



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد ابن باديس - مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° D'ORDRE :D/2022

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme

DE DOCTORAT EN SCIENCES

En

Génie des procédés

Par

MOHAMED SEGHIR Zahira

Isomerisation d'alcane légers par un catalyseur solide acide : cas de n-butane (nC4) sur WO₃/ZrO₂ pur et modifié au La³⁺ et Nb⁵⁺

Soutenue le 01/12/2022 à 10h devant le jury composé de :

Président :	Pr. GHELAMALLAH Madani	Université de Mostaganem
Examineur :	Pr. DEBAB Abdelkader	Université d'Oran USTO
	Pr. OUAGUED Abdellah	Université de Chlef
Directeur de thèse :	Pr. DJENNAD M'hamed	Université de Mostaganem

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

À mes très chers parents

Mon mari et mes enfants

Mon très cher frère et ma très chère sœur

Toute ma famille

À tous mes amis.

À tous ceux que j'aime

Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Cette thèse de Doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire Génie de la réaction chimique, Institut de chimie, université technique de Berlin.

A ce titre, je remercie Pr. Reinhard Schomaecker pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens à souligner ma fierté d'avoir pu intégrer cette collaboration entre laboratoires et je tiens à en remercier vivement.

*J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur **M'hamed DJENNAD**, Professeur à l'université de Mostaganem qui a suivi ce travail en tant que directeur de thèse.*

Je profite de ces pages « libres et personnelles » pour lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir toujours suivi avec détails l'avancée de ces travaux. De m'avoir fait découvrir le monde de la recherche, et surtout pour sa disponibilité, sa grande expertise scientifique. Je lui dois beaucoup pour m'avoir mis à l'aise avec sa bonne humeur et son sourire qui m'ont toujours donné de l'énergie positive.

A ce sujet je suis très reconnaissante du fait que j'étais souvent la priorité de ses activités scientifiques. Je le remercie également pour la confiance et la liberté d'initiative qu'il m'a témoignée durant ces années.

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **GHELAMELLAH Madani**, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury et de consacrer un peu de son temps pour évaluer ce travail.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **DEBAB Abdelkader**, Professeur à l'Université d'Oran d'avoir bien voulu examiner ce travail, malgré ses activités très prenantes.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **OUAGUED Abdelleh**, Professeurs à l'Université Hassiba Benbouali de Chlef pour avoir accepté d'examiner cette thèse et d'en être rapporteur*

*J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur **Moffouk Rédouane GHEZZAR**, Professeur à l'Université de Mostaganem, je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour avoir suivi ce travail avec un grand intérêt. Je le remercie particulièrement pour l'aide qu'il m'a octroyée et sa précieuse contribution. Qu'il soit infiniment remercié.*

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à rendre ces années de thèse vraiment spéciales et sans doute inoubliables ; mes amis qui m'ont soutenu jusqu'à la fin et avec qui on a pu partager d'agréables moments,

Je terminerai ces remerciements par une grande pensée pour mes parents et mes proches qui ont cru en moi et qui m'ont donné la force et la détermination de continuer la route de la recherche. Cette thèse, je vous la dois en grande partie et pour ça je vous remercie du fond du cœur et j'espère pouvoir vous le rendre un jour.

Tables des matières

LISTE DES FIGURES.....	IV
LISTE DES TABLEAUX.....	V
RESUME.....	VI
INTRODUCTION GENERALE.....	10
CHAPITRE I : REVU BIBLIOGRAPHIQUE.....	15
I.1 INTRODUCTION.....	15
I.2 DU N-BUTANE A L'ISOBUTANE	15
I.3 LE PROCEDE D'ISOMERISATION DANS L'INDUSTRIE DE RAFFINAGE	16
I.3.1 Notion de l'indice d'octane.....	17
I.4 L'ISOMERISATION DU N- BUTANE.....	18
I.5 DIFFERENTS TYPES DE CATALYSES	19
I.5.1 Catalyse métallique.....	20
I.5.2 Catalyse acide	21
I.5.3 Catalyse bifonctionnelle.....	22
I.6 CATALYSEURS DE L'ISOMERISATION	24
I.6.1 Catalyseurs de type Friedel et Crafts	24
I.6.2 Métal noble supporté par l'alumine chlorée ou les zéolites.....	25
I.6.3 Hétéropolyacides et leurs sels.....	25
I.6.4 Catalyseurs à base d'oxyde de molybdène partiellement réduit	25
I.6.5 Catalyseurs $ZrO_2-SO_4^{2-}$ et $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$	26
I.6.6 Catalyseurs WO_x/ZrO_2 et MOO_x/ZrO_2	26
I.7 MECANISME D'ISOMERISATION.....	27
I.7.1 La voie monomoléculaire.....	27
I.7.2 Le mécanisme biomoléculaire	28
I.8 STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES OXYDES DE TUNGSTÈNE SUPPORTÉS	28
I.8.1 Structure des oxydes de tungstène supportés	28
I.9 L'ACTE CHIMIQUE DE LA REACTION HETEROGENE	32
I.10 CATALYSEURS SUPPORTEES	32
I.11 PREPARATION DE CATALYSEURS SUPPORTES PAR LES PROCEDES CLASSIQUES.....	35
I.11.1 Préparation des catalyseurs monométalliques supportés	35
I.11.2 Préparation des catalyseurs bimétalliques supportés.....	39
I.11.3 Séchage	39

I.11.4	<i>Calcination</i>	42
I.11.5	<i>Activation</i>	43
I.11.6	<i>Quelques techniques industrielles d'imprégnation</i>	43
CHAPITRE II : PROTOCOLE DE SYNTHÈSE ET MÉTHODES DE		
CARACTÉRISATIONS		57
II.1 INTRODUCTION		58
II.2 PRÉPARATION DES CATALYSEURS		58
II.2.1	<i>les catalyseurs monométalliques à base d'oxydes de tungstène supportés sur ZrO₂</i> :	59
II.2.2	<i>Les catalyseurs bimétalliques à base de métaux supportés</i> :	60
II.2.3	<i>Synthèse de catalyseur à base d'oxydes de tungstène supportés sur ZrO₂ (WO₃/ZrO₂)</i>	60
II.2.4	<i>Synthèse des catalyseurs bimétalliques à base de métaux supportés (M-WO₃/ZrO₂)</i> ..	61
II.3 TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION		62
II.3.1	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	63
II.3.2	<i>Mesure de porosité par adsorption d'azote</i>	65
II.3.3	<i>Analyse Thermique</i>	67
II.3.4	<i>Microscopie Electronique A Transmission</i>	69
CHAPITRE III : TEST D'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DE LA RÉACTION		
D'ISOMÉRISEMENT DE N-BUTANE		72
III.1 INTRODUCTION		73
III.2 MODÈS OPÉRATOIRES DES TESTS CATALYTIQUES		73
III.2.1	<i>Prétraitement des catalyseurs</i>	73
III.2.2	<i>Test catalytique</i>	73
III.2.3	<i>Procédure standard pour les tests d'isomérisation du n-butane</i>	73
III.3 MONTAGE DU BÂTI CATALYTIQUE :.....		74
III.4 ANALYSES DES PRODUITS DE RÉACTION		77
III.4.1	<i>IDéfinitions des différents paramètres intervenant dans l'exploitation des tests catalytiques</i>	77
CHAPITRE IV : RÉSULTATS ET DISCUSSION		80
IV.1 INTRODUCTION		81
IV.2 CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX SYNTHÉTISÉS		81
IV.2.1	<i>Caractérisation structurale par DRX</i>	81
IV.2.2	<i>Analyses thermogravimétrique et différentielle (TG/ATD)</i> :	85
IV.2.3	<i>Mesure de porosité par adsorption d'azote</i>	88
IV.2.4	<i>Désorption en Température programmée (NH₃-TPD)</i>	89

IV.2.5	<i>Microscopie électronique a transmission (MET)</i>	92
IV.3	ACTIVITE CATALYTIQUE	96
	CONCLUSION GENERALE	102

Liste des figures

Figure I.1 : Principales voies de production et utilisations de l'isobutane [1]	16
Figure I.2 : La composition d'équilibre de l'isomérisation du n-butane en fonction de la température	19
Figure I.3: Isomérisation de l'isobutane et du néopentane par déplacement de liaison.	20
Figure I.4: Transformation d'un ion carbonium (I) en un ion carbénium (II)	21
Figure I.5: Schéma représentant la fonction acide.....	22
Figure I.6: Déshydrogénation des cyclohexanes	22
Figure I.7: mécanisme d'isomérisation sur un catalyseur bifonctionnel [21]	23
Figure I.8: Constats théoriques basés sur la voie monomoléculaire de l'isomérisation [72,73].	27
Figure I.9: Mécanisme de la réaction d'isomérisation de n-butane en isobutane [37].....	28
Figure I.10: L'acte chimique de la réaction hétérogène [118].....	32
Figure I.11: Différents types de catalyseurs en fonction de la distribution du métal dans les particules de support	34
Figure I.12: Procédés d'imprégnation capillaire à l'échelle laboratoire	38
Figure I.13: Procédés d'imprégnation diffusionnelle à l'échelle laboratoire	39
Figure I.14: Paramètres influençant les performances des catalyseurs [128].....	40
Figure I.15: Schématisation des étapes du séchage	41
Figure I.16: Procédé d'imprégnation par immersion	44
Figure I.17: Procédé d'imprégnation par aspersion	45
Figure II.1: Méthode de préparation des oxydes de tungstène supportés sur ZrO ₂	61
Figure II.2: les étapes de préparation des catalyseurs M-WO ₃ -ZrO ₂	62
Figure II.3: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X	64
Figure III. 1: Suivie du signal catharométrique dans le temps [1]	74
Figure III.2: Bâti catalytique sur lequel ont été réalisés les tests catalytiques. a : chromatographe en phase gazeuse et ordinateur, b : réacteur, four, c : alimentation de l'air, hydrogène, n-butane et azote, d : vannes et débitmètres	75
Figure III.3: Schéma représentatif du bâti catalytique utilisé pour l'isomérisation du n-butane.	76
Figure IV.1: Diffractogrammes DRX enregistrés pour les catalyseurs WZ, 1 % NWZ et 1 % LWZ	82
Figure IV.2: Structures possibles de WZr calcinés à 800°C en fonction de la densité du tungstène.....	84
Figure IV.3: Courbes TG-ATD du catalyseur WZ	86
Figure IV.4: Courbes TG-ATD du catalyseur 1 % NWZ	87
Figure IV.5: Courbes TG-ATD du catalyseur 1 % LWZ.....	87
Figure IV.6: Distribution de la taille des pores pour les catalyseurs WZ, 1 % NWZ et 1 % LWZ.	89
Figure IV.7: Profils TPD-NH ₃ du catalyseur 1 % NWZ.....	90
Figure IV.8: Profils TPD-NH ₃ du catalyseur WZ.....	90

Figure IV.9: Profil TPD-NH ₃ du catalyseur 1 % LWZ.....	91
Figure IV.10: Profils TPD-NH ₃ des catalyseurs WZ, 1 % NWZ et 1 % LWZ	91
Figure IV.11: (a,b) Micrographies de MET de WO ₃ /ZrO ₂ , (c) Analyse EDX du matériau WO ₃ /ZrO ₂	94
Figure IV.12: (d,e) Micrographies de MET de N-WO ₃ /ZrO ₂ , (f) Analyse EDX du matériau N-WO ₃ /ZrO ₂	95
Figure IV.13: (g,h) Micrographies de MET de La-WO ₃ /ZrO ₂ , (i) Analyse EDX du matériau La-WO ₃ /ZrO ₂	96
Figure IV.14: Conversion du n-butane, sélectivité du i-butane en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs WZ, 1 % NWZ et 1 % LWZ	97

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Nombre d'octane pour différents hydrocarbures.....	18
Tableau II.1: L'origine et la pureté des produits utilisés pour la synthèse des catalyseurs	59
Tableau IV.1: Acidité, propriétés texturales et structurales des catalyseurs étudiés.....	88
Tableau IV.2: comparaison caractéristiques des catalyseurs à base de WZ avec différents promoteurs dans l'isomérisation du n-butane entre notre étude et la littérature.	98

Résumé

La limitation des teneurs en oléfines et en aromatiques dans les essences a conduit les chercheurs à axer leurs recherches principalement sur le développement de catalyseurs favorisant les réactions d'isomérisation de squelette des paraffines au détriment des réactions d'aromatization. En particulier, l'isomérisation du n-butane est d'un grand intérêt commercial car l'isobutane est un intermédiaire de synthèse important intervenant dans un grand nombre de réactions chimiques. Les réactions d'isomérisation des hydrocarbures se font en présence de catalyseurs bifonctionnels combinant une fonction métallique à une fonction acide afin d'obtenir de bonnes sélectivités.

La nécessité de disposer de catalyseurs respectueux à l'environnement a suscité des recherches sur le système WO_3/ZrO_2 . Des promoteurs appropriés peuvent améliorer son activité et sa stabilité. Des catalyseurs à base d'oxyde de tungstène supporté sur ZrO_2 15 % WO_3 - ZrO_2 (15% WZ) promus avec 1% de lanthane (1% LWZ) et 1 % de niobium (1% NWZ) ont été étudiés dans l'isomérisation du n-butane en présence d'hydrogène.

Les catalyseurs étudiés ont été caractérisés par différentes techniques analytiques : physisorption de l'azote (étude texturale), désorption programmée en température du NH_3 (mesure de l'acidité), analyse thermogravimétrique TGA (comportement des catalyseurs avec la température), et diffraction des rayons X (étude structurale). L'utilisation de Nb et La comme promoteurs pour l'amélioration de l'activité et de la sélectivité est étudiée.

L'activité catalytique et la sélectivité ont été significativement améliorées par l'ajout de Niobium (Nb) par rapport à l'ajout des autres promoteurs. Le processus redox dans le catalyseur contenant du Nb joue un rôle central en fournissant les sites acides les plus élevés ($283,53 \mu\text{molg}^{-1}$) avec des énergies d'activation appropriées pour le réarrangement squelettique du réactif (n-butane). De plus, cette étude met en évidence le rôle déterminant du processus de transfert des espèces adsorbées de ZrO_2 vers W ainsi que vers l'environnement Nb.

Les résultats expérimentaux ont révélé que le Nb était un promoteur plus efficace que La. La bonne corrélation obtenue entre l'acidité et l'activité catalytique indique la forte influence de l'acidité ; ainsi la présence de zircone tétragonale favorise avantageusement l'activité d'isomérisation. Les résultats indiquent que la conversion du n-butane (27.34%), la sélectivité en i-butane (92.34%), est significativement plus élevée pour l'échantillon NWZ que celle du WZ modifié par La, et du WZ.

Mots clés : Zircon, tungstène, isomérisation du n-butane, niobium, lanthane, acidité.

ملخص

أدى محدودية محتوى الأوليفين والمحتويات العطرية في الجازولين إلى تركيز الباحثين في أبحاثهم بشكل أساسي على تطوير المحفزات التي تفضل تفاعلات أزمرة البارافينات على حساب تفاعلات الأرومة. الأيزوبيوتان هو مركب وسيط مهم يشارك في عدد كبير من التفاعلات الكيميائية. تحدث تفاعلات أزمرة الهيدروكربون في وجود محفزات ثنائية الوظيفة تجمع بين وظيفة معدنية ووظيفة حمضية من أجل الحصول على انتقائية جيدة. شجعت الحاجة إلى محفزات صديقة للبيئة لأزمرة الألكانات على إجراء بحث حول نظام التنغستات - الزركونيا (WO_3/ZrO_2). يفحص العمل الحالي نشاط وانتقائية اللانثانم (La) المروج له تنغستات - زركونيا ($La-WO_3/ZrO_2$) والنيوبيوم محفزات تنجستات - زركونيا ($Nb-WO_3/ZrO_2$). في هذه الدراسة ، تم التحقق من محفزات WZ المروجة بنسبة 1% LWZ و 1% NWZ في أزمرة n-بيوتان في وجود الهيدروجين. تميزت المحفزات المدروسة بطرق مختلفة: تحلل النيتروجين ، امتصاص الحرارة المبرمج لـ NH_3 ، تحليل قياس الوزن الحراري (TG) وانحراف الأشعة السينية. تم تحسين النشاط التحفيزي والانتقائية بشكل ملحوظ بإضافة 1% ملحوظة. لعبت عملية الأكسدة والاختزال في المحفز المحتوي على 1% NWZ دورًا مركزيًا من خلال توفير أعلى المواقع الحمضية (283.53 ميكرو مول جم) مع طاقات تنشيط مناسبة لإعادة ترتيب الهيكل العظمي للمادة المتفاعلة (n-بيوتان). علاوة على ذلك ، تسلط هذه الدراسة الضوء على الدور المحدد لعملية نقل الأنواع الممتصة من ZrO_2 إلى W وكذلك إلى بيبة Nb. كان تحويل (27.34% n-butane) والانتقائية إلى isobutane (92.34%) لـ NWZ أعلى بكثير من محفزات WZ و LWZ. أظهرت النتائج التجريبية أن Nb كان معزراً أكثر فاعلية من La

الكلمات الدالة: زركونيا التنغستن ، n- البيوتان الأزمرة ، النيوبيوم ، الحموضة

Abstract

The limitation of the contents of olefins and aromatics in gasolines has led researchers to focus their research mainly on the development of catalysts favouring the isomerisation reactions of the skeletal structure of paraffines to the detriment of the aromatisation reactions. In particular, the isomerisation of *n*-butane is of great commercial interest because isobutane is an important synthesis intermediate involved in a large number of chemical reactions. Hydrocarbon isomerization reactions are performed in the presence of bifunctional catalysts combining a metal function with an acid function in order to obtain good selectivities. The requirement for environmental friendly catalysts for the isomerization of alkanes has prompted research on the tungstate-zirconia (WO_3/ZrO_2) system. The present work examines the activity and selectivity of lanthanum (La) promoted tungstate-zirconia ($\text{La}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$) and niobium (Nb) promoted tungstate-zirconia ($\text{Nb}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$) catalysts.

In this study, 1 % La promoted WZ (1 % LWZ) and 1 % Nb promoted WZ (1 % NWZ) catalysts were investigated in isomerization of *n*-butane in the presence of hydrogen. The studied catalysts were characterized by different methods: nitrogen physisorption, temperature programmed desorption of NH_3 , thermogravimetric (TG) analysis and X-ray diffraction. The catalytic activity and selectivity were significantly improved by the addition of 1 % Nb. The redox process in the Nb-containing catalyst (1 % NWZ) has played a central role by providing the highest acidic sites ($283.53 \mu\text{mol g}^{-1}$) with appropriate activation energies for the skeletal rearrangement of the reactant (*n*-butane). Furthermore, this study highlights the determining role of the transfer process of adsorbed species from ZrO_2 to W as well as to the Nb environment. The conversion of *n*-butane (27.34 %) and the selectivity to *i*-butane (92.34 %) for NWZ were significantly higher than WZ and LWZ catalysts. The experimental results revealed that Nb was a more effective promoter than La.

Keywords

Tungstated zirconia, n-butane isomerization, niobium, lanthanum, acidity

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La production des essences et des gazoles, à la fois en quantité suffisante pour satisfaire les besoins du marché, et en qualité conformes aux normes, est depuis longtemps un problème principal auquel l'industrie du raffinage doit faire face. Les nouveaux textes prévoient une diminution rigoureuse des teneurs en composés aromatiques dans la composition des carburants [1,2], compte tenu du fait que les composés aromatiques sont des produits cancérigènes, comme cela a été clairement établi dans le cas du benzène. Aussi, l'utilisation du plomb dans les essences est dorénavant interdite. Ce métal, utilisé comme additif de carburant sous forme de plomb tétraéthyle pour optimiser l'indice d'octane, est un polluant [3].

La limitation des teneurs en oléfines et en aromatiques dans les essences a conduit les chercheurs à axer leurs recherches principalement sur l'isomérisation d'hydrocarbures à chaîne carbonée linéaire et/ou faiblement branchée.

L'isomérisation des alcanes légers tels que le n-butane est l'une des réactions les plus importantes de la chimie du pétrole. Les alcanes ramifiés sont souhaitables comme carburants en raison de leur indice d'octane élevé. Ces iso-produits sont également utilisés dans la production de composants de l'essence tels que l'éther méthyl t-butylique (MTBE) qui est un additif de l'essence pour augmenter les propriétés antidétonantes et améliorer la combustion dans les voitures équipées d'un catalyseur, ou comme intermédiaires pour des hydrocarbures plus précieux [4-6].

La réaction d'isomérisation est généralement réalisée sur des solides acides (forts) afin d'abaisser la température de la réaction d'isomérisation squelettique des alcanes légers. Les catalyseurs les plus connus pour l'isomérisation des n-alcanes légers à l'échelle commerciale sont le Pt sur alumine chlorée ou le Pt/H-mordénite [7-10]. Le Pt sur alumine chlorée présente une activité catalytique et une sélectivité élevée pour les isomères ramifiés à basse température (115-150 °C). Cependant, ce catalyseur souffre de sa teneur en chlore et est donc soumis à un contrôle environnemental rigoureux. Alors que la Pt/H-mordénite ne présente pas ces inconvénients, mais elle nécessite une température de réaction plus élevée (260 °C) qui est thermodynamiquement défavorable à la formation d'isomères ramifiés.

C'est ainsi que de nombreuses études ont été orientées vers le développement de catalyseurs solides acides. Parmi ces solides à caractère acide, se distinguent les oxydes métalliques dopés par certains anions. L'oxyde de zirconium sulfaté en particulier, a suscité un grand intérêt et est de loin le plus étudié. En effet, Hino et Arata ont affirmé que la zircone sulfatée (SZ) est active pour l'isomérisation du n-butane à température ambiante [11], ceci a

été suivi par les recherches de Yamaguchi [8], qui a trouvé que l'ajout de métaux nobles et d'oxydes de métaux de transition, tels que ceux du fer et du manganèse améliorent l'activité, la sélectivité et la stabilité de la SZ [12-15]. Le SZ dopée, ou pas souffre d'un inconvénient majeur qui est la désactivation, qui peut être très rapide, par empoisonnement de la fonction métal noble [16-19].

Depuis des années, l'intérêt des chercheurs s'est orienté vers son homologue, des catalyseurs d'oxyde de tungstène supportés par la zirconie (WO_3/ZrO_2). L'activité du catalyseur est améliorée par l'ajout de platine et d'oxydes de métaux de transition (Ga, Al) [20,21]. A la suite de ces travaux, un grand nombre de chercheurs a été intéressé par les propriétés acides de ce matériau pour l'isomérisation sélective d'hydrocarbures légers à basses températures.

L'objectif principal de cette thèse est l'étude d'une nouvelle gamme de catalyseurs à base de tungstène $\text{M-WO}_3/\text{ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Nb},$) et de fournir une connaissance étayée de la réaction d'isomérisation, la recherche des catalyseurs actifs et sélectifs pour l'isomérisation de n-butane.

