) et après réduction pendant 2 heures à 300, 350, 380 °C sont composé d'une ligne spectrale symétrique assignée à l'oxygène de l'oxyde (figure 47 b, c, d).
- La réduction de l'échantillon à partir de 400 °C, nous permet d'avoir une deuxième ligne spectrale situé vers 531,4 eV attribuée à l'oxygène du groupement OH formé à la surface du catalyseur WO₃/TiO₂ (figure 47 e, f, g).

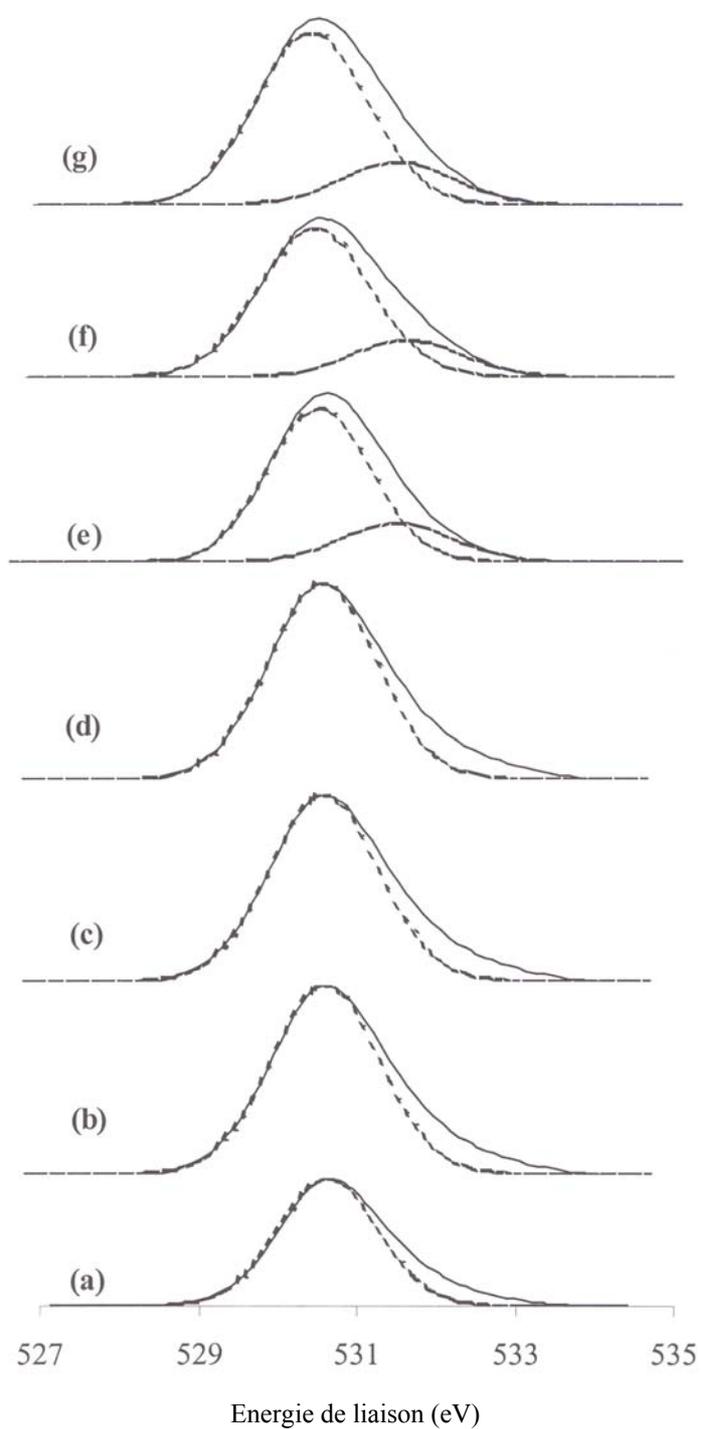


Figure III. 47: Spectre de photoémission X des raies 1s de l'oxygène dans WO_3/TiO_2 avant réduction (a) et après réduction 2 h in situ à : (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 380 °C, (e) 400 °C, (f) 450 °C, (g) 500 °C.

Quelque soit le traitement réducteur, aucune densité d'états au niveau de Fermi n'est observée sur les spectres XPS de la bande de valence, comme l'indique la figure 48.

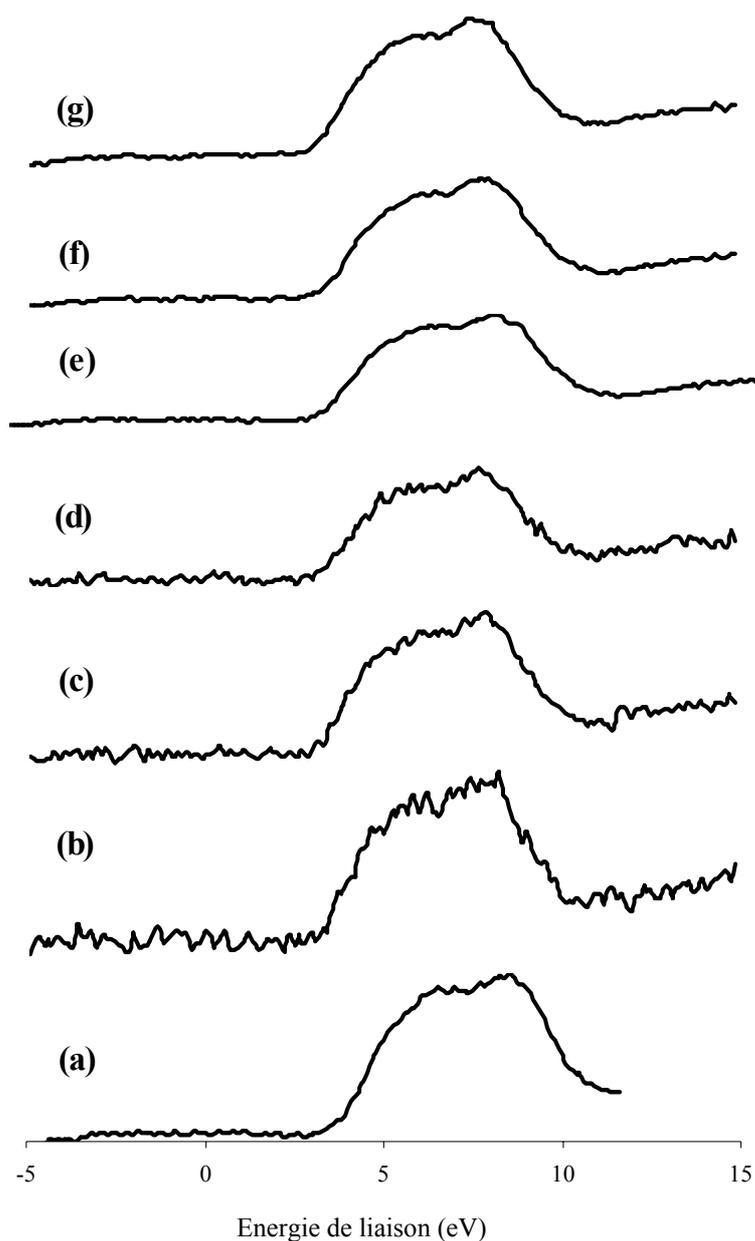


Figure III. 48: Spectre de photoémission X de la bande de valence dans WO_3/TiO_2 avant réduction (a) et après réduction 2 h in situ à : (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 380 °C, (e) 400 °C, (f) 450 °C, (g) 500 °C.

Les spectres de Ti (2p) montre la présence de deux lignes spectrales à 459 et 464.7 eV, caractéristiques de l'état TiO_2 . Aucun changement n'est observé sur ces lignes quelle que soit la température de réduction utilisée, ce qui confirme qu'il n'y a aucune interaction entre le support et WO_3 suite aux différents traitements réducteurs sous hydrogène jusqu'à 500 °C.

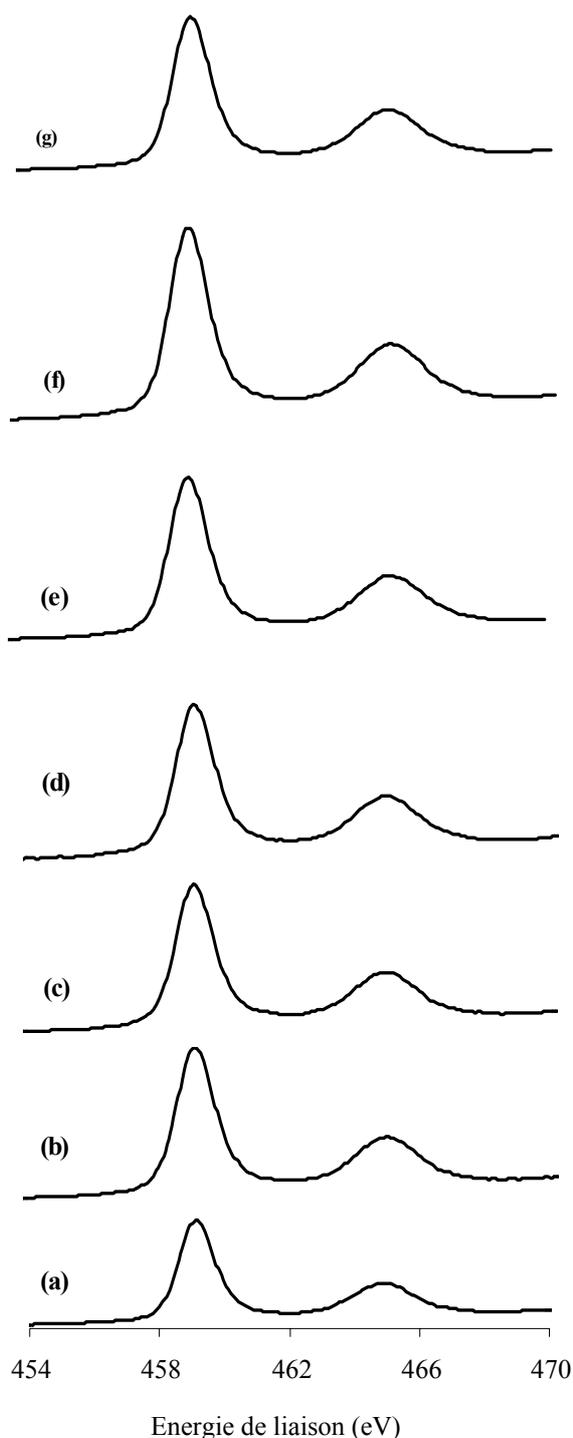
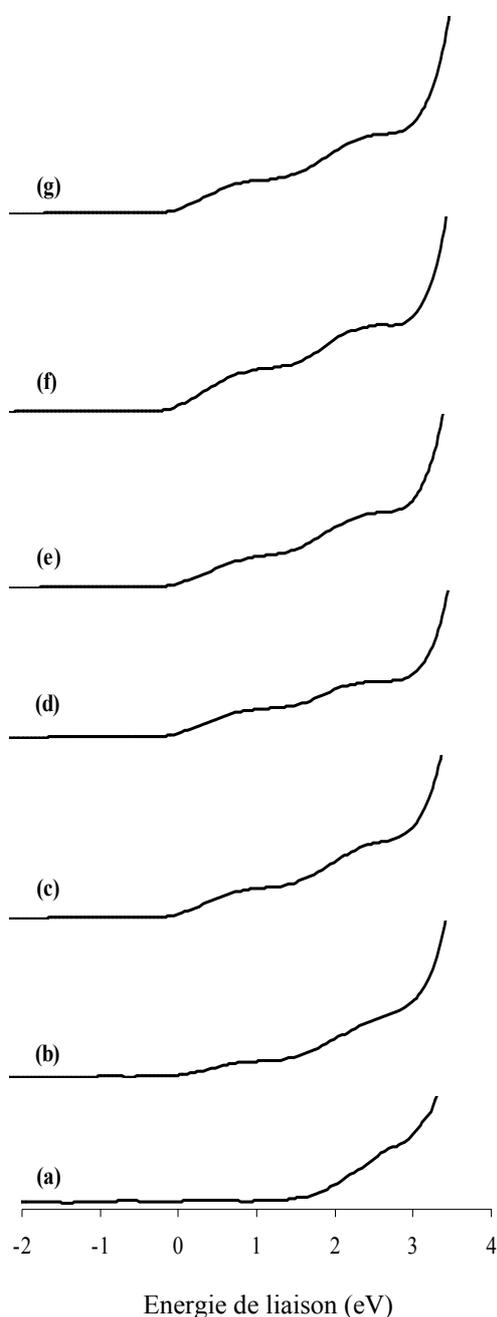


Figure III. 49: Spectre de photoémission x de Ti (2p) dans WO_3/TiO_2 avant réduction (a) et après réduction 2 h in situ à : (b) 300 °C, (c) 350 °C, (d) 380 °C, (b) 400 °C, (c) 450°C, (d) 500°C.

6.2.2. Analyse des états de surface du WO_3/TiO_2 par UPS

Pour l'échantillon WO_3/TiO_2 calciné, analysé avant réduction (figure 50 a), nous n'observons aucune « DOS » au niveau de Fermi, ce qui est en accord avec les propriétés isolantes du matériau. La présence de la phase WO_2 peut être confirmée par la densité d'état au niveau de Fermi ayant une intensité faible après réduction de l'échantillon à 300 °C pendant 2 heures (figure 50 b). Cette intensité augmente légèrement après réduction à 350 °C (figure 50 c). Les deux lignes spectrales caractéristiques du WO_2 sont positionnées à 0.7 et 1.8 eV. L'augmentation de la température de réduction de 350 à 500 °C ne produit pas d'importants changements au niveau des spectres UPS (Figure 50 d, e, f, g).

Figure III. 50: Spectre de photoémission U des liaisons σ et π dans WO_3/TiO_2 avant réduction (a) et après réduction in situ :
 (b) 300 °C / 2 h,
 (c) 350 °C / 2 h,
 (d) 380 °C / 2 h,
 (e) 400 °C / 2 h,
 (f) 450 °C / 2 h,
 (g) 500 °C / 2 h.



Conclusions préliminaires apportées par la caractérisation des systèmes (WO_3 , WO_2 et WO_3/TiO_2)

L'utilisation de différentes techniques physico-chimiques (XRD, MEB, BET et XPS) nous a permis de caractériser nos catalyseur à base de molybdène massique et supporté sur oxyde de titane. Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'étude de l'état de surface de nos catalyseurs réduits sous hydrogène, ainsi :

- Les mesures BET ont mis en évidence une augmentation de la surface spécifique des échantillons à base de tungstène massiques (WO_3 et WO_2) et supporté (WO_3/TiO_2) suite à leur réduction sous hydrogène pendant 12 heures à 500 °C.
- Les analyses XRD ont confirmé la présence des cristallites de tungstène après un traitement de calcination du catalyseur WO_3/TiO_2 pendant 4 heures à 500 °C. Après la réduction de l'échantillon, le tungstène n'est plus détecté par DRX mais l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) confirme sa présence à la surface du support avec une très bonne dispersion.
- Le tungstène à l'état métallique avec ses différentes phases est observé par DRX après réduction des échantillons de tungstène massique (WO_3 et WO_2) pendant 12 heures à 500 °C.
- L'étude de surface par XPS et UPS a mis en évidence l'existence de la phase WO_3 à la surface de tous les systèmes catalytiques avant traitements réducteurs. Leurs réductions conduites à la formation d'un système où les espèces W^{+n} ($n = +6, +5, +4$) coexistent avec W^{+4} à la surface, W^{+5} à l'interface et W^{+6} en volume.
- L'étude XPS a permis également de montrer une bonne réductibilité du catalyseur WO_3/TiO_2 .
- Nous avons montré dans le cas du WO_3 et WO_3/TiO_2 la présence de groupements OH de surface. Leur concentration augmente avec la température de réduction. Compte tenu du fait que nos catalyseurs possèdent une fonction type " métal" avec WO_2 et type "acide" avec les groupements OH, nous proposons que nos catalyseurs sont constitués d'un système bifonctionnel $WO_2(OH_x)_{ac}$. (noté "ac=acide") à la surface obtenu après réduction du catalyseur calciné, [WO_2 : fonction métallique, OH_x : acide de Bronsted].
- L'analyse DRX effectuée sur plusieurs échantillons bruts WO_2 , provenant de différents fournisseurs, a montré l'absence des raies caractéristiques du WO_2 . Un sous

oxyde WO_x ($X < 2 < 3$) a été identifié. Sa réduction conduit à la formation du tungstène à l'état métallique W_3O , α et β -W.

CHAPITRE IV

RESULTATS CATALYTIQUES

1. Introduction

Les alcanes légers mono et dibranchés ont un grand intérêt dans l'industrie pétrolière. Afin d'améliorer l'indice d'octane des coupes "essence", pour avoir des carburants plus propres, les catalyseurs à base de Platine supportés sur alumine acide ou sur zéolites ont été utilisés largement dans l'industrie pour l'isomérisation du n-pentane et du n-hexane à température de réaction relativement basse.

Cependant, dans le cas du réactif n-heptane, qui constitue l'un des composants du naphta léger, l'hydrocraquage constitue le processus catalytique principal qui a lieu sur ces catalyseurs à base de Platine. Afin d'orienter l'acte catalytique en faveur de l'activité d'isomérisation, différents additifs ont été ajoutés à ces catalyseurs. Santamaaria et al. [159] ont ajouté le Césium (Cs) afin de neutraliser les sites acides de Brønsted, responsables du processus d'hydrocraquage. Différentes concentrations de zinc ajoutées aux catalyseurs Pt/HZ afin de favoriser l'activité d'isomérisation ont été également considérées [160].

Des catalyseurs alternatifs tels que les oxycarbure de molybdène, les oxynitrides de tungstène dopés aux phosphore et le trioxyde de molybdène partiellement réduits ont été aussi proposés [161-163].

En ce qui nous concerne, nous avons étudié la réaction du n-heptane sur différents systèmes catalytiques à base des oxydes de molybdène et de tungstène massiques (MoO_3 , WO_3) ayant subits différents traitements réducteurs. La réaction de cet alcane sur un catalyseur à base de platine, Iridium supportés sur zircone sulfatée a été également réalisée.

Par ailleurs, et toujours dans la recherche de carburant "propre", nous avons développé une étude sur la réaction de contact du méthylcyclohexane sur les différents systèmes ($\text{Pt-Ir/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, MoO_3 , MoO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, WO_3 , WO_2).

Dans un premier temps, nous allons étudier la réaction du n-heptane puis, nous analyserons les résultats obtenus avec le méthylcyclohexane. La réactivité de quelques catalyseurs à base de tungstène et de molybdène vis à vis d'autres réactifs sera donnée vers la fin de ce chapitre et dans l'annexe.

2. Etude de la réaction de contact du n-heptane

2.1. Introduction

Avant de faire l'étude de la réactivité des molécules cycliques sur les surfaces des oxydes de molybdène, de tungstène et sur le platine Iridium supportés sur alumine ou sur zirconie sulfatée, nous avons d'abord commencé par faire une étude préliminaire qui a consisté à prendre une paraffine (n-heptane) comme molécule modèle. Deux raisons ont guidé ce choix : -i) cette molécule est très réactive et nous permettra d'avoir plusieurs informations sur la nature des sites responsables de la réaction chimique et -ii) Elle constitue l'un des produits d'ouverture du cycle du méthylcyclohexane (MCH). Cette deuxième molécule sera étudiée par la suite. A ce stade, il est intéressant de voir si la réaction n-heptane \longrightarrow produits cycliques a lieu en fonction des conditions de réaction et des traitements que subissent les catalyseurs.

Le schéma 1 donne les réactions "primaires" d'isomérisation pouvant avoir lieu sur un catalyseur (platine-alumine).

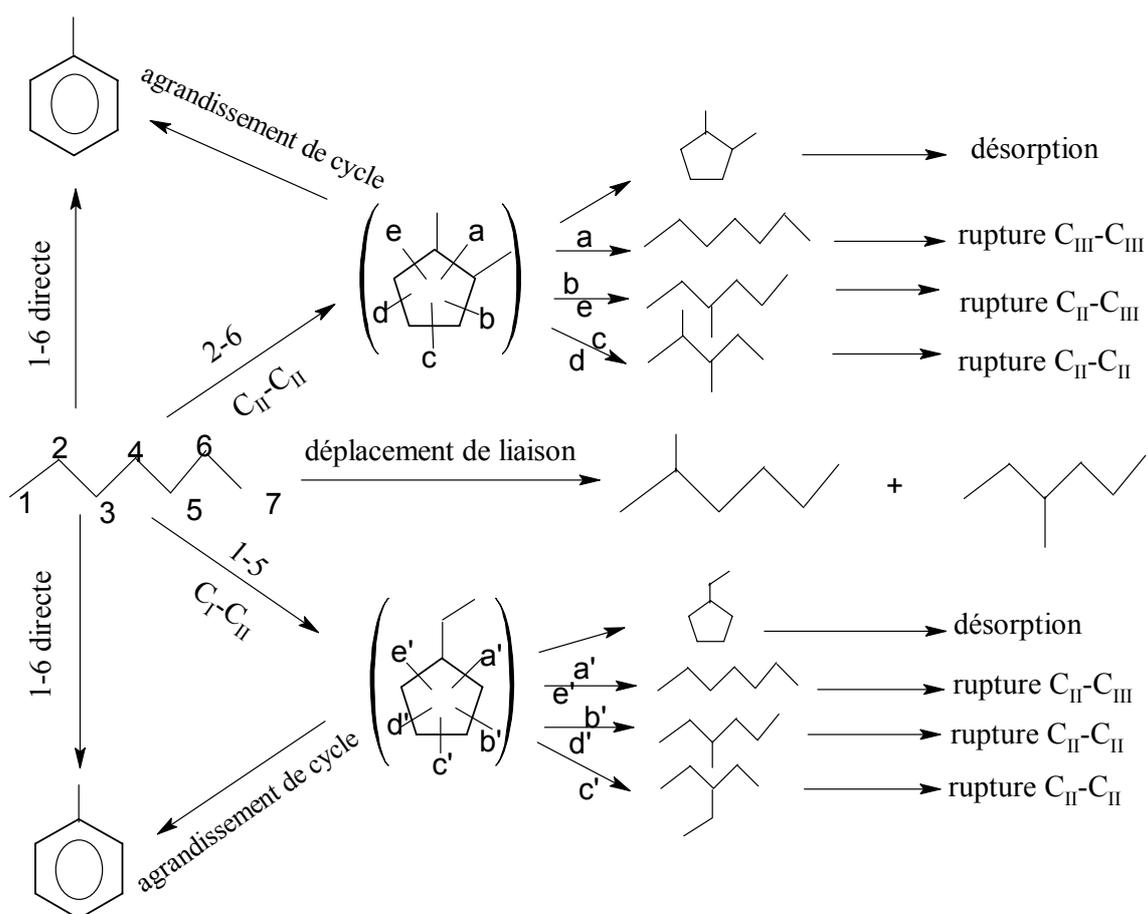


Figure IV.1: Schéma général des réactions de transformations du n- heptane sur un catalyseur à fonction métallique : Platine/Alumine.

Nous avons donc choisi de commencer par l'évaluation des propriétés catalytiques de ces systèmes en fonction des différents traitements réducteurs dans la réaction de contact du n-heptane. D'après le schéma x, nous constatons que cette approche est très complexe. Afin qu'un nombre minimal de réaction ait lieu nous utiliserons, dans un premier temps, un système catalytique où le mécanisme cyclique ne se produit pas et où le mode de craquage ne procède uniquement que par par β -scission.

Les réactions de contact du n heptane ont donc été étudiées entre 150 et 350 °C sur une série de catalyseurs: Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, MoO₃, WO₃.

Dans tous les cas les réactions de contact du n heptane ont lieu selon quatre types de réactions: isomérisation, aromatisation en toluène, craquage et déshydrocyclisation.

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons les abréviations suivantes:

C1: méthane	2MP: 2-méthylpentane	Bz: Benzène
C2: éthane	3MP: 3-méthylpentane	24DMP: 2,4- Diméthylpentane
C3: propane	nC6: n-hexane	33DMP:3,3- Diméthylpentane
iC4: isobutane	22DMB: 2,2-Diméthylbutane	2MH: 2-Méthylhexane
C4: butane	23DMB: 2,3-Diméthylbutane	23DMP: 2,3-Diméthylpentane
iC5: isopentane	MCP: Méthylcyclopentane	Tol: Toluène
C5: pentane	cHex: cyclohexane	3MH: 3-méthylhexane
nC7: n-heptane	MCH: méthylcyclohexane	EtCP: Ethylcyclopentane

x,x-DMCP: x,x-Diméthylcyclopentane (x,x = 1,1; 1,2; 1,3).
EtPent: éthylpentane.

2.2. Résultats obtenus

2.2.1. Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻

Les résultats de la réaction catalytique du n-heptane en fonction de la température de réaction sur le catalyseur Pt-Ir/ ZrO₂-SO₄²⁻ sont regroupés dans le tableau 1. La pression partielle du n-heptane est de 3.8 Torr. La masse « m » du catalyseur est de 100 mg et le débit « F » de l'hydrogène est de 30 cc/min.

L'activité catalytique (vitesse spécifique) V (μ mole/g.s) est déterminée par la formule :

$$V = \frac{F}{m} \ln \left(\frac{1}{1 - \alpha} \right) \text{ où } \alpha \text{ est la conversion en (\%).}$$

Température de réaction (°C)	α (%)	S isom (%)	S craq (%)	Vitesse ($\mu\text{mol/g.s}$)	C3/C4	2MH/3MH
200	9.0	32,6	67,3	0.09	1,0	0,87
220	25.7	29.6	70.4	0.29	1,0	0,84
250	37.6	21.8	78.2	0.47	1,1	0,90
300	77.7	5,23	94.5	1.49	1,1	0,86

Tableau IV.1: Résultats catalytiques de la réaction de contact du n-heptane sur Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ en fonction de la température de réaction.

La distribution des produits isomères de la réaction (tableau 2) indique que les isomères monobranchés (2MH et 3MH) constituent la majorité des produits et ceci pour toutes les températures de réaction. A titre d'exemple à 200 °C, le 2MH et 3MH constituent ~90 % des produits isomères. Ils sont suivis des produits dibranchés possédant deux carbones tertiaires (2,3 et 2,4-DMP) ensuite il y a les produits ayant un carbone quaternaire (2,2 et 3,3-DMP) en faible proportion.

Température de réaction °C	α (%)	2MH	3MH	22DMP	24DMP	33DMP	23DMP	223TMB	EtPent
200	9.0	13.6	15.6	0	0	0	3.4	0	0
220	25.7	9.5	11.2	1.6	1.4	0	2.8	0	1.0
250	37,5	8.1	9	0.2	0.4	0	2.0	1	0.8
300	77,7	1.7	1.9	0.2	0.1	0	0.4	0	0.8

Tableau IV. 2: Distribution des produits d'isomérisation du n-heptane sur le Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ en fonction de la température de réaction.

Le craquage du n-heptane sur le catalyseur Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, conduit principalement à la formation du propane et de l'isobutane, ces deux molécules constituent 99 % des produits de craquage. Notons qu'on n'observe pas la formation du C₁ et du C₂ (tableau 3).

Température de réaction °C	α (%)	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	C6	% (C3+C4)
200	9.0	-	-	34.2	32.0	1.0	-	-	-	100
220	25.7	-	-	35.8	33.5	0.9	-	-	-	97.5
250	37.6	-	-	40.0	36.8	0.9	-	-	-	99.7
300	77.7	-	-	49.0	40	5.4	-	--	--	99.6

Tableau IV. 3: Distribution des produits de craquage du n-heptane sur le Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ en fonction de la température de réaction.

2.2.2. Trioxyde de molybdène (MoO₃)

La réaction du n-heptane sur le trioxyde de molybdène réduit pendant 12 heures à 380°C, a été étudiée dans les mêmes conditions expérimentales que pour le Pt-Ir/ ZrO₂-SO₄²⁻. La "surface" préparée du trioxyde de molybdène est très active vis-à-vis du n-heptane. Une conversion élevée (~32 %) a été obtenue à une température de réaction égale à 250 °C avec une très bonne sélectivité en isomères (tableau 4). Le rapport du 2MH sur 3MH est constant et proche de la valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique qui est voisin de 1.

Température de réaction (°C)	α (%)	S isom (%)	S craq (%)	Vitesse ($\mu\text{mol/g.s}$)	C3/C4	2MH/3MH
250	31.4	98,2	1.7	0.38	0.8	0,97
300	81.9	62.9	37	1.70	0.7	0,96

Tableau IV.4: Résultats catalytiques de la réaction de contact du n-heptane sur MoO₃ en fonction de la température de réaction.

La distribution des produits isomères (tableau 5) indique qu'à 250 °C, les isomères 2MH et 3MH sont les produits majoritaires de la réaction constituant 84 % des isomères formés. Ils sont suivis des produits dibranchés ayant deux carbones tertiaires (2,3 et 2,4-DMP)

qui constituent 10.7 % de la distribution des produits et enfin les produits possédant des carbones quaternaires (2,2 et 3,3-DMP) en faible proportion de 3 %.

Température de réaction °C	α (%)	2MH	3MH	22DMP	24DMP	33DMP	23DMP	223TMB	EtPent
250	31.4	40.5	41.6	2.4	4.5	0.8	6.0	0	2.33
300	81.9	22.0	22.9	4.0	5.3	0	7.0	0	1.5

Tableau IV.5: Distribution des produits d'isomérisation du n-heptane sur le MoO₃ en fonction de la température de réaction.

Le tableau 6 montre que le propane et le butane constituent respectivement à 250 et 300 °C, 100 et 95 % des produits de craquage issus de la réaction du n-heptane sur le trioxyde de molybdène.

Température de réaction °C	α (%)	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	C6	% (C3+C4)
250	31.4	0	0	0.7	0.9	0.1	0	0	0	100
300	81.9	0.1	0.2	15.5	16.3	3.1	0.4	0.2	1.0	95

Tableau IV.6: Distribution des produits de craquage du n-heptane sur le MoO₃ en fonction de la température de réaction.

2.2.3. Trioxyde de tungstène (WO₃)

Nous avons vu dans la partie bibliographique que l'oxyde de tungstène évolue en fonction du traitement réducteur. Donc, la réaction du n-heptane sur le trioxyde de tungstène a été étudiée en fonction du traitement réducteur du WO₃. La masse de l'échantillon utilisée est de 100 mg pour tous les tests catalytiques, la pression partielle du n-heptane est de 3.8 Torr et le débit de l'hydrogène est de 30 cc/min.

Température de réduction °C	t (h)	Température de réaction °C	α (%)	(%)S isom	Vitesse ($\mu\text{mol/g.s}$)	C3/C4	iC4/C4	2MH/3MH
500	6	250	5.2	96.2	0.05	27.5	-	0.9
		300	17.3	88.9	0.19	15	0.3	1
500	12	300	16.6	81.4	0.18	27	-	1.0
600	3	250	22.1	83.1	0.25	13.2	0.7	0.9
		300	47.2	40.4	0.64	15.3	0.3	1.0

Tableau IV.7: Résultats catalytiques de la réaction de contact du n-heptane sur WO_3 en fonction de la température et la durée de réduction.

La "surface", réduite pendant 6 heures à 500 °C, présente dès 250 °C une activité de l'ordre de 5 % et une sélectivité très importante en isomères (96 %). Une augmentation de la température de réaction à 300 °C permet d'augmenter la conversion à 17 % avec une sélectivité de 89 % en isomères. Un prolongement de la durée de réduction à 12 heures n'apporte pas de modification significative à l'activité catalytique de ce système. La conversion reste de l'ordre de 16 % et la sélectivité en isomères ~82 %. Quant à l'augmentation de la température de réduction elle engendre une surface très active (22 %) et très sélective aussi (83 %). Le rapport 2MH/3MH est constant et proche de la valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique. Le rapport de l'isobutane au n-butane est proche du rapport thermodynamique qui est de 0.8 à 250 °C.

Température de réduction °C	α (%)	2MH	3MH	22DMP	24DMP	33DMP	23DMP	223TMB	EtPent
500 (6h) TR=300°C	17.3	33.4	33.3	5.6	1.9	5.7	5.8	0.92	2.2
500 (12h) TR=300°C	16.6	29.7	30.1	4.1	1.8	8.5	4.1	0.6	2.2
600 (3h) TR=250°C	22.1	27.7	25.6	13.6	1.3	3.3	8.6	1.4	1.6

Tableau IV.8: Distribution des produits d'isomérisation du n-heptane sur le WO_3 en fonction de la température et de la durée de réduction. TR= Température de réaction.

A une valeur donnée de la conversion (~ 17 %), les distributions des produits d'isomérisation et de craquage sont comparables quel que soit le traitement réducteur. Les isomères 2MH et 3MH sont les produits majoritaires de la réaction, ils constituent environ 75 % de la distribution des produits isomères (Tableau 8). Ils sont suivis des isomères dibranchés (2,3 et 2,4-DMP) puis des produits isomères possédant deux carbones quaternaires (2,2 et 3,3- DMP).

Les produits de craquage sont constitués principalement du propane et du butane.

Température de réduction °C	α (%)	t(h)	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	C6	% C3+C4
500 (6h) TR=300°C	17.3	6	0.2	0.2	5.2	0.3	0.9	0.4	0.6	1.7	67.4
500 (12h) TR=300°C	16.6	12	2.0	1.3	2.7	0.1	1.6	0.4	3.0	1.3	35.5
600 (3h) TR=250°C	22.1	3	0	0	11.9	0.88	1.43	1.19	0	1.4	84.5

Tableau IV.9: Distribution des produits de craquage du n-heptane sur le WO₃ en fonction de la température et de la durée de réduction.

2.3. Comparaison des résultats obtenus sur les différents catalyseurs :

L'étude de la réaction du reformage du n-heptane sur les différents systèmes:, Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ calciné et réduit à 350 °C pendant 2 heures, le trioxyde de molybdène (MoO₃) réduit pendant 12 h à 380 °C et le trioxyde de tungstène (WO₃) traité sous différentes conditions nous a permis d'extraire les observations suivantes:

- La réduction du trioxyde de molybdène pendant 12 heures conduit à une surface très active et très sélective à des températures de réaction plus au moins basses (~200-250 °C).

- Le traitement réducteur du trioxyde de tungstène à des températures variables et pendant des durées variables permet d'obtenir une surface active. Les sélectivités restent importantes pour les différents traitements sous hydrogène.

Une comparaison entre les trois systèmes catalytiques montre :

- à 250 °C, l'activité catalytique du Pt-Ir/ZrO₂SO₄²⁻ est de 37 %, du MoO₃, réduit 12 h à 380 °C, est de 31 % et du WO₃, réduit 6 h à 500 °C, est de 5,2 % .
- l'importance des produits de craquage est de 78 % sur le Pt-Ir/ZrO₂SO₄²⁻, 1.7 % sur le MoO₃ et de 4 % sur le WO₃.
- la contribution relative des produits isomères est de 22 % sur le Pt-Ir/ZrO₂SO₄²⁻, 98 % sur le MoO₃ et de 96 % sur le WO₃.
- pour les trois catalyseurs, les 2 et 3-méthylhexanes sont les produits majoritaires de la réaction d'isomérisation du n-heptane.
- le rapport molaire entre 2MH et 3MH est voisin de 0.9 ± 0.05 sur les trois systèmes étudiés entre 220 et 300 °C.
- le craquage conduit essentiellement à la formation du propane et de l'isobutane sur Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ et sur MoO₃. Le rapport C3/C4 est proche de 1. Sur WO₃, on observe la formation du n-butane supérieure à celle de l'isobutane.
- la sélectivité globale des produits de craquage augmente avec la conversion
- une absence, parmi les produits de craquage, de méthane et d'éthane dans le cas du Pt-Ir/Zr et une présence de traces de C₁ et de C₂ dans le cas du MoO₃ et du WO₃.
- l'absence des produits cycliques, des oléfines et des aromatiques parmi les produits de réaction.

2.4. Discussion et approche mécanistique

L'analyse de la distribution des produits de réaction nous permet d'élucider les mécanismes réactionnels. Les premiers renseignements se déduisent de l'absence de certains produits de réaction. En effet, la non détection des produits cycliques et aromatiques suggère une absence de mécanisme cyclique dans la réaction. De plus, nous n'avons

jamais observé des produits de réaction ayant un poids moléculaires supérieur à celui du produit de départ. Pour tous les systèmes catalytiques étudiés, les produits de réaction proviennent des réactions d'isomérisation et de craquage.

Pour les trois catalyseurs Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, MoO₃ et WO₃, la sélectivité en produits isomères monobranchés et multibranchés ainsi qu'en produits de craquage issus de la réaction du n-heptane à différentes conversions est présentée sur la figure 2.

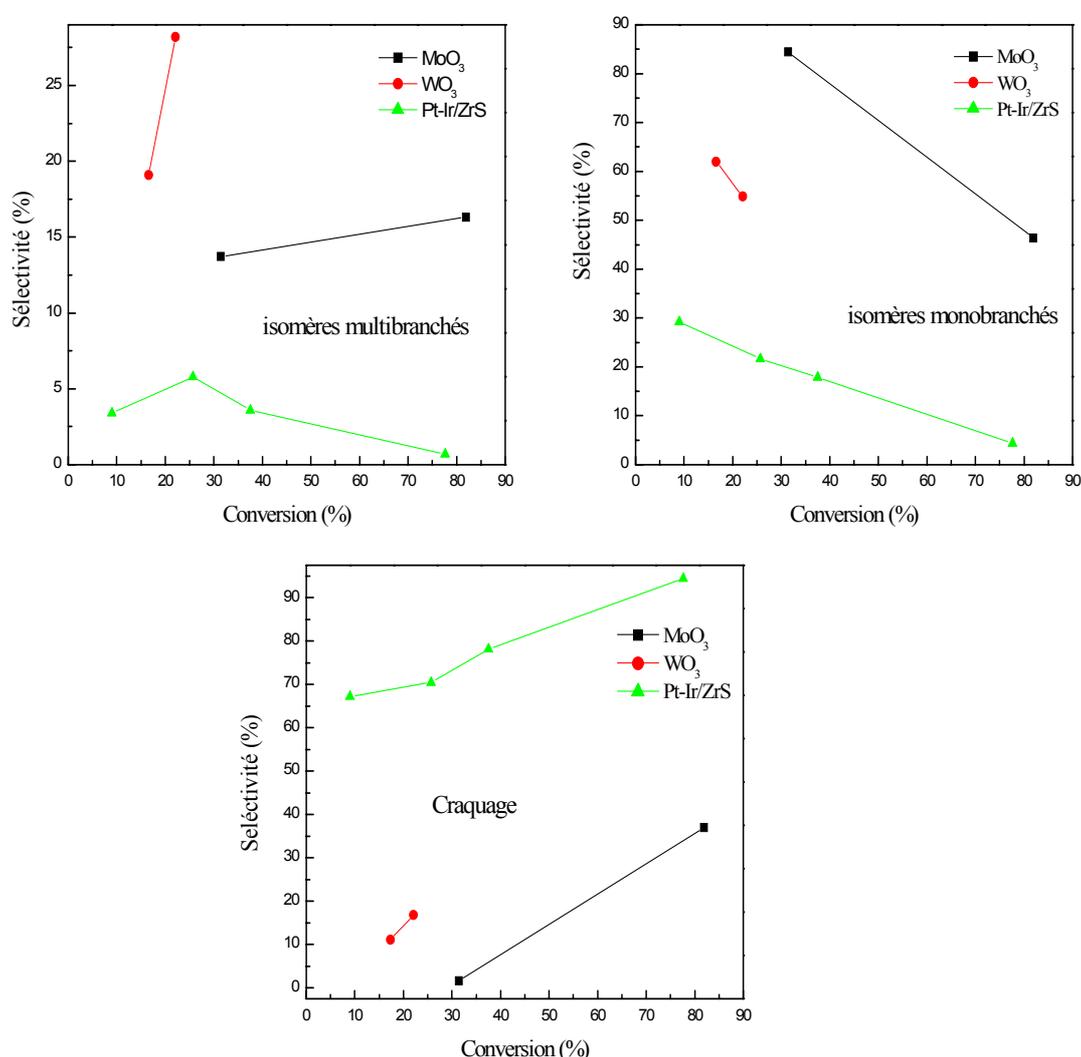


Figure IV.2: Evolution de la sélectivité en produits isomères monobranchés, multibranchés et en produits de craquage en fonction de la conversion du n-heptane avec les différents catalyseurs: (-■-) MoO₃, (-●-) WO₃, (-▲-) Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻

Il apparaît que :

- ❖ les isomères monobranchés sont de deux types: les 2 et 3 methylhexanes et l'ethylpentane. La sélectivité en ce dernier est faible.
- ❖ à faible conversion, les isomères monobranchés sont prédominants, se sont les produits primaires de la réaction. Leur contribution diminue quand la conversion du n-heptane augmente.
- ❖ les isomères dibranchés sont aussi formés à faible conversion. Il semblerait que ce soit aussi des produits primaires de réaction. Leur contribution augmente en fonction de la conversion dans le cas des oxydes MoO_3 et WO_3 partiellement réduits et elle diminue dans le cas du catalyseur $\text{Pt-Ir/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$.
- ❖ les produits de craquage semblent être des produits secondaires de la réaction dans le cas des oxydes car leur rendement à faible conversion est nul. Le cas du $\text{Pt-Ir/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ est différent. Leur contribution dans ce cas là est élevée à faible conversion.
- ❖ la sélectivité en produits de craquage augmente en fonction de la conversion. Cette augmentation est nette dans le cas du catalyseur $\text{Pt-Ir/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Elle augmente pour des conversions plus importantes, mais elle reste néanmoins moyenne (30 %) pour une conversion de 85 % dans le cas du MoO_3 réduit 12 h à 380 °C.
- ❖ le craquage par β -scission est la réaction prépondérante avec la formation du C_3 et de $i\text{C}_4$ en quantités égales ($\text{C}_3/i\text{C}_4 \sim 1$) dans le cas du $\text{Pt-Ir/ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ et MoO_3 . Le cas du WO_3 reste différent ($\text{C}_3 \gg i\text{C}_4$).

➤ **Discussion**

Trois mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer les réactions d'isomérisation et de craquage des hydrocarbures. On peut les classer selon les catalyseurs utilisées en : - catalyseur acide, - catalyseur métallique, - catalyseur bifonctionnel; où ont lieu respectivement les mécanismes de type "acide, "métallique" et "bifonctionnels".

- 1- Dans le mécanisme acide l'activation de l'alcane procède par la protolyse de la liaison C-H. Ceci est le cas des catalyseurs à très forte acidité où la σ basicité de la liaison intervient.
- 2- L'activation dans le cas de catalyseurs métalliques a lieu selon un mécanisme d'insertion du métal dans la liaison C-H. C'est une réaction d'addition oxydante.
- 3- Dans le cas du mécanisme "métallique", il y a formation des intermédiaires cycliques et/ou de produits de craquage issus de la réaction d'hydrogénolyse ($C_1, C_2..$)
- 4- 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. C'est dans les années 1950 que ce mécanisme a été proposé pour la première fois par Mills et coll. [96]. Suivant ce mécanisme, l'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.
- 5- Il a été montré que ce mécanisme bifonctionnel faisait intervenir non pas deux sites distincts mais un seul site adduit métal-proton [164].

Quel est le mécanisme, parmi les trois cités, qui intervient dans la réaction de réformage du n-heptane sur les oxydes de tungstène et molybdène partiellement réduits?

Pour répondre à cette question nous prenons en considération les points suivants:

- Si la réaction procédait par un mécanisme métallique, on observerait soit la présence de diméthylcyclopentane “DMCP” parmi les produits de réaction (mécanisme cyclique), soit la formation de produits issus des réactions d’hydrogénolyse (C_1 , C_2 , C_6 , C_5). Or les “DMCP” n’ont jamais été observés parmi les produits de réaction. Le propane et le butane sont les produits majoritaires formés par le craquage du n-heptane.
- Si un mécanisme acide intervenait dans la réaction, l’activation du n-heptane se ferait alors par protolyse de la liaison acide. Les catalyseurs capables de réaliser cette réaction doivent avoir une forte acidité mais cette acidité conduirait au craquage des oléfines dans le domaine de températures utilisées. Katrib et coll. [165] n’observent que l’isomérisation des oléfines sur ces oxydes.

A ce stade, nous pouvons alors supposer que la réaction du reformage du n-heptane procède selon un mécanisme bifonctionnel. Nous appuyons cette hypothèse par les points suivants:

- 1- Les oxydes de molybdène et de tungstène bruts [166], qui possèdent des sites acides de Lewis, se sont avérés inactifs pour la déshydrogénation de l’isopropanol. Ils développent, après leur réduction sous hydrogène, une acidité remarquable qui se traduit par une importante activité vis-à-vis de l’isopropanol (déshydratation) et ceci à une température de réaction égale à 120 °C.
- 2- L’acidité développée a été attribuée à des sites acides de Brønsted.
- 3- Les oxydes partiellement réduits développent une activité dans la réaction d’isomérisation des oléfines [166]. Les sites acides sont formés dès le début de la réduction comme nous l’avons vu dans le chapitre caractérisation.
- 4- Les oxydes développent, au cours de leur réduction, une activité hydrogénante. Nous verrons par la suite que les oxydes partiellement réduits conduisent, dans le cas du méthylcyclohexane, à la formation du toluène. D’après les travaux de Somorjai [167], le n-hexane en contact avec du MoO_2 à 550 °C et en l’absence d’hydrogène conduit à la formation de produits de craquage et de déshydrogénation.

Ceci nous amène à conclure que les oxydes de molybdène et de tungstène possèdent un caractère “pseudo métallique” et que le mécanisme de la réaction du n-heptane est un mécanisme bifonctionnel. Les valeurs des énergies d’activation [166,168], déterminées pour le n-heptane, sur ces systèmes confirment cette conclusion.

Avant de développer notre proposition concernant les mécanismes réactionnels, il est intéressant de voir d’abord l’effet de la température de réaction.

L’étude menée en fonction de la température de réaction du n-heptane sur les trois systèmes nous a permis de mettre en évidence deux cas :

- Cas 1 : Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻.
- Cas 2 : MoO₃ réduit 12 heures à 380 °C et WO₃ réduit 6 heures à 500 °C.

Dans le premier cas, nous avons constaté que:

- 1- la sélectivité en produits de craquage est très élevée même à faible conversion. Elle augmente considérablement avec la température de réaction.
- 2- la sélectivité en produits isomères (monobranchés et dibranchés) diminue avec l’augmentation de la température de réaction.