Dans un premier temps, une étude bibliographique sera rapportée pour rappeler les données acquises sur ces composés et les points restant encore obscurs tant en matière de propriétés physico-chimiques, que de leur structure et de leurs domaines d'application notamment en catalyse. L'ensemble de ces rappels fera l'objet du premier chapitre.

Nous présenterons ensuite dans un deuxième chapitre, la partie expérimentale concernant la méthodologie de synthèse adoptée pour l'élaboration des catalyseurs. L'accent sera mis sur la préparation des catalyseurs par imprégnation. La méthodologie des caractérisations physico-chimiques fera l'objet de ce même chapitre. En effet, la nature, la structure des sites actifs et leur répartition à la surface du solide jouent probablement un rôle déterminant dans l'orientation catalytique en isomérisation de n-butane. Ainsi, les techniques de caractérisation, qui ont été choisies sont : l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X (DRX) sur poudre, les mesures de la surface spécifique par la méthode BET, la microscopie électronique à transmission (MET) et thermodésorption en température programmée (TPD).

Les catalyseurs synthétisés après caractérisation seront testés pour la réaction d'isomérisation de n-butane dans le troisième chapitre. Le manuscrit s'achève par une synthèse des principaux résultats de ce travail avec un quatrième chapitre.

La conclusion générale de ce travail est présentée à la suite de ces quatre chapitres.

Références bibliographiques

- [1] J. M. Hidalgo, M. Zbuzek, R. Černý, and P. Jíša, “Current uses and trends in catalytic isomerization, alkylation and etherification processes to improve gasoline quality,” *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–13, 2014.
- [2] I. E. Maxwell and J. E. Naber, “New and improved catalytic processes for clean fuels,” *Catal. Letters*, vol. 12, no. 1–3, pp. 105–115, 1992.
- [3] K. Tanabe and W. F. Hölderich, “Industrial application of solid acid-base catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 181, no. 2, pp. 399–434, 1999.
- [4] D. Seddon, “Reformulated gasoline, opportunities for new catalyst technology,” *Catal. Today*, vol. 15, no. 1, pp. 1–21, 1992.
- [5] J. Weitkamp, “Isomerization of Long-Chain n-Alkanes on a Pt/CaY Zeolite Catalyst,” *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 21, no. 4, pp. 550–558, 1982.
- [6] K. P. de Jong, W. Bosch, and T. D. B. Morgan, “Developments in gasoline reformulation and the enhancement of refinery mtbe production,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 96, no. C, pp. 15–32, 1995.
- [7] Hino M, Arata K, “Synthesis of Solid Superacid of Tungsten Oxide supported on Zirconia and its Catalytic Action for Reactions of Butane and Pentane, ” *J. CHEM SOC, CHEM , COMMUN* pp. 1259–1260, 1988.
- [8] T. Yamaguchi, “Recent progress in solid superacid,” *Appl. Catal.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–25, 1990.
- [9] P. Cañizares, A. De Lucas, and F. Dorado, “n-Butane isomerization over H-mordenite: Role of the monomolecular mechanism,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 196, no. 2, pp. 225–231, 2000.
- [10] V. Nieminen, M. Kangas, T. Salmi, and D. Y. Murzin, “Kinetic study of n-butane isomerization over Pt-H-mordenite,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 3, pp. 471–484, 2005.
- [11] M. Hino and K. Arata, “Synthesis of solid superacid catalyst with acid strength of $H_0 \leq -16.04$ 1,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 851, no. 18, pp. 851–852, 1980.
- [12] Z. Hong, K. B. Fogash, and J. A. Dumesic, “Reaction kinetic behavior of sulfated-zirconia catalysts for butane isomerization,” *Catal. Today*, vol. 51, no. 2, pp. 269–288, 1999.
- [13] V. Adeeva, G. D. Lei, and W. M. H. Sachtler, “Competitive mechanisms of n-butane isomerization on sulfated zirconia catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 33, pp. 135–143, 1995.
- [14] C.-Y. Hsu, C. R. Heimbuch, B. T. Armesaand, and B. C. Gatesb, “A Highly Active Solid Superacid Catalyst for n-Butane Isomerization: a Sulfated Oxide Containing Iron, Manganese and Zirconium,” *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, pp. 1645-1646, 1992.
- [15] T. Løften and E. A. Blekkan, “Isomerisation of n-hexane over sulphated zirconia modified by noble metals,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 299, pp. 250–257, 2006.
- [16] P. Wang, J. Zhang, G. Wang, C. Li, and C. Yang, “Nature of active sites and deactivation

INTRODUCTION GENERALE

- mechanism for n-butane isomerization over alumina-promoted sulfated zirconia,” *J. Catal.*, vol. 338, pp. 124-134, 2016.
- [17] G. Larsen, E. Lotero, R. D. Parra, L. M. Petkovic, H. S. Silva, and S. Raghavan, “Characterization of palladium supported on sulfated zirconia catalysts by DRIFTS, XAS and n-butane isomerization reaction in the presence of hydrogen,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 130, pp. 213–226, 1995.
- [18] J. C. Yori and J. M. Parera, “n-Butane isomerization on metal-promoted sulfated zirconia,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 147, pp. 145–157, 1996..
- [19] A. Jatia, C. Chang, J. D. MacLeod, T. Okubo, and M. E. Davis, “ZrO₂ promoted with sulfate, iron and manganese: a solid superacid catalyst capable of low temperature n-butane isomerization,” *Catal. Letters*, vol. 25, pp. 21–28, 1994.
- [20] X. R. Chen, C. L. Chen, N. P. Xu, S. Han, and C. Y. Mou, “Ga-promoted tungstated zirconia catalyst for n-butane isomerization,” *Catal. Letters*, vol. 85, pp. 177–182, 2003.
- [21] X. R. Chen, C. L. Chen, N. P. Xu, S. Han, and C. Y. Mou, “Ga-promoted tungstated zirconia catalyst for n-butane isomerization,” *Catal. Letters*, vol. 85, pp. 177–182, 2003.

Chapitre I :

Revue bibliographique

I.1 INTRODUCTION

L'importance de l'isomérisation des alcanes a débutée pendant la deuxième guerre mondiale avec l'augmentation de la demande en essence d'aviation. L'isomérisation des *n*-alcanes à chaîne courte est une réaction importante dans l'industrie pétrolière. En effet, grâce à leur indice d'octane élevé, les hydrocarbures branchés sont recherchés comme carburant, mais ils peuvent aussi servir de base à d'autres produits chimiques [1].

Produire une essence à haut rendement énergétique est le principal objectif de l'industrie pétrolière. C'est ainsi que des catalyseurs solides acides ont connu un développement considérable depuis 1950. Les catalyseurs acides constituent une classe importante de catalyseurs, leur importance est démontrée par Tanabe et Hölderich [2], qui présentent une revue des différents procédés industriels les utilisant.

Ces catalyseurs acides sont utilisés dans de nombreux procédés industriels : alkylation, isomérisation, craquage, acylation, oligomérisation, estérification, étherification, nitration, etc.... Parmi ces solides à caractère acide se distinguent les oxydes métalliques dopés par certains anions, et plus particulièrement l'oxyde de zirconium sulfaté, ou zircone sulfatée [3-5], des solides à base d'oxyde de zirconium modifié par des phosphates [6], des heteropolyanions HPA [7,8] des tungstates [9], et des molybdates [10] ont émergé en tant que catalyseurs acides. Tous ces catalyseurs ont fait l'objet de recherches approfondies, ce qui a fourni aux nouveaux chercheurs une feuille de route pour le développement de nouveaux matériaux [1].

I.2 DU N-BUTANE A L'ISOBUTANE

Le n-butane est obtenu par distillation sous pression du G.P.L (gaz de pétrole liquéfié) ainsi que par la purification du gaz naturel. Il est également formé via le raffinage du pétrole. Le n-butane est très important dans l'industrie, en effet, il est employé en tant que carburant de chauffage et carburant de moteur spécial, il peut être aussi ajouté à l'essence pour contrôler sa volatilité. Il joue, également, le rôle d'un intermédiaire dans la fabrication de carburants d'aviation. C'est un réactif pour la synthèse de l'éthylène et le propylène via le vapocraquage [11], il est également utilisé pour la production du butadiène par déshydrogénation catalytique [12] et de l'anhydride maléique par oxydation [13]. De plus, l'oxydation non-catalytique du butane est utilisée pour la synthèse de l'acide acétique et l'isomérisation par catalyse acide permet de convertir le n-butane en isobutane.

L'isobutane est obtenu via deux procédés :

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

La demande croissante d'isobutane en tant que matière première pétrochimique vitale et intermédiaire chimique dépasse depuis plusieurs décennies la production industrielle qui peut être fournie par les gaz de pétrole liquéfiés. D'autres méthodes d'approvisionnement du marché de l'isobutane ont été explorées (figure I.1), principalement l'isomérisation du n-butane linéaire en isobutane.

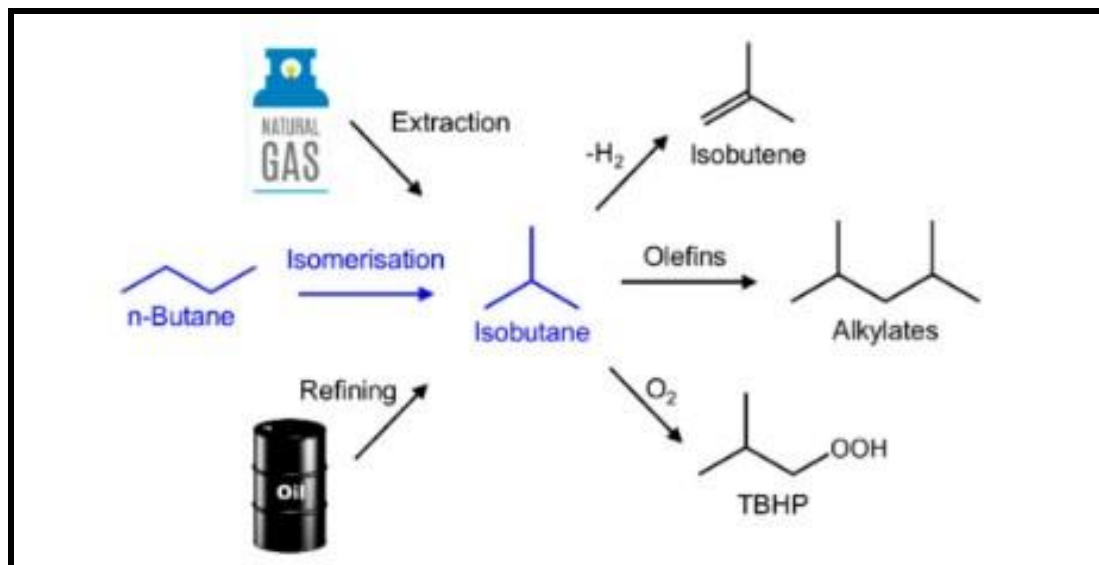


Figure I.1 : Principales voies de production et utilisations de l'isobutane [1]

L'isobutane est un réactif de base pour la production de l'isobutène par déshydrogénation catalytique et de l'acide méthacrylique par oxydation. Il est la source du radical tert-butyl (CH₃)₃C- qui est d'une grande importance en synthèse organique pour son rôle de groupe protecteur grâce à son encombrement stérique.

I.3 LE PROCÉDE D'ISOMERISATION DANS L'INDUSTRIE DE RAFFINAGE

Les moteurs à combustion interne utilisent l'énergie libérée par la combustion d'hydrocarbures, cette combustion est provoquée par une flamme ou une étincelle, ou encore par une simple élévation de la température. Il existe en effet, pour un tel mélange, une température d'auto-inflammation à laquelle la combustion s'amorce spontanément, cette température d'auto-inflammation est variable selon la masse moléculaire et la structure linéaire ou ramifiée de l'hydrocarbure [14].

Nous cherchons donc pour ces moteurs, des carburants aussi peu détonnant que possible. Il a été vu que les alcanes ramifiés se comporte mieux que les alcanes linéaires, les hydrocarbures benzéniques ont aussi un très bon comportement.

Le but de l'isomérisation catalytique appliquée à une fraction pétrolière consiste à améliorer les qualités d'un carburant en isomérisant les alcanes à haute température ou par l'addition d'un catalyseur. Ainsi, le comportement d'un carburant (essence) est caractérisé par son indice d'octane.

L'isomérisation des essences légères tire son intérêt donc, la faible sensibilité des produits qu'elle fournit, malgré un indice d'octane recherche (RON) modeste par comparaison avec des produits issus d'autre procédé tel que le reformage, alkylation...etc. De ce fait, une définition de l'indice d'octane s'impose.

I.3.1 Notion de l'indice d'octane

L'indice d'octane caractérise la résistance à l'auto-inflammation des carburants, dans un moteur expérimental de laboratoire, conçu et installé spécialement pour cet usage. Il s'agit de mesures comparatives où le comportement du carburant s'exprime par un nombre sans dimension compris entre 0 et 100, avec une possibilité d'extrapolation jusqu'à 120. Une échelle de référence est établie à partir de deux hydrocarbures, l'un propice au cliquetis, l'autre au contraire très résistant.

Le tableau 1.1 donne un aperçu des propriétés de combustion des paraffines, des oléfines et des aromatiques [15].

Tableau I.1: Nombre d'octane pour différents hydrocarbures.

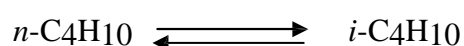
	Hydrocarbures	RON	MON
Paraffines	n-butane	93	
	n-pentane	62	62
	2-methylbutane	92	90
	2,2-dimethylpropane	85	80
	n-hexane	25	26
	2,2-dimethylpentane	92	93
	n-heptane	0	0
	2,2-dimethylpentane	93	96
	2,2,3-trimethylpentane	100	100
Oléfines	1-pentene	91	77
	2-methyl-2-butene	97	85
Aromatiques	Benzene	>100	>100
	Toluène	>100	>100

RON - Research Octane Number (indice d'octane de recherche) : indique les performances antidétonantes de l'essence à bas régime et dans des conditions d'accélération typiques.

MON - Motor Octane Number (indice d'octane moteur) : indique les performances antidétonantes de l'essence à un régime moteur plus élevé et dans des conditions de charge plus importantes.

I.4 L'ISOMERISATION DU N- BUTANE

La réaction cible de ce travail de thèse est la réaction d'isomérisation des *n*-alcanes et en particulier du *n*- butane :



Dont les données thermodynamiques dans les conditions standards (298 K et 101 kPa) sont les suivantes : enthalpie de réaction $\Delta H^\circ = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$, entropie de réaction $\Delta S^\circ = 15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, et enthalpie libre $\Delta G^\circ = -2.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. La formation d'isobutane est favorisée à basses températures (200 - 500 K). Un catalyseur actif dans cette gamme de température doit donc être trouvé [16].

L'isomérisation du n-butane conduit à l'isobutane qui a un indice d'octane de 122 [15] et qui peut être transformé en isobutène. L'isobutène est un intermédiaire de synthèse précieux intervenant dans un grand nombre de réactions chimiques. En effet, l'isobutène peut donner le polyisobutène par polymérisation, ce dernier est utilisé notamment comme élastomère et comme additif de lubrifiants. De plus, l'hydroxytoluène butylé (BHT) et l'hydroxyanisole butylé (BHA) sont des antioxydants fabriqués à partir de l'isobutène par réaction de Friedel-Crafts avec des phénols. L'isobutène est également à la base, avec le méthanol et l'éthanol, de la fabrication des additifs oxygénés des carburants (l'éther méthyl-tertiobutyl $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (MTBE) et l'éther éthyl-tertiobutyl $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (ETBE)).

L'alkylation du butane par de l'isobutène donne l'isooctane, un autre additif pour les carburants. L'isobutène intervient en outre dans la production du méthacroléine $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CHO})-\text{CH}_3$ [17,18].

La formation d'isobutane est favorisée à basse température (200-500K). La figure I.2 représente la composition d'équilibre en fonction de la température.

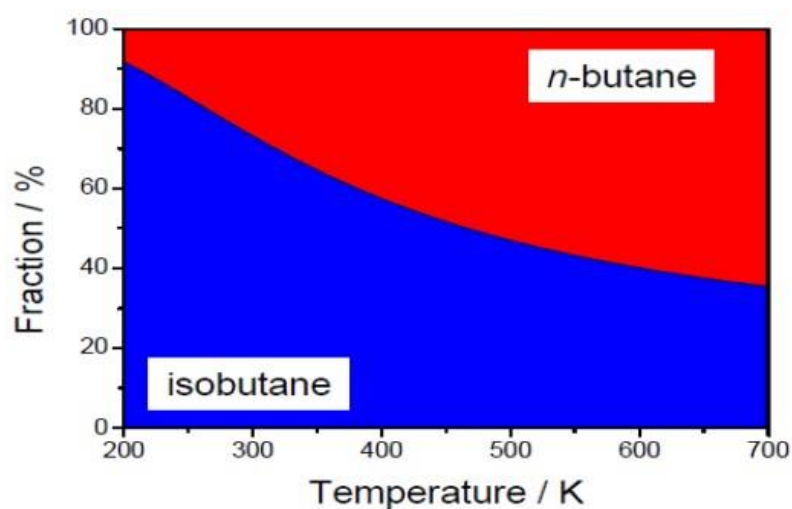


Figure I.2 : La composition d'équilibre de l'isomérisation du n-butane en fonction de la température

I.5 DIFFERENTS TYPES DE CATALYSES

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

I.5.1 Catalyse métallique

Il est généralement admis que seuls les métaux nobles (essentiellement le platine et le palladium) sont capables de catalyser les réactions d'isomérisation des hydrocarbures [8,19], deux mécanismes ont été proposés afin de rendre compte de l'isomérisation monofonctionnelle métallique des hydrocarbures :

Une fonction métallique peut catalyser des réactions de réarrangement d'hydrocarbures. Différents mécanismes peuvent avoir lieu sur les métaux de transition (métal sur un support neutre, monocristal ou film métallique), et plus particulièrement sur le Pt : réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, d'isomérisation et d'hydrogénolyse [8,19].

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

Il a été proposé par Anderson [4] pour expliquer l'isomérisation de l'isobutane et du néopentane sur un film de platine, il fait intervenir des intermédiaires triadsorbés sur des sites métalliques adjacents.

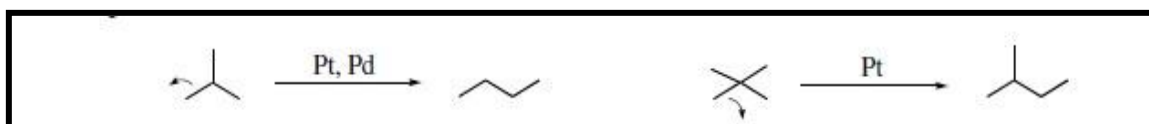


Figure I.3: Isomérisation de l'isobutane et du néopentane par déplacement de liaison.

- **Mécanisme cyclique**

Ce mécanisme a été proposé par Gault [19] sur des catalyseurs Pt/alumine où le métal est hautement dispersé. Il met en jeu comme intermédiaire un méthylcyclopentane adsorbé susceptible de produire plusieurs isomères par ouverture de cycle. Le métal a non seulement une activité isomérisante mais également une activité craquante. Il est responsable des réactions d'hydrogénolyse conduisant à la formation d'hydrocarbures fortement hydrogénés (méthane, éthane) [10], contrairement aux réactions de craquage par catalyse acide ou bifonctionnelle. Ce mécanisme ne peut intervenir que pour des hydrocarbures ayant 6 carbones ou plus.

Ces deux mécanismes sont régis par la taille des cristallites du métal dans la masse catalytique [20].

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

I.5.2 Catalyse acide

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

I.5.2.1 La catalyse acide sur des sites de Brønsted

Les sites acides de Brønsted sont des sources de protons H^+ . Le mécanisme commence par la protonation du réactif RH sur ces sites, qui conduit à la formation d'un ion carbonium [8]. Un ion carbonium est un carbocation dans lequel un des atomes de carbone est pentavalent (Figure I.4). Cette première étape nécessite une forte acidité, qui est disponible sur les catalyseurs acides solides. L'ion carbonium est ensuite déshydrogéné en un ion carbénium, carbocation avec un atome de carbone trivalent (Figure I.4). Une fois ce cation isomérisé, la séquence se termine par la désorption de l'ion iso-carbénium et par un transfert d'hydrure. Cet hydrure peut provenir d'un hydrocarbure, qui, du coup, régénère l'ion carbénium initial [8].

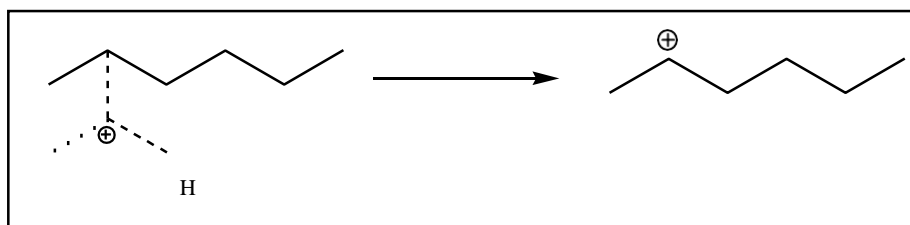


Figure I.4: Transformation d'un ion carbonium (I) en un ion carbénium (II)

La figure I.4 représente le mécanisme de formation de l'ion carbénium, l'ion carbénium formé est instable et subit par conséquent diverses transformations et notamment des réarrangements intramoléculaires.

La formation d'un intermédiaire cyclopropane protoné, à partir des ions carbéniums, a été proposée par plusieurs auteurs [8].

I.5.2.2 La catalyse acide sur des sites de Lewis

Certains chercheurs insistent sur la présence et la participation des sites acides de Lewis de la zircone sulfatée dans les réactions d'isomérisation d'alcane [21]. Un site acide de Lewis est susceptible d'accepter un ou plusieurs électron(s) : soit les sites acides Lewis Zr^{4+} et les bases de Lewis O de la zircone sulfatée. Cette paire acide-base est considérée comme le site actif.

L'isomérisation commence par une abstraction d'hydrure de l'hydrocarbure sur des atomes Zr coordinativement insaturés. Il se forme un ion carbénium. Celui-ci est stabilisé sur les sites basiques de Lewis [22,23]. Après isomérisation de cet ion, un alcane isomère désorbe par hydrogénation du cation à partir des hydrures créés pendant l'étape d'initiation.

I.5.3 Catalyse bifonctionnelle

Un catalyseur bifonctionnel comprenant un métal noble et une fonction acide sont largement utilisés dans les procédés de reformage y compris l'isomérisation, la déshydrocyclisation, etc.