Nous pouvons proposer à partir de ces deux remarques qu’il y a un grand nombre de sites acides qui fait que l’intermédiaire oléfinique subit plusieurs réarrangements et finit par se craquer avant de rencontrer le site métallique. Cependant, le craquage élevé 67% à basse température (200 °C) peut être expliqué par la présence de sites acides forts dans le système. Par ailleurs, nous avons vu que tous les produits de réaction sur ce catalyseur sont des produits primaires. L’augmentation de la température accélère la formation des produits de craquage. La vitesse de craquage des intermédiaires (ions carbéniums) est supérieure à leur vitesse d’isomérisation. Ceci conduit alors à la diminution des produits isomères dibranchés au profit des produits de craquage.

Dans le deuxième cas, nous avons remarqué que la réaction procède selon un schéma réactionnel où les produits de craquage sont des produits secondaires. La température influe moins sur la sélectivité en ces produits. L’augmentation de la sélectivité en produits isomères dibranchés en fonction de la température de réaction peut être due dans ce cas, à l’augmentation de la conversion totale du n-heptane. Le schéma réactionnel serait donc :

n-heptane \longrightarrow isomères monobranchés et multibranchés \longrightarrow produits de craquage.

Dans ce qui suit, nous allons essayer de développer cette proposition au sujet des mécanismes réactionnels.

Réaction d'isomérisation

Nous avons constaté que parmi les isomères formés les méthylhexanes sont majoritaires. Ceci peut être expliqué par le fait que leur formation ne nécessite que le déplacement d'un groupement méthyle, alors que la formation de pentane dibranché et de butane tri-branqué impliquent plusieurs étapes consécutives [119]. Mais il ne faut pas oublier aussi que les vitesses de craquage peuvent être très élevées si la réaction conduit à la formation d'un ion carbénium tertiaire. Ceci est le cas avec le 2,4-diméthylpentane. Ce produit apparaît très peu dans les chromatogrammes mais il explique la formation équimolaire du C_3 et iC_4 .

La réaction d'isomérisation procède donc par des réactions de déplacements de liaisons consécutives faisant intervenir des intermédiaires cyclopropanes protonés. Selon [119], le n-alcane se transforme successivement en une espèce méthylée, puis diméthylée et triméthylée. Le tableau 10 présente les valeurs des rapports 2MH / 3MH théoriques [170] et celles obtenues à partir des tests catalytiques.

Température (°C)	Rapport molaire 2MH/3MH					
	Pt-Ir/ZrO ₂ -SO ₄ ²⁻ Cal et réd 2 h à 350 °C		MoO ₃ Red 12 h à 380 °C		WO ₃ Red 6 h à 600 °C	
	Théor[]	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.
250 °C	0.99	0.90	0.99	0.97	0.99	0.9
300 °C	0.99	0.86	0.99	0.96	0.99	1

Tableau IV.10: Valeurs théoriques et expérimentales du rapport 2MH/3MH

Nous voyons que les valeurs des rapports 2MH / 3MH sont voisines de celles attendues par la thermodynamique.

Le schéma réactionnel proposé pour la réaction d'isomérisation du n-heptane est illustré ci dessous (schéma a):

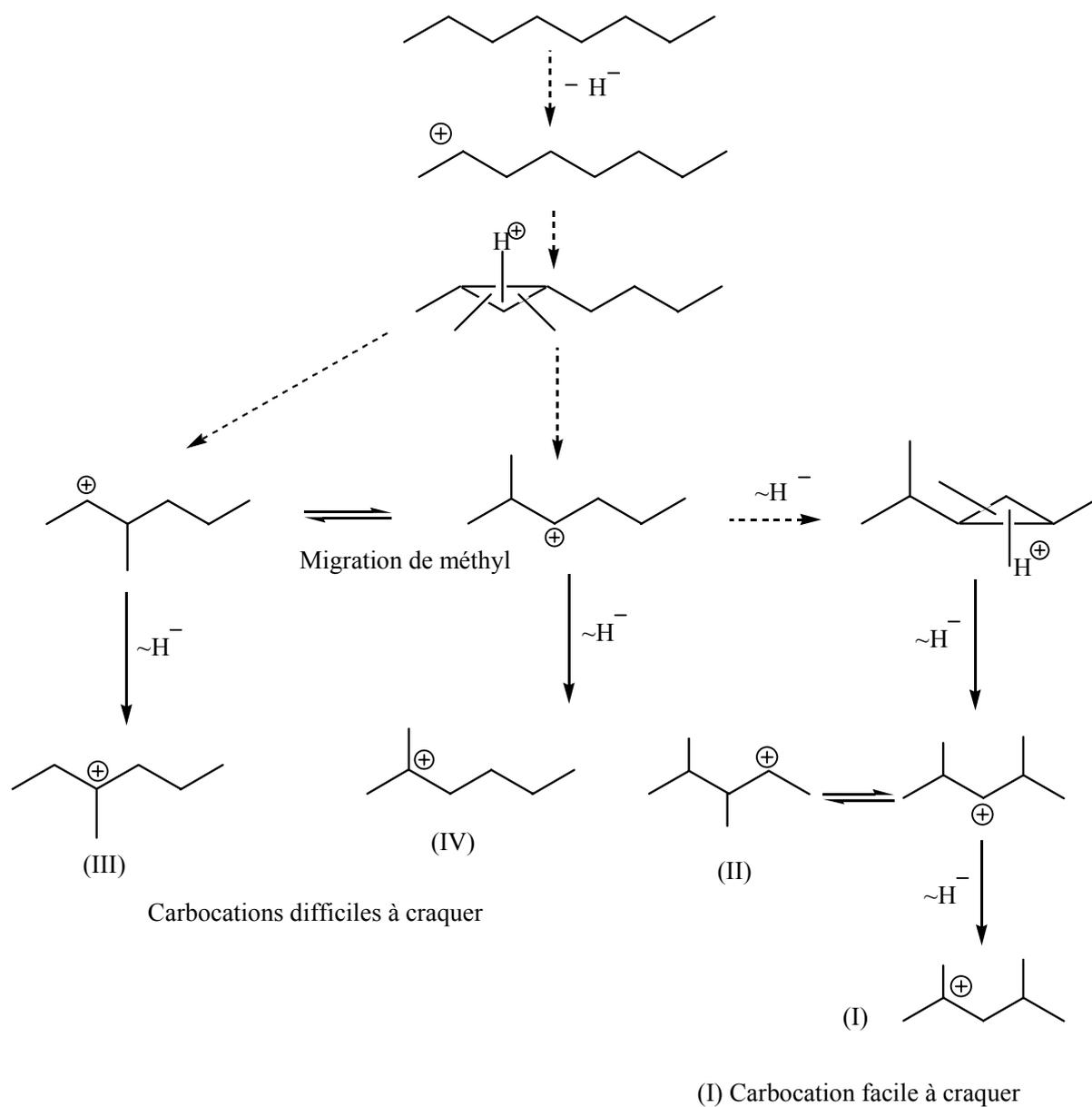


Schéma a

Réaction de craquage

A partir de la distribution des produits de craquage issus de l'isomérisation du n-heptane, nous pouvons tirer plusieurs conclusions concernant les mécanismes réactionnels:

- La formation du méthane et de l'éthane implique celle d'ions carbéniums primaires qui est thermodynamiquement défavorable. Dans le cas du Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, aucune trace de ces alcanes n'a été observée, par contre dans le cas des oxydes (MoO₃ et WO₃) de très petites quantités (traces) ont été observées.
- En même temps que l'absence de C₁ et C₂, dans le cas du Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, les C₆ et C₅ ne soient pas formés. Il apparaît donc que la transformation du nC₇ suit un mécanisme monomoléculaire. Donc, les processus de β-scission pouvant mener à la formation des alcanes en C₁, C₂, C₆ et C₅ n'ont pas lieu dans le cas du Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ et sont presque inexistantes dans le cas des oxydes MoO₃ et WO₃.
- A faible et à moyenne conversion, seules les réactions d'isomérisation ont lieu sur les oxydes. Par contre sur le Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, les réactions de craquage du n-heptane ont lieu même aux faibles conversions.

En se basant sur ces remarques, nous pouvons considérer que le craquage du n-heptane a lieu via un l'ion carbénium intermédiaire qui est le 2,4-diméthyl-2-pentylium (I):

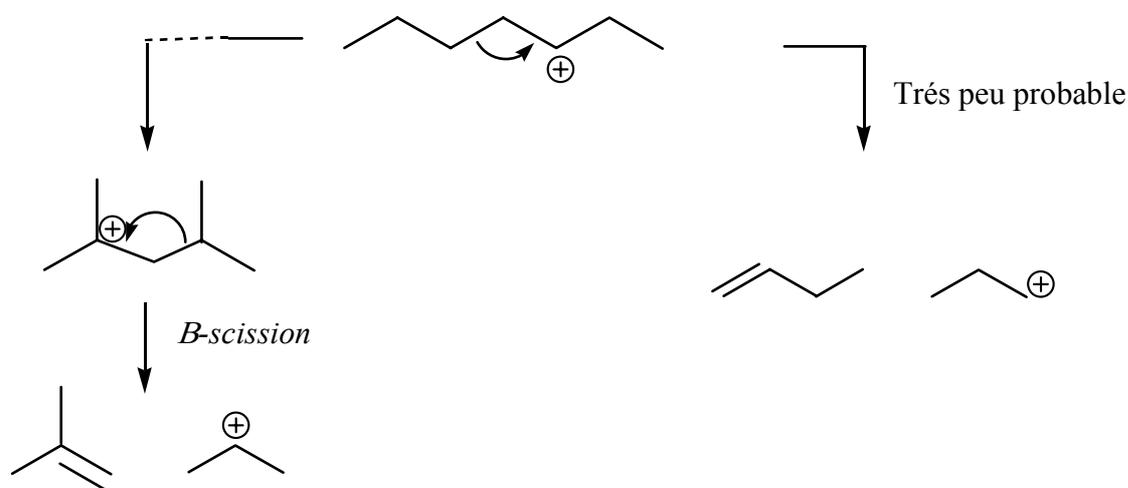


Schéma b

Le carbocation (I) constitue l'origine de plus de 95 % des produits de craquage du nC₇ sur les deux catalyseurs MoO₃ et Pt-Ir/ZrO₂SO₄²⁻, car le rapport iC₄/C₃ = 1. Le cas du WO₃ est différent. La présence du n-C₄ avec ce système catalytique peut être expliquée soit par la succession d'étapes de migration d'hydrure (~H⁻) à partir des deux isomères 2MH et 3MH (Schéma c) soit par le craquage, par β-scission, du pentane dibranché (le 2,3-diméthylpentane II).

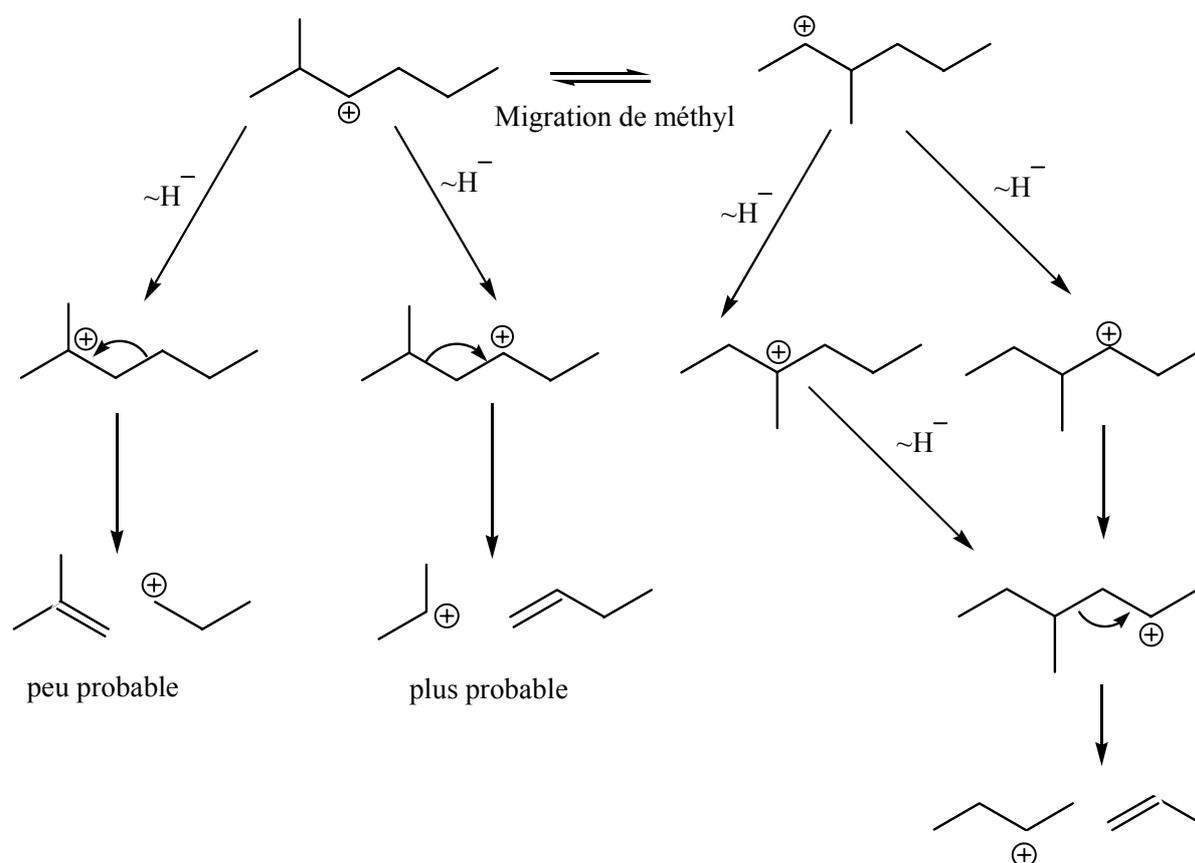


Schéma c

l'ion carbénium intermédiaire qui peut être considéré dans ce cas là est le 2,3-diméthyl-4-pentylium (II). Ce carbocation se craque en C₃ et n C₄ (Schéma d). Donc, la présence du nC₄ pourrait se justifier aussi bien par la formation de l'intermédiaire (II) que par la dégradation des isomères 2MH et 3MH.

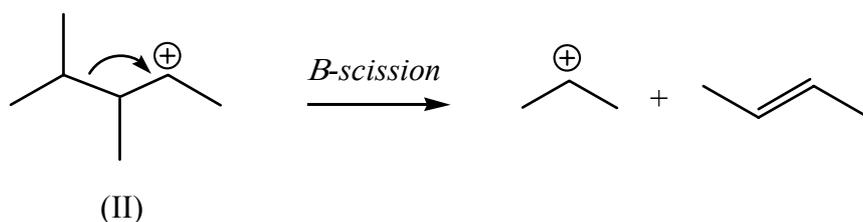


Schéma d

Une autre possibilité du craquage du n-heptane est envisageable via un carbénium secondaire (le 2,2 diméthyl-4-pentylum: V). Sa contribution au craquage est négligeable vu la faible présence de cette molécule. La formation d'un carbone quaternaire nécessite une énergie plus élevée que celle d'un carbone tertiaire. Ceci est en accord avec les proportions du 2,2-diméthylpentane obtenues comparées à celles des 2,3 et 2,4-diméthylpentanes. En conclusion, ces deux raisons réduisent la probabilité de la formation de cet intermédiaire de craquage.

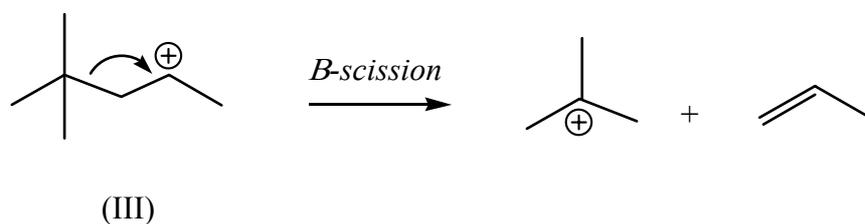


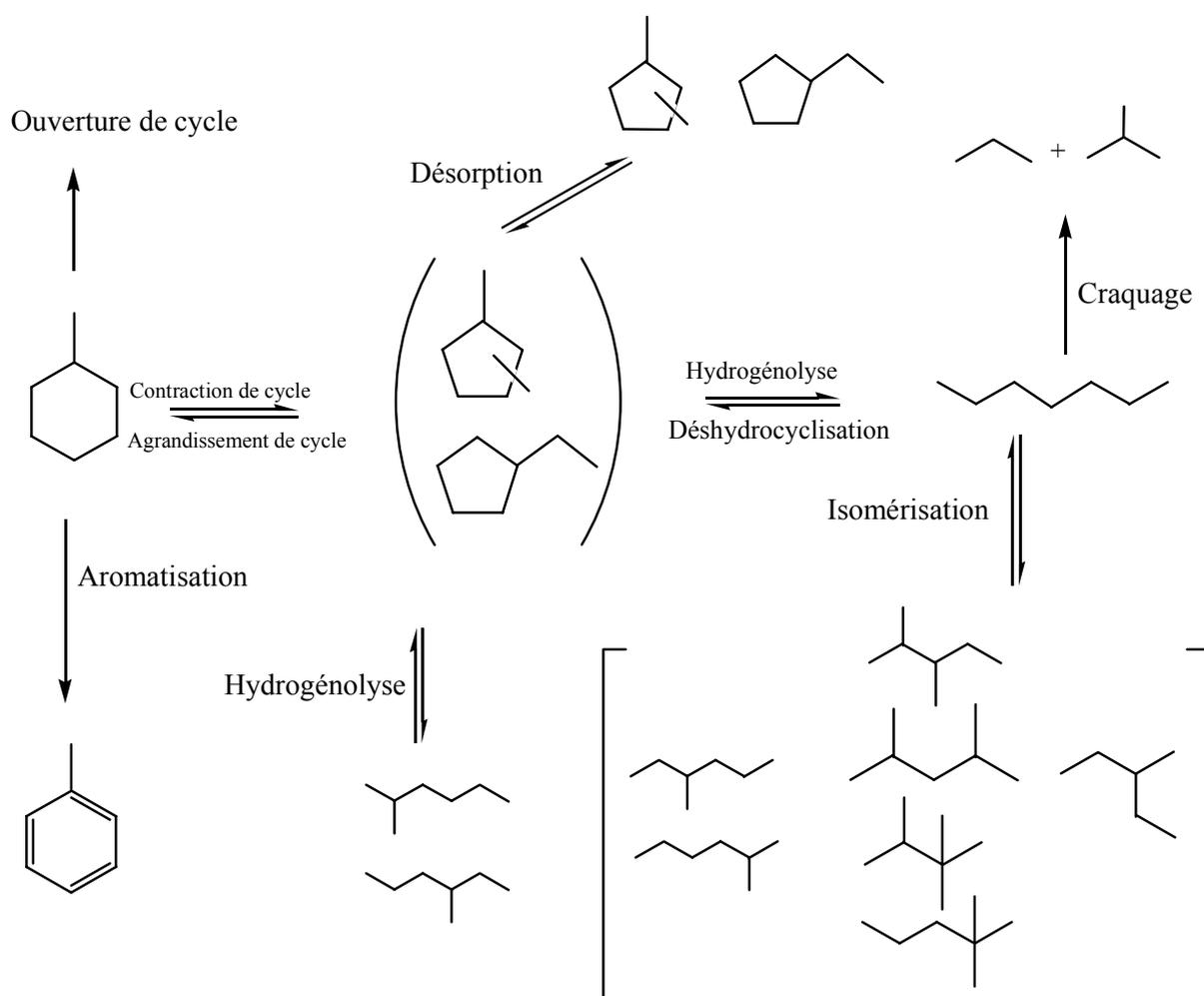
Schéma e

Nous allons maintenant étudier la réaction de contact du méthylcyclohexane.

3. Réaction de contact du Méthylcyclohexane

3.1. Introduction

La réaction du méthylcyclohexane peut conduire soit à une ouverture de cycle soit à une réaction de contraction de cycle (formation des diméthylcyclopentanes (DMCP) et éthylcyclopentane (EtCP)) soit à la formation du toluène (réaction d'aromatisation). Nous aurons donc les produits suivants :



Nous allons étudier cette réaction sur les différents systèmes :

- Platine supporté sur Alumine gamma.
- Platine Iridium supportés sur la Zircone Sulfatée.
- Oxydes massiques MO_3 ($M= Mo$ et W) et supportés sur TiO_2 .

3. 2. Résultats obtenus

Les résultats de la réaction du méthylcyclohexane sur tous les catalyseurs sont portés sur les tableaux IV .11 à IV.27 La distribution des hydrocarbures est donnée dans les tableaux en fonction de la conversion. Celle-ci est définie comme le pourcentage de tous les produits de réaction issus des réactions suivantes : hydrogénolyse, déshydrocyclisation, aromatisation, isomérisation et craquage. Dans ces tableaux figure la sélectivité S définie comme étant le pourcentage des hydrocarbures en C₇ parmi l'ensemble des produits de réaction. Nous avons donné les sélectivités en C₇ totale, en C₇ acycliques, C₇ cycliques, en C₇ aromatique et en craquage.

Nous avons également porté la distribution des différents produits de réaction en fonction des différentes températures de réaction.

Les réactions sont réalisées entre 220 et 380 °C pour les oxydes de molybdène massiques et supportés, entre 250 et 450 °C pour les oxydes de tungstène massiques et supportés et entre 200 et 350 °C pour les systèmes à base de platine et d'Iridium supportés sur la Zircone sulfatée.

3.2.1. 0.2% Pt/Al₂O₃ réduit

L'étude a été menée entre 220 et 350 °C. Les résultats sont portés sur le tableau I.11. Quelle que soit la conversion totale α_T % entre 0.3 et 97.3 %, la sélectivité en aromatique (toluène) est quasiment totale (égale à 100 %).

D'après le tableau 11, nous remarquons que la proportion des produits d'ouverture de cycle est inférieure à 1.5 %. Le système se comporte comme un catalyseur de déshydrogénation (le platine rempli sa fonction de déshydrogénation). Le craquage est très faible même à une température de réaction égale à 350 °C.

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S craq (%)	Toluène (%)	Vitesse (μmol/g.s)	ROPs (%)
250	7.4	0	0	100	0.09	0
280	56.7	0	0	100	0.93	0
300	86.9	0.2	0.5	99.3	2.27	0
350	97.3	1.1	3	95.8	4.03	0

Tableau IV.11: Valeurs des différents paramètres pour la réaction du méthylcyclohexane sur le Pt/Al₂O₃ en fonction de la température de réaction.

3.2.2. 0.2% Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ calciné et réduit

La même réaction a été étudiée sur le catalyseur Platine Iridium supportés sur zircone sulfatée dans le même domaine de température de réaction.

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S craq (%)	Toluène (%)	Vitesse (μmol/g.s)	ROPs (%)
220	19	99,6	0,0	0,4	0.24	0
250	23,8	96,2	2,0	1,8	0.30	0.1
280	27,3	87,7	6,1	6,2	0.36	0.3
300	32,4	74,9	7,9	17,1	0.44	0.5
320	32,5	61,1	16,6	22,3	0.44	0.6

Tableau IV.12: Performances catalytiques du méthylcyclohexane sur le Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ en fonction de la température de réaction.

D'après le tableau IV.12, nous pouvons extraire les observations suivantes:

- il apparaît clairement que le caractère intrinsèque du platine a disparu après sa déposition sur la zircone sulfatée.
- Une sélectivité en isomères cycliques (les diméthylcyclopentanes) est très élevée à faible et à moyenne conversion.

- La proportion du toluène augmente en fonction de la température de réaction, une valeur de 22 % est obtenue pour une conversion de 32 % avec une sélectivité en isomères cycliques (DMCP) de 62 % et avec un taux de craquage égale à 16 %.

L'analyse de la distribution des produits isomères (tableau 13) révèle que les 1,3-DMCP constituent les produits majoritaires de l'isomérisation du MCH sur le catalyseur Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻, ils sont suivis par les 1,2-DMCP, l'EtCP et enfin les 1,1-DMCP. Les produits d'ouverture de cycle (POC) constitués du n-heptane et du 2-méthylhexane représentent une proportion très faible (0.6 %) des produits isomères acycliques.

Température de réaction °C	α (%)	2MH	3MH	nc7	11DMCP	12DMCP (cis+trans)	13DMCP (cis+trans)	EtCP
220	19	0	-	0	1.0	32.5	57.1	9.0
250	23,8	0.1	-	0	1.8	33.5	51.6	9.2
280	27,3	0.3	-	0	2.9	31.7	43.6	9.2
300	32,4	0.2	-	0.3	3.5	29	33.1	8.8
320	32,5	0.3	-	0.3	3.1	22.9	26.7	7.7

Tableau IV.13: Distribution des produits d'isomérisation du méthylcyclohexane sur le Pt-Ir/ZrO₂ - SO₄²⁻ en fonction de la température de réaction.

Température de réaction °C	α (%)	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	C6	CHex	Bz
220	19	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
250	23,8	-	0	0.2	0.7	0.1	0.3	0	0.1	0	0.5
280	27,3	-	0	1.6	2.0	0.2	0.6	0.1	0.5	0	1.0
300	32,4	-	0	2.2	3.1	0.4	0.6	0	0.6	0	1.0
320	32,5	-	1.7	6.0	4.1	0.9	0.9	0.4	0.9	0	1.6

Tableau IV.14: Distribution des produits de craquage du méthylcyclohexane sur le Pt-Ir/ZrO₂ -SO₄²⁻ en fonction de la température de réaction.

I-2.3. MoO₃ massique

L'étude a été menée entre 220 et 380°C sur une masse de 0.1 g de MoO₃ réduit selon le schéma ci-dessous. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 15.

Pour établir une corrélation entre l'état de surface et l'activité catalytique, nous avons réalisé deux séries d'expériences (schéma 1 et 2) dans lesquelles le catalyseur a été traité sous différentes conditions.

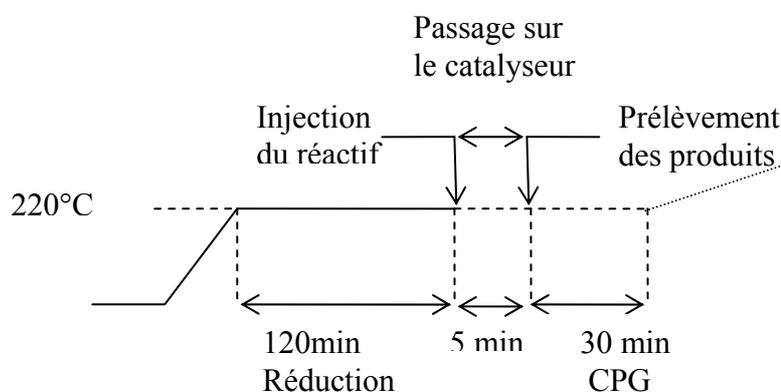
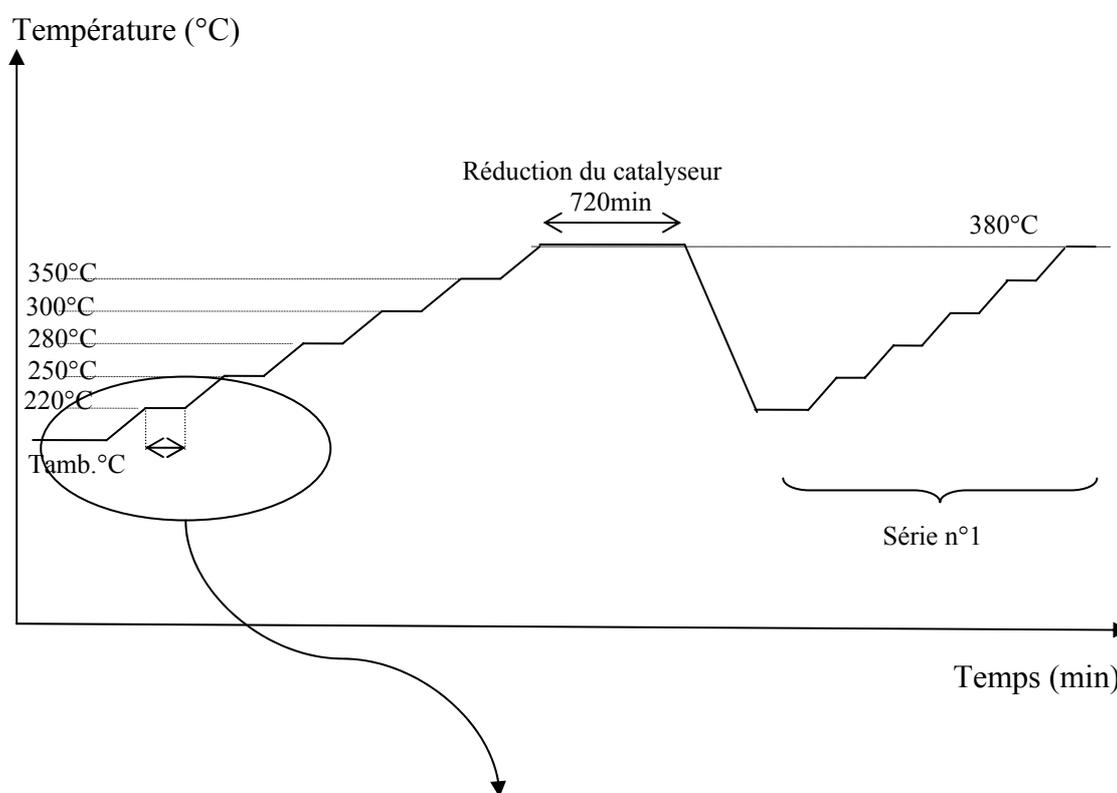


Schéma représentatif de la série d'expérience 1

Comme nous l'avons vu dans la partie caractérisation, en fonction de chaque traitement réducteur, la surface du catalyseur est modifiée. Nous avons essayé de réaliser les tests catalytiques sur les "surfaces préparées" pour pouvoir tirer des corrélations "structure-activité".

Température de réduction (°C)	Temps (h)	Température de réaction (°C)	Conversion (%)
250	2	250	0
280	2	250	0
350	2	350	1.3
380	2	380	32

Tableau IV.15 : Valeurs de la conversion à différentes températures de réduction et de réaction.

Ainsi, la réduction progressive de l'échantillon MoO₃ à 250, 280, 350 et 380 °C nous a permis de constater que:

- des traitements réducteurs progressifs à 250 et 280 °C ne modifient pas les propriétés catalytiques du MoO₃ traduisant une inactivité vis-à-vis du réactif (méthylcyclohexane). Il s'avère que la molécule MCH ne réagit pas à 250 et 280 °C, ceci après exposition de l'échantillon sous hydrogène à ces deux températures pendant deux heures.
- la réduction pendant 2 heures à 350 °C modifie l'activité du système à 350 °C. Nous remarquons une activité de surface de 1.3 %.
- la réduction pendant 2 heures à 380 °C modifie considérablement l'activité du catalyseur. Nous constatons en effet une augmentation importante de la conversion qui passe à 32 %.

Les mêmes tests catalytiques ont été réalisés aux mêmes températures de réaction mais après avoir réduit la surface du catalyseur pendant 12 heures à 380 °C. La méthode suivant laquelle ces réactions ont été réalisées est présentée sur le schéma 2.

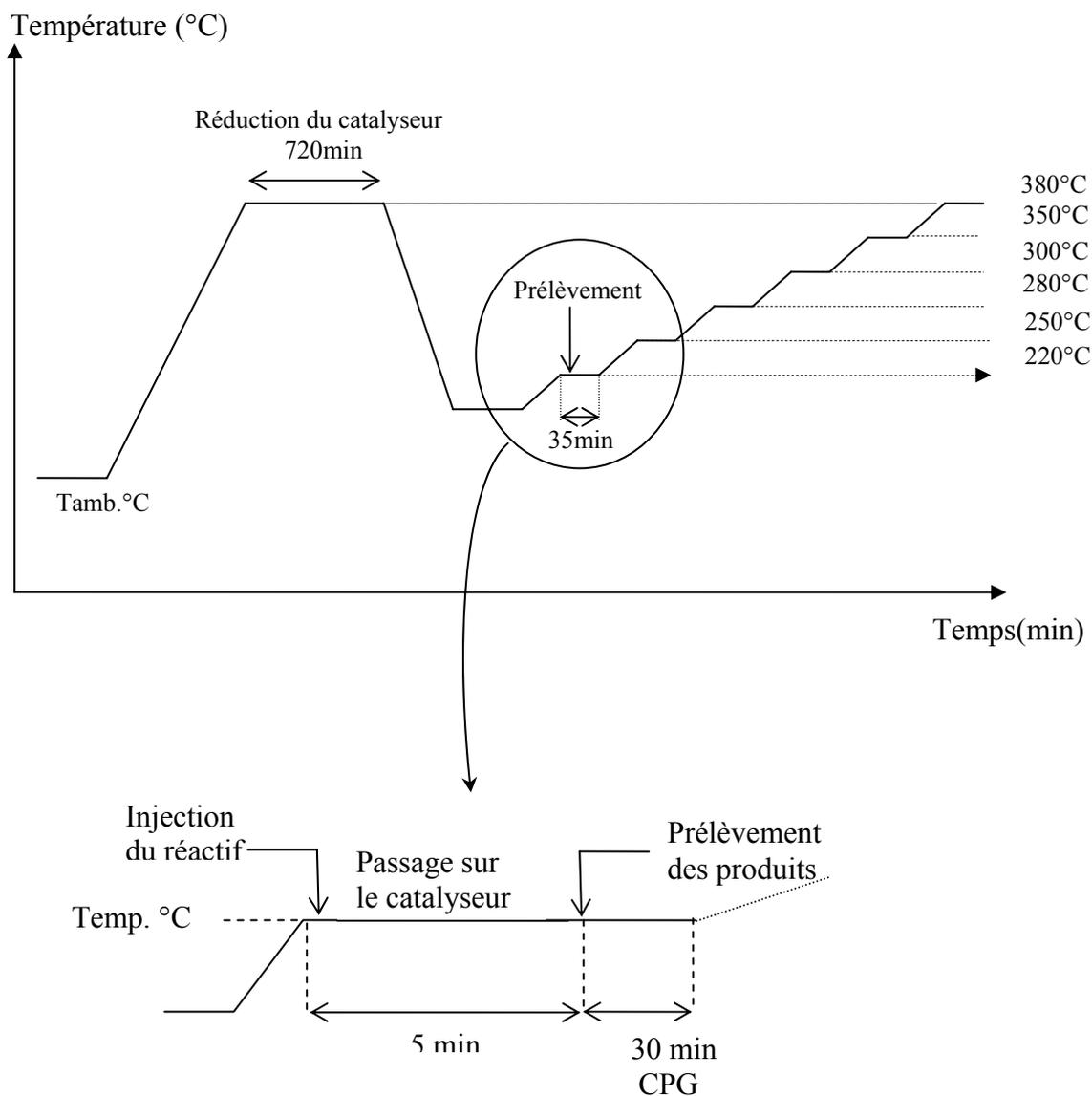


Schéma 2

Les résultats obtenus sur le catalyseur MoO₃ réduit 12 heures à 380 °C mettent en évidence:

- une augmentation importante de la conversion du MCH à 280 °C qui passe de 0 % pour un traitement réducteur de 2 heures à 280 °C à 11 % après réduction à 380 °C. A cette conversion est associée une forte sélectivité en produits isomères, avoisinant 100 %.

- une augmentation de la conversion en fonction de la température de réaction. Elle passe de 11 % pour une température de 280 °C à 97 % pour une température égale à 380 °C.
- l'augmentation de la sélectivité en toluène en fonction de température de réaction. Elle atteint 82 % à 380 °C pour une conversion de 97 %. Parallèlement, nous remarquons une diminution des produits isomères cycliques (DMCP) passant de 97 % à 3 %.
- un maximum en produits d'ouverture de cycle (1.2 %) est observé à 300 °C.
- la proportion des produits de craquage issus de la réaction ne dépasse pas 15 % pour une conversion du MCH de 97 %.

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S craq (%)	Toluène (%)	Vitesse (μmol/g.s)	ROPs (%)
280	11.4	96.9	0	3.1	0.13	1.0
300	27.4	83.5	2.0	14.6	0.34	1.2
350	77.7	18.7	8.9	72.4	1.65	0.8
380	97.0	2.8	15.1	82.0	3.90	0.2

Tableau IV.16: Valeurs des différents paramètres pour la réaction du méthylcyclohexane sur le MoO₃ en fonction de la température de réaction.

Température de réaction °C	α (%)	2MH	3MH	nc7	11DMCP	12DMCP	13DMCP	EtCP
280		1.0	-	0	3.9	32.1	50.8	9.0
300		0.7	-	0.5	5.0	30.3	37.4	9.5
350		0.5	-	0.3	1.9	7.2	6.3	2.4
380		0.2	-	0	0.2	1.0	0.8	0.5

Tableau IV.17: Distribution des produits d'isomérisation du méthylcyclohexane sur le MoO₃ en fonction de la température de réaction.

Température de réaction °C	α (%)	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	C6	CHex	Bz
250		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
280		0	0	0.6	0.4	0	0	0	0	1	0
300		0.2	0.3	2.0	1.5	0.8	0.6	0.2	0.2	2	1.1
350		0.4	0.4	2.8	1.8	1.1	0.3	0.1	0.4	7.2	0.7

Tableau IV.18: Distribution des produits de craquage du méthylcyclohexane sur le MoO₃ en fonction de la température de réaction

3.2.3.2. Modification de la surface suite à une réduction haute température

Trois autres séries de tests catalytiques ont été menées sur le même échantillon à une température de réaction égale à 350 °C après la réduction consécutive du système à 450, 500 °C puis 550°C. L'évolution des différents paramètres permettant l'exploitation des résultats a été représentée sur le digramme de la figure IV.4 en fonction de la température de réduction. Nous y avons intégré les résultats des tests obtenus au cours de la réduction à 380 °C.

Température de réduction °C	temps (h)	Température de réaction °C	Conversion (%)	S isom (%)	Toluène (%)	Craquage (%)	ROPs (%)
450	1	350	95,7	8,2	77,4	14,4	0,21
500	1	350	82,3	10,1	70,1	19,7	0,55
550	1	350	89,7	7,6	58,2	34,1	0,74

Tableau 18a : Evolution à 350 °C des différents paramètres pour la réaction du MCH sur le système MoO₃ en fonction de la température de réduction.

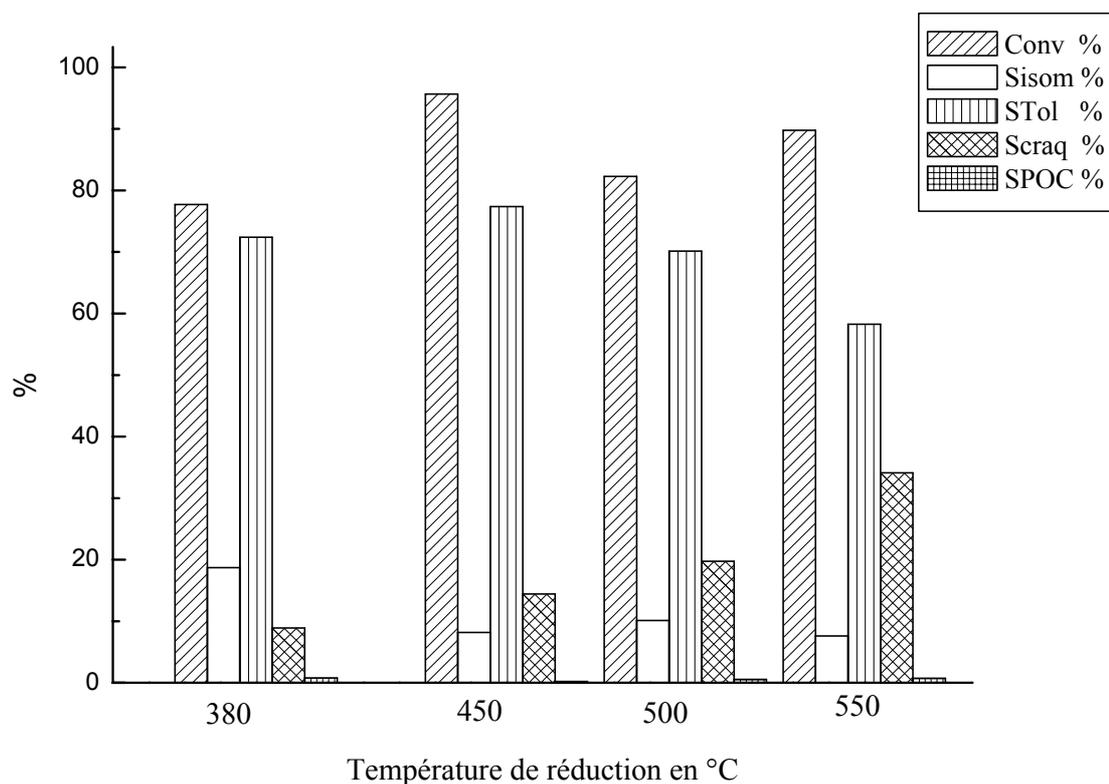


Figure IV.4 : Evolution à 350 °C des différents paramètres pour la réaction du MCH sur le système MoO₃ en fonction de la température de réduction.

Il apparaît à la vue de ces résultats que:

- le traitement réducteur du catalyseur à 450 °C pendant une heure modifie peu les propriétés catalytiques du système MoO₃ traduisant un état de surface stable du catalyseur. Une augmentation de 16 % de la conversion du MCH est observée.
- des traitements réducteurs pendant 1 heure à 500 et 550 °C engendrent une modification de la surface du catalyseur traduite par l'augmentation de la sélectivité en produits craqués qui passe de 9 % pour un traitement réducteur à 380 °C à 34 % après réduction à 550 °C. Notons que la température de réaction est la même pour les catalyseurs traités aux différentes températures.

3. 2. 4. Le dioxyde de molybdène (MoO₂)

Il s'agit du système MoO₂ réduit à la même température que le MoO₃ (380 °C). Toutes les expériences discutées dans ce paragraphe ont été réalisées avec le MoO₂ réduit pendant 12 heures. Le MoO₂ constitue la phase finale qui est aussi obtenue après la réduction du MoO₃ à 380 °C. Les résultats obtenus sur ce système sont regroupés dans le tableau 19.

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S craq (%)	Toluène (%)	Vitesse (μmol/g.s)	ROPs (%)
250	10,8	100,0	0	0,0	0.13	0
300	16,5	92,1	0	7,9	0.20	0
320	35,3	84,2	0	15,8	0.49	0
380	52,9	28,8	4.0	67,1	0.84	0.4
400	63,4	15,0	5.7	79,2	1.12	0.7

Tableau IV.19: Valeurs des différents paramètres pour la réaction du méthylcyclohexane sur le MoO₂ en fonction de la température de réaction.

Plusieurs remarques émergent à la suite de l'analyse du tableau 19:

- aux mêmes températures de réaction, le trioxyde de molybdène réduit pendant 12 heures à 380 °C est plus actif par rapport au dioxyde réduit pendant 12 heures à la même température (380 °C).
- le dioxyde de molybdène réduit pendant 12 heures se comporte vis-à-vis du méthylcyclohexane de la même manière que le trioxyde de molybdène réduit pendant 12 heures.
- les produits isomères issus de la réaction du MCH sur le dioxyde de molybdène sont constitués principalement des DMCP. Parmi les produits isomères, les 1,3-DMCP sont majoritaires.
- la sélectivité en toluène augmente au fur et à mesure que la température de réaction et la conversion augmentent.
- la proportion des produits de craquage est faible (5 %) même à une conversion élevée (64 %).

- Parmi les produits de craquage, on observe la présence de faibles quantités des différents produits issus du craquage du MCH (Tableau IV. 20a)

Température de réaction °C	α (%)	2MH	3MH	nc7	11DMCP	12DMCP	13DMCP	EtCP
250	10,8	0	0	0	6.6	41.2	28.9	23.4
300	16,5	0	0	0	6.0	33.1	39.3	13.7
320	35,3	0.2	0	0	6.8	34.3	32.1	10.7
380	52,9	0.2	0	0.6	2.5	11	10.8	3.6
400	63,4	0.2	0	0.4	1.8	5.3	5.3	2.1

Tableau IV.20: Distribution des produits d'isomérisation du méthylcyclohexane sur le MoO₂ en fonction de la température de réduction

Température de réaction °C	α (%)	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	C6	CHex	Bz
250	10,8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
300	16,5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
320	35,3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
380	52,9	0.2	0.2	0.6	0.3	0.3	0.2	0.1	1.7	1	1
400	63,4	0.4	0.3	0.8	0.3	0.3	0.1	0.1	1.3	0.6	1.2

Tableau 20a: Distribution des produits de craquage du méthylcyclohexane sur le MoO₂ en fonction de la température de réaction.

3. 2. 5. L'oxyde de molybdène supporté sur TiO₂ (MoO₃/TiO₂)

Le tableau 21 représente les résultats des expériences menées sur le catalyseur MoO₃/TiO₂ réduit pendant 12 heures à 400 °C sous un flux d'hydrogène de 20 cc/min. Les expériences ont été réalisées à différentes températures de réaction variant entre 320 et 400 °C.

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S craq (%)	Toluène (%)	Vitesse (μmol/g.s)	ROPs (%)
320	10.9	74	0.5	25.5	0.13	0
340	16.9	58.8	1.1	40.1	0.21	0
360	20.7	41.3	1.5	56.4	0.26	0.8
380	33.5	30.0	1.5	68.0	0.46	0.5
400	44.8	19.7	2.3	77.4	0.66	0.5

Tableau IV.21: Valeurs des différents paramètres pour la réaction du méthylcyclohexane sur le MoO₃/TiO₂ en fonction de la température de réaction. (Réduction 12 h 400°C D =20cc)

Le tableau IV.22 illustre la distribution des produits d'isomérisation issus de la réaction du méthylcyclohexane sur le catalyseur MoO₃/TiO₂ réduit 12 heures à 400 °C. Les mêmes remarques, observées dans le cas des deux systèmes MoO₃ et MoO₂ réduits à 380 °C pendant 12 heures (pages : 131, 135), peuvent être signalées dans le cas du MoO₃/TiO₂.

Température de réaction °C	α (%)	2MH	3MH	nc7	11DMCP	12DMCP	13DMCP	EtCP
320	10.9	0	0	0	4.0	24.0	32.8	13.3
340	16.9	0	0	0	3.2	20.2	25.6	9.8
360	20.7	0.4	0.4	1	2.2	13.9	17.4	6.7
380	33.5	0.3	0.2	0.6	0	11.5	12.7	5.2
400	44.8	0.3	0.2	0.8	1.0	4.3	7.5	3.1

Tableau IV.22: Distribution des produits d'isomérisation du méthylcyclohexane sur le MoO₃/TiO₂ en fonction de la température de réaction.