Un catalyseur bi-fonctionnel est un catalyseur qui possède deux fonctions distinctes :

- Une fonction acide (catalyseur d'hydrocraquage) : qui est la fonction principale pour les réactions d'isomérisation, par exemple :

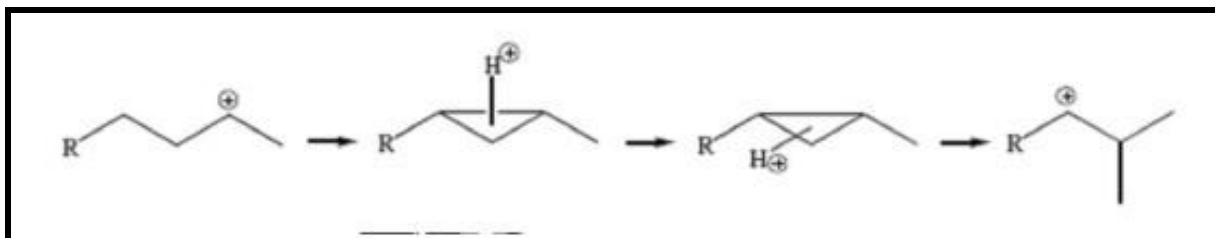


Figure I.5: Schéma représentant la fonction acide

- Une fonction métallique (hydrogénant), qui peut catalyser des réactions de réarrangement d'hydrocarbures. Métal sur un support neutre, monocristal ou film métallique, et plus particulièrement sur le Pt : Réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation et d'isomérisation.

Exemple : Déshydrogénation des cyclohexanes :

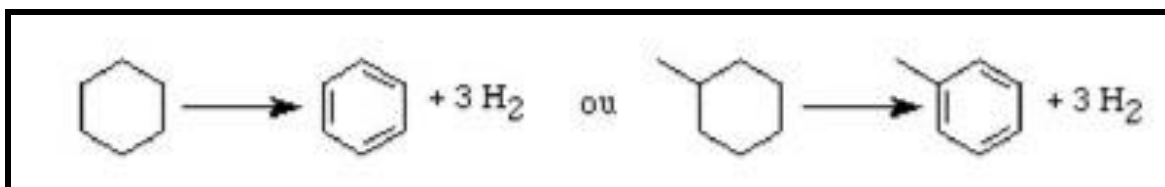


Figure I.6: Déshydrogénation des cyclohexanes

Le principe d'une telle réaction chimique sur un catalyseur bi-fonctionnel se déroule suivant le mécanisme proposé pour la première fois par Mills & al [24] en 1950. Suivant ce mécanisme, le réactif alcane, dans la phase gazeuse, 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 (figure I.7)[25].

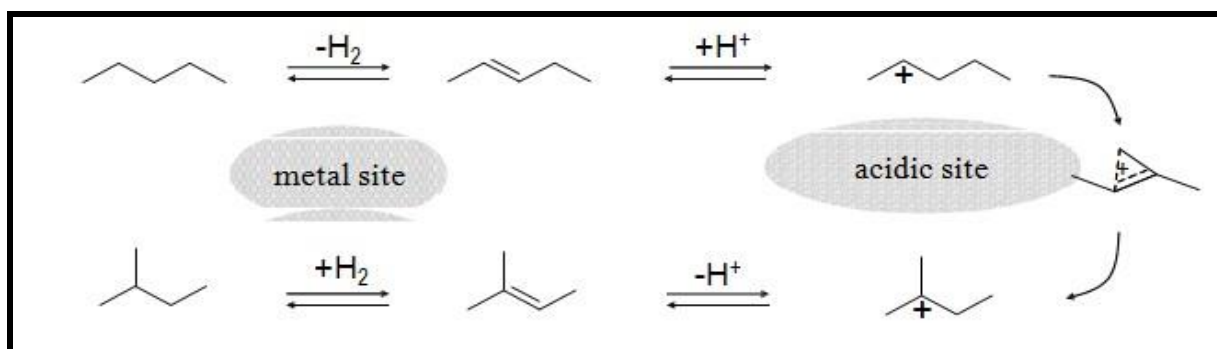


Figure I.7: mécanisme d'isomérisation sur un catalyseur bifonctionnel [21].

L'isomérisation passe par une succession d'étapes impliquant : la déshydrogénation de l'alcane sur un site métallique et la formation d'une oléfine intermédiaire. L'oléfine formée va ensuite, par diffusion, atteindre un site acide pour être protonée en ion carbénium. Cet ion va subir soit des réarrangements de squelette pour donner les produits d'isomérisation ou bien le craquage par β -scission pour donner les produits non désirables.

Chao et al. [26] et Tomishig et al. [27] ont postulé que l'isomérisation du nC₄ suit un mécanisme monomoléculaire. Par l'utilisation de butanes marqués au ¹³C, Garin et al. [28] ont confirmé et ont ajouté que la réaction se fait par la formation d'un intermédiaire cyclopropane protoné.

Par contre, Liu et al. [29-31] ont pensé que l'isomérisation ne peut se faire via cet intermédiaire, car sa formation suppose celle d'ions carbéniums primaires, qui sont très instables d'un point de vue thermodynamique. En fait, ils affirment, sur la base d'études faisant intervenir des molécules de n-butane doublement marquées au ¹³C en 1 et 4, que le mécanisme prédominant est le mécanisme intermoléculaire. Ce mécanisme bimoléculaire suppose la combinaison d'une molécule de butène avec un ion carbenium C⁴⁺.

L'ion carbénium octyle C⁸⁺ ainsi formé peut alors s'isomériser en ions carbéniums tertiaires, parmi lesquels certains sont connus pour subir facilement une β -scission en deux fragments iC₄. Aussi, Tabora et Davis [32], utilisant un butane marqué en 1, et Signoreto et al. [21] ont confirmé ce point de vue.

D'après Tran et al. [33], la différence dans les mécanismes d'isomérisation du butane, trouvée par Garin et al. [28] et Sachtler et al. [29-31], est principalement due à la nature du gaz utilisé dans les expériences, N₂ ou H₂. Tran et al. [33] montrent que, sous N₂, l'isomérisation se fait par un mécanisme bimoléculaire, et que l'hydrogène a un effet inhibiteur sur ce mécanisme. Cette observation permet alors à Tran et al. [33] d'expliquer les résultats des recherches

menées par Garin et al. [28] : le mécanisme intramoléculaire est prédominant car l'effet inhibiteur de H_2 est particulièrement prononcé du fait de sa pression partielle élevée.

Par ailleurs, Matsushashi et al. [34] ont envisagé les deux mécanismes : intra- et intermoléculaire.

La réaction monomoléculaire a lieu sur les sites acides de Lewis. Le butane y est converti en un cation butyle secondaire, qui s'isomérisé en un ion carbénium primaire via un intermédiaire cyclopropane protoné. Le cation primaire est facilement transformé en un ion tertiaire par un simple déplacement d'hydrogène. A la dernière étape, l'isobutane désorbe de la surface une fois que le cation tertiaire a accepté un hydrure provenant du site actif. Sur les sites acides de Brønsted, un proton s'ajoute à une liaison C-H du butane. L'ion carbonium alors formé se déshydrogène par élimination de H_2 en un cation butyle secondaire. Cet ion est le même que celui obtenu sur un site de Lewis. Celui-ci peut aussi suivre le mécanisme monomoléculaire. Toutefois, par l'élimination d'un proton sous forme H_2 , la surface du catalyseur est déficitaire en H^+ . C'est pourquoi, pour combler ce manque, le cation butyle libère un proton et devient un alcène. Cette molécule de butène est en fait l'intermédiaire de la réaction bimoléculaire. Après l'accumulation d'alcènes de surface, l'isomérisation via un intermédiaire $C^{\delta+}$ a lieu. Ainsi, ils proposent que le mécanisme monomoléculaire se déroule pendant la période d'induction de l'activité catalytique, alors que le mécanisme bimoléculaire démarre après la période correspondant à la formation des alcènes de surface.

I.6 CATALYSEURS DE L'ISOMERISATION

Depuis 1933, date à laquelle apparaît le premier catalyseur d'isomérisation, plusieurs générations de catalyseurs ont été étudiés et certains ont été commercialisés [35]. Nous citerons, dans ce qui suit, les plus importants :

I.6.1 Catalyseurs de type Friedel et Crafts

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

I.6.2 Métal noble supporté par l'alumine chlorée ou les zéolites

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

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

En raison de soucis d'ordre environnemental, le platine supporté sur les aluminés chlorés n'est pas le meilleur choix comme catalyseurs pour les procédés d'isomérisation parce qu'ils exigent l'addition continue de chlore pour maintenir l'activité. Par conséquent, les zéolites ont attiré un grand intérêt et ce pour leurs propriétés utiles, telles que l'acidité, la sélectivité de forme et la stabilité [36]. Ces catalyseurs ont fait l'objet de nombreuses applications industrielles pour l'isomérisation d'alcanes [37].

I.6.3 Hétéropolyacides et leurs sels

Les hétéropolyacides (HPA), tels que H₃PW₁₂O₄₀ et H₄SiW₁₂O₄₀, sont connus pour être des acides très forts, ils montrent une bonne activité dans la réaction d'isomérisation des alcanes, néanmoins, ils se désactivent rapidement par dépôt de coke. Kuang et al. [38] ont montré que la présence de l'oxyde mixte réduit, cérium-palladium, à la surface du solide hétéropolyacide/silice défavorise nettement les réactions de craquage et conduit par conséquent à une élimination du dépôt de coke. Par ailleurs, la présence du palladium métallique favorise l'activation de l'alcane, qui est difficile via une attaque directe, sur un site acide (proton). D'autre part, Ono et al [39], ont rapporté que H₃PW₁₂O₄₀ supporté sur Pd/carbone conduit à une conversion de 78% avec une sélectivité de 96% en isomères de l'hexane à une température de réaction de 150°C.

I.6.4 Catalyseurs à base d'oxyde de molybdène partiellement réduit

Ces catalyseurs réduits (à des températures proches de 350°C) sont actifs dans l'hydroisomérisation des alcanes C₄-C₇ [40-47]. Ils peuvent être plus sélectifs que ceux à base de Pt/zéolite et plus résistants à l'empoisonnement au soufre et à l'azote, de plus ils ne conduisent pas à la formation des aromatiques [43,45].

I.6.5 Catalyseurs $ZrO_2-SO_4^{2-}$ et $Pt/ZrO_2-SO_4^{2-}$

La zircone sulfatée est un solide acide, elle est active dans divers types de réactions chimiques telles que : l'isomérisation des hydrocarbures, l'alkylation, l'estérification, la condensation et la cyclisation [48], elle a été proposée comme catalyseur d'isomérisation et d'alkylation pour la première fois par Holm et Baily dans un brevet enregistré en 1962 [49].

Par la suite, la zircone sulfatée a suscité beaucoup d'intérêt vers la fin des années 70, quand Hino et Arata [50] ont signalé que le butane pouvait être transformé en isobutane sur la zircone sulfatée même à température ambiante. Ils ont attribué l'activité élevée du catalyseur à ses propriétés superacides. L'acidité de la zircone sulfatée a été même comparée à celle des zéolites, cependant, des auteurs ont montré que l'acidité de la zircone sulfatée est beaucoup plus importante car les zéolites nécessitent des températures beaucoup plus élevées pour conduire aux conversions obtenues dans les réactions d'isomérisation du butane sur la zircone sulfatée [51]. Plus tard, il a été proposé que les performances catalytiques particulières de la zircone sulfatée dans l'isomérisation du n-butane sont dues à ses propriétés redox et que par conséquent, les intermédiaires dans la transformation des hydrocarbures sont des cations formés par abstraction d'un électron. L'activité de la zircone sulfatée peut alors être expliquée par la présence de sites Zr^{3+} et une matrice de lacunes d'oxygène qui permettent le transfert de charge entre les sites [52-55].

I.6.6 Catalyseurs WO_x/ZrO_2 et MoO_x/ZrO_2

Pour surmonter l'inconvénient de la désactivation rapide par empoisonnement des sites actifs et la perte de soufre dans le cas de la zircone sulfatée, une autre classe de catalyseurs a été rapportée et a suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine des réactions d'isomérisation. Il s'agit d'un catalyseur actif, sélectif, stable, peu sensible et régénérable, qui est l'oxyde de tungstène supporté sur l'oxyde de zirconium (WZ). Hino et Arata [56], ont rapporté que le catalyseur WZ est actif dans la réaction d'isomérisation du n-butane à 50°C.

Depuis, les solides de type WZ ont attiré l'attention de plusieurs chercheurs, en effet, ce catalyseur a été examiné dans divers types de réactions chimiques, telles que : l'isomérisation du n-butane [57], la déshydratation du glycérol [58,59], la réduction des NO_x par NH_3 [60] et par CO [61], l'estérification de l'acide acétique avec : le méthanol [62], le 1-heptanol [63].

Une autre classe de catalyseurs qui présente des propriétés semblables a fait l'objet de plusieurs études dans le domaine de la catalyse, c'est l'oxyde de molybdène (MoO_3) supporté sur ZrO_2 [64-69], en effet, il a également été montré que le solide MoZr, présente une activité dans les réactions d'isomérisation des alcanes [70].

Par ailleurs, il a été montré que le catalyseur PtWZ présente une meilleure sélectivité des produits isomères et une plus grande stabilité par rapport au solide PtZS bien que ce dernier soit plus actif [71,72].

I.7 MECANISME D'ISOMERISATION

Actuellement, il existe deux mécanismes identifiés, appelés voies monomoléculaire et bimoléculaire.

I.7.1 La voie monomoléculaire

Cette voie est initiée par la protonation du n-butane, par les sites acides de Brønsted, conduisant à un ion carbonium secondaire, qui subit une déshydrogénation pour donner un ion carbénium secondaire [40,73]. Dans certains cas, ces intermédiaires chargés positivement peuvent être stabilisés par des atomes d'oxygène, donnant des espèces d'alkoxyde [74]. Au départ, on pensait que cet ion carbénium formait ensuite un intermédiaire méthylcyclopropane, comme on l'a observé dans l'isomérisation du pentane et de l'hexane. Cependant, il a été démontré depuis qu'une telle espèce est en fait un état de transition, qui conduit à un brouillage du carbone, et non de l'isobutane [75,76]. Au lieu de cela, un déplacement du méthyle peut se produire, ce qui donne un ion carbénium isobutyle tertiaire (Figure I.8). Les intermédiaires carbénium sont ensuite neutralisés par transfert d'hydrogène à partir d'autres espèces, pour former des produits neutres.

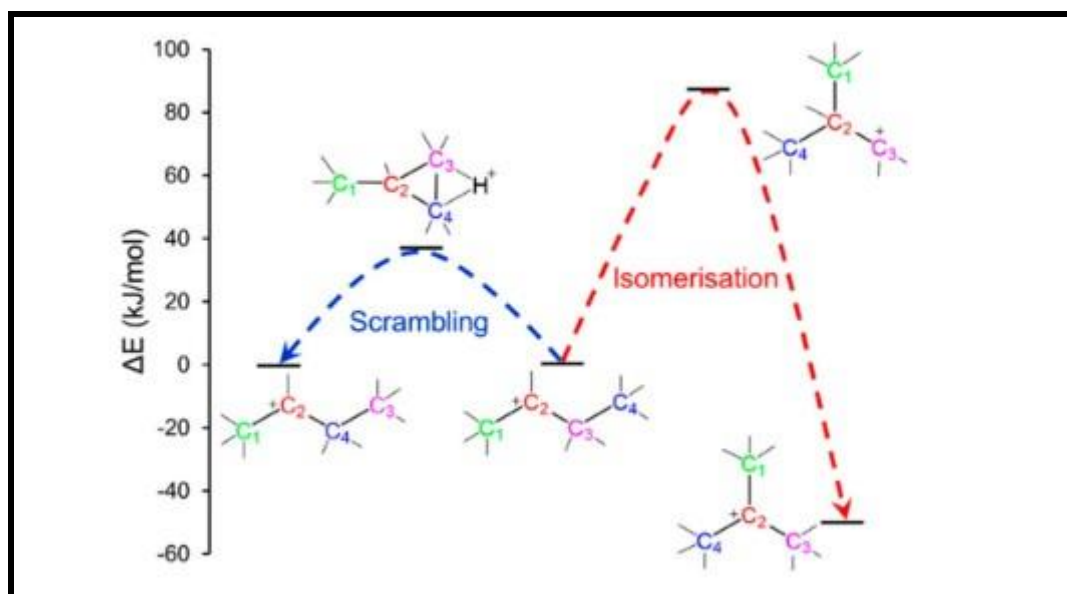


Figure I.8: Constats théoriques basés sur la voie monomoléculaire de l'isomérisation [72,73].

I.7.2 Le mécanisme biomoléculaire

Ce mécanisme émet l'hypothèse de la formation d'espèces intermédiaires $C_8H_{17}^+$, formées par la combinaison du carbénium n-butyle avec soit une oléfine en C_4 soit une autre molécule de butane, après déshydrogénation (figure I.8) [23,73]. Les oléfines en C_4 sont généralement présentes en tant qu'impuretés d'alimentation, car la séparation des butanes et des butènes est extrêmement difficile, ou les oléfines peuvent être formées dans la réaction par déshydrogénation du butane. La nécessité de former du butène in situ pour cette voie est l'une des raisons pour lesquelles de nombreux catalyseurs industriels sont bifonctionnels, contenant à la fois des espèces acides et des espèces de métaux nobles [58]. Une fois formés, ces intermédiaires en C_8 peuvent subir soit une scission régulière, conduisant à l'isomérisation, soit une scission irrégulière conduisant à la disproportion.

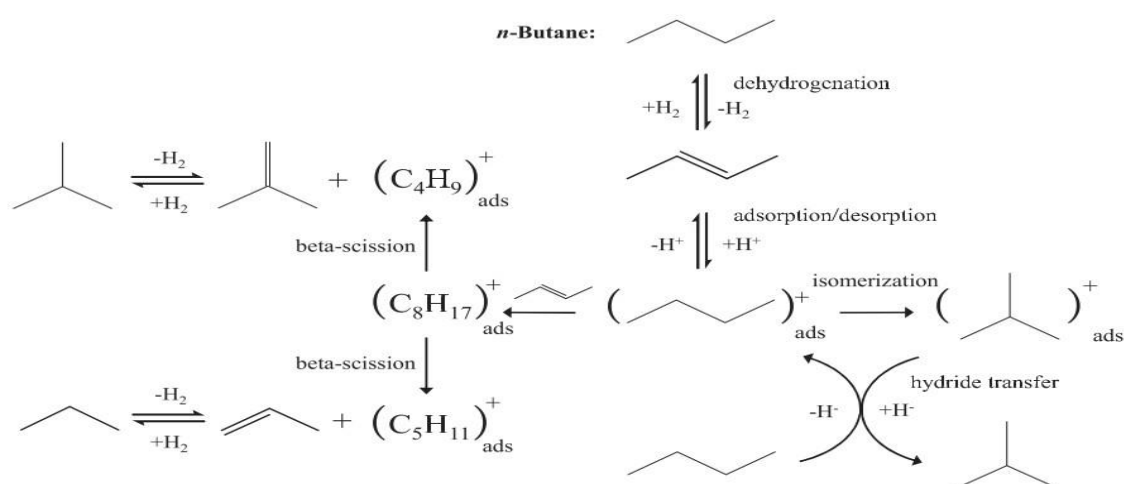


Figure I.9 : Mécanisme de la réaction d'isomérisation de n-butane en isobutane [37].

I.8 STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES OXYDES DE TUNGSTÈNE SUPPORTÉS

I.8.1 Structure des oxydes de tungstène supportés

Les trioxydes de tungstène sont connus comme des solides thermiquement instables, c'est pourquoi, ils sont souvent utilisés sous la forme de catalyseurs supportés, pour palier à leur instabilité aux températures élevées. Les catalyseurs supportés à base d'oxyde de tungstène ont été très étudiés à cause de leur performance particulière dans plusieurs processus industriels tels que l'hydrodésulfuration (HDS), l'oxydation partielle et la métathèse des oléfines [78-82].

Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 et MgO ont été utilisés comme supports pour les oxydes de tungstène et les propriétés physico-chimiques et catalytiques des catalyseurs ainsi préparés ont été étudiées par plusieurs auteurs [66,92] [87-90]. Dans ces catalyseurs supportés, l'oxyde de tungstène est déposé sur la surface d'un autre oxyde de grande surface spécifique et ne possédant pas d'activité catalytique propre, il constitue, donc, la phase active du système. Les forces d'interaction oxyde-support peuvent influencer la morphologie et la réductibilité de la phase active et avoir, ainsi, un effet sur l'activité et la sélectivité du catalyseur, ces forces d'interaction dépendent de plusieurs paramètres telles que : la nature du support [92-96] et de la teneur de la phase active [91,97] .

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

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

- **LRS** : le principe est la détermination de la teneur minimale en tungstène correspondant à l'apparition, sur le spectre Raman, des bandes caractéristiques de l'oxyde libre [98-100].
- **XPS** : le changement de pente de la courbe qui représente le rapport des concentrations atomiques superficielles du métal et du support en fonction de la teneur en métal indiquerait que l'on a atteint la monocouche [98, 101,102].

a) Influence du support

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

Les résultats ont montré que la dispersion de WO_3 est meilleure sur l'oxyde de niobium que sur l'alumine, en effet, la formation des cristallites de WO_3 sur la surface de Nb_2O_5 exige des teneurs en tungstène beaucoup plus élevées que sur Al_2O_3 [103].

Baker [104], a pour sa part, axé ses recherches sur l'influence de la nature de la phase cristalline, α ou γ , de l'alumine utilisée comme support. Selon cet auteur, l'utilisation de la

phase α - Al_2O_3 en tant que support modifie l'interaction phase oxyde- support". Il a ainsi constaté que la réduction des catalyseurs supportés sur α - Al_2O_3 était plus facile comparée à celle des catalyseurs supportés sur γ - Al_2O_3 . D'autre part, Lebarbier et al.[105], ont étudié l'influence de la cristallinité initiale du support sur les propriétés structurales et catalytiques des solides à base de tungstène supportés sur oxyde et hydroxyde de titane et de zirconium, d'après ces auteurs [106], les solides préparés présentent des propriétés structurales et catalytiques comparables et qu'aucun effet significatif de la forme initiale du support n'a été constaté. Récemment, ces résultats ont été contredits par Zhou et al. [106], qui ont montré que des clusters WO_x contenant des cations de zirconium constituent les espèces les plus actives, ces clusters ne peuvent se former que dans le cas d'une préparation impliquant un précurseur amorphe de la zircone tel que $\text{ZrO}_x(\text{OH})_{4-x}$.