Conclusions préliminaires sur la réactivité du MCH sur MoO₃, MoO₂ et MoO₃/TiO₂ vis à vis du MCH

Dans les paragraphes consacrés à l'étude des propriétés catalytiques des oxydes de molybdène massiques (MoO₃ et MoO₂) et supportés (MoO₃/TiO₂) vis-à-vis de la réaction de contact du MCH, nous avons:

- vu que les surfaces initiales non réduites de MoO₃, MoO₂ et MoO₃/TiO₂ sont inactives vis-à-vis de la réaction du MCH.
- montré une similitude dans les comportements catalytiques des différents catalyseurs MoO₃, MoO₂, MoO₃/TiO₂. Les mêmes distributions en produits de réaction sont obtenues.
- observé qu'un temps d'exposition sous hydrogène est nécessaire à la réduction partielle des catalyseurs. Celui-ci permet d'activer la surface des échantillons.
- constaté que la première activité de l'échantillon MoO₃ est observée après une réduction sous hydrogène pendant 2 heures à 350 °C.
- mis en évidence l'évolution des propriétés catalytiques des surfaces du MoO₃ massique au cours de leur réduction par un flux d'hydrogène à une température inférieure à 350 °C.
- préparé une surface d'oxyde massique stable durant quelques heures sous un flux d'hydrogène par réduction d'un échantillon de 100 mg du catalyseur MoO₃ massique durant 12 heures.
- constaté que le catalyseur MoO₃/TiO₂ présente un caractère plus "métallique" par rapport aux deux autres échantillons (MoO₂ et MoO₃). Ceci se traduit par la formation du toluène à faible conversion. Ce résultat peut être expliqué par une réduction plus avancée du MoO₃ se situant à la surface du support TiO₂.

I. 2. 6. Le trioxyde de tungstène (WO₃)

Nous avons suivi le comportement du catalyseur WO₃ progressivement réduit sous hydrogène à différentes températures à savoir 300, 350, 380, 400 et 450 °C pendant 2 heures. La figure IV.5 représente la méthode selon laquelle ces séries d'expériences ont été réalisées.

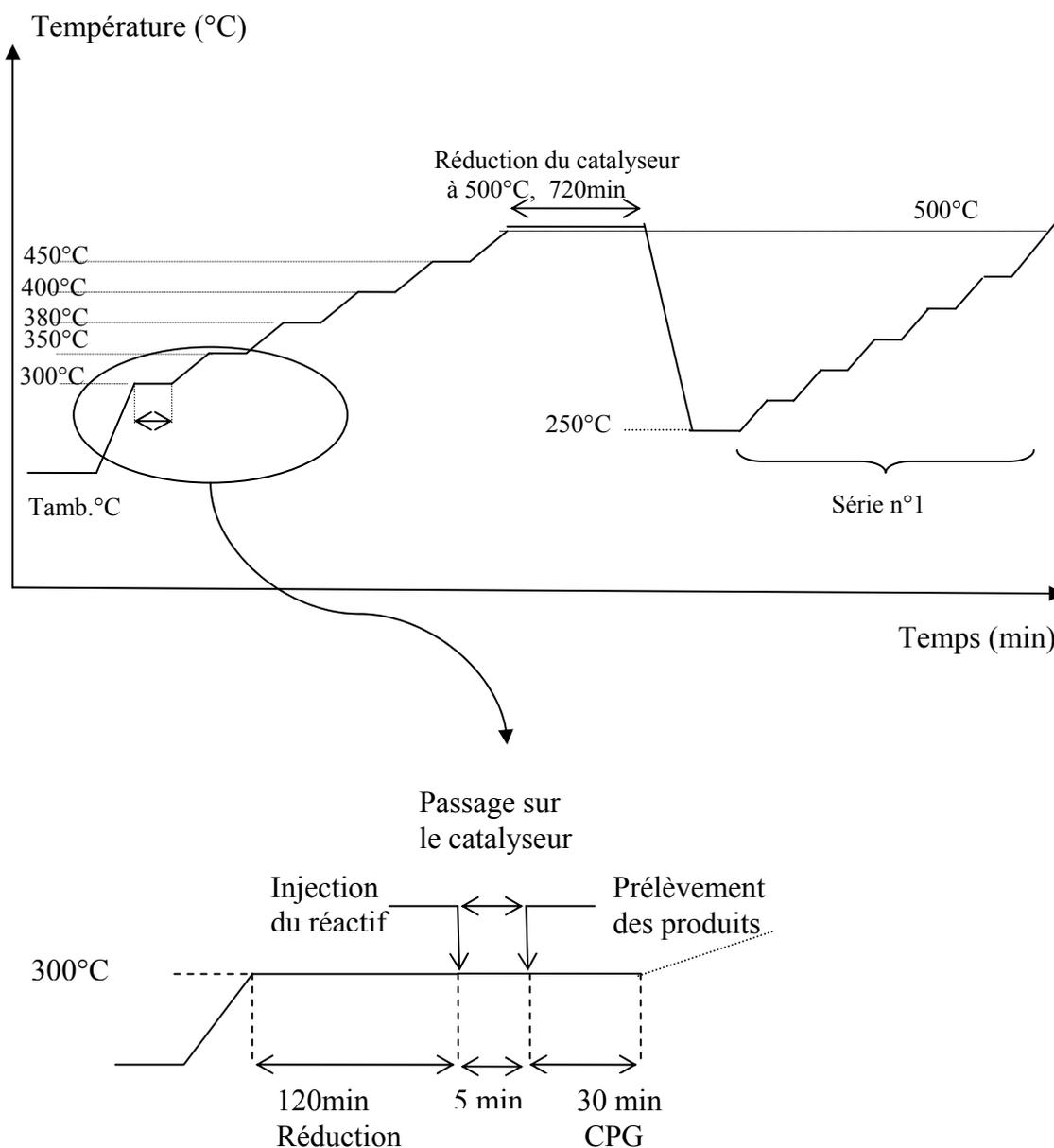


Figure IV. 5 : Méthode de réalisation des tests catalytiques.

Le tableau IV.23 représente l'évolution de la conversion, de la sélectivité en produits isomères, de la sélectivité en produits craqués ainsi que la sélectivité en toluène en fonction des différentes températures de réduction et de réaction. Notons que pour les températures inférieures à 400 °C, les températures de réaction sont égales aux températures de réduction et au-delà de 400 °C, les tests catalytiques ont été réalisés à 350 °C.

Température de réduction (°C)	t (h)	Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S Tol (%)	S Craq (%)
280	1	280	0	-	-	-
300	1	300	0	-	-	-
350	1	350	0	-	-	-
380	1	380	0	-	-	-
400	1	400	0	-	-	-
450	1	350	6.89	63.13	36.8	0
500	1	350	33.13	29.32	66.0	4.7

Tableau IV.23: Evolution de la conversion et des sélectivités en produits isomères, en toluène et en craquage du MCH à différentes températures de réaction sur un échantillon de WO₃ progressivement réduit sous hydrogène à différentes températures de réduction.

L'étude de la réactivité du MCH à différentes températures de réaction sur des surfaces de catalyseur WO₃ progressivement réduites à différentes températures nous a permis de constater que :

- pour des températures de réduction inférieures à 400 °C pendant 1 heure, les tests catalytiques mettent en évidence une surface inactive vis-à-vis du méthylcyclohexane.
- au cours de la réduction du système à 450 °C nous remarquons l'apparition d'une activité de la surface, traduite par une conversion de 7 %. A cette conversion sont associées une sélectivité en isomères cycliques (DPCM) de 63 % et une sélectivité en toluène avoisinant 37 %.
- la réduction pendant une heure à 500 °C modifie considérablement l'activité du système à 350 °C. Nous constatons en effet une augmentation importante de la conversion qui passe de 7 % pour un traitement réducteur à 450 °C à 33 % après

- réduction à 500 °C. A cette augmentation de la conversion sont associées une forte sélectivité en toluène (~66 %), une diminution en produits isomères cycliques (29 %) et l'apparition des produits issus de la réaction de craquage du MCH (~5 %).

Ain de comparer directement la réactivité des surfaces préparées selon la méthode illustrée sur la figure 5, une troisième série d'expériences a été menée sur un nouvel échantillon WO₃ réduit progressivement sous hydrogène à différentes durées et températures de réduction. Le schéma présentant cette série de tests catalytiques est illustré sur la figure IV.6.

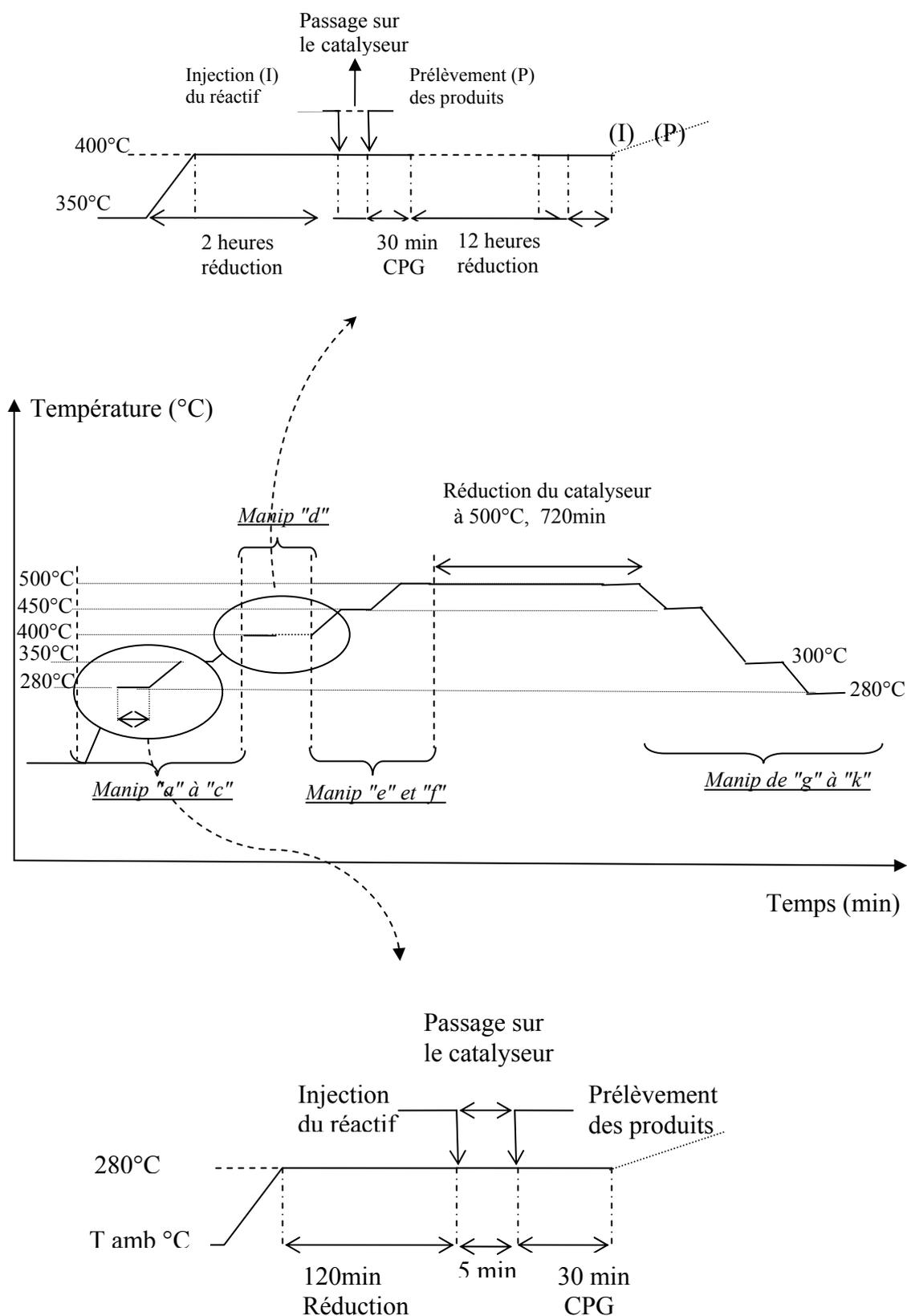


Figure IV. 6 : Processus expérimentaux suivis pour réaliser les expériences de "a" à "k" mentionnées dans le tableau 24.

Le tableau IV.24 comporte les résultats de la réactivité du MCH sur les surfaces préparées selon la figure IV.6.

Manip	Température de réduction (°C)	t (h)	Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S Tol (%)	S Craq (%)
a	280	2	280	0	-	-	-
b	350	2	350	0	-	-	-
c	400	2	400	0	-	-	-
d	400	12	400	7.6	36.4	56.7	5
e	450	2	450	19	5.9	68.7	25.1
f	500	2	500	83.5	0	67.7	32.3
g	450		450	54.1	2.4	67.2	30.2
h	400		400	38.5	18.3	66.7	14.5
i	350		350	27.7	65.7	28.4	5.13
j	300		300	20.7	94.1	5.6	0
k	280		280	14.7	96.8	3.2	0

Tableau IV.24:Tableau 23: Evolution de la conversion, des sélectivités en produits isomères, en toluène et en craquage du MCH à différentes températures de réaction sur un échantillon de WO₃ progressivement réduit sous hydrogène à différentes températures de réduction "manip "a" à "k".

Il apparaît clairement à la vue de ces résultats que:

- la surface du catalyseur WO₃ réduit 2 heures à 280, 350 et 400 °C n'est pas active vis-à-vis du méthylcyclohexane. Cette dernière est par contre active après un prolongement de la durée de réduction à 12 heures où une conversion de 7 % du MCH est observée. A cette conversion est associée une sélectivité en toluène et en produits isomères cycliques élevée de 57 et 36 % respectivement.
- la conversion observée à 400°C, après la réduction du catalyseur à 450 et 500 °C est plus élevée que celle avant cette exposition sous hydrogène. On note une valeur de 38 % après la réduction et de 7 % avant la réduction. La sélectivité en produits isomères

cycliques (DMCP) diminue légèrement au profit de la sélectivité en produits issus du craquage.

- la surface après les différents traitements réducteurs à 400 pendant 12 heures, 450 et 500 °C pendant 2 heures, a été très modifiée par rapport à la surface initialement réduite à 280, 350 et 400 °C pendant 2 heures. En effet une conversion de 15 % est observée à une température de réaction égale à 280 °C. A cette conversion est associée une sélectivité importante (~97 %) en isomères cycliques (DMCP), une faible sélectivité en toluène et pas de produits de craquage formés. La figure x résume les performances catalytiques du système dans la montée et la descente au cours du processus de réduction.

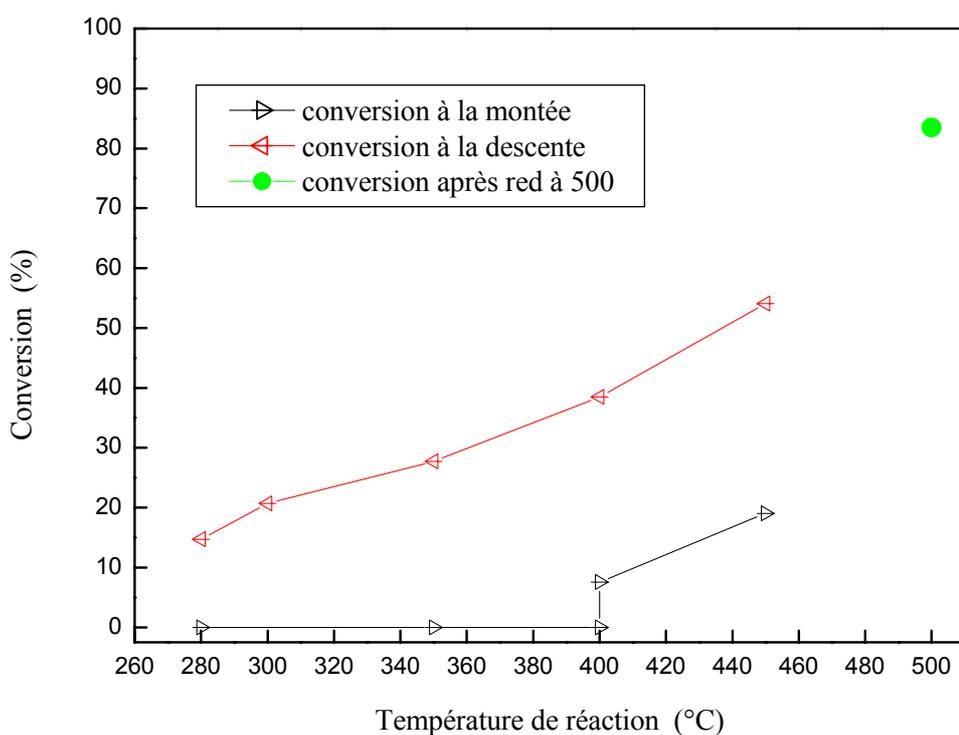


Figure IV. 7 : Variation de l'activité du catalyseur en fonction du traitement réducteur (température et durée de réduction)

Il est intéressant de noter à ce stade le changement de la sélectivité de ce système catalytique lorsque la température de réduction est modifiée. Ceci montre clairement que la composition de la surface a beaucoup changé.

La dernière série de tests catalytiques a été menée sur le même échantillon après la réduction du système à 500 °C pendant 12 heures (série 1, figure IV.5 page 143). L'évolution des différents paramètres permettant l'exploitation des résultats a été reportée sur le tableau IV. 25.

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S craq (%)	Toluène (%)	Vitesse (μmol/g.s)	ROPs (%)
280	47.0	66.3	5.9	27.1	0.7	0.55
300	56.1	57.0	4.1	38.1	0.9	0.73
330	72.6	34.9	5.0	59.8	1.4	0.17
350	79.1	21.4	5.6	72.5	1.7	0.33
380	88.7	6.7	7.9	84.8	2.4	0.57

Tableau IV.25: Valeurs des différents paramètres pour la réaction du méthylcyclohexane sur le WO₃ en fonction de la température de réaction.

Température de réaction °C	α (%)	2MH	3MH	nc7	11DMCP	12DMCP (cis+trans)	13DMCP (cis+trans)	EtCP
280		0.3	0	0.2	7.3	26.9	18.3	13.8
300		0.5	0	0.2	6.2	23.2	16.2	11.4
330		0.0	0	0.1	3.8	14.4	10.3	6.5
350		0.1	0	0.2	2.3	8.5	6.5	4.1
380		0.2	0	0.9	1.1	2.6	1.9	1.1

Tableau IV.26: Distribution des produits d'isomérisation du méthylcyclohexane sur le WO₃ en fonction de la température de réaction

Il apparaît à la vue de ces résultats que :

- la réduction sous flux d'hydrogène à 500 °C pendant 12 heures conduit à une conversion élevée à 280 °C du MCH, suggérant la présence de sites capables d'activer le méthylcyclohexane à cette température.
- La conversion augmente en fonction de la température de réaction. Elle passe de 47 % pour une température de réaction de 280 °C à 89 % pour une température de réaction de 380°C.
- Les produits isomères sont constitués majoritairement des DMCP.

- la sélectivité en produits isomères diminue progressivement au profit de la déshydrogénation (aromatisation en toluène).
- La proportion des produits issus du processus de craquage n'est pas importante (7 %) même à des conversions élevées (89 %).
- la présence des produits d'ouverture de cycle est optimale à 300 °C.

3. 2. 7. Le dioxyde de tungstène (WO₂)

La réaction de contact du méthylcyclohexane a été étudiée également sur le système WO₂. Les résultats des tests catalytiques réalisés pour la surface réduite directement pendant 12 heures à 500 °C sont répertoriés dans le tableau 27. La température de réaction a varié entre 250 et 380 °C.

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S craq (%)	Toluène (%)	Vitesse (μmol/g.s)	ROPs (%)
250	3.8	0	0	100	0.04	0
280	12.8	0	0	100	0.1	0
320	53.07	0	1.0	98.7	0.8	0.3
350	83.81	0	1.97	97.9	2.0	0.1
380	95.14	0	3.95	95.9	3.3	0.1
400	97.44	0	7.54	92.4	3.9	0

Tableau IV.27: Evolution de la conversion, des sélectivités en produits isomères en toluène et en produits de craquage du MCH en fonction de la température de réaction sur un échantillon WO₂ réduit sous hydrogène à 500 °C.

A la vue de ces résultats, même à faible conversion, la sélectivité en toluène est très élevée avoisinant 100 % pour des températures de réaction variant de 250 et 400 °C. Une faible sélectivité en produits de craquage (~7 %) est associée aux fortes conversions (97 %). Le dioxyde de tungstène, réduit sous ces conditions, semble agir seulement comme un déshydrogénateur du MCH.

Conclusions préliminaires sur la réactivité du MCH sur WO₃ et WO₂

Les expériences concernant la réactivité du MCH sur les oxydes de tungstène massiques, décrites dans ce paragraphe, ont montré que:

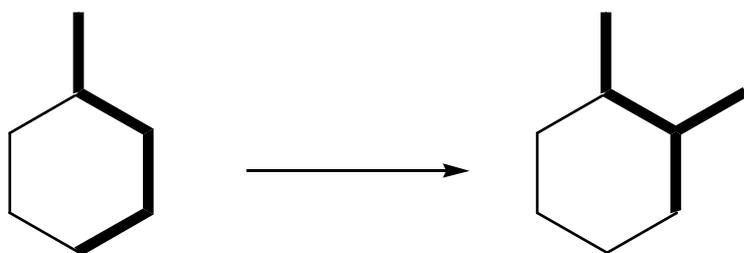
- les surfaces initiales non réduites de WO₃ et WO₂ sont inactives vis-à-vis de la réaction du MCH.
- un temps d'exposition sous hydrogène, nécessaire à la réduction partielle des catalyseurs permet d'activer la surface. La durée de cette période de réduction sous hydrogène est d'autant plus importante que la température du traitement sous hydrogène est faible.
- la première activité de l'échantillon est observée après une réduction sous hydrogène pendant 12 heures à 400 °C.
- le comportement catalytique des oxydes massiques WO₃ évolue en fonction du degré de réduction de la surface de l'échantillon. On passe ainsi d'une surface possédant des propriétés isomérisantes favorisant principalement la formation des DMCP, à une surface à caractère "métallique" conduisant essentiellement à la formation du produit de déshydrogénation (toluène).
- l'échantillon commercial WO₂ réduit sous hydrogène pendant 12 heures possède un caractère plus "métallique" traduit par la formation du toluène dès les premières températures de réaction.
- la surface de l'échantillon WO₃ évolue dans un premier temps puis tend à se stabiliser au cours de la réduction sous hydrogène.
- le passage du mélange réactionnel (H₂ + MCH) sur la surface du catalyseur modifie certains sites actifs. Cette modification, probablement due au dépôt de résidus hydrocarbonés sur la surface, se traduit par une chute d'activité. Un traitement réducteur sous hydrogène, pour une durée de quelques heures, permet de régénérer cette surface et d'obtenir la même distribution des produits.

le maximum de produits d'ouverture de cycle (0.73 %) est obtenu avec le WO₃ réduit 12 heures à 500 °C.

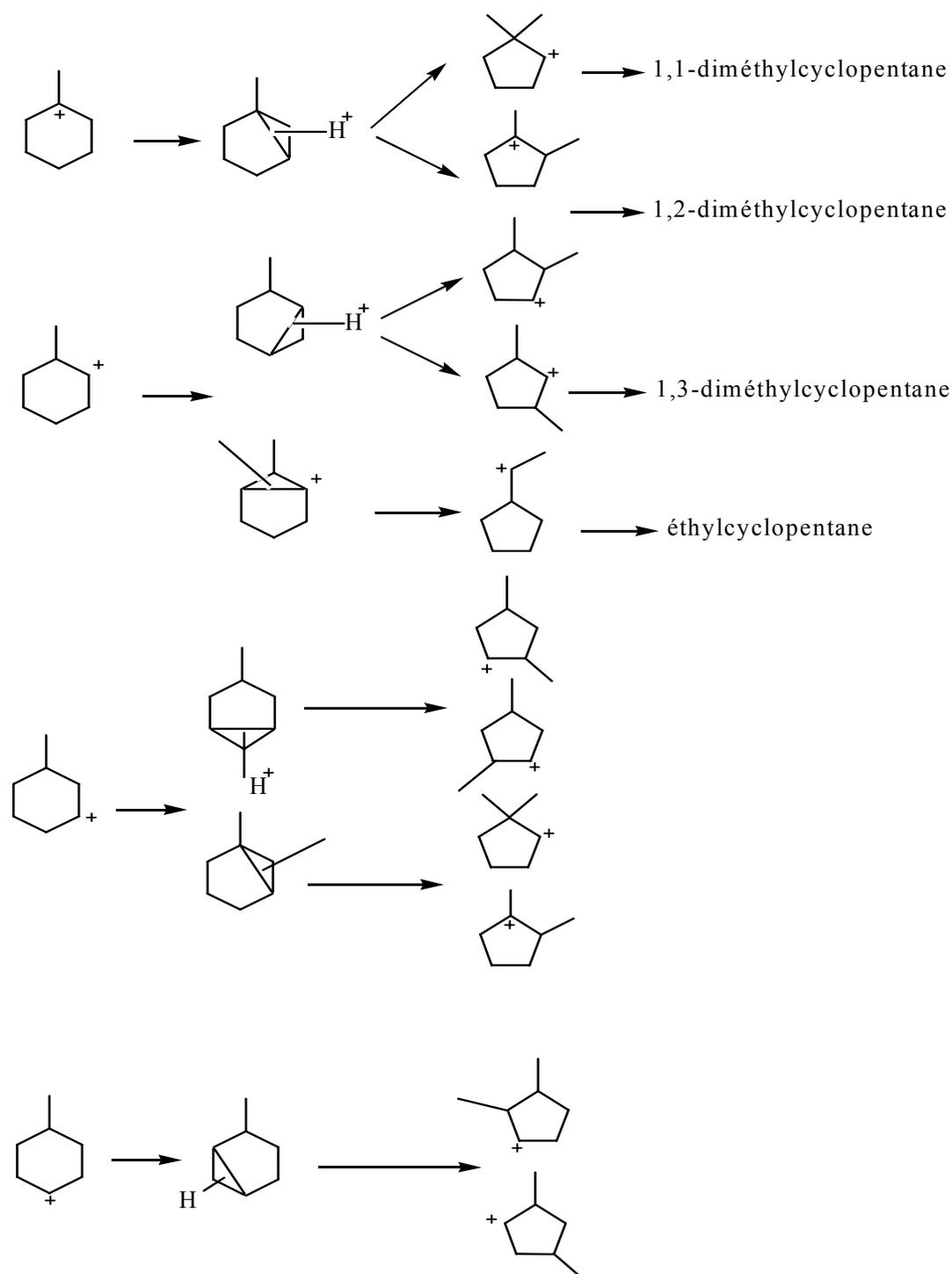
3.2.8. Discussion et approche mécanistique

L'analyse de la distribution des produits de réaction nous permet d'élucider les mécanismes réactionnels. Les premiers renseignements se déduisent de l'absence de certains produits de réaction. En effet nous n'avons jamais observé des produits de réaction ayant un poids moléculaire supérieur à celui du produit de départ. Pour tous les systèmes catalytiques étudiés les produits de réaction proviennent des réactions d'isomérisation et de craquage.

La réaction d'isomérisation du méthylcyclohexane, par contraction de cycle procède comme l'isomérisation des paraffines. Cette réaction de contraction de cycle peut être considérée comme l'isomérisation du n-C5 en iC5.



A partir de cette proposition, l'obtention des isomères diméthylcyclopentanes (DMCP) et l'éthylcyclopentane peut être expliquée par le passage par un intermédiaire cyclopropane protoné (figure IV.5).



Bilan: La distribution statistique des produits est :

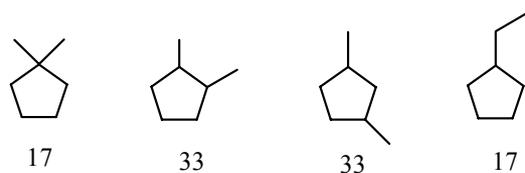


Figure IV. 8: Réactions d'isomérisation du méthylcyclohexane

L'analyse de la distribution des produits de réaction nous a permis de suivre l'évolution des propriétés catalytiques des différents systèmes (MoO_3 , MoO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, WO_3 et WO_2) parallèlement aux modifications de l'état de surface obtenues sous atmosphère réductrice et mises en évidence par les techniques de caractérisations par spectroscopies de photoémission X et Ultra violet.

Comme nous l'avons constaté, les oxydes MoO_3 , MoO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ présentent une similitude dans leur comportement vis à vis du méthylcyclohexane. La réactivité du WO_2 identifié au départ comme étant un sous oxyde (Cf. chapitre caractérisation) semble être différente. Nous allons traiter le cas des oxydes MoO_3 , MoO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ et WO_3 en premier lieu et WO_2 en second.

- Dans le premier cas, la réaction du MCH sur la surface du MoO_3 faiblement réduite pendant 2 heures à 350 °C conduit majoritairement à des produits isomères. Ces derniers présentent 100 % des produits de réaction. L'apparition de la première activité correspond à l'apparition de l'espèce M^{4+} (MO_2 , $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) ainsi que des groupements OH mis en évidence par les études XPS-UPS (Cf. partie caractérisation). La valeur de l'énergie d'activation déterminée dans ces conditions, égale à 31 Kcal/mol, confirme qu'un mécanisme bifonctionnel intervient dans la transformation du MCH. L'absence de produits de masse moléculaire supérieure à celle du produit de départ nous laisse penser que le mécanisme d'isomérisation de cette molécule est essentiellement monomoléculaire dans nos conditions opératoires.
- La caractérisation des systèmes ainsi que la réactivité du MCH nous ont permis de conclure que les sites acides sont essentiellement des sites acides de Brønsted. La participation d'une acidité de Lewis est en effet à exclure de part l'inactivité des systèmes non réduits dans les mêmes conditions de réaction.
- L'augmentation progressive de la proportion C_1 et C_2 à mesure que le système MoO_3 est réduit à 450, 500 et 550 °C semble indiquer une évolution vers un mécanisme d'hydrogénolyse métallique.
- Dans le deuxième cas, le comportement du WO_2 vis à vis du MCH est différent : on observe la formation du toluène à des températures de réaction basses et l'absence des produits isomères. Nous devons donc envisager l'existence d'une fonction déshydrogénante. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par analyse DRX,

réalisée sur un échantillon réduit 12 heures à 500 °C, qui avait révélé la présence d'une phase métallique du tungstène (Cf. partie Caractérisation) .

- L'étude XPS réalisée sur un échantillon réduit 2 heures à 500 °C avait révélé la présence de la phase WO₂. L'analyse de l'échantillon réduit 12 heures n'a pas été réalisée.
- Nous devons donc envisager l'existence des deux types de sites métalliques (W et WO₂). Ce résultat peut s'expliquer par le rendement de 100 % en toluène à très faible activité du catalyseur (3.8 %). Il est intéressant de noter que les deux phases du tungstène (α et β -W) peuvent coexister et qu'elles sont porteuses d'une fonction déshydrogénante/hydrogénante [169].

Dans ce qui suit nous allons essayer d'étudier l'activité du catalyseur MoO₃ en fonction du temps de passage du méthylcyclohexane sur sa surface.

4. Etude de l'activité catalytique en fonction du temps de passage du réactif sur le catalyseur

Nous avons contrôlé, vis à vis du méthylcyclohexane, la désactivation du catalyseur MoO_3 réduit à $380\text{ }^\circ\text{C}$ / 12 h avec une masse de 100mg . On a réalisé les expériences en injectant $200\mu\text{l}$ de réactif dans le saturateur. Nous avons suivi l'évolution de la conversion au cours du temps à une température de réaction égale à $280\text{ }^\circ\text{C}$. Le débit d'hydrogène a été fixé à 30 cc/min . Les résultats obtenus à partir du MCH pour le catalyseur MoO_3 réduit 12 h à $380\text{ }^\circ\text{C}$ sont présentés sur la figure 6.

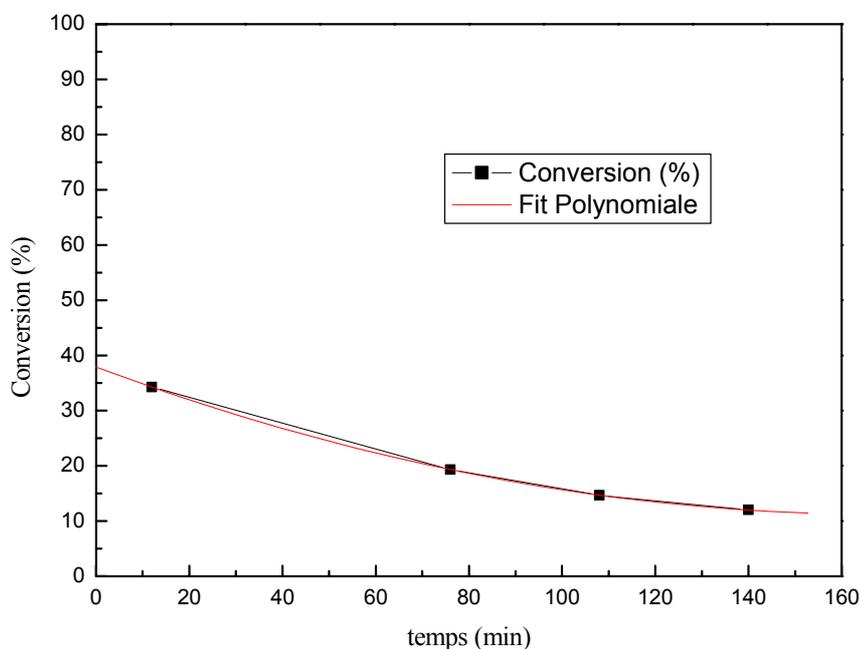


Figure IV.9: Variation de la conversion en fonction du temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur avec $\text{H}_2/\text{MCH} = 200$

D'après cette figure (IV.6), nous constatons que l'activité du catalyseur baisse en fonction du temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur. Elle varie de 30 % entre le début et la fin de l'expérience c'est-à-dire après 2 heures de passage de l'hydrocarbure sur la surface de l'échantillon.

Nous allons tenter d'expliquer cette désactivation en nous appuyant sur le formalisme de O. Levenspiel [171] où les lois de la vitesse de réaction et de la désactivation sont séparées. La signification physique de cette hypothèse est que le "coke" affecte les propriétés locales mais n'a pas d'influence à longue distance.

L'activité "a" d'un catalyseur à un temps t est définie par le rapport suivant:

$$a = \frac{\text{vitesse à laquelle le catalyseur converti le réactif A}}{\text{vitesse de la réaction sur un catalyseur non désactivé}} = \frac{-r'_A}{-r'_{A0}} \quad \text{équation IV.1}$$

La vitesse de réaction est donnée par:

$$-r'_A = kC_A^n \cdot a = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} C_A^n \cdot a \quad \text{équation IV.2}$$

La vitesse de désactivation est:

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_i^{n'} \cdot a^d = k_{d0} e^{\frac{-E_d}{RT}} C_i^{n'} \cdot a^d \quad \text{équation IV.3}$$

Si nous considérons que l'on est en présence d'une désactivation parallèle:

$MCH \rightarrow \text{produits} ;$

$MCH \rightarrow P$

Schéma A

Avec C_A^n = concentration du MCH. , on aura donc:

$$\begin{aligned} -r'_A &= kC_A^n \cdot a \\ -\frac{da}{dt} &= k_d C_A^{n'} a^d \end{aligned} \quad \text{équation IV.4}$$

Si l'on trace la courbe $\frac{1}{\text{conversion}} = f(t)$ qui est relative à la désactivation nous obtenons une droite (figure IV.10). Nous pouvons en déduire que l'ordre de la réaction de désactivation est égal à 2 : d=2 .

En effet si nous n'avions pas de désactivation la conversion serait restée constante en fonction du temps.

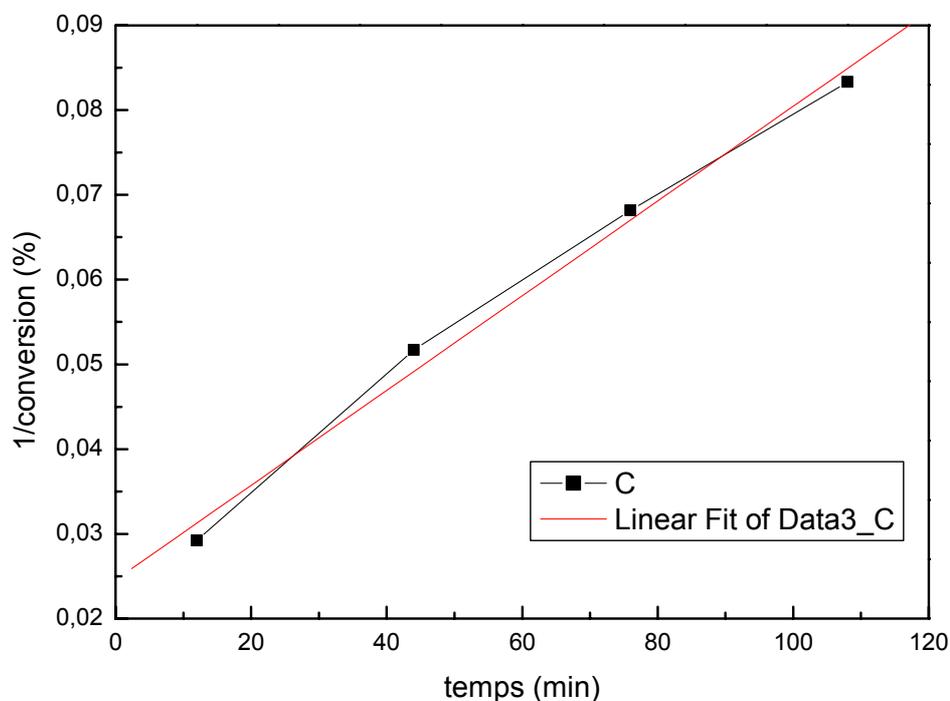


Figure IV.10: Variation de l'inverse de la conversion en fonction du temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur avec $H_2/MCH = 200$

Nous aurons donc:

$$-r'_A = kC_A^n \cdot a$$

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_A^n a^2 \quad \text{équation IV.5}$$

Après une intégration on a:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_0} + k_d \cdot t \quad \text{équation IV.6}$$

$a_0=1$ car initialement il n'y a pas de désactivation.

Un réacteur différentiel à faible conversion peut être considéré comme un réacteur mixte et donc la vitesse de réaction est:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{X_A}{-r_A} = \frac{C_{A0} - C_A}{k \cdot a C_{A0}} \quad \text{avec } n = 0 \quad \text{équation 7}$$

$n = 0$, car nous faisons l'hypothèse que l'influence de la pression partielle en réactif ne modifiera pas la vitesse de la réaction.

En remplaçant $1/a$ par sa valeur donnée par l'équation 6 donne:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{C_{A0} - C_A}{k C_{A0}} + \frac{C_{A0} - C_A}{k C_{A0}} \cdot k_d t \quad \text{équation 8}$$

Le tracé de l'inverse de la conversion en fonction du temps (figure IV. 11) nous permet de déterminer la constante de désactivation qui est la pente de la courbe et qui peut s'écrire:

$$\text{Pente} = \frac{F_{A0}}{W} \cdot \frac{k_d}{k} \quad \text{équation 9}$$

où k peut être obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine (le point d'intersection avec l'axe des ordonnées y).

Nous aurons donc les valeurs k et k_d :

$$k = 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 3,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

Nous pouvons donc remarquer que la constante de vitesse de désactivation est 20 fois plus faible que la constante de vitesse de la réaction catalytique.

A ce stade nous pouvons nous demander quelle est l'influence de la valeur du rapport des pressions entre H_2 et MCH sur les constantes de vitesses?

4. 1. Effet de la pression de vapeur du MCH sur l'activité catalytique

Nous avons donc réalisé une autre expérience dans laquelle nous avons travaillé avec une pression de vapeur du MCH plus basse en changeant la nature du mélange réfrigérant. La valeur du rapport H_2/MCH est égale à 800. La température de réaction reste constante : $280\text{ }^\circ\text{C}$ ainsi que la masse du catalyseur. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV.11.

Dans cette figure (IV.8), nous y avons intégré les résultats du premier test effectué avec le rapport hydrogène / MCH égal à 200.

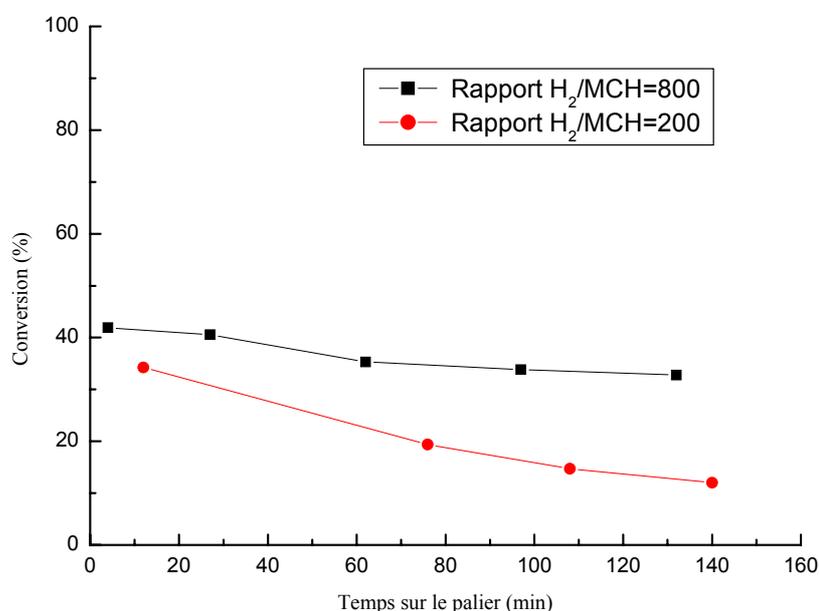


Figure IV. 11: Variation de la conversion en fonction du temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur avec (1) $H_2/MCH = 200$ et (2) $H_2/MCH=800$

Selon la figure IV.8, nous constatons que l'activité catalytique ne varie pas de la même façon. En effet, nous remarquons une légère diminution en activité ($\sim 5\%$) après 60 minutes de passage de l'hydrocarbure puis elle demeure presque constante sur le reste du palier. D'après le calcul que nous avons établi précédemment nous pouvons tracer la courbe $\frac{1}{\alpha} = f(t)$ pour le deuxième test catalytique. Nous y avons intégré la courbe obtenue lors du premier test (Figure IV. 12)

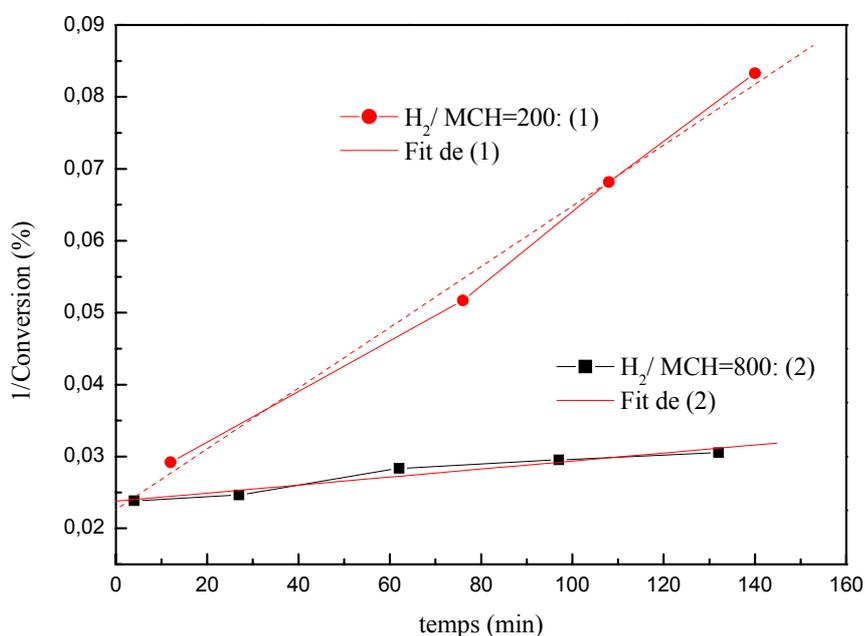


Figure IV. 12: Variation de l'inverse de la conversion en fonction du temps de passage du MCH sur le catalyseur dans les deux cas : (1) H₂/MCH= 200 et (2) H₂/MCH = 800

Nous voyons que la pente est plus faible et d'après les équations 8 et 9 on peut déduire la vitesse de réaction k et de désactivation k'_d :

$$k = 6,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k'_d = 4,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Il faut remarquer que la valeur de la vitesse initiale de la réaction est la même dans les deux expériences. La diminution d'un facteur de 4 de la pression de MCH (de 4 Torr à 1 Torr) fait que la constante de vitesse de désactivation est dix fois plus faible que précédemment où $k \sim 20 k_d$ alors qu'on a ici $k \sim 200 k_d$.

Ce résultat montrant que la vitesse initiale est la même alors que les pressions partielles en MCH sont différentes conforte l'hypothèse que nous avons faite où l'on posait que l'ordre n par rapport au MCH était nul.

Nous avons vu que le mécanisme d'empoisonnement avait lieu selon une réaction parallèle (schéma A) à la formation des produits de réaction. Nous allons maintenant regarder si cette désactivation conduit aussi à des changements de la nature des sites actifs. Nous avons donc essayé de régénérer la surface par une re-exposition à l'hydrogène pur pendant différentes périodes à savoir, 2 heures, 16 heures ou 60 heures. Les tests catalytiques ont donc été refaits à la même température de réaction (280 °C) en injectant à chaque fois 200 µl du MCH et en faisant des prélèvements des réactifs à différents points sur le palier.

Les résultats de ces expériences sont présentés sur la figure IV.13.