Par ailleurs, dans une étude menée sur des catalyseurs W/SiO_2 , il a été montré que l'utilisation de la silice en tant que support, réduit considérablement l'interaction oxyde de tungstène-support et par conséquent augmente la réductibilité de la phase oxyde de tungstène présente à la surface, en comparaison avec l'oxyde de tungstène supporté sur alumine- γ [108,109].

b) Influence de la teneur en tungstène

Plusieurs auteurs [110,111] confirment qu'à des teneurs inférieures à la valeur correspondant à la monocouche, des espèces monotungstates isolées, difficiles à réduire, prédominent sur la surface des catalyseurs supportés sur l'oxyde de zirconium. En revanche, les cristallites tridimensionnelles WO_3 , fortement réductibles, coexistent avec les polytungstates amorphes bidimensionnels à des teneurs excédant la monocouche. Ainsi, la présence d'un maximum de l'activité catalytique aux densités intermédiaires de WO_x représente un compromis entre l'accessibilité aux espèces WO_x et leur réductibilité [112-114]. De plus, pour des solides $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, il s'est avéré que la structure de l'oxyde de tungstène supporté varie en fonction de la densité du tungstène en surface (W/nm^2) :

- **En dessous de la monocouche ($< 5.5\text{W}/\text{nm}^2$)** : les diffractogrammes n'ont montré que des raies correspondants au support.
- **En dessus de la monocouche ($5.5\text{W}/\text{nm}^2$)** : des raies caractéristiques de WO_3 orthorhombique apparaissent [115].

c) Influence de la température de calcination

C. Martin et al. [115] ont étudié l'influence de la température de calcination (entre **700°C et 1000°C**) sur la morphologie des espèces constituant la surface du catalyseur 14.7% en poids $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, ils ont mis en évidence que lorsque l'échantillon est calciné à 700°C seules les cristallites WO_3 orthorhombiques très dispersées constituent la surface. Une augmentation de la température de calcination à 900°C entraîne une transformation partielle de la phase γ -alumine en phase θ et la disparition des raies caractéristiques de WO_3 accompagnée de l'apparition de nouvelles raies caractéristiques de $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Cette transformation est totale après calcination à 1000°C.

d) Influence de la méthode de préparation

Dans une étude [116] menée sur des catalyseurs W/ZrO_2 , préparés par les méthodes d'imprégnation et de coprécipitation, les diffractogrammes de rayons X, ont montré que pour la même teneur, les raies, correspondant aux cristallites WO_3 , sont plus intenses dans le cas des solides préparés par la méthode d'imprégnation. De plus, la densité du tungstène en surface correspondant à l'apparition des raies caractéristiques diffère pour les deux méthodes de préparation : $5.5 \text{ W}/\text{nm}^2$ pour la méthode d'imprégnation contre $7.3 \text{ W}/\text{nm}^2$ pour la méthode de coprécipitation. Par conséquent, les auteurs suggèrent que la méthode de coprécipitation favorise la dispersion, des espèces WO_x sur la surface de l'oxyde de zirconium en retardant la formation des cristallites WO_3 . D'autres auteurs ont également rapporté qu'une meilleure dispersion des espèces WO_x est obtenue pour les catalyseurs préparés par la méthode de coprécipitation [117] et sol gel [118] par rapport à ceux préparés par imprégnation.

D'autre part, Boyse et Ko [119] ont étudié la performance catalytique des échantillons préparés par imprégnation et sol-gel, dans la réaction d'isomérisation du n-butane, en fonction de la température de calcination, ils ont trouvé qu'à teneur égale en tungstène, les échantillons préparés par sol gel nécessitent des températures de calcination plus élevées pour être actifs, les auteurs expliquent ceci par le fait que dans la méthode sol gel les espèces de tungstène doivent d'abord migrer vers la surface du support avant de former les espèces actives, néanmoins ces auteurs ont conclu, en utilisant la spectroscopie infrarouge, que la nature et la structure des espèces WO_x actives étaient les mêmes indépendamment de la méthode de préparation utilisée.

I.9 L'ACTE CHIMIQUE DE LA REACTION HETEROGENE

La réaction chimique à travers un catalyseur implique plusieurs étapes depuis le réactif jusqu'au produit désiré. Ces étapes sont schématisées dans la **figure 1.9** ci-dessous :

- Transfert externe des réactifs à travers la couche limite (interface fluide/solide) où il y a un gradient de concentration dans cette zone.
- Transfert interne des réactifs, c'est la diffusion dans les pores du grain catalytique
- Adsorption des réactifs sur les sites catalytiques
- Réaction catalytique qui est une suite de réactions élémentaires sur les sites actifs
- Désorption des produits vers l'extérieur par les mêmes étapes en sens contraire (désorption, diffusion interne et externe) [120].

1. Diffusion externe des réactifs
2. Diffusion interne des réactifs
3. Adsorption des réactifs
4. Réaction chimique sur le site
5. Désorption des produits
6. Diffusion interne des produits
7. Diffusion externe des produits

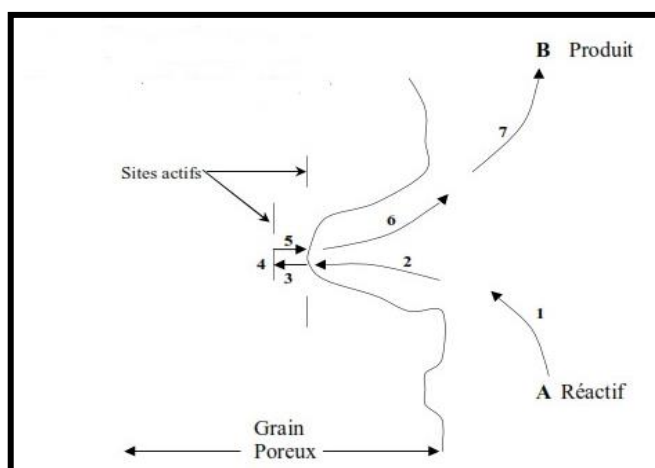


Figure I.10: L'acte chimique de la réaction hétérogène [118]

I.10 CATALYSEURS SUPPORTEES

Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Cette surface spécifique est dépendante des propriétés remarquables de granulométrie et/ou de porosité interne des supports utilisés. L'utilisation de tels supports permet donc dans les procédés industriels d'atteindre des rendements de production élevés en mettant en œuvre des quantités faibles de catalyseurs. En outre, ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de la réaction. Ajoutons enfin, que l'utilisation d'un support permet de limiter les phénomènes

d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs.

L'usage industriel de ce type de catalyseurs est largement répandu dans la chimie de base (raffinage, pétrochimie, filière exploitant la réaction de réduction du monoxyde de carbone par l'hydrogène) et dans la chimie fine.

Les trois principales qualités que doit concilier le procédé de fabrication d'un catalyseur supporté sont les suivantes :

- Obtenir un catalyseur aussi actif, sélectif et stable que possible,
- Être économiquement rentable,
- Être parfaitement reproductible.

Pour cela, l'une des contraintes fixées est d'assurer une dispersion maximale des espèces actives, selon la réaction ciblée, à la surface externe ou interne du support. Notons que le terme de « dispersion » désigne la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs, autrement dit les sites actifs. Cette grandeur est inversement proportionnelle à la taille des éléments actifs et dépendante de la quantité de métal déposée. Une dispersion maximale est vivement recherchée dans le cas des métaux nobles (Pd, Rh, Pt, Ru par exemple) dont le coût élevé est évidemment le premier inconvénient d'utilisation.

Toutefois, la dispersion n'est pas la seule contrainte importante dans le processus d'élaboration du catalyseur. Selon la nature de la réaction envisagée la localisation du dépôt, appelée aussi répartition, est également un paramètre important.

Dans le cas de réactions extrêmement rapides on cherche à assurer une dispersion maximale des espèces métalliques à la périphérie du support (dépôt en croûte). Dans le cas contraire, une bonne dispersion dans la masse du support est souhaitée.

En dehors des critères liés à la nature de la dispersion et de la répartition des espèces métalliques, il faut tenir compte de l'effet du support dans le processus réactionnel. Ainsi, on peut distinguer deux cas :

En cas d'une catalyse bifonctionnelle, le support joue un rôle actif ; il est alors important d'obtenir un degré d'intimité optimal entre le métal et la surface du support, de manière à favoriser les transferts d'intermédiaires réactionnels d'une fonction catalytique à l'autre. La répartition du métal doit être homogène tant à l'échelle macroscopique que microscopique.

En cas d'une catalyse monofonctionnelle, le support est catalytiquement inerte. Si une dispersion élevée est en général l'objectif à atteindre ; en revanche une répartition homogène dans le support n'est plus obligatoirement un facteur favorable. C'est le cas de certains

catalyseurs d'hydrogénation sélective ou de post combustion automobile, où les métaux sont volontairement déposés en croûte pour tenir compte des limitations diffusionnelles [121,122].

Afin d'utiliser de façon la plus efficace possible les éléments métalliques, le catalyseur supporté devra présenter une dispersion des éléments actifs au sein de la matrice la plus élevée possible. La dispersion correspond à la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs. Le but est donc d'obtenir une surface active la plus grande possible avec une très faible teneur en métal et donc une très petite taille des éléments. Il est à noter que ceci sera d'autant plus vrai que les métaux concernés seront des métaux nobles (Rh, Pd, Pt, Ir,...) lesquels sont assez coûteux.

La dispersion au sein du support poreux de la phase métallique est donc une caractéristique importante d'un catalyseur supporté. En effet, selon le type de réaction catalytique visée, la localisation du métal actif peut jouer un rôle important.

En fonction du lieu de dépôt et donc du profil obtenu, quatre types de catalyseurs peuvent être élaborés, figure I.11 :

- Type uniforme, dépôt homogène,
- Type coquille d'œuf, dépôt en croûte,
- Type blanc d'œuf, dépôt dans une zone intermédiaire,
- Type jaune d'œuf, dépôt au cœur de la particule de support.

Ainsi, un catalyseur de type jaune d'œuf sera privilégié lors d'une transformation contrôlée chimiquement ou bien lorsque le catalyseur est exposé au problème d'attrition. De même, si un poison du catalyseur est présent dans le courant de réactifs et peut être adsorbé et fortement retenu à la surface du catalyseur, un catalyseur de type blanc d'œuf sera préféré. Par contre, dans le cas d'une réaction rapide où le phénomène de diffusion est limitant, on choisira plutôt un catalyseur de type coquille d'œuf.

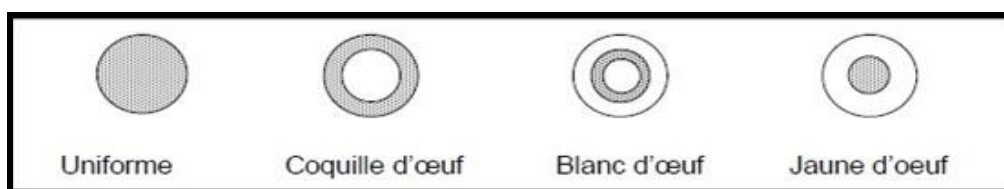


Figure I.11 : Différents types de catalyseurs en fonction de la distribution du métal dans les particules de support.

I.11 PREPARATION DE CATALYSEURS SUPPORTES PAR LES PROCÉDES CLASSIQUES

I.11.1 Préparation des catalyseurs monométalliques supportés

Les catalyseurs monométalliques supportés sont généralement préparés à partir d'un sel métallique ou d'un composé organométallique. Différentes techniques de préparation couramment utilisées sont présentées dans ce qui suit.

a) Les méthodes par imprégnation

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode comporte trois étapes essentielles : l'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant, le séchage du solide imprégné, la calcination et l'activation.

Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre.

Il faut dans la mesure du possible éviter :

- Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque du frittage du métal),
- Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple),
- Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

— Imprégnation avec interaction

Dans ce cas, le précurseur interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals, covalentes, ou encore ioniques. Le précurseur se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et celle du support, la surface spécifique du support, la température, le pH, etc.

Ce type d'imprégnation est le cas le plus fréquent et résulte d'opérations d'échange ionique, après mise en contact du solide avec une solution aqueuse d'un sel métallique à une température donnée. Les cations A_s , présents dans la solution, diffusent vers l'intérieur des pores et se substituent aux cations de compensation du solide B_z , jusqu'à atteindre l'équilibre, selon le schéma de réaction suivant :



Où les indices s et z se rapportent respectivement aux cations en solution et en phase solide.

Un exemple est la préparation de la zéolite Y acide à partir du sel de sodium NaY selon la réaction d'échange [123,124] :



Par calcination on obtient la forme acide :



— Imprégnation sans interactions

Dans l'imprégnation sans interaction, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le sel précurseur.

Lors de l'imprégnation sans interaction, deux cas peuvent être distingués selon que la porosité du support est remplie au départ par l'air ambiant ou préalablement remplie par le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas.

— Imprégnation capillaire

L'imprégnation capillaire est principalement caractérisée par son exothermicité, et par les pressions capillaires développées dans les pores, autrement dit la vitesse avec laquelle les pores sont remplis.

Exothermicité : Un dégagement de chaleur se produit lors de la substitution de l'interface solide-gaz par une interface solide-liquide.

Ce phénomène est souvent sans grande conséquence sur la qualité de l'imprégnation excepté dans les cas particuliers suivants :

- Le précurseur a une concentration proche de celle à saturation,
- La solution présente un mélange de plusieurs précurseurs métalliques.

La fixation du solvant (eau) à la surface du solide lors de l'emploi d'une solution ayant une concentration en précurseur voisine de la saturation conduit à la fois à une augmentation de la température et à une précipitation d'un composé mixte ayant une composition éloignée de la solution mère. Pour éviter ces phénomènes indésirables, une des solutions envisagées consiste à prétraiter le support par un courant de vapeur d'eau surchauffée (désactivation du support) à des températures inférieures à 200°C. Cette opération conduit à la formation d'un film liquide

à la surface du solide (couche adsorbée). Ainsi, lors de l'immersion du support dans la solution mère, les phénomènes de fixation du solvant à la surface du support peuvent être évités, entraînant une minimisation de l'élévation de température à l'échelle locale [125].

Selon Che et al. [125] cette technique est préférable au refroidissement de la suspension qui peut être coûteux et parfois peu efficace.

Pressions développées dans les pores et temps de pénétration par capillarité.

Dès la mise en contact de la solution avec le support, celle-ci est aspirée à l'intérieur des pores. Une partie de l'air présent dans la porosité va être emprisonné et comprimé dans les pores sous l'effet des forces capillaires.

La différence de pression, Δp_c , entre deux phases séparées par une interface courbe peut être représentée par l'équation de Laplace (Equation I.4) :

$$\Delta p_c = \frac{2\gamma_{LV} \cos \alpha}{r_{pore}} \quad (I.4)$$

Où r_{pore} représente le rayon des pores, α l'angle de contact, γ_{LV} la tension superficielle à l'interface liquide-gaz.

Si on considère que le liquide mouille parfaitement la surface, cette équation conduit à des valeurs très élevées de la tension capillaire pour des rayons de pores inférieurs à 100 Å.

Par ailleurs, le temps nécessaire à la pénétration du liquide dans les pores peut être estimé à partir de l'équation I.5 suivante, tirée du modèle du faisceau capillaire parallèle :

$$t_{cap} = \frac{2\mu x^2}{\gamma_{LV} \cos \alpha r_{pore}} \quad (I.5)$$

Où μ est la viscosité du liquide et x , la longueur du pore équivalent au rayon de la particule multiplié par le facteur de tortuosité.

Le remplissage des pores est un phénomène rapide, mais dans la réalité il faut tenir compte d'un phénomène parasite, l'élimination de l'air occlus. Certains auteurs [126] ont étudié la cinétique d'imprégnation d'une solution dans deux supports, l'un microporeux caractérisé par une répartition de taille de pores monomodale et l'autre à répartition bimodale (micropores et macropores). Il en ressort que pour un solide microporeux, l'imprégnation est limitée par la cinétique de dissolution de l'air; alors que pour un support à répartition bimodale la solution parvient très vite dans les macropores, puis s'introduit dans les micropores avoisinants en chassant l'air occlus vers les macropores.

La dissolution de l'air dans les macropores sera plus longue que dans le cas d'un solide microporeux du fait des pressions capillaires plus faibles. On peut s'affranchir de ce phénomène en réalisant une imprégnation sous vide, mais cette alternative est peu utilisée à l'échelle industrielle.

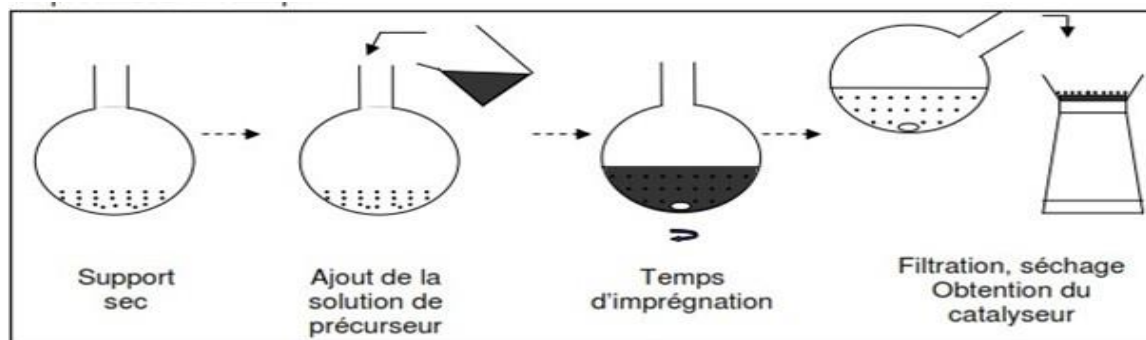


Figure I.12 : Procédés d'imprégnation capillaire à l'échelle du laboratoire.

— Imprégnation diffusionnelle

L'imprégnation diffusionnelle consiste à réaliser dans un premier temps l'imbibition du support par le solvant, puis de son immersion dans une solution contenant le précurseur métallique. Ce sel métallique va migrer lentement dans les pores sous l'effet d'un gradient de concentration entre le milieu extragranulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps de migration sera bien plus long que dans le cas de l'imprégnation capillaire. A titre indicatif, nous avons comparé le temps d'imprégnation par de l'eau par capillarité avec celui d'imprégnation par diffusion des particules de 1 mm de diamètre, d'une porosité interne de 0,5 et ayant un diamètre de pores de 8 nm.

Bien entendu, dans le cas d'une imprégnation diffusionnelle, un excès de solution est nécessaire ce qui peut être délicat à mettre en œuvre dans le cas d'utilisation de précurseurs métalliques contenant des métaux nobles.

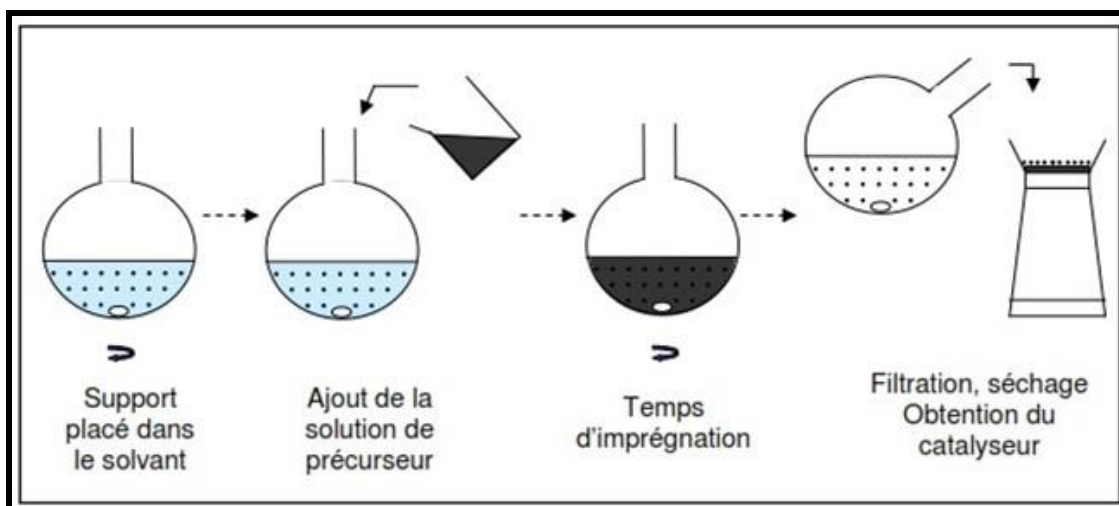


Figure I.13 : Procédés d'imprégnation diffusionnelle à l'échelle du laboratoire

I.11.2 Préparation des catalyseurs bimétalliques supportés

Les méthodes de préparation classiques par co-imprégnation ou par imprégnation successive sont présentées rapidement dans une première partie. Des techniques optimisées sont ensuite présentées dans une seconde partie.

— Imprégnation successive

Dans un premier temps, le catalyseur monométallique est préparé par imprégnation du sel métallique du premier métal, puis activé par traitement thermique. Le catalyseur bimétallique est ensuite préparé de la même manière, par imprégnation du sel métallique du deuxième métal sur le catalyseur monométallique synthétisé précédemment. Il est ensuite activé.

— Co-imprégnation

Par cette technique, les sels métalliques des différents métaux sont imprégnés simultanément sur le support. Le support imprégné est ensuite séché et activé.

I.11.3 Séchage

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80°C et 200°C afin d'éliminer le solvant. Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, la présence de composés ioniques fortement liés à la surface des pores dont l'énergie de liaison est beaucoup plus importante que celle nécessaire à l'évaporation du solvant, rend l'étape de séchage anodine.

Par contre, il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques lors d'une imprégnation sans interaction. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de

température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

Selon certains auteurs, la qualité du produit obtenu dépend du contrôle et de la maîtrise des paramètres clés du processus de séchage à savoir [127] :

- La composition de l'atmosphère du séchoir,
- Couplage des cinétiques de transfert de chaleur et de matière,
- Le niveau de température.

La figure I.14 extraite des travaux de Fulton [128] montre que la vitesse de séchage a un effet notable tant sur l'homogénéité du lot que sur la réactivité du catalyseur obtenu. Lorsque le séchage est réalisé dans des conditions douces, (faible température et forte humidité relative du gaz dans le séchoir) on obtient un produit homogène avec une très grande réactivité. Par contre, dans les conditions opposées, le produit présente des hétérogénéités tant sur le plan visuel (couleur) que chimique (réactivité). Il faut préciser que la réalisation du séchage dans les conditions douces présente les inconvénients technologiques liés au volume important de l'appareillage (temps de séjour élevé). De plus, une teneur en humidité résiduelle élevée du produit peut conduire aux phénomènes de mottage lors du stockage ou à des manutentions et des transports difficiles du catalyseur ainsi séché.