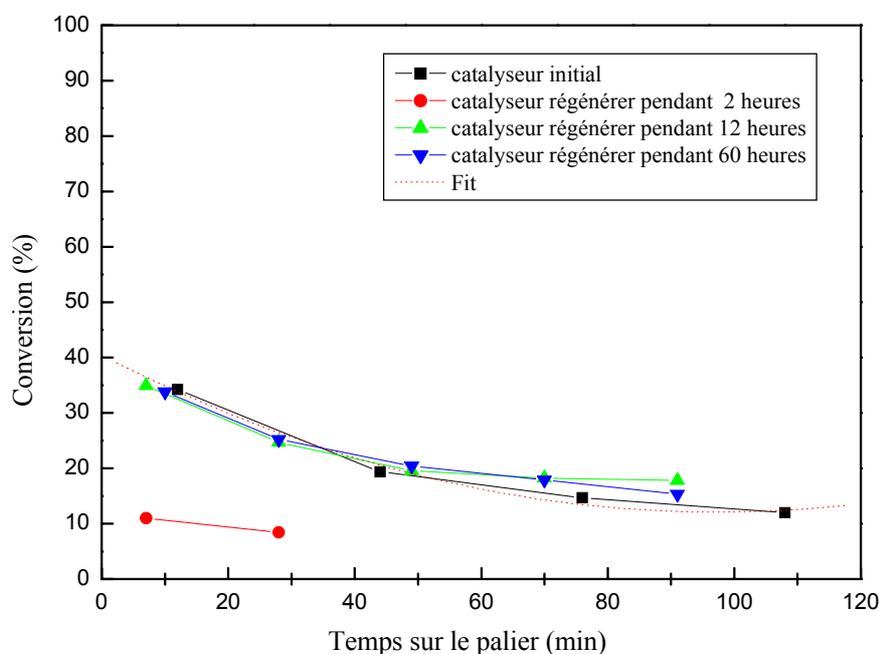


Figure IV.13: Evolution de la conversion en fonction du temps de passage du MCH sur un échantillon MoO₃ après différentes périodes d'exposition sous hydrogène à 380°C dans le cas H₂/MCH= 200.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus lors de la première expérience (figure IV.13) montre qu'une réduction du MoO₃ à 380 °C pendant 12 heures est efficace comme traitement de régénération. **Le traitement permet de retrouver l'activité initiale précédent la désactivation ainsi que les propriétés catalytiques.**

Ces tests catalytiques nous permettent de déduire que la chute de l'activité catalytique est due à un dépôt d'hydrocarbure sur la surface du catalyseur " **saturation de surface** " et pas à un changement de la nature des sites actifs du fait qu'on retrouve les mêmes sélectivités et la même distribution des produits de réaction (figure IV.14). Nous constatons que malgré la baisse en activité la sélectivité en produits isomères reste élevée et constante durant les différents tests catalytiques (>95 %).

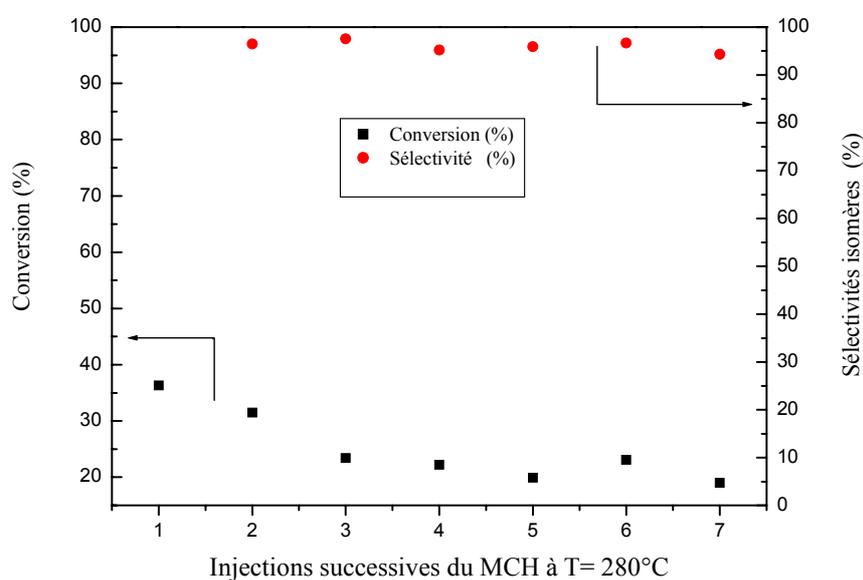


Figure IV.14: Evolution de la conversion (-■-) et de la sélectivité (-●-) en produits isomères du MCH en fonction du temps de passage du MCH sur un échantillon MoO₃ après différentes périodes d'exposition sous hydrogène à 380 °C (H₂/MCH= 200).

5. Réaction de contact du Cyclohexane :

Les résultats des tests catalytiques effectués par pulses de cyclohexane à différentes températures de réaction sur des échantillons de MoO₃/TiO₂ réduit sous hydrogène à 400 °C pendant 12 heures sont reportés dans le tableau 28.

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S craq (%)	MCP	Bz
300	3	100	0	100	0
310	13.5	100	0	96.4	3.6
320	16.5	100	0	94.8	5.1
360	26.2	97.3	2.7	82.2	14.6

Tableau IV.28: Distribution des produits de réaction du CH à différentes températures de réaction sur un échantillon de MoO₃/TiO₂ réduit à 400°C pendant 12h.

Le tableau 28 révèle que la réactivité du CH sur l'échantillon MoO₃/TiO₂ réduit pendant 12 heures conduit à la formation du MCP, Bz avec une contribution très faible en craquage. Le CH est isomérisé dans un premier temps essentiellement en MCP puis déshydrogéné en Benzène. L'hydrogénolyse du cyclohexane est faible. Les résultats obtenus avec le Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ montrent un comportement comparable (tableau 29-30).

Température de réaction (°C)	Conversion (%)	S isom (%)	S craq (%)
200	1.6	100	0
250	31.7	100	0
300	37.0	96.7	3.3
350	59.2	92.0	7.9

Tableau IV.29: Distribution des produits de réaction du CH à différentes températures de réaction sur un échantillon de Pt/Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ réduit à 200 °C pendant 2 h.

Température de réaction °C	α (%)	nHex	2MP	3MP	MCP	Bz
200	1.6	0	0	0	100	0
250	31.7	0	0	10.5	89.5	0
300	37.0	0.7	0.7	0.5	83.6	11.1
350	59.2	1.1	1.3	0.7	58.5	30.4

Tableau IV.30: Distribution des produits de réaction du CH à différentes températures de réaction sur un échantillon de Pt/Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ réduit à 200 °C pendant 2 h.

6. Réaction de contact du méthylcyclopentane

L'ensemble des expériences effectuées avec le MCP a révélé une faible activité de notre échantillon d'oxyde de molybdène supporté sur TiO₂ vis-à-vis de la réaction de cette molécule. Nous présenterons dans le tableau 34 les différents résultats obtenus sur un échantillon réduit à 400°C pendant 12 heures.

Température de réaction (°C)	Conversion α (%)	S isom (%)	S craq (%)
360	4.8	90.7	9.2
370	5.6	91.5	8.5
380	6.8	91.0	9.0

Tableau IV .34: Evolution de la conversion, des sélectivités en produits isomères et en craquage du MCP à différentes températures de réaction sur un échantillon de MoO₃/TiO₂ réduit sous hydrogène à 400 °C pendant 12 heures.

Les tests catalytiques réalisés conduisent essentiellement à la formation du Benzène, du CH et du MCPène (Tableau 35).

Température de réaction °C	α (%)	nHex	2MP	3MP	MCPène	CH	Bz
360	4.8	10.2	1.8	1.2	10.8	23.8	42.8
370	5.6	9.0	1.3	1.0	12.2	20	48.1
380	6.8	7.3	1.0	0.6	11.9	13.7	56.4

Tableau IV.35: Distribution des produits de réaction du MCP à différentes températures de réaction sur un échantillon MoO₃/TiO₂ réduit à 400 °C pendant 12 h.

Ces résultats sont en accord avec ceux déjà trouvés au laboratoire [172]. Ils démontrent que l'isomérisation du MCP en CH, nécessitant la formation d'un carbocation, est difficile, en accord avec la thermodynamique, mais aussi que l'existence de la fonction craquante du cycle en M2P, M3P et nH se développe après la réduction de l'oxyde de tungstène à 500°C pendant 12 heures. La déshydrogénation du MCP en MCPène devient moins forte. Les résultats du test catalytique réalisé avec le MCP sur un échantillon WO₃ réduit 12 heures à 500 °C sont regroupés dans le tableau 36. La distribution des produits isomères ainsi que des produits de craquage est présentée dans les tableau 37, 38.

Température de réaction (°C)	Conversion α (%)	S isom (%)	S craq (%)
350	3.1	62.5	37.5
370	9.7	66.4	33.6
410	25.4	45.3	54.7
430	65.4	51.9	48.1

Tableau IV.36: Evolution de la conversion, des sélectivités en produits isomères et en craquage du MCP à différentes températures de réaction sur un échantillon de WO₃ réduit sous hydrogène à 500 °C pendant 12 heures.

Température de réaction °C	α (%)	nHex	2MP	3MP	23DMB	MCPène	Bz
350	3.1	18.1	9.9	5.5	4.8	11.5	17.5
370	9.7	7.8	13.0	-	8.6	10.8	34.8
410	25.4	1.9	2.2	3.7	5.9	3.0	34.4
430	65.4	1.7	3.9	1.6	6.0	0	44.6

Tableau IV.37: Distribution des produits de réaction du MCP à différentes températures de réaction sur un échantillon WO₃ réduit à 500 °C pendant 12 h.

Température de réaction °C	α (%)	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5
350	3.1	2.1	3.6	9.4	7.4	3.9	4.3	1.7
370	9.7	9.3	0.6	1.2	1.4	4.6	5.6	2.2
410	25.4	8.8	7.7	15.9	7.1	6.8	2.3	-
430	65.4	7.7	6.8	10.7	6.4	6.0	2.1	2.2

Tableau IV.38: Distribution des produits de réaction du MCP à différentes températures de réaction sur un échantillon WO₃ réduit à 500 °C pendant 12 h.

Il est clair qu'un mécanisme du type acide est nécessaire à l'isomérisation du CH en MCP alors que la formation du Bz reflète une déshydrogénation du type métallique. Ces résultats confirment qu'il y a participation de différents sites conduisant à différents mécanismes.

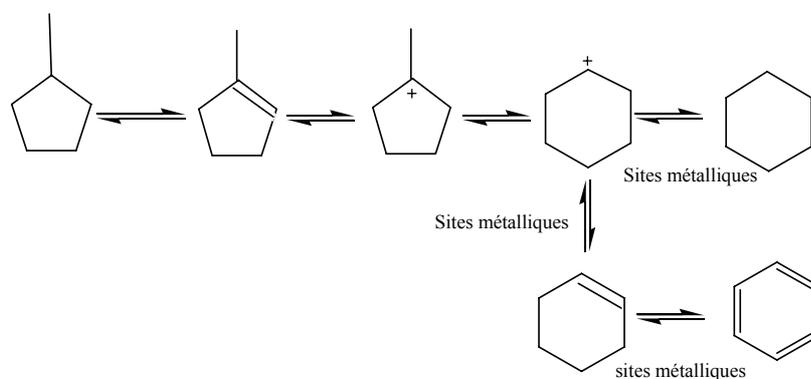


Figure IV.12: Isomérisation du MCP et du CH par mécanisme bifonctionnel avec formation de carbocations

5. Corrélation Structure – Activité

Nous allons essayer de relier les principaux résultats obtenus lors de la caractérisation physique des différents oxydes à base de molybdène et de tungstène massiques et supportés avec la réactivité de ces catalyseurs vis à vis des deux molécules : n-heptane et méthylcyclohexane. La caractérisation de ces systèmes a permis de conclure qu'il y a des similitudes ainsi que quelques différences entre les catalyseurs utilisés, en fonction des traitements réducteurs :

Nous avons vu que les surfaces brutes MO_x ($M = Mo, W$; $x = 2, 3$) sont inactives vis à vis de l'alcane (n heptane) et de l'alkylcycloalcane (Méthylcyclohexane). Par ailleurs, nous avons montré par XPS-UPS que ces surfaces brutes présentent une similitude traduite par la présence du trioxyde (espèce M^{6+}). La présence de cette espèce à la surface est probablement à l'origine de cette inactivité des catalyseurs non réduits.

L'analyse détaillée de la distribution des produits de réaction nous a permis de suivre l'évolution des propriétés catalytiques des systèmes à base de molybdène et de tungstène. Parallèlement une étude a été conduite concernant les modifications de l'état de surface obtenues sous atmosphère réductrice et mises en évidence par les techniques de caractérisation par spectroscopies de photoémission X et Ultra violet. Les surfaces faiblement réduites à des températures différentes sont incapables d'activer les deux hydrocarbures n-heptane et méthylcyclohexane. Ceci suppose que le groupement OH (site acide de Brønsted) créé par la réduction du catalyseur pendant les premières périodes de réduction ne peut assurer une activité du système. Pour avoir une première activité de ces systèmes des températures de début réduction bien définies (350 °C pour MoO_3 pendant 2 heures et 400 pendant 12 heures pour WO_3) sont nécessaires. Les analyses XPS-UPS ont révélé que ces températures correspondent à la formation de l'espèce M^{4+} (MO_2). La participation d'une acidité de Lewis est exclue de part l'inactivité des systèmes bruts dans les mêmes conditions de réaction. L'activité vis-à-vis de l'alcane et l'alkylcycloalcane semble liée à la présence prédominante d'espèces réduites M^{5+} et M^{4+} en surfaces.

Les surfaces partiellement réduites des oxydes sur lesquelles les analyses XPS-UPS ont montré la coexistence des cations M^{n+} à l'état d'oxydation +6, +5, et +4, possèdent des propriétés principalement isomérisantes vis-à-vis des deux molécules n-heptane et

méthylcyclohexane. Les réactions d'isomérisation procèdent sur des sites bifonctionnels qu'on a noté ($\text{MO}_2\text{-OH}_x$). Ces sites ayant une acidité faible à modéré associée à une acidité de Bronsted permettent d'obtenir, sur la base d'un mécanisme monomoléculaire de fortes sélectivités en isomères.

L'évolution de la surface vers l'état métallique dans le cas du MoO_3 réduit à 450, 500 et 550 °C se traduit par l'augmentation progressive de la proportion de C_1 et de C_2 . Un mécanisme d'hydrogénolyse métallique peut expliquer ce résultat.

Le cas du dioxyde de tungstène identifié par DRX au départ comme étant un sous oxyde est différent. La formation du toluène avec un rendement quasi totale dès la première activité du catalyseur confirme que ce sous oxyde réduit 12 heures à 500 °C s'est transformé en métal (mis en évidence par DRX). L'analyse XPS-UPS réalisé sur un échantillon réduit in situ pendant 2 heures à 500 °C ne révèle que la présence de l'état WO_2 .

En résumé, nous pouvons attribuer l'activation de nos molécules « déshydrogénation-hydrogénation » au dioxyde MO_2 donc à l'espèce M^{4+} comme cela a été proposé par A. Katrib. La fonction acide est assurée par les sites OH acides de Bronsted associés aux espèces M^{5+} . Dans le cas du WO_2 (ou sous oxyde ?) réduit à 500 °C pendant 12 heures, la déshydrogénation du MCH en toluène est réalisée par la fonction métallique associée à l'état métallique du tungstène.

CONCLUSION GENERALE

ET

PERSPECTIVES

Le principal but de cette thèse était la mise au point d'un catalyseur actif pour les réactions d'isomérisation des hydrocarbures en C₇ et capable d'ouvrir les hydrocarbures cycliques sans promotion par un métal noble. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux systèmes à base d'oxydes de molybdène et de tungstène. L'intérêt pour ces oxydes vient de leur capacité à remplacer les catalyseurs à base de platine supporté sur alumine acide ou zéolithes, connus pour leur hydrocraquage dans le cas des heptanes. Grâce à leurs propriétés isomérisantes ces oxydes, partiellement réduits, ont fait l'objet de plusieurs recherches pour déterminer leurs structures et la nature des espèces actives de surface obtenues après leur réduction [24-37].

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de thèse sur ces oxydes afin d'établir une corrélation structure – activité en se servant essentiellement des techniques de caractérisation de surface par les photoélectrons X et Ultra Violet.

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence les propriétés catalytiques particulières des catalyseurs à base d'oxydes de molybdène et de tungstène massiques et supportés sur TiO₂ (MO_x, M= Mo, W; X=2, 3).

- Dans la première partie, consacrée à la caractérisation des catalyseurs massiques et supportés d'oxydes de molybdène et de tungstène (MoO₃, MoO₂, MoO₃/TiO₂, WO₃, WO₂, WO₃/TiO₂), nous avons montré que les surfaces initiales de ces catalyseurs nécessitent un traitement réducteur sous hydrogène pour développer une activité et sélectivité importante en isomérisation, aussi bien pour la réaction du n-heptane que du méthylcyclohexane. L'inactivité de ces catalyseurs a été attribuée à la présence d'une oxydation de la surface en trioxyde comme l'a montré l'analyse par XPS et UPS. La phase MO₃ (M= Mo, W) s'est révélée inactive vis-à-vis de l'alcane et de l'alkylcycloalcane. Nous avons mis en évidence des modifications importantes des propriétés catalytiques de nos systèmes en fonction du temps et de la température de réduction sous hydrogène pur. Nous avons également, par le biais des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques (XPS-UPS, BET, MEB, DRX), pu montrer les modifications importantes de structure de surface et de volume qui s'opèrent lors de l'exposition des échantillons sous hydrogène.

- L'étude des propriétés catalytiques de nos systèmes massiques et supportés (MoO_3 , MoO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$, WO_3 , WO_2 , WO_3/TiO_2), en fonction du traitement réducteur, ainsi que celles du $\text{Pt-Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ nous a permis de constater que les différents systèmes présentent des similitudes mais également quelques différences dans leurs comportements catalytiques. Les oxydes de molybdène et de tungstène, partiellement réduits, présentent une sélectivité très importante pour l'isomérisation du n-heptane. Le comportement du catalyseur $\text{Pt-Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ est un peu différent. Ce dernier est moins sélectif pour l'isomérisation du n-heptane que les catalyseurs MoO_3 et WO_3 et présente initialement un caractère plus acide. Les comportements catalytiques en fonction de la température de réaction vis-à-vis du méthylcyclohexane sont similaires pour les différents catalyseurs, $\text{Pt-Ir}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$, MoO_3 , MoO_2 , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ et WO_3 . Ces derniers sont sélectifs pour l'isomérisation du méthylcyclohexane. Le comportement du catalyseur $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ainsi que WO_2 réduit 12 heures à 500 °C est différent. Ces deux systèmes présentent initialement un caractère métallique. Le traitement réducteur pendant 12 heures à 380 °C pour les oxydes de molybdène massiques et supportés et à 500 °C pour les oxydes de tungstènes massiques, nous a permis d'obtenir des surfaces stables en sélectivité en produits isomères.
- Une corrélation entre les résultats des caractérisations physico-chimiques et les propriétés catalytiques de nos systèmes nous a permis d'attribuer les sites actifs à certaines phases oxydes. Nous avons montré la coexistence de plusieurs phases actives (MO_2 , M_2O_5 , W_3O et $\text{W}(0)$) avec ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$). Pour rendre compte des distributions des produits de réaction observés dans le cas du n-heptane nous avons proposé un mécanisme bifonctionnel. Dans ces conditions, le site $\text{MO}_2\text{-(OH)}_x$ est impliqué et les groupements (O-H) constituent les sites acides de Brønsted et (MO_2) constituent la fonction métallique. Un tel site adduit « Métal-Proton » a déjà été proposé au laboratoire lors d'études de réactions d'isomérisation sur $\text{Pt}/\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$. Ceci montre qu'il existe une tendance commune dans le comportement catalytique de ces systèmes vis à vis des réactions avec les hydrocarbures. Nous avons montré que la réduction partielle des oxydes de molybdène massiques et supportés, ainsi que celle du WO_3 , développe une fonction métallique et une évolution des sites acides. Dans ce cas, nos systèmes actifs pour la réaction de l'alcane (n-heptane) et de l'alkylcycloalcane

(méthylcyclohexane), présentent des propriétés fortement isomérisantes. La réduction du WO_2 , caractérisée par la formation des phases W_3O et $W(0)$, conduit à des surfaces à propriétés déshydrogénantes. La présence de la phase W_3O permet dans ce cas là de rendre compte des propriétés catalytiques des surfaces de tungstène fortement réduites.

Pour expliquer les distributions en produits de réaction, nous avons proposé deux mécanismes de réaction:

- 1- un mécanisme bifonctionnel métal-acide ou la fonction métallique serait assurée par la phase MO_2 ($M= Mo, W$) et la fonction acide (isomérisante) par des groupements (O--H). Les sites acides de Lewis sont incapables d'activer nos molécules (alcane et alkylcycloalcane).
 - 2- un mécanisme monofonctionnel où la fonction métallique est attribuée à la phase $W(0)$ dans le cas du WO_2 réduit 12 heures à 500 °C.
- Il est possible de choisir le type de catalyse désirée suivant l'intensité du traitement réducteur que subit l'oxyde de molybdène et de tungstène. Une évolution des propriétés catalytiques d'une catalyse acide à une catalyse métallique passant par une catalyse bifonctionnelle a été observée.
 - L'étude comparative de l'activité catalytique de nos systèmes MoO_3 , MoO_2 , MoO_3/TiO_2 , WO_3 avec celle d'un système 0,2 % Pt/Al_2O_3 , vis-à-vis du MCH, a montré que les distributions des produits de réaction, et ainsi les mécanismes réactionnels qui entrent en jeu, sont totalement différents pour ces deux systèmes oxydes de molybdène (et tungstène) et Pt/Al_2O_3 .
 - Lors de l'étude de l'activité du catalyseur MoO_3 , réduit 12 heures à 380 °C, en fonction du temps de passage prolongé du méthylcyclohexane sur la surface, une désactivation a été observée lors des expériences de passage de l'hydrocarbure sur la surface de nos catalyseurs (MoO_3 , WO_3). Cette désactivation a été constatée dans le cas de l'alkylcycloalcane (méthylcycloalcane) ayant une pression de vapeur de ~5 Torr. La diminution de la quantité du réactif passant sur la surface de l'échantillon permet de minimiser la chute en activité. Nous n'avons pas observé de modifications des

distributions de produits lors de la désactivation. Nous avons proposé pour expliquer cette désactivation en fonction du temps, une saturation de la surface du catalyseur. La régénération du catalyseur est rendue possible par une réexposition de la surface de l'échantillon sous hydrogène pendant 12 heures. L'activité initiale du catalyseur est retrouvée après cette période de traitement sous hydrogène.

➤ **Perspectives**

Les travaux futurs pourraient consister à :

- Effectuer des caractérisations de la surface des catalyseurs par spectroscopie Raman ou DRIFT avec adsorption de bases telle que la pyridine pour confirmer l'ensemble des hypothèses concernant les sites acides.
- Réaliser les expériences catalytiques sous haute pression pour pouvoir ouvrir le cycle.
- Etudier l'activité et la stabilité des systèmes par rapport au MCH en fonction du rapport H_2/MCH .

- Etudier les modifications des propriétés catalytiques des différents systèmes par l'ajout des métaux alcalins et leur caractérisation par XPS-UPS. En effet, nous avons testé l'activité du système ($MoO_3 + BaO$) pour la conversion du n-hexane et MCH. Les résultats obtenus ont montré que le système MoO_3 modifié par BaO s'avère très actif et très sélectif vis à vis de la réaction d'isomérisation du n-hexane. A titre d'exemple, la réaction du n-hexane sur ce système à 350 °C donne une conversion totale de 81% avec une sélectivité de 76% en produits isomères du n-hexane.

- Etudier la résistance de ces catalyseurs à l'empoisonnement par le soufre.
- Appliquer ces catalyseurs dans les réactions de déshydrogénation du propane.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographique

1. J. Ramirez, L. Ruiz Ramirez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat, M. Breysse, *Appl. Catal. A.*, 93 (1993) 163.
2. D. K. Lee, H. T. Lee, I. C. Lee, S. K. Park, S. Y. Bae, C. H. Kim, S. I. Woo, *J. Catal.* 159 (1996) 219.
3. M. R. Smith, L. Zang, S. A. Driscoll, U. S. Ozkan, *Catal. Letters*, 19 (1993)1
4. M. A. Banares, H. Hu, I. E. Wachs, *J. Catal.*, 150 (1994) 407.
5. K. Brückman, B. Grzybowska, M. Che, J. M. Tatiboüet, *Appl. Catal. A*, 96 (1993) 279.
6. S. Meijers, L. H. Gielgens, V. Ponec, *J. Catal.*, 156 (1995)147.
7. L. H. Gielgens, M. G. H. Van Kampen, M. M. Broek, R. Van Hardveld, V. Ponec, *J. Catal.* 154(1995) 201.
8. J. Engelhardt, J. Goldwasser, W. K. Hall, *J. Catal.* 76 (1982)48
9. A. Pantoja, J. Sarrin, L. Gonzales, O. Noguera, M. J. Perz Zurita, J. L. Galavis, J. Golwasser, *J. Catal.* 154(1995)201.
10. H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today*, 2 (1988) 369.
11. S. C. Wood, *Chem. Eng. Progr.*, 90 (1) (1994)32.
12. A. Clark, M. P. Matuszak, N. C. Carter and J. S. Cromeans, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 803.
13. J. M. Muller et F. Gault, *Bull. Soc. Chim. France*, 2 (1970) 416.
14. J. H. Sinfelt and D. C. J. Yates, *Natrure Phys. Sci.*, 229 (1971) 27
15. J. H. Sinfelt and D. C. J. Yates, *J. Catal.*, 8 (1967) 82
16. M. Boudart et R. B. Levey, *Science*. 181 (1973) 547.
17. F. H. Ribeiro, M. Boudart, R. A. Dalla Betta et E. Iglesia, *J. Catal.*, 130 (1991) 498
18. V. Keller Thèse Université de Strasbourg, (1993).
19. E. Iglesia, J. E. Baumgartner, F. H. Ribeiro and M. Boudart, *J. Catal.*, 131, iss.2 (1991) 523
20. F. H. Ribeiro, R. A. D. Betta, M. Boudart, *J. Catal.*, 130 (1991) 86.
21. *J. Catal.* 143(1993) 249
22. Marc J. Ledoux, C. Pharmhuu , J. Guille et H. Dunlop, *J. Catal.*, 134, iss.2 (1992).

23. A. Frennet, G. Leclercq, L. Leclercq, G. Maire, R. Durcos, O. Jardinier, F. Bouillon, J-M. Bastin, A. Lofberg, P. Blehen, M. Dufour, M. Kamal, L. Feigenbaum, J. M. Giraudon, V. Keller, P. Wehrer, M. Cheval, F. Garin, P. Kons, P. Delcambe and L. Binst, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Proceeding of the 10 th International Congress on Catalysis, July 19-24, L. e. A. Guzzi, Editor, p. 927, Elsevier (1992).*
24. A. Katrib, F. Hemming, P. Wehrer, L. Hilaire and G. Maire, *J. Elect. Spect. & Relat. Phen.*, 76 (1995) 195.
25. A. Katrib, P. Leflaive, L. Hilaire and G. Maire, *Catal. Lett.*, 38 (1996) 95.
26. A. Katrib, V. Logie, N. Saurel, P. Wehrer, L. Hilaire and G. Maire, *Surface Science* 377 (1997) 754.
27. A. Katrib, D.Mey and G. Maire, France Patent No 89 11396 (9/9/1998).
28. A. Katrib, D. Mey and G. Maire, *Catal. Today* 65 (2001) 179.
29. A. Katrib, A. Bennada, J. W. Sobczak and G. Maire, *Appl. Catal. A: General* 242 (2003)3.
30. A. Katrib, A. Bennada and A. Barama, *Appl. Catal. A: General*, 251(2003) 93.
31. T. Matsuda, Y. Hirata, M. Suzuki, H. Sakagami and N. Takahashi, *Chem. Lett.*, 873 (1999).
32. T. Matsuda, H. Shiro, H. Sakagami and N. Takahashi, *Catal. Lett.* 47 (1997) 99.
33. T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami and Takahashi, *Appl. Catal. A: General*, 193 (2000) 185.
34. F. Uchijima, T. Takagi, H. Itoh, T. Matsuda and N. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1077.
35. T. Matsuda; Y. Hirata, H. Itoh, H. Sakagami and N. Takahashi, *Microporous & Mesoporous Mat.*, 42 (2001) 337.
36. T. Matsuda, K. Watanabe, H. Sakagami and N. Takahashi, *Appl. Catal. A: General* 242 (2003) 267
37. T. Matsuda, H. Sakagami and N. Takahashi, *Appl. Catal. A: General* 248 (2003) 269.
38. R. J. D. Tilley, *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials* 13(1995) 93.
39. G. L. Frey, A. Rothschild, J. Sloan, R. Rosentsveig, R. Popovitz-Biro, et R. Tenne, *J. Solid State Chem.* 162 (2001) 300.
40. W. D. Schubert, *RM & HM*, December 1990 p 178.

Références Bibliographique

41. C. Hägg, A. Magnéli, *Arkiv. Kemi, mineral. Geol.*, A19(1994)n°2
42. G. Andersson, A. Magnéli, *Acta Chem., Scand.*, 4(1950)793.
43. L. Kihlberg, *Arkiv Kemi*, 21 (1963)357.
44. L. C. Dufour, O. Bertrand, N. Floquet, *Surf. Sci.*, 147 (1984)396.
45. V. E. Heinrich, P.A. Cox, "The surface science of metal oxides", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1996, p238.
46. F. Werfel, E. Minni, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 16 (1983) 6091.
47. A. Gulino, S. Parker, F. H. Jones, R.G. Egdell, *J. Chem Soc., faraday Trans.*,92 (1996) 2137.
48. Y. Xie, et Y. Tang, *Adv. Catal.* 37 (1) 1990.
49. C. Pfaff, *Catal. Lett.* 49 (1997)13.
50. M. Del Arco, R. G. Carrazan, V. Rives, F. J. Gil-Llambias, et P. Malet, *J. Catal.* 141 (1993) 48.
51. D. S. Kim, I. E. Wachs and K. Segawa, *J. Catal.* 149 (1994) 268.
52. K. Y. S. Ng and E. Gulari, *J. Catal.* 92 (1985) 340.
53. Gábor Kisfaludi, Jürgen Leyrer, Helmut Knözinger, and Roel Prins, *J. Catal.* 130 (1991) 192.
54. S. K. Maity, M. S. Rana, S. K. Bej, J. Ancheyta-Juarez, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, *Appl. Catal. A: Genaral* 205 (2001) 215
55. D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E.Tischer, F. R.Brown, and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 84, 2898 (1980).
56. J. S. Lee, S. Locatelli, S. T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* 125 (1990) 157.
57. D. J. Sajkowski, S. T. Oyama, *Appl. Catal.* 134 (1996) 339.
58. J. S. Lee, S. T. Oyama, M. Boudart, *J. Catal.* 106 (1987) 125.
59. Y. C. Liu, G.L.Griffin, S.S. Chan and I.E. Wachs *J. Catal.* 94 (1985) 108.
60. Komandur, V.R. Cari, Kondakindi Rajender Reddy, Chinthala Praveen Kumar, *Catal. Comm.* 2 (2001) 277.
61. Kaidong Chen, Shuibo Xie, Enrique Iglesia et Alexis T. Bell *J. Catal.* (189) 421.
62. P. Tittarelli, A. Iannibello, et P. L. Villa, *J. Solid State Chem.* 37 (1981) 95.
63. L. Salvati, L. E. Makovsky, J. M. Stendel, F. R. Brown, et D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3700.

64. R. Thomas, E. M. Van Oers, V. H. J. De Beer, J. Medema, et J. A. Moulijn, *J. Catal.* 84 (1983) 275.
65. R. Thomas, E. M. Van Oers, V. H. J. De Beer, J. Medema, et J. A. Moulijn, *J. Catal.* 76 (1982) 241.
66. S. S. Chan, I. E. Wachs, L. L. Murrell, et N. C. Dispenziere, *J. Catal.* 92 (1985) 1.
67. S. L. Soled, G. B. Mc Vicker, L. L. Murrell, L. G. Sherman, N. C. Dispenziere, S. L. Hsu, et Waldman *J. Catal.* 111 (1988) 286.
68. D. C. Vermaire, et P. C. Van Berge, *J. Catal.* 116 (1989) 309.
69. M. Del Arco, R. G. Carrazan, V. Rives, F. J. Gil-Llambias et P. Malet, *J. Catal.* 141 (1993) 48.
70. Gielsen L. H., Van Kampen M. G. H., Broek M. M., Van hardeveld R., et Ponec V., *J. Catal.* 154 (1995) 201.
71. Du Soung Kim, M. Ostromecki et I. E. Wachs, *J. Mol. Catal. A: chem* 106 (1996) 93.
72. I. E. Wachs, *Catal. Today* 27 (1996) 437.
73. V. M. Benitz, C. A. Querini, N. S. Figoli, et R. A. Comelli, *Appl. Catal. A: Genral* 178 (1999) 205.
74. L. R. Pizzio, V. Caceres, et M. N. Blanco, *Catal. Lett.* 33 (1995) 175.
75. Grünert, W. Mörke, R. Felhaus and K. Andres, *J. Catal.* 117 (1989) 485.
76. D. S. Kim, M. Ostromecki and I. E. Wachs, *Catal Lett.* 33 (1995) 209.
77. J. Van Roosmalen and J.C. Mol., *J. Catal.* 78 (1982) 17.
78. F. Janowski, A. Sofianos and F. Wolf, *React. Kinet. Catal. Lett.* 12(2) (1979) 157.
79. J. Engweiler, J. Harf and A. Baiker, *J. Catal.* 159 (1996) 259.
80. L. Lietti, J. Svachula, P. Forzatti, G. Busca, G. Ramis, *catal. Today* 17 (1993) 131.
81. N. Vaidyanathan, M. Houalla and D. M. Hercules, *Catal. Lett.* 43 (1997) 209.
82. D. M. Hercules, A. Proctor and M. Houalla, *Acc. Chem. Res.* 27 (2)(1994) 387.
83. B. M. Reddy, K. S. P. Rao, and A.V.M. Mastukhin, *J. Catal.* 113 (1988) 556.
84. J. N. Fiedor, A. Proctor, M. Houalla, and D. M. Hercules, *Surf. Int. Anal.* 23 (1995) 204.73. S. S. Can, I. E. Wachs, L.L. Mural, L. Wang and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5831.
85. B. Sheffer, P. Molhock, and J. A. Moulijn, *Appl. Catal.* 46 (1989 (98)) 11.
86. F. Hilbrig, H. E. Göbel, H. Knözenger, H. Schmelz and B. Lengeler, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6973.

Références Bibliographique

87. G. Deo and I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5889.
88. W. Hua and J. Sommer, *Appl. Catal. A: General*, 227 (2002) 279.
89. V. C. F. Hola and G. C. Bailey, US Patent No. 3,032,599 (1962).
90. T. Yamaguchi, *Appl. Catal. A: General*, 222 (2001) 237.
91. M. Hino, S. Koyabashi, and K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6439.
92. M. Hino, and K. Arata, *J. Am. Chem. Soc.* (1980) 851.
93. K. Arata, *adv. Catal.* 37 (1990)165
94. Yamagushi, *Appl. Catal. A: General*, 61 (1990)1.
95. M. Hino and K. Arata *Catal. Lett.* 30 (1995) 25.
96. G. A. Mills, H. Heinemann, Milliken T. H., and Oblad A. G., *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 134.
97. Sohn J. R., and Kim H. W., *J. Mol. Catal.* 52 (1989) 361.
98. Signoretto M., Pinna F., Strukul G., Cerrato G., and Morterra C., *Catal. Lett.* 36 (1996) 129.
99. Tichit D., Coq B., Armendariz H. and Figueras F., *Catal. Lett.* 38 (1996) 109.
100. Armendariz H., Coq B., Tchit D., Dutartre R. and Figueras F., *J. Catal.* 173 (1998) 345.
101. Arata, K., *Adv. Catal.* 37 (1990) 165.
102. Comelli R. A., Vera C.R., and Parera J. M., *J. Catal.* 151 (1996) 96.
103. Arata K. *Appl. Catal. A* 146 (1996)3.
104. S. Mignard, Habilitation à diriger des Recherches, Université de Poitiers (1996)
105. Gault F. G., *Adv. Catal.* 30 (1981)1.
106. Clark J. K. A., Clarke and Rooney J. *J. Adv. Catal.* 25 (1976) 125.
107. Garin F. et Gault F. G., *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4466.
108. Dartigues J. M., Chambellan A. et Gault F. G., *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 856.
109. Corroleur C., Tamanova D. et Gault F. G., *J. Catal.* 24 (1972) 401.
110. Barron Y., Maire G., Muller J. M. et Gault F. G., *J. Catal* 5 (1966) 428.
111. Frennet A., Lienard G., Cruq A. et Deglos L., *J. Catal.* 53 (1978) 150.
112. Yamaguchi T., *Appl. Catal.* 61 (1990) 1.
113. Santiesteban J. G., Calabro D. C., Chang C. D., Vartuli J. C., Fiebig T. J. et Bastian R. D., *J. Catal.* 202 (2001) 25.
114. Matsushashi H., Shibata H., Nakamure H., et Arata K., *Appl. Catal. A* 187 (1999) 99.

115. Mortens J. A., and Jacobs P. A., in : Handbook of heterogeneous Catalysis (Ertl G., Knözenger H., and Weitkamp J. Eds, VCH, (1997) 1137.
116. Garin F., Seyfreid L., Girard P., Maire G., Abdousamad A. et Sommer J., *J. Catal.* 151 (1995) 26.
117. Zhang Wenmin et Smirniortis P. G., *J. Catal.* 182 (1999) 400.
118. Iglesia E., Soled S. L. et Kramer G. M., *J. Catal.* 144 (1993) 238.
119. Blomsma E., Martens J. A. et Jacobs P. A., *J. Catal.* 159 (1996) 323.
120. J. Horiuti et Polanyi, *Trans. Faraday Soc.*, 30 (1934) 1164
121. F. Chevalier, M. Guisnet et R. Maurel, Proc. 6th Int. Cong. Catal. Bond et al. (Editors), The Chem. Soc., London, 1 (1977) 478.
122. J. Weitkamp, J. A. Martens et P. A. Jacobs, *Appl. Catal.*, 8 (1983) 123.
123. S. Mignard, Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Poitiers (1996).
124. Hino M., Koyabashi S., and Arata K., *J. Am. Soc.* 101 (1979) 6439.
125. Demerci U. B. *Thèse*, Université de Strasbourg (2002).
126. I. Langmuir, *J. Am. Soc.* 40 (1918) 1361.
127. S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, *J. Am. Soc.* 60 (1938) 309.
128. Dietz W. A., *J. Gas Chromatography* 68 (1967).
129. Manuel d'utilisation du MEB, IPCMS de Strasbourg (2004).
130. Powder Diffraction File, Card No. 35-0609. (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, 1990).
131. P. Delporte, F. Meunier, C. P. Huu, P. Vennegues, M. J. Ledoux, J. Guille, *Catal. Today* 23 (1995) 251.
132. C. Bouchy, C. P. Huu, B. Heirich, C. Chaumont, M. J. Ledoux, *J. Catal.* 190 (2000) 92.
133. Matsuda T., Sakagami H., Takahashi N., *Appl. Catal. A*, 213 (2001) 83
134. Matsuda T., Sakagami H., Takahashi N., *Catal. Today* 81 (2003) 31.
135. Sloczynski J., Bobinski W., *J. Solid State Chem.* 96 (1991) 420.
136. Ressler T., Jentoft R. E., Wienold J., Günter M. M., Timpe O. J. *Phys. Chem. B* 104 (2000) 6360.
137. Ressler T. Wienold J., Jentoft R. E., *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 243.
138. Y. Saito, R. B Anderson, *J. Catal.* 63 (1980) 438.
139. A. Muller thèse Université de Strasbourg (1997).

140. L. Volpe, M. Boudart, *J. Solid State Chem.* 59 (1985) 332.
141. Y. Sato, D. Imai, A. Sato, S. Kasahara, K. Omata, M. Yamada, *Sekiyu Gakkaishi* 37 (1994) 514.
142. Belatel H., Al-Kandari H., Al-Khorafi F., Katrib A., Garin F., *Appl. Catal. A: General* 275 (2004) 141.
143. Katrib A., Urfels L. and Maire G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 2363.
144. Degrigorio F. thèse Université de Strasbourg (2003)
145. Logie V. thèse Université de Strasbourg (1999)
146. Bigey C. thèse Université de Strasbourg (1998)
147. Cheval M. thèse Thèse Université de Strasbourg (1992)
148. Calton R., Guzman A.M, Rabalais JW J. *Appl. Phys.* 49 (1978) 409.
149. Katrib A., Logie V., Saurel N., Hilaire L., and Maire G., *Surf. Sci.* 377 (1997) 754.
150. A. Katrib, V. Logie, Peter V., P. Wehrer, L. Hilaire and Maire G., *J. Chim; Phys.* 94 (1997) 1923.
151. Bigey C., Logie V., Bensaddik, A., Schmitt, L., and Maire G., in „*Journal de Physique IV*“ (A. Cornet and N. Broll, Eds.) Proceeding, Rayons X et Matière, Vol. 8 p. 533. EDP Sciences, 1998.
152. Biloen, P., and Pott, G., *J. Catal.* 184 (1999) 406.
153. Salje, E., Carley, A., and Roberts, M., *J. Solid State Chem.* 29 (1979) 237.
154. Sahle, W., and Berglund, S., *J. Less-Common Met.* 79 (1981) 271.
155. Schubert, W., *Int. J. Refract. Hard Met.* 9 (1990) 178.
156. Logie V., Wehrer P., Katrib A. et Maire G. *J. Catal.* 189 (2000) 438.
157. Martine C., Solana G., Rives V., Marci G., Palmisano L., Sclafani A., *Catal. Lett.* 49 (1997) 235.
158. Sntamaaria G. E., Bautsita J. M., Silva H., Munoz L., Batina N. *Appl. Catal. A* 231 (2002) 117.
159. Saberi M. A., Le Van Mao R., Martin M., et Mak A. W. H., *Appl. Catal. A* 214 (2001) 229.
160. Ledoux M. J., Phamm-Huu C., Guille J., Dunlop H., *J. Catal.* 134 (1992) 383.
161. Ledoux M. J., Del Gallo P., Phamm-Huu C., York P. E., *Catal. Today* 27 (1996).

162. Pérez-Romo P. Povtin C., Manoli, J. M., et Djéga-Mariadassou G., *J. Catal.* 205 (2002) 191.
163. Demerci U. B., Garin F., *J.Mol. Catal. A : Chemical* 188 (2002) 233.
164. Katrib A., Benadda A., Sobczak J. W., et Maire G. *Appl. Catal. A : General* 242 (2003) 31.
165. Benadda A., Katrib A., et Barama A. *Appl. Catal. A : General* 251 (2003) 93.
166. Jae Hee Song, Peilin Chen, Seong Han Kim, Somorjai G. A., Robert J. Gartside, Frits M. Dautzenberg, *J. Mol. Catal. A* 184 (2002) 197.
167. A. Katrib, Mey D., and Maire G. *France Patent* N° 8911396 (9/9/1998).
168. Ribeiro F., Dalla Betta R., Boudart M. Baumgartner J. et E. Iglesia, *J. Catal.* 130 (1991) 86.
169. Daniel R. Stull, Edgar F. Westrum, JR. & Gerard C. Sinke, « The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds » John Wiley & Sons, Inc., New York.
170. Levenspiel O., « Chemical Reaction Engineering » John Wiley & Sons, Inc., New York.
171. Hemming F., Thèse Université de Strasbourg (1995).

Réaction de contact du Toluène sur Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻

Température de réaction (°C)	Conversion α (%)	S isom (%)	S craq (%)	MCH (%)
200	88.7	100	0	65.7
250	48.9	99.3	0.7	53.55
300	7.2	87.3	12.7	37.3
350	3.02	3.91	92.2	7.7

Tableau IV. 37: Evolution de la conversion, des sélectivités en produits isomères et en craquage du Toluène à différentes températures de réaction sur un échantillon Pt-Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ réduit sous hydrogène à 200 °C pendant 2 heures.

Température de réaction °C	α (%)	2MH	3MH	nc7	11DMCP	12DMCP	13DMCP	EtCP
200	88.7	0	0	0	1.4	17.2	12.0	3.63
250	48.9	0	0	0	3.0	20.44	17.2	5.1
300	7.2	0	0	0	4.6	22.5	17.4	5.3
350	3.02	0	0	0	0	0	0	0

Tableau IV.38: Distribution des produits de réaction d'isomérisation du Toluène à différentes températures de réaction sur un échantillon de Pt/Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ réduit à 200 °C pendant 2 h.

Température de réaction °C	α (%)	C1	C2	C3	iC4	C4	C5	MC P	C6	CHex	Bz
200	88.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
250	48.9	0	0	0.3	0.4	0	0	0	0	0	0
300	7.2	0	0	4.2	4.2	1.3	0	1.6	0	0	1.8
350	3.02	0	3.5	30.5	17.3	15.4	1.4	0	0	0	23.9

Tableau IV. 39: Distribution des produits de réaction du Toluène à différentes températures de réaction sur un échantillon de Pt/Ir/ZrO₂-SO₄²⁻ réduit à 200 °C pendant 2 h.

Réaction de contact du Toluène sur WO₃

Température de réaction (°C)	Conversion α (%)	S isom (%)	S craq (%)	MCH (%)
350	4.8	0	100	0
380	20.7	0	100	0
400	61.3	0	100	0
450	99.2	0	100	0
500	90.2	0	100	0

Tableau IV.40: Evolution de la conversion, des sélectivités en produits isomères et en craquage du Toluène à différentes températures de réaction sur un échantillon de WO₃ réduit sous hydrogène à 500 °C pendant 12 heures.

Température de réaction °C	α (%)	C1	C2	C3	iC4	C4	C5	iC5	Bz
350	4.8	20.7	3.4	4.1	0.3	4.3	5.2	3.2	58.7
380	20.7	26.1	8	6.1	1.2	2.3	1.1	0.8	54.2
400	61.3	37.3	11.7	6.5	0.9	1.5	0.4	0.2	41.4
450	99.2	82	10.4	1.6	0.1	0.1	0	0	5.7
500	90.2	71.5	5.6	0.8	0	0	0	0	22.0

Tableau 2IV.41: Distribution des produits de réaction du Toluène à différentes températures de réaction sur un échantillon WO₃ réduit sous hydrogène à 500 °C pendant 12 heures.

Réaction de contact du Toluène sur Ir/SiC

Température de réaction (°C)	Conversion α (%)	S isom (%)	S craq (%)	MCH (%)
200	27.1	0	0	100
230	13.4	0	0	100
280	3.1	0	4.5	95.5
300	1.5	0	17.0	83
350	2.9	0	29.0	44

Tableau IV .42: Evolution de la conversion, des sélectivités en produits isomères et en craquage du Toluène à différentes températures de réaction sur un échantillon de Ir/SiC réduit sous hydrogène à 350 °C pendant 2 heures.

Température de réaction °C	α (%)	C1	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5	C6	Bz
200	27.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
230	13.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
280	3.1	1.5	0.4	0	0	0	0	0	2.5	0
300	1.5	5.7	2.2	1.6	5.2	0	2.1	0	0	0
350	2.9	14.6	6.2	2.5	3.4	1.2	2.3	1	1.2	23.6

Tableau IV.43: Distribution des produits de réaction du Toluène à différentes températures de réaction sur un échantillon Ir/SiC réduit sous hydrogène à 500 °C pendant 12 heures.