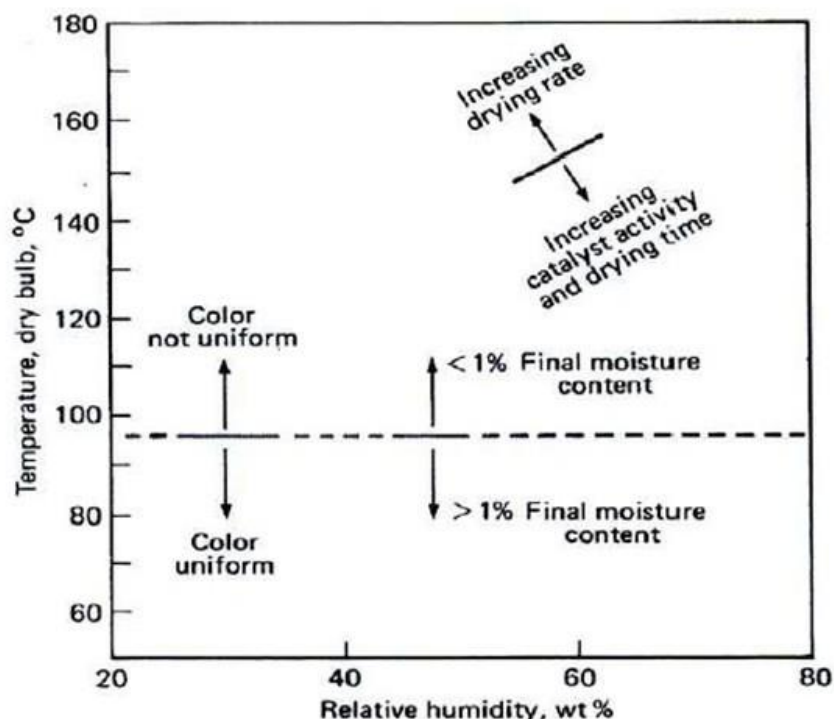


Figure I.14 : Paramètres influençant les performances des catalyseurs [128]

Les phénomènes mis en jeu lors du séchage sont schématisés sur la figure I.14 :

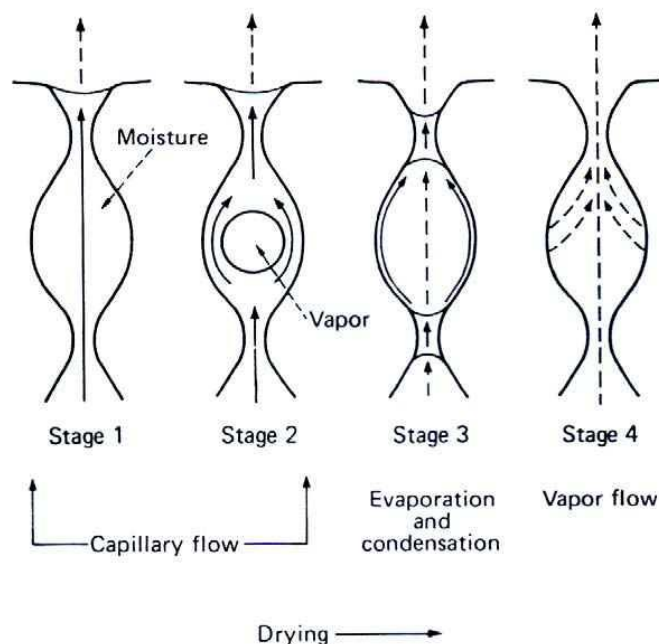


Figure I.15 : Schématisation des étapes du séchage

Initialement, les pores sont saturés en liquide de même qu'un film liquide recouvre la surface. Dans ces conditions, le séchage est localisé à la surface externe du solide, la vitesse de séchage est contrôlée par le transfert externe de chaleur et de matière, fortement conditionné par l'hydrodynamique du séchoir (étape 1).

Une fois que l'eau superficielle est éliminée, l'évaporation prend place à l'intérieur des pores. La vapeur ainsi générée dans les pores permet au liquide d'en être exclu (étape 2). Si le séchage est trop rapide, la surpression créée par une évaporation locale peut entraîner un éclatement des pores. Dans l'étape 2, l'eau évaporée est celle qui est liée à la matrice du solide par les forces capillaires (eau solvant).

Le séchage se poursuivant, le liquide fixé à la matrice du solide par les forces capillaires se vaporise et seule l'eau adsorbée et l'eau liée par liaisons chimiques resteront dans les pores (étape 3). Cette troisième étape dite « étape d'évaporation-condensation » est caractérisée par l'évaporation de l'eau dans les pores de grandes dimensions et une condensation partielle dans les pores de très faibles dimensions.

La dernière étape consiste à éliminer l'eau adsorbée jusqu'à atteindre l'humidité résiduelle souhaitée (étape 4). La teneur en eau finale du solide est le plus souvent conditionnée par la

température finale du solide et l'humidité absolue du gaz présent dans le séchoir. Dans le cas d'un support présentant une microporosité, l'humidité résiduelle sera préférentiellement localisée dans les pores de plus faible taille par phénomène de capillarité.

Précisons enfin, qu'au fur et à mesure que l'évaporation du solvant progresse, la solution se concentre dans les pores jusqu'à atteindre la limite de solubilité du précurseur. Le dépôt de ce dernier va alors se produire selon la vitesse de séchage de deux manières différentes :

- si la vitesse de séchage est faible, l'évaporation se fera dans des conditions douces. Dans ces conditions, le liquide a le temps de diffuser du cœur des particules vers la surface. Le dépôt se fera sur la plus grande partie de la surface des pores. L'augmentation de la concentration se faisant de façon progressive, il en résulte un dépôt solide peu divisé.
- si la vitesse de séchage est importante, un fort gradient de température est généré induisant la migration de la solution à l'extérieur des pores [82]. Le dépôt se fera au niveau des zones d'évaporation les plus intenses, ménisques et film. Les sursaturations en précurseur atteintes sont importantes, le dépôt solide sera très divisé.

I.11.4 Calcination

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (400°C à 600°C).

Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique.

Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu :

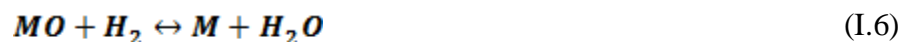
- décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur,
- modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques.

La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité.

I.11.5 Activation

L'activation est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs hétérogènes. Elle consiste à mettre le solide dans un courant gazeux de dihydrogène ou d'un mélange hydrogène/azote, à haute température. L'objectif est la réduction de l'oxyde métallique en métal selon la réaction I.6.



Cette étape est fortement complexe et dépend d'un nombre important de paramètres tels que la vitesse de montée en température du solide, la température finale et la durée de l'opération, et la composition de l'atmosphère gazeuse. Il faut préciser que le choix de ces paramètres dépend du type du système catalytique choisi (support/métal) et de la nature du précurseur. Cependant, les travaux de certains auteurs [129] s'accorde sur les faits que la composition de l'atmosphère gazeuse joue un rôle important sur la dispersion du métal. La présence de faible concentration en vapeur d'eau dans le milieu nuit à la dispersion du métal.

Pour ces mêmes raisons, le débit d'hydrogène utilisé lors de cette étape est largement supérieur à celui réellement nécessaire pour maintenir une pression partielle de vapeur d'eau dans le milieu la plus faible possible.

Pour certains types de catalyseurs, l'activation du support peut être réalisée en phase liquide, en utilisant le formaldéhyde ou l'hydrazine comme agent réducteur.

I.11.6 Quelques techniques industrielles d'imprégnation

Industriellement, l'imprégnation du support par la solution métallique, est réalisable selon deux procédés. Dans le premier cas, le solide est immergé dans la solution métallique pendant un temps donné. Le volume de la solution introduite excède le volume des pores, on parle ainsi de « wet » ou « soaking » imprégnation.

Le schéma simplifié du procédé est donné sur la figure I.16.

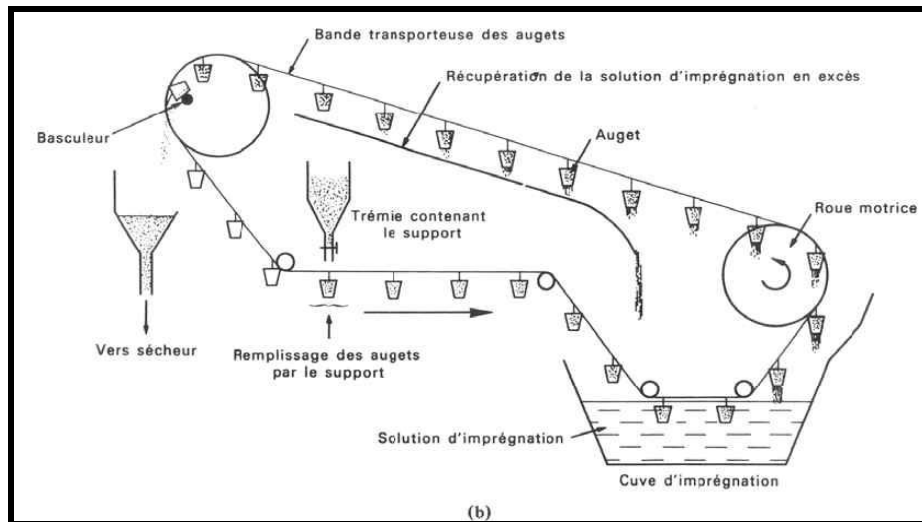


Figure I.16 : Procédé d'imprégnation par immersion

Le support est déposé dans des augets et une trémie assure leur transport jusqu'à la cuve où est réalisée l'imprégnation. Le temps de contact est calculé afin que le support soit complètement saturé par la solution. L'excès de solution qui s'écoule à la sortie de la cuve est recyclé. Un dispositif spécial permet de basculer le support imprégné dans le sécheur. Cette technique a l'avantage de bien évacuer la chaleur d'imprégnation mais par contre est onéreuse quant à l'utilisation de précurseurs métalliques à base de métaux nobles. [130].

En ce qui concerne le deuxième procédé ; la solution est pulvérisée sur le support maintenu en mouvement dans un tambour rotatif. Cette technique dite d'aspersion est schématisée sur la figure I.17.

La quantité de solution introduite est équivalente au volume total des pores, ou légèrement plus faible [131] . Ce type d'imprégnation est appelée « dry impregnation » ou « incipient wetness impregnation ».

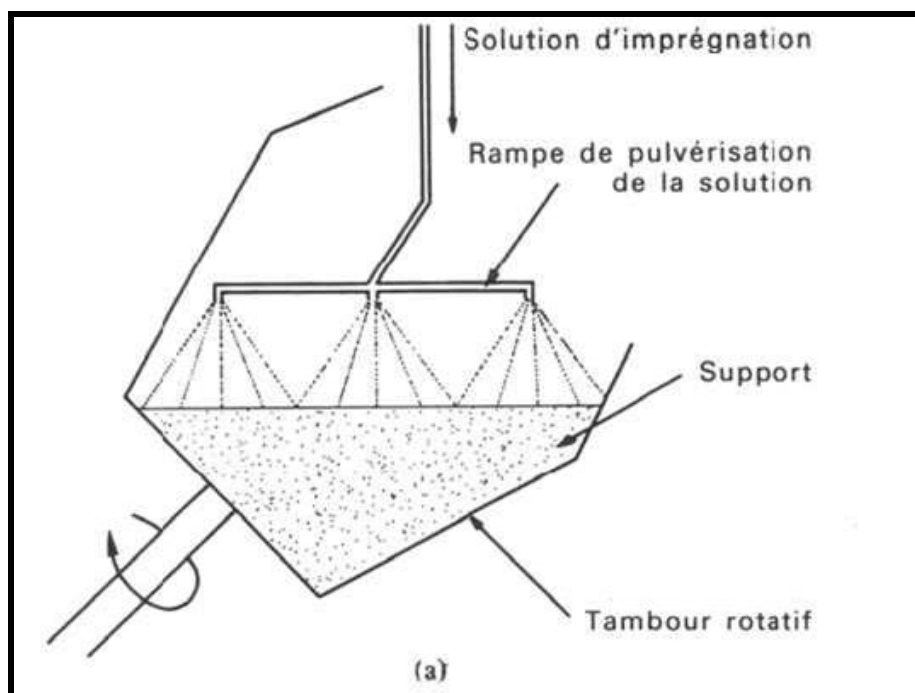


Figure I.17 : Procédé d'imprégnation par aspersion

La solution est pulvérisée à température ambiante, au moyen d'une rampe, sur le support placé dans un tambour rotatif en rotation assez rapide autour de l'axe. La pulvérisation s'arrête lorsque le volume introduit est équivalent au volume poreux. Après cette étape, le support humide est laissé au moins dix minutes sous agitation afin de s'affranchir des problèmes évoqués précédemment (dissolution de l'air occlus dans les pores). Un des inconvénients de cette technique est que les calories sont difficilement évacuées et qu'un échauffement d'une dizaine de degré peut apparaître.

a) Les méthodes par précipitation

La méthode par précipitation est largement employée lorsque les teneurs en métal déposé deviennent supérieures à 10-20 %. En deçà de ces teneurs l'imprégnation classique sera choisie [132].

L'objectif de cette technique consiste en la transformation dans une matrice poreuse d'une solution de sels métalliques en hydroxydes ou carbonates métalliques, par l'intermédiaire d'une base (NaOH, KOH, NH₄OH, NaHCO₃).

Au cours de cette réaction, le dépôt se fait selon les deux processus suivants :

- La précipitation de la solution en phase fluide dans les pores,
- L'interaction entre le produit formé et la surface des pores.

Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque le support contient des groupements hydroxyles (OH) en surface, par lesquels une interaction avec le métal est possible. Par exemple, les groupes silanols de la silice interagissent avec le nitrate de nickel provoquant ainsi la formation à la surface d'hydrosilicates plutôt que la formation d'hydroxydes[133].

En outre, cette méthode est envisageable dans le cas où le métal est peu onéreux (nickel) en raison de la nécessité d'un excès de solution.

Ces procédés ont été référencés par Berrebi et Bernusset [134]. Après cette étape, suivent les étapes classiques de séchage, décomposition et activation.

References bibliographiques

- [1] M. E. Potter, J. J. M. Le Brocq, A. E. Oakley, E. B. McShane, B. D. Vandegheuchte, and R. Raja, "Butane isomerization as a diagnostic tool in the rational design of solid acid catalysts," *Catalysts*, vol. 10, no. 9, pp. 1–35, 2020.
- [2] C. Woltz, "Kinetic studies on alkane hydroisomerization over bifunctional catalysts Christian," Technische Universität München, 2005.
- [3] K. Tanabe and W. F. Hölderich, "Industrial application of solid acid-base catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 181, no. 2, pp. 399–434, 1999.
- [4] M. Deeba and W. K. Hall, "The measurement of catalyst acidity. I. Titration measurements," *J. Catal.*, Vol 60, pp. 417-429, 1979.
- [5] M. Hino and K. Arata, "Synthesis of solid superacid of tungsten oxide supported on zirconia and its catalytic action for reactions of butane and pentane," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 18, pp. 1259–1260, 1988.
- [6] K. Rajesh, P. Mukundan, P. K. Pillai, V. R. Nair, and K. G. K. Warriar, "through Aqueous Sol-Gel Route," *Synthesis (Stuttg.)*, vol. 73, no. 8, pp. 2700–2705, 2004.
- [7] J. G. Lopez-Salinas *et al.*, "Skeletal isomerization of 1-butene on 12-tungstophosphoric acid supported on zirconia," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 175, pp. 43–53, 1998.
- [8] T. Yamaguchi, "Recent progress in solid superacid," *Appl. Catal.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–25, 1990.
- [9] J. R. Anderson and N. R. Avery, "The isomerization of aliphatic hydrocarbons over evaporated films of platinum and palladium," *J. Catal.*, vol. 5, no. 3, pp. 446–463, 1966.
- [10] J. H. Sinfelt, "Supported 'Bimetallic Cluster' Catalysts," vol. 315, pp. 308–315, 1973.
- [11] J. A. S. David W. Leyshon, "Enhanced production of propylene from higher hydrocarbons united," Unit States Patent, 1991.
- [12] G. W. Hearne and K. E. Furman, "United States Patent Office," *J. Am. Soc. Nav. Eng.*, vol. 39, no. 4, pp. 620–622, 2009.
- [13] M. L. Heilig, "United States Patent Office," *ACM SIGGRAPH Comput. Graph.*, vol. 28, no. 2, pp. 131–134, 1994.
- [14] A. Dhar, R. L. Vekariya, and P. Bhadja, "n-Alkane isomerization by catalysis—a method of industrial importance: An overview," *Cogent Chem.*, vol. 4, no. 1, p. 1514686, 2018.
- [15] J. M. Derfer, Charisman, C.E. Boord, *Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons*. Philadelphia: American Society for testing materials, 1958.
- [16] C. Chan Thaw "Sulfated zirconia deactivation during n-butane isomerization: an in situ UV-vis-NIR spectroscopic study, These de doctorat" Université technique de Berlin, 2008.
- [17] V. Linnemann, "Movement of MTBE through soil after groundwater contamination," *Berichte des Forschungszentrums Jülich*, vol. 4072, pp. 1–192, 2003.

- [18] J. Herwig, B. Schleppinghoff, S. Schulwitz, *Hydrocarbon Process* p. 86, June 1984
- [19] F. G. Gault, *Mechanisms of Skeletal Isomerization of Hydrocarbons on Metals*, vol. 30, no. C. Strasbourg, France, 1981.
- [20] D. I. Yordanov, P. S. Petkov, and S. P. Petkova, "on the Possible Mechanisms of Higher n-Alkanes Isomerisation," vol. 50, no. 2, pp. 25–29, 2008.
- [21] M. Signoretto *et al.*, "Platinum-promoted and unpromoted sulfated zirconia catalysts prepared by a one-step aerogel procedure: 2. Catalytic activity in the isomerization of n-butane," *J. Catal.*, vol. 167, no. 2, pp. 522–532, 1997.
- [22] J. C. Yori and J. M. Parera, "Isomerization of n-butane over Ni SO₄²⁻-ZrO₂," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 129, no. 1, pp. 83–91, 1995.
- [23] N. Satoh, J. I. Hayashi, and H. Hattori, "Kinetic study of hydrogen adsorption on sulfated zirconia-supported platinum," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 202, no. 2, pp. 207–213, 2000.
- [24] G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, and A. G. Oblad, "(Houdriforming Reactions) Catalytic Mechanism," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 45, no. 1, pp. 134–137, 1953.
- [25] U. B. DEMIRCI, "Caracterisation bifonctionnel particulier des catalyseurs supportes sur Pt, Ir, zirconie ou Pd sulfatee dans les reactions de reformage d'alcanes," These de doctorat, université louis pasteur strasbourg, 2002.
- [26] K. J. Chao, H. C. Wu, and L. J. Leu, "Skeletal isomerization of n-butane on zeolites and sulfated zirconium oxide promoted by platinum: Effect of reaction pressure," *Journal of Catalysis*, vol. 157, no. 2, pp. 289–293, 1995.
- [27] K. Tomishige, A. Okabe, and K. Fujimoto, "Effect of hydrogen on n-butane isomerization over Pt/SO₂ZrO₂ and Pt/SiO₂ + SO₄²⁻-ZrO₂," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 194, pp. 383–393, 2000.
- [28] L. S. et al. F. Garin, "Askeletal Rearrangement study of labelled butanes on a solid superacidcatalyst: sulfuric acid treated zirconium oxide," *J. Catal.*, vol. 151, pp. 26–32, 1995.
- [29] H. Liu, V. Adeeva, G. D. Lei, and W. M. H. Sachtler, "Butane isomerization over platinum promoted sulfated zirconia catalysts," *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 100, no. 1–3, pp. 35–48, 1995.
- [30] V. Adeeva, G. D. Lei, and W. M. H. Sachtler, "Competitive mechanisms of n-butane isomerization on sulfated zirconia catalysts," *Catal. Letters*, vol. 33, pp. 135–143, 1995.
- [31] H. Liu, G. D. Lei, and W. M. H. Sachtler, "Alkane isomerization over solid acid catalysts effects of one-dimensional micropores," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 137, no. 1, pp. 167–177, 1996.
- [32] J. E. Táborá and R. J. Davis, "The role of transition metal promoters on sulfated zirconia catalysts for low-temperature butane isomerization," *J. Catal.*, vol. 162, no. 1, pp. 125–133, 1996.
- [33] M.-T. Tran, N. S. Gnep, M. Guisnet, and P. Nascimento, "Influence of hydrogen and of

- reaction temperature on the mechanism of n-butane isomerization over sulfated zirconia,” *Catal. Letters*, vol. 47, pp. 57–61, 1997.
- [34] H. Matsushashi, H. Shibata, H. Nakamura, and K. Arata, “Skeletal isomerization mechanism of alkanes over solid superacid of sulfated zirconia,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 187, pp. 99–106, 1999.
- [35] D. MEZIANE, G. NEZZAL “Elaboration de catalyseurs de réduction et caractérisation Identification du catalyseur le plus performant Essais de mesures des performances dans un réacteur Photo-électro-catalytique,” Université houari boumediene Alger, 2018.
- [36] R. Roldán, F. J. Romero, C. Jiménez-Sanchidrián, J. M. Marinas, and J. P. Gómez, “Influence of acidity and pore geometry on the product distribution in the hydroisomerization of light paraffins on zeolites,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 104–115, 2005.
- [37] M. J. Wulfers and F. C. Jentoft, “Mechanism of n-butane skeletal isomerization on H-mordenite and Pt/H-mordenite,” *J. Catal.*, vol. 330, pp. 507–519, 2015.
- [38] W. Kuang, A. Rives, B. O. Ben Tayeb, M. Fournier, and R. Hubaut, “Isomerization of n-hexane over silica-supported heteropoly acids promoted by the reduced Ce-Ni oxides,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 248, no. 1, pp. 123–129, 2002.
- [39] Y. Ono, “A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes,” *Catal. Today*, vol. 81, pp. 3–16, 2003.
- [40] F. C. Meunier, “New insights into the reaction mechanism and the rate-determining step of n-butane hydroisomerisation over reduced MoO₃ catalysts,” *Chem. Commun.*, vol. 3, no. 15, pp. 1954–1955, 2003.
- [41] R. Burch, “Structural characterisation of high surface area reduced molybdenum oxide catalysts,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 74, pp. 2991–2999, 1978.
- [42] G. A. Tsigdinos and W. W. Swanson, “High Surface Area Molybdenum Catalysts: Preparation, Characterization, and Activity,” *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 17, no. 3, pp. 208–214, 1978.
- [43] A. P. E. York, C. Pham-Huu, P. Del Gallo, E. A. Blekkan, and M. J. Ledoux, “Comparative effect of organosulfur compounds on catalysts for the n-heptane isomerization reaction at medium pressure: Mo₂C-oxygen-modified, MoO₃-carbon-modified, Pt/γ-Al₂O₃, and Pt/β-zeolite catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 3, pp. 672–682, 1996.
- [44] P. Del Gallo, C. Pham-Huu, A. P. E. York, and M. J. Ledoux, “Comparison of the effects of nitrogen poisoning on molybdenum oxycarbide and Pt/β-zeolite catalysts in the isomerization of n-heptane,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, no. 10, pp. 3302–3310, 1996.
- [45] T. Matsuda, K. Watanabe, H. Sakagami, and N. Takahashi, “Catalytic properties of H₂-reduced MoO₃ and Pt/zeolites for the isomerization of pentane, hexane, and heptane,” *Appl. Catal. A*

- Gen.*, vol. 242, no. 2, pp. 267–274, 2003.
- [46] A. Benadda, A. Katrib, and A. Barama, “Hydroisomerization of n-heptane and dehydration of 2-propanol on MoO₂(Hx)ac. catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 251, no. 1, pp. 93–105, 2003.
- [47] H. Al-Kandari, F. Al-Khorafi, H. Belatel, and A. Katrib, “The bifunctional catalytic properties of a partially H₂-reduced MoO₃,” *Catal. Commun.*, vol. 5, no. 5, pp. 225–229, 2004.
- [48] G. D. Yadav and J. J. Nair, “Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 33, no. 1–3, pp. 1–48, 1999.
- [49] “V. C. F. Holm, G. C. Bailey, US Patent 3032599 (1962) 1-4,” vol. 3032599, p. 3032599, 1962.
- [50] K. H. M. Arata, “Reactions of Butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101/21, pp. 6439–6441, 1979.
- [51] A. Corma, V. Fornés, M. I. Juan-Rajadell, and J. M. L. Nieto, “Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO₄²⁻/ZrO₂ superacid catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 116, no. 1–2, pp. 151–163, 1994.
- [52] X. Li *et al.*, “Interaction between sulfated zirconia and alkanes: Prerequisites for active sites - Formation and stability of reaction intermediates,” *J. Catal.*, vol. 230, no. 1, pp. 214–225, 2005.
- [53] C. R. Vera, J. C. Yori, and J. M. Parera, “Redox properties and catalytic activity of SO₄²⁻/ZrO₂ catalysts for n-butane isomerization Role of transition metal cation promoters,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 167, pp. 75–84, 1998.
- [54] A. Ghenciu and D. Fărcașiu, “A comparative study of the catalytic behavior of aluminum chloride and sulfated zirconia,” *Catal. Letters*, vol. 44, no. 1–2, pp. 29–35, 1997.
- [55] D. Fărcașiu, A. Ghenciu, and J. Q. Li, “The mechanism of conversion of saturated hydrocarbons catalyzed by sulfated metal oxides: Reaction of adamantane on sulfated zirconia,” *J. Catal.*, vol. 158, no. 1, pp. 116–127, 1996.
- [56] M. Hino and K. Arata, “Synthesis of solid superacid of tungsten oxide supported on zirconia and its catalytic action for reactions of butane and pentane,” *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, no. 18, pp. 1259–1260, 1988.
- [57] A. H. Karim, S. Triwahyono, A. A. Jalil, and H. Hattori, “WO₃ monolayer loaded on ZrO₂: Property-activity relationship in n-butane isomerization evidenced by hydrogen adsorption and IR studies,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 433–434, pp. 49–57, 2012.
- [58] S. Rao Ginjupalli, S. Mugawar, P. Rajan N., P. Kumar Balla, and V. R. Chary Komandur, “Vapour phase dehydration of glycerol to acrolein over tungstated zirconia catalysts,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 309, pp. 153–159, 2014.
- [59] R. Znaiguia *et al.*, “Toward longer life catalysts for dehydration of glycerol to acrolein,”

- Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 196, pp. 97–103, 2014.
- [60] R. Foo *et al.*, “Formation of reactive Lewis acid sites on Fe/WO₃-ZrO₂ catalysts for higher temperature SCR applications,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 174–179, 2015.
- [61] M. Kantcheva, M. Milanova, and S. Mametsheripov, “In situ FT-IR spectroscopic investigation of gold supported on tungstated zirconia as catalyst for CO-SCR of NO_x,” *Catal. Today*, vol. 191, no. 1, pp. 12–19, 2012.
- [62] P. Wongmaneevil, B. Jongsomjit, and P. Praserttham, “Study on solvent/alkoxide molar ratios on synthesis zirconia nanoparticles for tungstated zirconia catalysts over esterification,” *Catal. Letters*, vol. 139, no. 1–2, pp. 42–49, 2010.
- [63] K. Ngaosuwan, B. Jongsomjit, and P. Praserttham, “The role of zirconia surface on catalytic activity of tungstated zirconia via two-phase esterification of acetic acid and 1-heptanol,” *Catal. Letters*, vol. 136, no. 1–2, pp. 134–140, 2010.
- [64] B. Samaranch, P. R. De La Piscina, G. Clet, M. Houalla, and N. Homs, “Study of the structure, acidic, and catalytic properties of binary mixed-oxide MoO₃-ZrO₂ systems,” *Chem. Mater.*, vol. 18, no. 6, pp. 1581–1586, 2006.
- [65] A. S. C. Brown, J. S. J. Hargreaves, and S. H. Taylor, “A study of ‘superacidic’ MoO₃/ZrO₂ catalysts for methane oxidation,” *Catal. Letters*, vol. 57, no. 3, pp. 109–113, 1999.
- [66] H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, and F. Hatayama, “Surface structures of molybdenum oxide highly dispersed on ZrO₂ and oxidation of propan-2-ol,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, no. 21, pp. 3659–3664, 1990.
- [67] W. Shi, H. Y. Liu, D. M. Ren, Z. Ma, and W. D. Sun, “Hydrothermal synthesis, characterization and catalytic properties of nanoporous MoO₃/ZrO₂ Mixed oxide,” *Chem. Res. Chinese Univ.*, vol. 22, no. 3, pp. 364–367, 2006.
- [68] C. Kenney, Y. Maham, and A. E. Nelson, “Characterization of monofunctional ZrO₂-MoO₃ catalysts for methylcyclopentane conversion,” *Thermochim. Acta*, vol. 434, no. 1–2, pp. 55–61, 2005.
- [69] R. S. Jong, G. L. Sung, and C. S. Dong, “Effect of dispersed MoO₃ amount on catalytic activity of NiO-ZrO₂ modified with MoO₃ for acid catalysis,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 27, no. 10, pp. 1623–1632, 2006.
- [70] J. C. Yori, C. L. Pieck, and J. M. Parera, “Alkane isomerization on MoO₃ /ZrO₂ catalysts,” *Catal. Letters*, vol. 64, pp. 141–146, 2000.
- [71] G. Larsen and L. M. Petkovic, “Effect of preparation method and selective poisoning on the performance of platinum supported on tungstated zirconia catalysts for alkane isomerization,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 148, pp. 155–166, 1996.
- [72] S. Kuba *et al.*, “Reaction pathways in n-pentane conversion catalyzed by tungstated zirconia: Effects of platinum in the catalyst and hydrogen in the feed,” *J. Catal.*, vol. 219, pp. 376–388,

- 2003.
- [73] N. Lohitharn, E. Lotero, and J. G. Goodwin, "A comprehensive mechanistic pathway for n-butane isomerization on sulfated zirconia," *J. Catal.*, vol. 241, no. 2, pp. 328–341, 2006.
- [74] M. Boronat and A. Corma, "Are carbenium and carbonium ions reaction intermediates in zeolite-catalyzed reactions?," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 336, no. 1–2, pp. 2–10, 2008.
- [75] P. Wang, Y. Yue, T. Wang, and X. Bao, "Alkane isomerization over sulfated zirconia solid acid system," *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 5, pp. 3270–3294, 2020.
- [76] M. Boronat, P. Viruela, and A. Corma, "Theoretical Study on the Mechanism of the Superacid-Catalyzed Unimolecular Isomerization of n-Butane and 1-Butene," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, pp. 633–637, 2010.
- [77] G. X. Yan, A. Wang, I. E. Wachs, and J. Baltrusaitis, "Critical review on the active site structure of sulfated zirconia catalysts and prospects in fuel production," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 572, no. December 2018, pp. 210–225, 2019.
- [78] B. S. C. and F. E. M. Henrik Topsøe, "hydrotreating catalysis," in J. R. Anderson et al. (eds.), *Catalysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996, pp. 1–269.
- [79] R. Prins, "Catalytic hydrodenitrogenation," *Adv. Catal.*, vol. 46, pp. 399–464, 2001.
- [80] J. S. Handzlik, J. Stoch, J. Ogonowski, and M. Mikolajczyk, "Dependence of reactivity on pretreatment in molybdena-alumina catalysts for propene metathesis," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 157, no. 1–2, pp. 237–243, 2000.
- [81] W. Grunert, "Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 1-5.," *Chemie Ing. Tech. - CIT*, vol. 71, no. 3, pp. 290–291, 1999.
- [82] B. G. et al. E. filipek, "MoO₃ on anatase and rutile low-surface-area TiO₂: characterization and oxidation of o-xylene and butene-1," *New Deuelopments Sel. Oxidatin*, pp. 767–777, 1990.
- [83] M. Ai, "The Oxidation Activity and Acid-base Properties of Mixed Oxide Catalysts Containing Titania. I. The TiO₂–MoO₃ and TiO₂–V₂O₅ Systems," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 49, no. 5, pp. 1328–1334, 1976.
- [84] D. K. Lee et al., "W-Incorporated CoMo / γ -Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalyst," vol. 229, no. 0081, pp. 219–229, 1996.
- [85] F. Verpoort, A. R. Bossuyt, and L. Verdonck, "Olefin metathesis catalyst. Part II. Activation and characteristics of a 'molecular' tungsten unit on silica," *J. Mol. Catal. A. Chem.*, vol. 95, no. 1, pp. 75–82, 1995.
- [86] D. J. Moodley, C. van Schalkwyk, A. Spamer, J. M. Botha, and A. K. Datye, "Coke formation on WO₃/SiO₂ metathesis catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 318, pp. 155–159, 2007.
- [87] H. Miyata, S. Tokuda, T. Ono, T. Ohno, and F. Hatayama, "Infrared, laser-Raman and x-ray diffraction investigation of MoO₃/ZrO₂ and the oxidation of (Z)-but-2-ene," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, no. 12, pp. 2291–2295, 1990.

- [88] K. Y. S. NG and E. Gulari, "Molybdena on Titania, Preparation and Characterization by Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy K.Y.," *J. Catal.*, vol. 92, pp. 340–354, 1985.
- [89] Y. S. Jin, A. Auroux, and J. C. Vedrine, "Spectroscopic studies of molybdate species deposited on a Nb₂O₅ support," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 85, no. 12, pp. 4179–4191, 1989.
- [90] T. Ono, H. Miyata, and Y. Kubokawa, "Catalytic activity and structure of Mo oxide highly dispersed on ZrO₂ for oxidation reactions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 83, no. 6, pp. 1761–1770, 1987.
- [91] T. Kim, A. Burrows, C. J. Kiely, and I. E. Wachs, "Molecular/electronic structure-surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts," *J. Catal.*, vol. 246, no. 2, pp. 370–381, 2007.
- [92] I. E. Wachs, "Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts," *Catal. Today*, vol. 27, no. 3–4, pp. 437–455, 1996.
- [93] H. Matralis, S. Theret, P. Bastians, M. Ruwet, and P. Grange, "Selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia using MoO₃/TiO₂: Catalyst structure and activity," *Appl. Catal. B, Environ.*, vol. 5, no. 4, pp. 271–281, 1995.
- [94] K. Chen, S. Xie, E. Iglesia, and A. T. Bell, "Structure and properties of zirconia-supported molybdenum oxide catalysts for oxidative dehydrogenation of propane," *J. Catal.*, vol. 189, no. 2, pp. 421–430, 2000.
- [95] S. K. Maity, M. S. Rana, S. K. Bej, J. Ancheyta-Juárez, G. Murali Dhar, and T. S. R. Prasada Rao, "Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 205, no. 1–2, pp. 215–225, 2001.
- [96] K. V. R. Chary, K. R. Reddy, C. P. Kumar, D. Naresh, V. V. Rao, and G. Mestl, "Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on Nb₂O₅-TiO₂," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 223, no. 1–2, pp. 363–369, 2004.
- [97] I. Peeters *et al.*, "Structure-activity relationships in the ammoxidation of ethylene in the absence of molecular oxygen over γ -Al₂O₃-supported molybdenum oxide catalysts," *J. Catal.*, vol. 173, no. 1, pp. 28–42, 1998.
- [98] R. B. Quincy, M. Houalla, and D. M. Hercules, "Quantitative Raman characterization of Mo TiO₂ catalysts," *J. Catal.*, vol. 106, no. 1, pp. 85–92, 1987.
- [99] C. P. Cheng and G. L. Schrader, "Characterization of supported molybdate catalysts during preparation using laser Raman spectroscopy," *J. Catal.*, vol. 60, no. 2, pp. 276–294, 1979.
- [100] J. M. Stencel, L. E. Makovsky, T. A. Sarkus, J. de Vries, R. Thomas, and J. A. Moulijn, "Raman spectroscopic investigation of the effect of H₂O on the molybdenum surface species in

- MoO₃ Al₂O₃ catalysts,” *J. Catal.*, vol. 90, no. 2, pp. 314–322, 1984.
- [101] G. C. Bond and S. F. Tahir, “Structure and reactivity of titania-supported oxides. V. Influence of phosphorus and potassium impurities on the properties of molybdenum oxide supported on titania,” *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 105, no. 2, pp. 281–288, 1993.
- [102] D. S. Kim, Y. Kurusu, I. E. Wachs, F. D. Hardcastle, and K. Segawa, “Physicochemical properties of MoO₃/TiO₂ prepared by an equilibrium adsorption method,” *J. Catal.*, vol. 120, no. 2, pp. 325–336, 1989.
- [103] X. Carrier, J. F. Lambert, S. Kuba, H. Knözinger, and M. Chea, “Influence of ageing on MoO₃ formation in the preparation of alumina-supported mo catalysts,” *J. Mol. Struct.*, vol. 656, no. 1–3, pp. 231–238, 2003.
- [104] B. G. Baker and N. J. Clark, “An alkene isomerization catalyst for motor fuel synthesis,” *Catal. Automot. Pollut. Control*, vol. 30, no. C, pp. 483–495, 1987.
- [105] V. Lebarbier, G. Clet, and M. Houalla, “Relations between structure, acidity, and activity of WO_x/TiO₂: Influence of the initial state of the support, titanium oxyhydroxide, or titanium oxide,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 45, pp. 22608–22617, 2006.
- [106] V. Lebarbier, G. Clet, and M. Houalla, “A comparative study of the surface structure, acidity, and catalytic performance of tungstated zirconia prepared from crystalline zirconia or amorphous zirconium oxyhydroxide,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 28, pp. 13905–13911, 2006.
- [107] W. Zhou, E. I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, M. S. Wong, I. E. Wachs, and C. J. Kiely, “Identification of active Zr-WO_x clusters on a ZrO₂ support for solid acid catalysts,” *Nat. Chem.*, vol. 1, no. 9, pp. 722–728, 2009.
- [108] R. Thomas, J. A. Moulijn, V. H. J. De Beer, and J. Medema, “Structure/metathesis activity relations of silica supported molybdenum and tungsten oxide,” *J. Mol. Catal.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 161–174, 1980.
- [109] P. Biloen and G. T. Pott, “X-ray photoelectron spectroscopy study of supported tungsten oxide,” *J. Catal.*, vol. 30, no. 2, pp. 169–174, 1973.
- [110] M. Valigi *et al.*, “WO_x/ZrO₂ catalysts: Part 1. Preparation, bulk and surface characterization,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 231159–172, 2002.
- [111] D. S. Kim, M. Ostromecki, and I. E. Wachs, “Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated conditions,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 106, no. 1–2, pp. 93–102, 1996.
- [112] E. Iglesia *et al.*, “Selective isomerization of alkanes on supported tungsten oxide acids,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 101 A, pp. 533–542, 1996.
- [113] D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, and E. Iglesia, “Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide,” *J.*

- Catal.*, vol. 181, pp. 57–72, 1999.
- [114] F. Di Gregorio and V. Keller, “Activation and isomerization of hydrocarbons over WO_3/ZrO_2 catalysts I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies,” *J. Catal.*, vol. 225, pp. 45–55, 2004.
- [115] C. Martín, G. Solana, P. Malet, and V. Rives, “ Nb_2O_5 -supported WO_3 : A comparative study with $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$,” *Catal. Today*, vol. 78, no. 1-4 SPEC., pp. 365–376, 2003.
- [116] A. Martínez, G. Prieto, M. A. Arribas, P. Concepción, and J. F. Sánchez-Royo, “Influence of the preparative route on the properties of $\text{WO}_x\text{-ZrO}_2$ catalysts: A detailed structural, spectroscopic, and catalytic study,” *J. Catal.*, vol. 248, no. 2, pp. 288–302, 2007.
- [117] M. A. Cortés-Jácome, J. A. Toledo, C. Angeles-Chavez, M. Aguilar, and J. A. Wang, “Influence of synthesis methods on tungsten dispersion, structural deformation, and surface acidity in binary $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ system,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 48, pp. 22730–22739, 2005.
- [118] A. Barrera *et al.*, “Isomerization of n-hexane over mono- and bimetallic Pd-Pt catalysts supported on $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-WO}_x$ prepared by sol-gel,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 290, no. 1–2, pp. 97–109, 2005.
- [119] R. A. Boyse and E. I. Ko, “Crystallization behavior of tungstate on zirconia and its relationship to acidic properties: II. Effect of silica,” *J. Catal.*, vol. 179, no. 1, pp. 100–110, 1998.
- [120] G. National and H. Pillars, *Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts*, ELSEVIER. Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium, Vol. 162, 2006.
- [121] G. Peng, “Etude de l’hydrogénation sélective de l’acétylène sur des nanoparticules de palladium à forme contrôlée : cinétique et sensibilité à la structure,” These de doctorat, 2015.
- [122] S. Bédrane, C. Descorme, and D. Duprez, “Étude Du Stockage De L’Oxygène Sur Catalyseurs Modèles De Post-Combustion Automobile,” *J. Phys. IV JP*, vol. 12, no. 2, pp. 15–23, 2002.
- [123] K. MENAD, These de doctorat, “Synthèse et modification par échange ionique de composite « Core-Shell »”, Université de Mostaganem, Algérie, 2017.
- [124] R. B. Benarmas, “Etude de la synthèse des nanocristaux de zeolithe de type faujasite et leur modification post-synthèse,” université d’oran, Algerie, 2014.
- [125] M. Che, O. Clause, Ch Marcilly, “Preparation of solid catalysts”, section 2.2, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ed. 1997.
- [126] S. Diankov, P. Subra-paternault, I. Hinkov, and I. Pentchev, “Cinétique d’imprégnation en milieu CO_2 supercritique. Etude expérimentale,” *Rev. Génie Ind.*, vol. 5, pp. 89–97, 2010.
- [127] M. Sylvie, F. Diehil, J. Lopez, “Procédé de préparation d’un catalyseur mettant en oeuvre au moins une étape de séchage rapide et au moins une étape de séchage en lit fluidisé et son utilisation pour la synthèse Fischer-Tropsch,” Office européen des brevets, Vol. 1, pp. 1-14, 2013.

-
- [128] J.W.Fulton Catalysts engineering, Making the catalyst, Monsanto CO, New York, Vol 95, (1998)111.
- [129] F. Pinna, "Supported metal catalysts preparation," *Catal. Today*, vol. 41, pp. 129–137, 1998.
- [130] J.F Lepage et coll., Catalyse de contact, collection recherches et témoignages, Editions Technip, Paris, (1978)
- [131] C.N Satterfield, Heterogeneous Catalysis in Practice Chap.4, MC-Graw-Hill, 1980
- [132] C. Perego and P. Villa, "Catalyst preparation methods," *Catal. Today*, vol. 34, pp. 281–305, 1997.
- [133] L. A. M. Hermans and J. W. Geus, *Interaction of nickel ions with silica supports during deposition-precipitation*, vol. 3, no. C. Elsevier Scientific Publishing Company, pp. 113-130, 1979.
- [134] G.Berrebi G., P. Bernusset P., "Making industrial Catalysts", Elsevier, Amsterdam, (1979).

Chapitre II :
Protocole de synthèse et
méthodes de caractérisation

II.1 INTRODUCTION

Ce chapitre présente une description brève des procédures expérimentales mises en œuvre lors de la préparation des catalyseurs étudiés ainsi que les principes des différentes techniques expérimentales utilisées pour les caractériser.

Les techniques d'analyses utilisées dans le présent travail pour la caractérisation des catalyseurs synthétisées sont : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET), l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodésorption en Température Programmée (TPD). Une courte description de chacune de ces techniques est donnée dans ce chapitre.

Synthèse, caractérisation et valorisation des matériaux étudiés ont été réalisés au sein de laboratoire de génie de la réaction à l'institut de chimie université technique de Berlin.

II.2 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 grands types d'imprégnation peuvent être utilisés pour déposer le précurseur :

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

Deux grands types d'interaction peuvent être distingués :

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

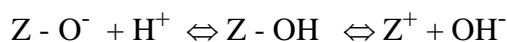
Comment un support est-il échangeur ionique ?

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

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

Dans les conditions habituelles, la surface de ces oxydes est couverte de groupes hydroxyles OH, dont le nombre et la qualité dépendent des conditions de synthèse, de séchage et surtout de calcination. Lorsque ces oxydes sont placés dans une solution, leur caractère amphotère se

traduit par deux ionisations possibles des groupes hydroxyles, selon que cette solution est acide ou basique. Cette propriété peut être schématisée par l'équilibre suivant :



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

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

Les catalyseurs que nous avons étudiés sont à base de tungstène sous forme d'oxydes supportés. Ils ont été préparés par imprégnation du support sous forme de précurseur (hydroxyde).

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

Tableau II.1: L'origine et la pureté des produits utilisés pour la synthèse des catalyseurs

Produit	Fournisseur	Pureté (%)
Zr (OH) ₄	Aldrich	97
(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₄₀ .nH ₂ O	Fluka	≥ 99
C ₄ H ₄ NNbO ₈ .xH ₂ O	Sigma Aldrich	99.99
La(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	Alfa aesar	99.9

Deux types de catalyseurs sont préparés :

II.2.1 les catalyseurs monométalliques à base d'oxydes de tungstène supportés sur ZrO₂:

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

II.2.2 Les catalyseurs bimétalliques à base de métaux supportés :

La 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.

Les catalyseurs utilisés dans notre étude sont des systèmes à base de Niobe ou Lanthane déposé sur zircone de tungstène (WO_3/ZrO_2).

II.2.3 Synthèse de catalyseur à base d'oxydes de tungstène supportés sur ZrO_2 (WO_3/ZrO_2)

La procédure classique la plus utilisée dans la préparation de la zircone tungstinée est la méthode rapportée la première fois par Hino [1].

Protocole :

Un catalyseur à base de zircone modifiée à l'oxyde de tungstène a été préparé selon le processus décrit par Arata et Hino [1]. Dans cette procédure, 5g de l'hydroxyde de zirconium commercial $\text{Zr}(\text{OH})_4$ a été imprégné avec du métatungstate d'ammonium aqueux $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ dissous dans un grand excès d'eau distillé sous agitation, suivi d'une évaporation lente du solvant à température ambiante. Après l'imprégnation, l'échantillon a été séché pendant une nuit à 383 K. le matériau est finalement calciné sous air à 1073 K pendant 3h en appliquant une rampe de 5 K min^{-1} .

Dans le calcul d'une monocouche théorique de WO_3 , on suppose qu'une molécule de WO_3 occupe 23 \AA^2 [2].

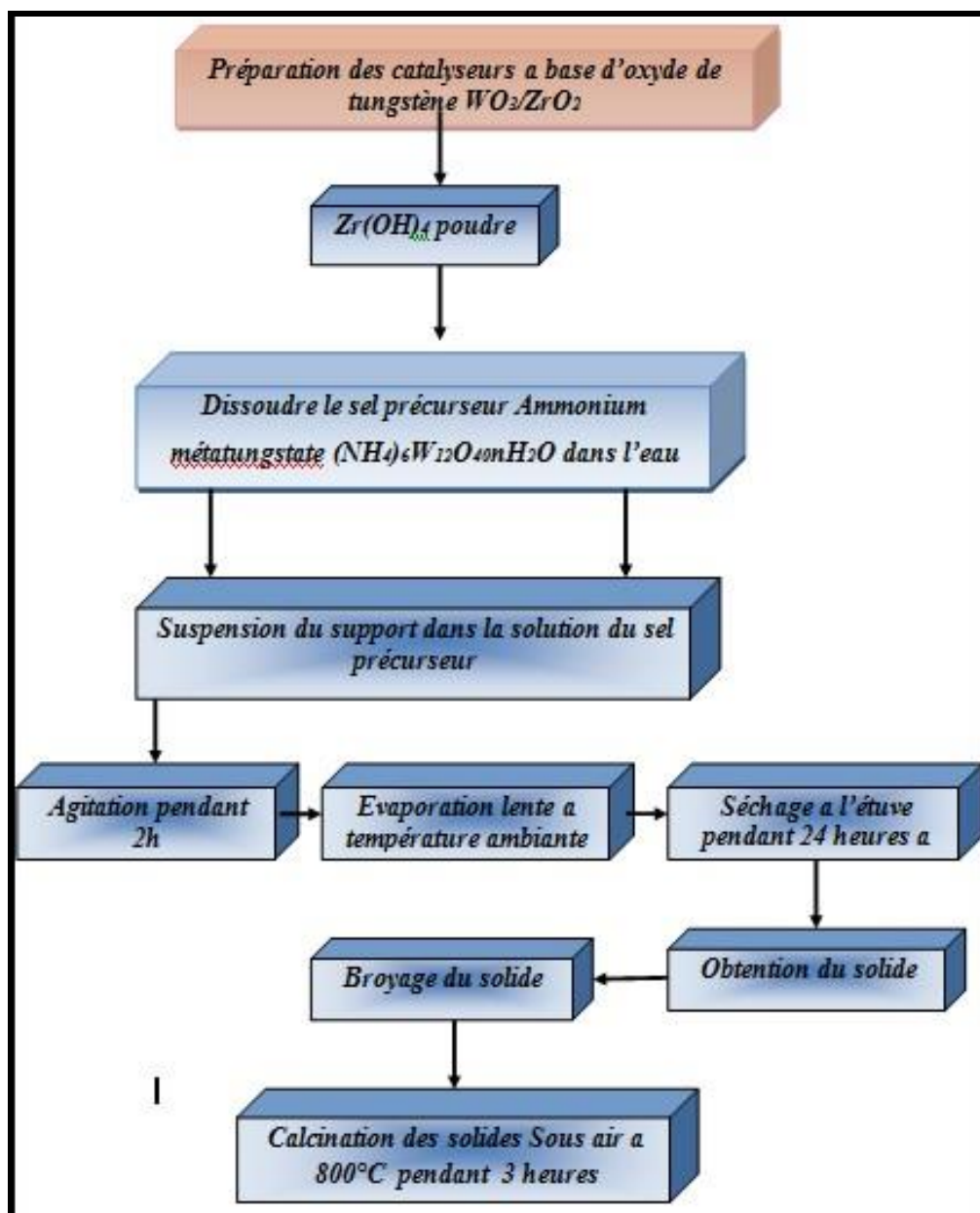


Figure II.1: Méthode de préparation des oxydes de tungstène supportés sur ZrO_2

II.2.4 Synthèse des catalyseurs bimétalliques à base de métaux supportés (M- WO_3/ZrO_2)

Les catalyseurs monométalliques WO_3/ZrO_2 sont modifiés par l'ajout de différents teneurs en **Nb** et **La** par imprégnation à humidité naissante.

La zircone tungsténée est modifiée par l'ajout des métaux tel que le **Nb** et **La**. Le **Nb** supporté sur zircone tungsténée est obtenu par imprégnation d'un sel précurseur métallique sur le support zircone tungsténée. La méthode d'imprégnation à humidité naissante a été utilisée.

1. Préparation de Nb- WO_3/ZrO_2

Protocole :

5g de zircone tungsténée (WZ) est mise en contact avec une solution aqueuse du sel métallique 0.1647g $\text{C}_4\text{H}_4\text{NNbO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (aqueuse) de volume adéquat au volume des pores, permettant d'avoir un pourcentage de 1 % en poids de **Nb** dans le catalyseur. Ce dernier est placé dans l'étuve pendant une nuit à 383 K. Le solide ainsi obtenu est broyé puis calciné pendant 3 heures à 923 K avec une rampe de 5 K/min.

Toutes les zircons tungstinées modifiées par un métal sont préparées suivant le mode opératoire précédemment décrit. La seule différence concerne la nature des sels métalliques.

2. Préparation de La- WO_3/ZrO_2

Protocole :

Lors de la synthèse de LWZ, 5g d'oxydes de zirconium hydratés contenant du tungstène a été imprégnés jusqu'au point d'humidité naissante avec 0.1574g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, aqueuse. La concentration de la solution a été ajustée de manière à obtenir 1% en poids de La dans WZ. Le solide promus a été séché et calciné sous air à 923 K pendant 3 h.

Tous les catalyseurs WZ fraîchement préparés sont de couleur jaunâtre.

La figure II.2 regroupe toutes les étapes de préparation des catalyseurs $\text{M-WO}_3\text{-ZrO}_2$ (M= Nb et/ou La).

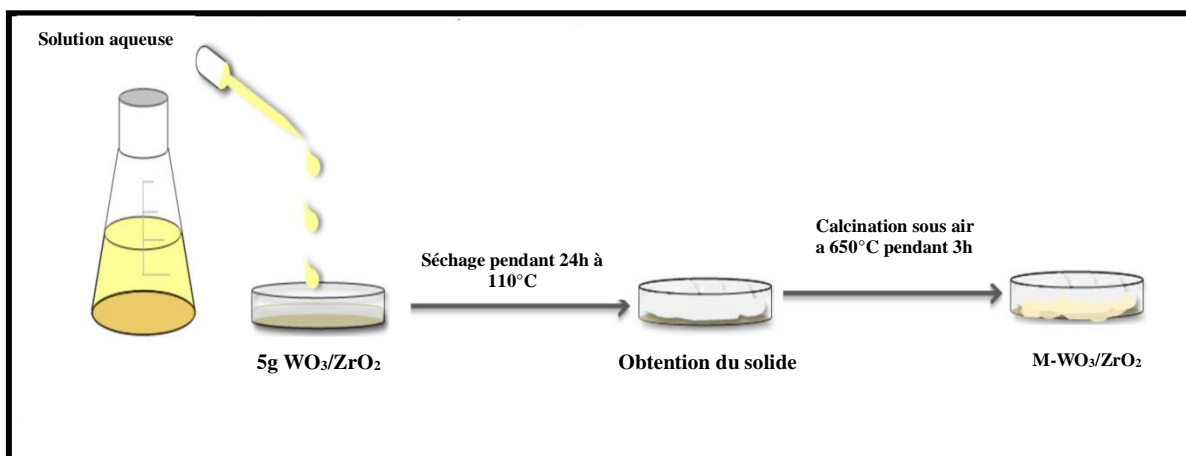


Figure II.2: les étapes de préparation des catalyseurs $\text{M-WO}_3\text{-ZrO}_2$

II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

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

- La diffraction des rayons X (DRX),
- L'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote selon BET
- L'analyse thermogravimétrique (ATG- ATD)
- La thermodésorption en Température Programmée (TPD).
- La microscopie électronique à transmission (MET),

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Un cristal idéal est caractérisé par un ordre à longue distance et peut être décrit comme une répétition tridimensionnelle infinie d'un motif atomique donné, appelé maille élémentaire. Il peut être également décrit par un assemblage de plan d'atomes. Ces plans d'atomes ou plan cristallins sont regroupés en familles de plans et représentés par trois nombres entiers notés (h k l), appelée indices de Miller. Tous les plans d'une même famille sont parallèles et espacés d'une distance constante appelée distance interréticulaire (noté d). Pour une famille de plan (hkl) soumise à un faisceau de rayon X incident, chaque atome de cette famille va diffuser une onde (dite diffractée). La distance interréticulaire associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction θ par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où, λ : Longueur d'onde du rayon X ;

n : L'ordre de diffraction ;

d : Distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant.

Chaque phase cristallisée a une signature particulière en diffraction des rayons X, puisque chaque famille de plans va conduire à un pic de diffraction pour une valeur donnée de l'angle 2θ .

Dans le cadre de ce travail, pour identifier les phases cristallines dans les produits de synthèse, des diffractogrammes de poudre ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre X'Pert MPD Pro (PANalytical B.V, Almelo, Pays-Bas) à rayonnement Cu K α fonctionnant à 40 kV et 30 mA. Les échantillons sont finement broyés et pressés dans un porte-échantillon en acier inoxydable. Les diagrammes de diffraction ont été recueils dans la plage 2θ de 20-80° à une vitesse de balayage de 0,05°/min.

Cette technique est rapide, non destructive et nécessite la mise en jeu d'une faible masse d'échantillon (~30 mg). Elle est systématiquement utilisée pour identifier les phases cristallines présentes dans le solide (déterminer la composition minéralogique). Elle permet de

suivre l'évolution de la maille élémentaire et de la cristallinité. Elle est largement utilisée pour l'étude du processus de cristallisation des solides et permet de déterminer rapidement la nature cristallographique du solide. L'identification des phases cristallisées a été effectuée par comparaison du diffractogramme expérimental de l'échantillon avec la littérature. L'identification des phases se fait à partir de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [3,4].

Pour la détermination du taux de cristallinité des solides synthétisées nous avons utilisé la méthode qui donne le pourcentage de cristallinité selon :

$$\% \text{ Cristallinité} = \frac{S_e}{S_r} * 100 \quad (\text{II.2})$$

Où, S_e : représente la somme des intensités mesurées des pics de l'échantillon ;

S_r : représente la somme des intensités des pics de la référence.

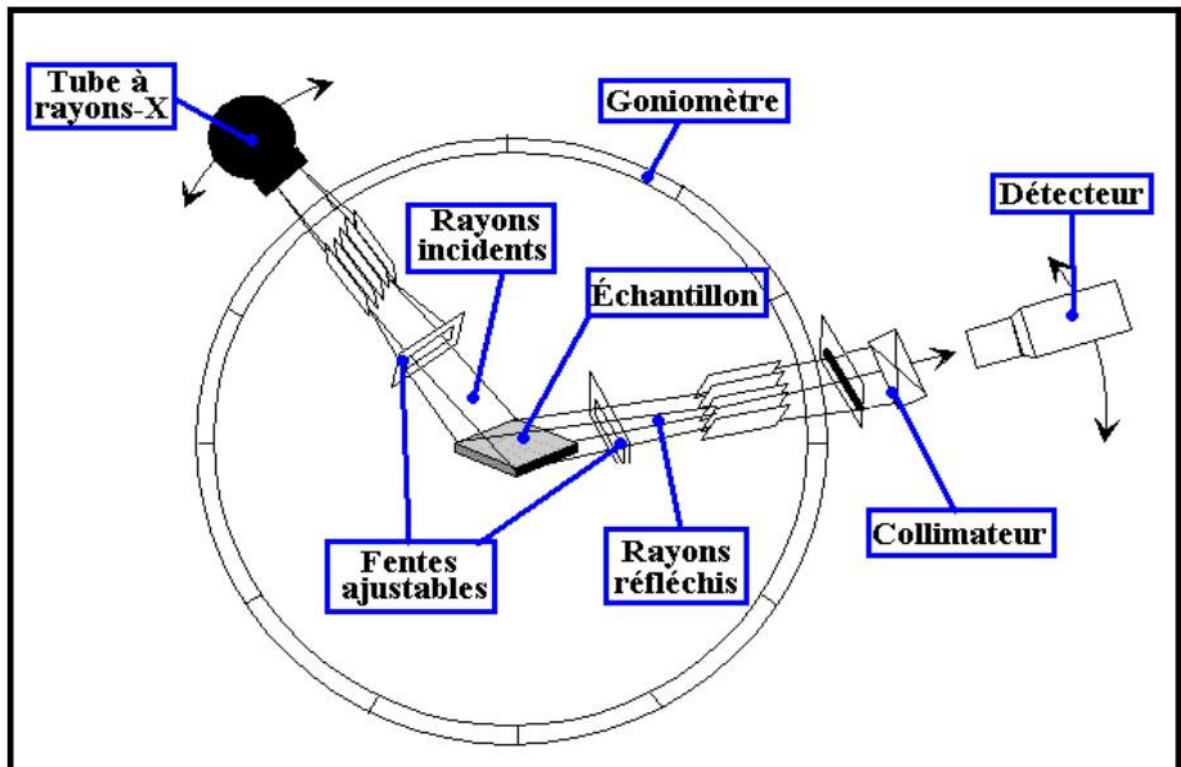


Figure II.3: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X

II.3.2 Mesure de porosité par adsorption d'azote

L'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote à 77K permet d'évaluer la porosité du matériau (taille des pores, surface spécifique et volume poreux). Cette méthode est basée sur l'adsorption et la désorption de quantités bien définies de gaz inertes (N₂ ou Ar) sur la surface qu'il faut mesurer. On procède à l'enregistrement de l'isotherme d'adsorption qui donne accès à la courbe $V = f(P/P_0)$, avec V correspondant au volume d'azote adsorbé par gramme de produit dans les conditions standards de température et de pression (STP), P_0 étant la pression de vapeur saturante et P la pression d'équilibre à chaque remplissage. Le tracé de l'isotherme d'adsorption consiste à mesurer les volumes d'azote (gaz) adsorbés pour différentes valeurs croissantes de P/P_0 jusqu'à la saturation ($P/P_0=1$). L'isotherme de désorption est ensuite obtenue en déterminant les quantités qui restent adsorbées sur le solide pour des valeurs décroissantes de P/P_0 .

La distribution de la taille des pores et la surface BET (Brunauer- Emmet-Teller) en adsorption de N₂ à la température de l'azote liquide (77K) sont mesurées par Quantachrome. La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. La détermination de la surface spécifique s'effectue en utilisant la méthode dite BET [93]. Celle-ci est généralement applicable pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35, domaine de pression correspondant à la formation d'une monocouche d'azote et de couches supplémentaires. Cependant, dans le cas de solides microporeux, le domaine de pression doit être réduit à des valeurs de P/P_0 comprises entre ~0,005 et ~0,1.

Il s'agit tout d'abord de calculer la valeur de V_{mono} à partir de l'équation (II.3) :

$$\frac{P/P_0}{V_{\text{ads}}(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_{\text{mono}} \times C} + \frac{C-1}{V_{\text{mono}} \times C} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.3})$$

Où,

V_{ads} : Volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P (cm³.g⁻¹ STP) ;

V_{mono} : Volume de la monocouche d'azote adsorbée sur le solide (cm³.g⁻¹ STP) ;

P_0 : Pression de saturation de la vapeur d'azote ;

C : Constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote E_L .

De fortes interactions adsorbant-adsorbé sont caractérisées par une grande valeur de la constante C .

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{II.4})$$

Où,

R : Constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T : Température en K.

Une fois la valeur de V_{mono} calculée, la surface spécifique du matériau (S_{BET})[94], est obtenue à partir de l'équation (II.5):

$$S_{\text{BET}} = n \times N \times \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \times N \times \sigma}{V_m} = 4.35 \times V_{\text{mono}} \quad (\text{II.5})$$

Où, n : Nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche et égal à V_{mono}/V_m , ($V_m = \text{volume molaire du gaz dans les conditions STP} = 22.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) ;

N : Nombre d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

σ : Surface occupée par une molécule d'azote adsorbée (16.2 \AA^2) [7].

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume d'azote adsorbé dans les pores à l'état liquide, à la pression relative $P/P_0 = 1$. Il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} \times V}{\rho_{\text{liquide}}} 1.547 \times 10^{-3} V \quad (\text{II.6})$$

Où, V_{poreux} : Volume poreux total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP)

ρ_{gaz} : Masse volumique de l'azote à l'état gazeux ;

ρ_{liquide} : Masse volumique de l'azote à l'état liquide ;

V : Volume d'azote gazeux adsorbé dans les pores du matériau à $P/P_0=1$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP).

Le volume microporeux est estimé par la méthode t-plot [96] basée sur la relation suivante :

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{micro}} \times S_{\text{ext}} \times t \quad (\text{II.7})$$

Où, V_{ads} : Volume d'azote adsorbé à la pression relative P/P_0 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP) ;

S_{ext} : Surface spécifique non relative aux micropores (surface externe) ;

t : L'épaisseur de la couche d'azote adsorbée sur le matériel à la pression relative P/P_0 .

La méthode du diagramme- t (t -plot) consiste à représenter le volume du gaz adsorbée par gramme d'adsorbant (V_{ads}).

« t » peut être déterminée à l'aide de l'équation de Harkins-Jura :

$$t = \sqrt{\frac{13.99}{0.034 - \log \frac{P}{P_0}}} \quad (\text{II.8})$$

Le volume microporeux est alors estimé en traçant la courbe $V_{ads} = f(t)$ dans le domaine de P/P_0 relative au remplissage des méso- et macros-pores.

Protocole :

Avant toute mesure, les échantillons ont été dégazés à 200°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 Vander 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 : 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 microporeux.

Celle de Brunauer-Emmett-Teller qui étend la méthode précédente à l'adsorption de gaz en couches multimoléculaires.

II.3.3 Analyse Thermique

C'est l'œuvre de Le chatelier en 1887, avec ces recherches sur les argiles, qui attira l'attention générale sur l'intérêt de l'analyse thermique.

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie permettent l'étude du comportement thermodynamique des matériaux, par la mesure d'une propriété d'un échantillon lorsque sa température croît linéairement.

II.3.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est la mesure de la variation de la masse (perte de masse) en fonction de la température ou du temps. Nos manipulations ont été réalisées avec un appareil de marque

«NETZSCH Proteus» qui permet de chauffer l'échantillon sous forme de poudre (dans notre cas) jusqu'à une température maximale de 900°C avec une vitesse de montée ou de descente maximum de 10°C/mn. Cet appareil travaille sous atmosphère contrôlée. L'analyse est effectuée sous flux d'air (50 ml/min).

L'ATG, est une technique basée sur la mesure des pertes de masse au cours du chauffage contrôlé d'un échantillon et permet de déterminer les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux.

Les enregistrements peuvent être réalisés sous différentes atmosphères, le plus souvent l'air, l'oxygène ou l'argon. L'évacuation d'eau d'une structure microporeuse se traduit toujours par un endotherme et ce, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Par contre, dans le cas d'une molécule organique, le départ conduit à un signal endothermique sous argon et exothermique sous atmosphère oxydante (O₂ ou air) en raison de la combustion des molécules organiques.

II.3.3.2 Thermodésorption en Température Programmée (TPD)

La technique de désorption en température programmée (TPD) d'une molécule sonde basique (NH₃-TPD) est largement utilisée pour mesurer l'acidité totale (Brønsted+Lewis) à la surface des catalyseurs. Cette technique consiste à adsorber jusqu'à saturation une molécule sonde et ensuite chauffer l'échantillon selon une rampe et observer les espèces désorbées en fonction de la température. La quantité désorbée est reportée en fonction du temps, donc de la température. Les différents pics ainsi obtenus donnent des informations sur l'acido-basicité :

- la surface du pic correspond à la quantité de sites
- la température du pic renseigne sur la force des sites. Plus le site est fort plus la température de désorption sera élevée.

Il est possible à partir d'études de TPD de déterminer les énergies de désorption des différentes espèces. Ces deux techniques permettent de déterminer une distribution de sites mais ne permettent pas de distinguer les différents types de sites (i.e. les sites acides de Lewis et de Brønsted).

1. Le prétraitement du solide acide par chauffage à 400°C avec balayage par gaz inerte, de façon à évacuer l'eau et les impuretés volatiles de la surface du solide, puis refroidissement à environ 100°C.

2. La saturation du catalyseur par (NH₃), pendant 2 heures sous un débit de nitrogène contenant d'ammoniac, suivie d'une désorption de l'excès de NH₃ par un courant de gaz inerte.

3. Le chauffage du solide en programmation de température entre 100°C et 600°C, sous flux de gaz inerte.

II.3.4 Microscopie Electronique A Transmission

La microscopie électronique à transmission est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation des matériaux. Elle permet d'obtenir une cartographie de la texture et de la structure, voire d'accéder à la composition des catalyseurs hétérogènes.

Le microscope électronique est constitué d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles.

Le canon comprend une source d'électrons qui est généralement une cathode (filament de La B6 chauffé par courant électrique). Les électrons extraits du filament sont accélérés par le potentiel de l'anode. Le système d'illumination est composé de deux condenseurs, d'un objectif et d'un système d'agrandissement d'image.

Le faisceau d'électrons émergent du système de condenseurs et le faisceau incident résultant sur l'objet sont quasi parallèles. L'objet est une lame mince placée à la face d'entrée de l'objectif. Les électrons traversent alors l'échantillon et sont recueillis sur un écran fluorescent. L'interaction des électrons avec la matière produit des rayons X dont l'intensité et le niveau énergétique sont en rapport avec la composition élémentaire de l'échantillon. A l'aide d'un détecteur de rayons X, un spectre d'émission de photons X est obtenu, qui peut être analysé et ainsi permettre une analyse semi-quantitative de l'échantillon.

II.3.4.1 Préparation des échantillons

Avant observation, les échantillons doivent être conditionnés. Pour cela, les catalyseurs sont broyés et mis en suspension dans l'éthanol puis dispersés par ultrason. La suspension est ensuite déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone.

II.3.4.2 Analyse des échantillons

Cette étude a été réalisée sur un microscope électronique à transmission TECNAI G20 travaillant à 200 Kv utilisant un mode de scanne TEM. CM 10, Philips, microscope operating. Les clichés réalisés en fond clair contrasté ont permis de visualiser et de compter les particules de métal afin d'en déduire leur taille. Le microscope est équipé d'un système d'analyse par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDX), ce qui a permis de vérifier la nature chimique des particules observées.

Les histogrammes de répartition en taille sont établis à partir des clichés les plus représentatifs, et afin d'obtenir une bonne statistique en taille, un grand nombre de particules est pris en compte (au moins 100).

References bibliographiques

- [1] K. Arata, "Preparation of Solid Superacid Catalysts," *Sekiyu Gakkaishi*, vol. 39, no. 3, pp. 185–193, 1996.
- [2] P. Wang, J. Zhang, G. Wang, C. Li, and C. Yang, "Nature of active sites and deactivation mechanism for n-butane isomerization over alumina-promoted sulfated zirconia," *J. Catal.*, vol. 338, 2016.
- [3] R. Ponnusamy, A. Gangan, B. Chakraborty, and C. Sekhar Rout, "Tuning the pure monoclinic phase of WO_3 and WO_3 -Ag nanostructures for non-enzymatic glucose sensing application with theoretical insight from electronic structure simulations," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 2, 2018.
- [4] Z. Chen, "Relation microstructure et propriétés mécanique des films de ZrO_2 obtenus par MOCVD," These de doctorat, Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [5] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938.
- [6] A. L. McClellan and H. F. Harnsberger, "Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 577–599, 1967.
- [7] S. Brunauer and P. H. Emmett, "The Use of Low Temperature van der Waals Adsorption Isotherms in Determining the Surface Areas of Various Adsorbents," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, no. 12, pp. 2682–2689, 1937.
- [8] J. H. de Boer, B. G. Linsen, T. van der Plas, and G. J. Zondervan, "Studies on pore systems in catalysts. VII. Description of the pore dimensions of carbon blacks by the t method," *J. Catal.*, vol. 4, no. 6, pp. 649–653, 1965.

Chapitre III :
Test catalytique de la
réaction d'isomérisation de
n-butane

III.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes installations expérimentales utilisées afin d'effectuer l'isomérisation du n-butane.

III.2 MODES OPERATOIRES DES TESTS CATALYTIQUES

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 :

- oxydation, à 450°C (rampe de température 10°C/min) pendant 3 h, sous un flux d'air de 30 ml/min, retour à température ambiante, puis purge sous Nitrogène,
- réduction, à une température supérieure de 150°C ($T+150^{\circ}\text{C}$) à celle de la température de réaction T (rampe de température 10°C/min) pendant 1 h, sous hydrogène (40 ml/min),
- retour à température de réaction T, sous hydrogène (30 ml/min),

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

III.2.2 Test catalytique

Isomérisation du n-butane sous pression atmosphérique a été principalement utilisée comme réaction d'essai pour le criblage du catalyseur d'isomérisation et pour comparer l'activité catalytique avec l'acidité des échantillons.

L'isomérisation catalytique du n-butane a été réalisée dans un réacteur à quartz à lit fixe fonctionnant à une température de 300°C. Avant la réaction, le catalyseur a été prétraité in situ avec un courant d'air à 450 ° C pendant 3 heures avant d'être refroidi à la température de réaction (300°C).

Les particules de catalyseur ($160 < d < 400 \mu\text{m}$) ont été placées dans un réacteur. Le thermocouple a été placé au milieu du lit de catalyseur.

III.2.3 Procédure standard pour les tests d'isomérisation du n-butane :

- ✓ Poids du catalyseur : 1g
- ✓ Prétraitement : Air (60 mL / min) à 450 ° C pendant 3 heures
- ✓ Rapport H_2 / n-butane = 6
- ✓ Température de réaction : 300°C
- ✓ Pression atmosphérique

- ✓ Échantillons prélevés après chaque 12 minute pendant 3h
- ✓ Un volume de 3ml de réactif n-butane et 18ml d'hydrogène, sont injectés dans le réacteur.

Un test catalytique est caractérisé par trois paramètres expérimentaux :

- ✓ la température de réaction T ($^{\circ}\text{C}$),
- ✓ la masse de catalyseur (g),
- ✓ le flux d'hydrogène F (ml/min),

Le passage de l'hydrocarbure est suivi par détection catharométrique à l'entrée et à la sortie du réacteur qui délivre un signal de type rectangulaire de hauteur proportionnelle à la pression partielle de l'hydrocarbure injecté. La durée de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur est obtenue par la mesure de la longueur du palier. Cette longueur varie avec le débit du gaz vecteur (Figure III.1).

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

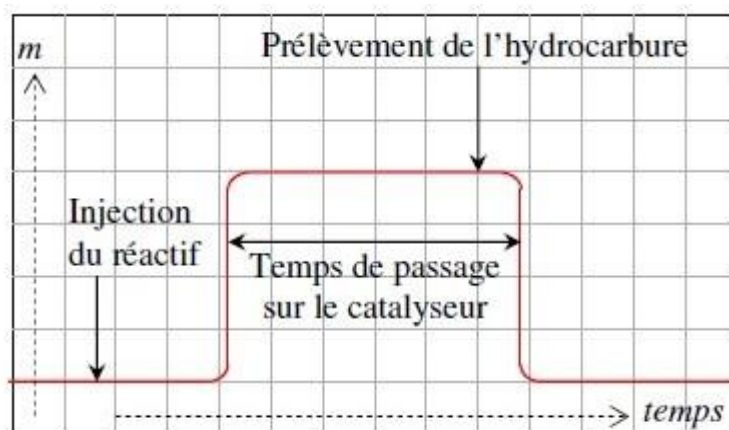


Figure III.1: Suivi du signal catharométrique dans le temps [1]

III.3 MONTAGE DU BÂTI CATALYTIQUE :

Le montage expérimental utilisé pour réaliser la réaction d'isomérisation du n-butane est un bâti permettant d'étudier la réactivité catalytique opérant à pression atmosphérique. Dans le cas présent, trois bouteilles de gaz contenant de l'hydrogène, de l'azote pur et du n-butane sont utilisées. Le mélange de gaz est effectué dans la zone d'alimentation via une série de vannes et de débitmètres massiques pré-étalonnés contrôlés par ordinateur. Le mélange gazeux correspondant soit au gaz de prétraitement, soit au mélange réactionnel est envoyé vers la zone réacteur.

Le mélange gazeux hydrocarbure - hydrogène passe dans un réacteur tubulaire en U en quartz de diamètre interne 10 mm à « lit fixe ». Le catalyseur est déposé sur un bouchon de laine de quartz. Le flux gazeux traverse le lit catalytique, et les effluents en sortie du réacteur sont analysés par un chromatographe en phase gazeuse .

Le réacteur est placé dans un four chauffé par effet Joule, avec contrôle de la température par un régulateur programmable 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.

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

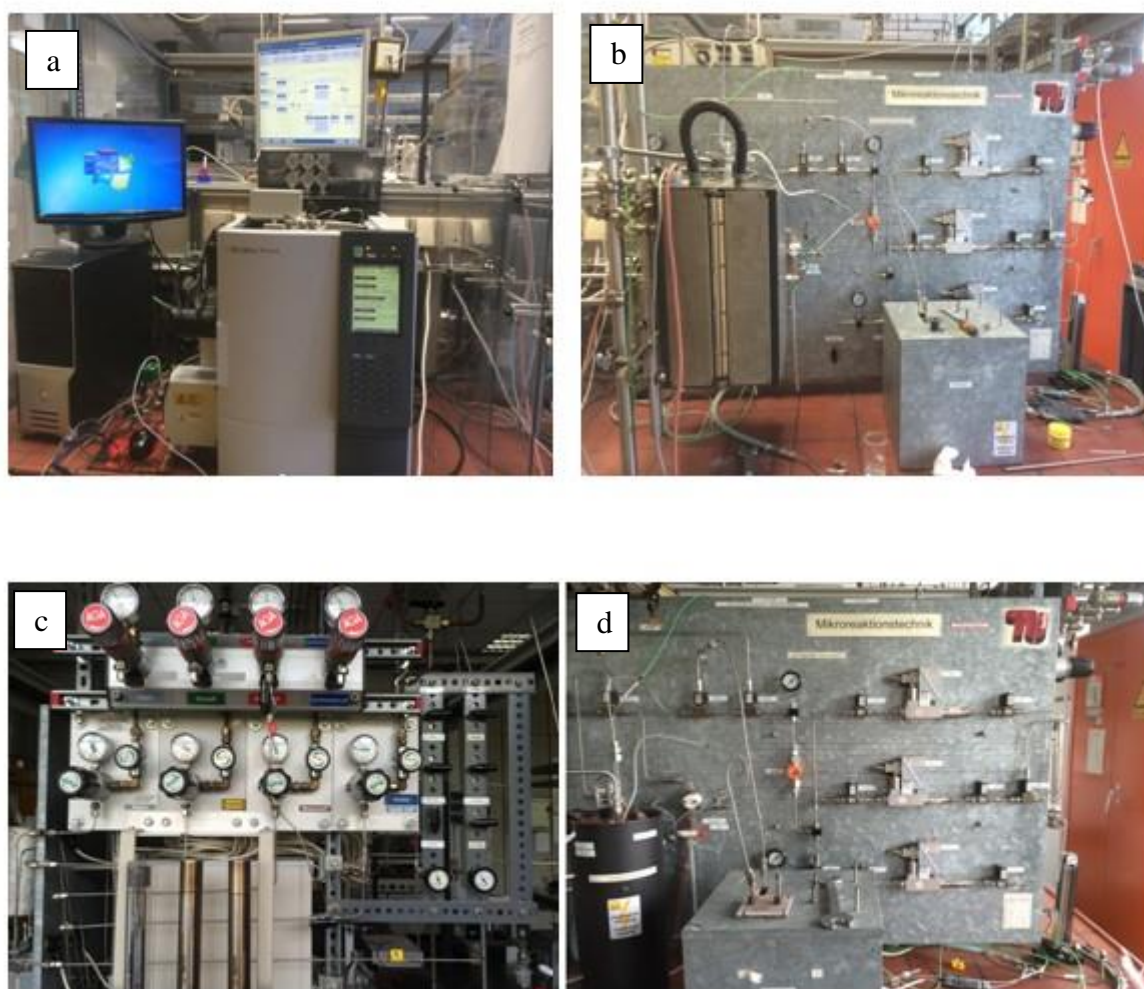


Figure III.2: Bâti catalytique sur lequel ont été réalisés les tests catalytiques. **a** : chromatographe en phase gazeuse et ordinateur, **b** : réacteur, four, **c** : alimentation de l'air, hydrogène, n-butane et azote, **d** : vannes et débitmètres

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

- une arrivée d'hydrogène (H₂) muni de deux vannes,
- une arrivée (N₂) muni de deux vannes,
- une arrivée d'air ou/et Hydrogène muni de deux vannes,
- une arrivée de nbutane muni de deux vannes,
- un réacteur tubulaire en quartz,
- un four muni d'un programmeur de température (chauffage du réacteur),
- une sortie vers le chromatographe,
- 3 MFC (contrôleur de débit massique).
- Un mélangeur
- 2 Condensateurs
- un chromatographe en phase gazeuse,
- un PC.

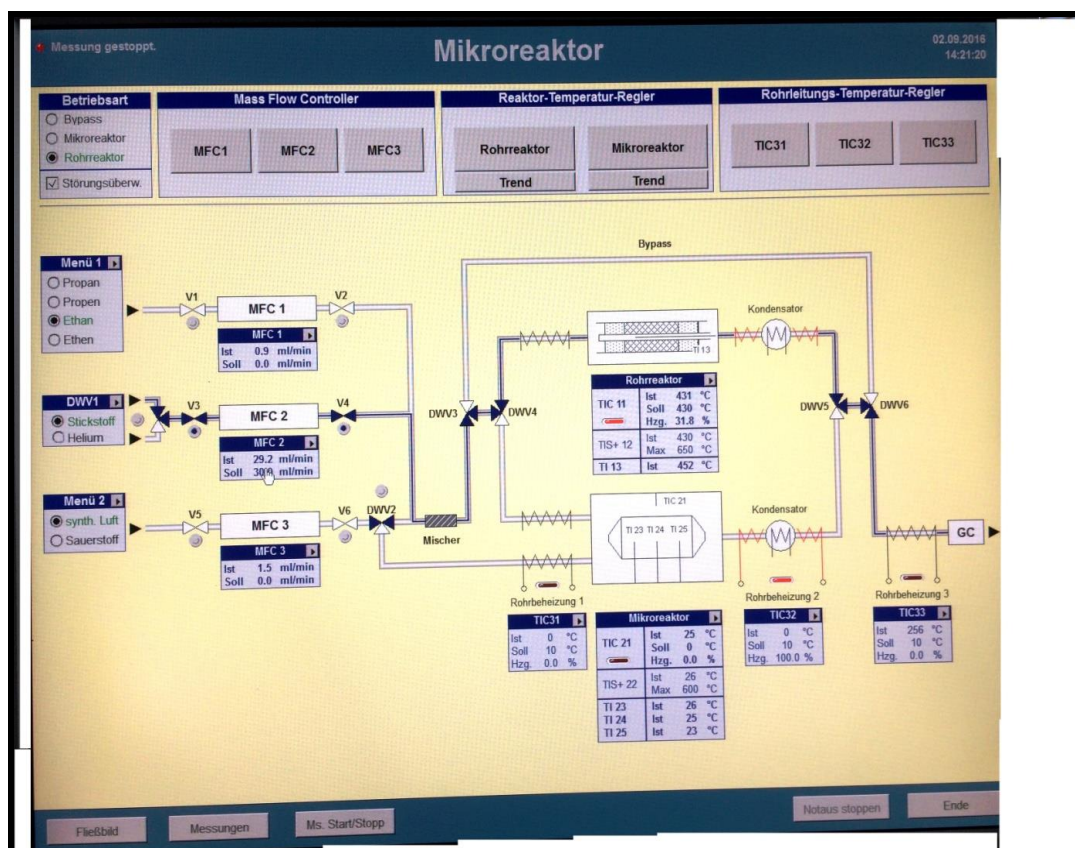


Figure III.3: Schéma représentatif du bâti catalytique utilisé pour l'isomérisation du n-butane.

III.4 ANALYSES DES PRODUITS DE REACTION

Les produits de réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est la GC SHIMADZU à détecteur à ionisation de flamme.

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

III.4.1 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, et est propre à chaque hydrocarbure. Le nombre de moles n_i de chaque hydrocarbure est déterminé par la relation :

$$n_i = \frac{S_i}{M_i \times D_i} \quad (\text{III.1})$$

III.4.1 Conversion α (%)

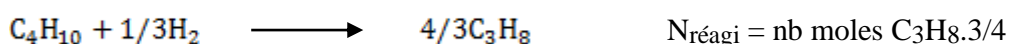
C'est le rapport entre la quantité du réactif transformée et la quantité du réactif injectée initialement. Afin de déterminer le nombre de moles transformées, une correction sur le nombre de moles obtenues dans les produits est nécessaire et pour se faire nous faisons l'hypothèse suivante :

Un hydrocarbure en C7 (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 $CH_4/7$.

$$C (\%) = (\text{nombre total de moles transformées} / \text{nombre de moles initiales}) * 100 \quad (\text{III.2})$$

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

➤ **Craquages :**



➤ **Isomérisation :**



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

$$N_{\text{tréagi}} = \text{nb C}_1/4 + \text{nb C}_2/2 + \text{nb C}_3.3/4 + \text{nb C}_4 \text{ isomérisées}$$

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

$$C (\%) = \left\{ \frac{N_{\text{tréagi}}}{N_{\text{tréagi}} + N_{\text{restant}}} \right\} * 100 \quad (\text{III.3})$$

III.4.1.2 Sélectivité (%) :

La sélectivité (S) en un produit i est définie comme étant le rapport entre la quantité de ce produit (n_{bi}) et la quantité totale des produits de réaction obtenus.

$$S = 100 \cdot \frac{N_{bi}}{N_{\text{réagi}}} \quad (\text{III.4})$$

Ceci nous permettra de définir une sélectivité en isomère (Siso) qui correspond au pourcentage des isomères dans les produits formés, ainsi qu'une sélectivité en craquage (Scraq) qui correspond au pourcentage de produits de craquage dans les produits formés.

III.4.1.3 Vitesse spécifique de réaction

La vitesse de réaction r ($\mu \text{ mol/s.g cata}$) 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.

Références bibliographiques

- [1] S. K. Véronique Debuy, *Formalisation du savoir et des outils dans le domaine des risques majeurs* (DRA-76) Ω 22 - *Principes et techniques pour la détection des gaz*. Paris, 2009.

Chapitre IV : résultats et discussion

IV.1 INTRODUCTION

Après avoir synthétisé, caractérisé et testé pour la réaction d'isomérisation du n-butane des différents catalyseurs WZ, NWZ et LWZ, dans cette partie, nous nous sommes intéressés à présenter les résultats des différents travaux réalisés dans les chapitres précédents.

Les catalyseurs imprégnés contenaient environ 14-15% en poids de W métallique. Ces charges sont presque similaires à la capacité théorique monocouche de $7,3W \text{ nm}^{-2}$, qui est équivalente à environ 12-13% en poids de W comme rapporté dans la littérature [1]. Les teneurs en La et Nb étaient de 1 % en poids. Tous les catalyseurs fraîchement préparés sont de couleur jaunâtre.

IV.2 CARACTERISATION DES MATERIAUX SYNTHETISES

IV.2.1 Caractérisation structurale par DRX

Les différents échantillons ont subi un contrôle aux rayons X, dans le domaine de 2θ variant de 15 à 70°.

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse très puissante pour l'investigation des solides cristallins. Aussi, la diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases.

Il existe trois grands types d'application :

- ❖ Détermination très précise de structures cristallines à partir des diffractogrammes : les positions atomiques à l'intérieur de la maille cristallographique peuvent ainsi être obtenues avec une précision de l'ordre de 10-3 nm.
- ❖ Détermination des constituants cristallisés d'un mélange : le diffractogramme d'un mélange est le résultat de la superposition des diffractogrammes de chacune des phases en présence ; la comparaison avec la base de données permet de mettre en évidence la présence de chacun des constituants du mélange.
- ❖ Suivi de l'évolution d'une structure cristalline en fonction de différents types de traitements (thermique, chimique,...), lorsque ces traitements influent sur la structure. Les domaines d'application sont très variés : chimie, physique, métallurgie, géologie,...

En effet, Cette technique a fourni des informations très utiles sur les différentes phases présentes et composantes des matériaux préparés. Par comparaison de nos diagrammes

collectés avec les fiches de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), nous avons identifié les différents catalyseurs synthétisés.

Les fichiers de référence JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [2][3] utilisés pour l'identification des diagrammes obtenus des différents catalyseurs sont les suivants :

- ZrO_2 (monoclinique) : JCPDS 37 -1484
- ZrO_2 (tétraгонаle) : JCPDS 50 - 1089
- WO_3 : JCPDS 43 -1035

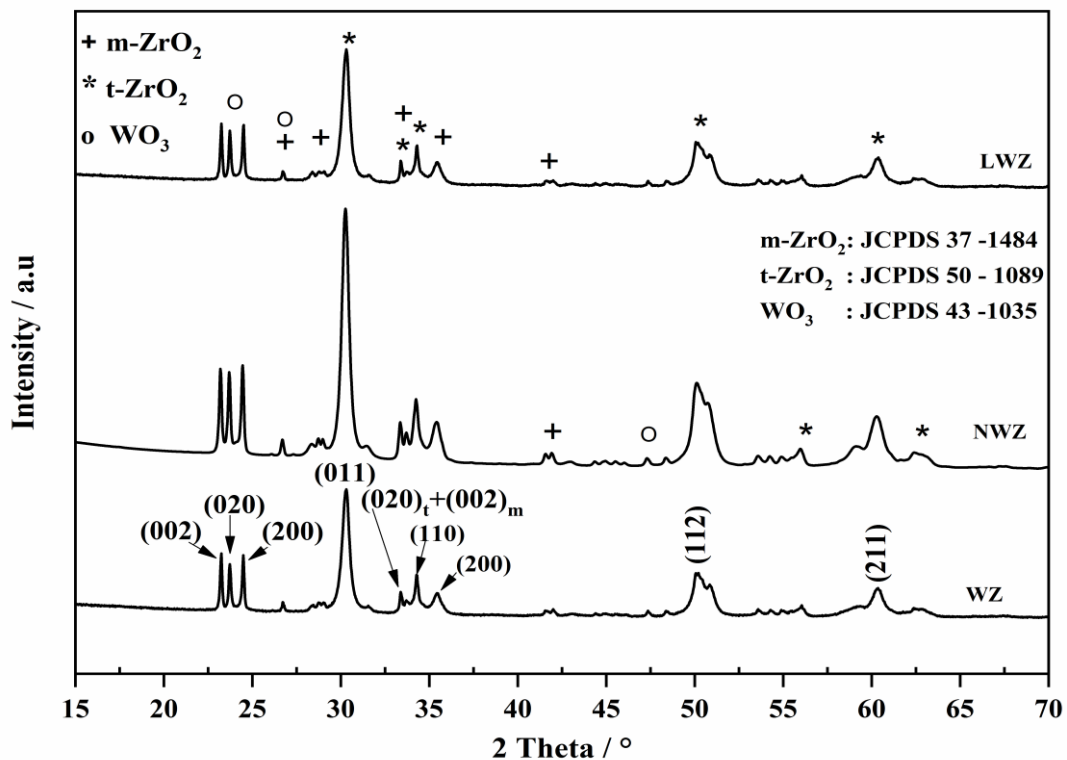


Figure IV.1: Diffractogrammes de rayons X enregistrés pour les catalyseurs WZ, 1 % NWZ et 1 % LWZ.

La figure IV.1 regroupe les diffractogrammes des solides synthétisés. L'examen des diffractogrammes obtenus permet d'exploiter les remarques suivantes :

En générale, la phase cristalline est en fonction de la température de calcination et le pourcentage du W. dans notre cas, la phase tétraгонаle (thermiquement instable) est favorisée à 800°C quand la teneur en tungstène varie de 10 à 15%. Ce résultat concorde avec celui obtenu par Sohn et Park [4], Leurs travaux montrent un retard du début de la cristallisation de

la zircone amorphe en zircone tétragonale à 430°C. Plus généralement, ce résultat est conforté par ceux de la littérature où l'effet stabilisateur de la phase tétragonale par l'ajout du tungstène a été rapporté [5]. Alors, la phase monoclinique est supprimée en augmentant la teneur en tungstène pour des températures de calcination comprises entre 500 et 800°C.

Tous les catalyseurs présentent la formation des cristallites WO_3 , ce qui montre qu'il y a agglomération des espèces WO_x liées à la surface du support pour les teneurs utilisées. En effet, quand la densité en tungstène atteint la capacité théorique de la monocouche, le tungstène en excès forme le trioxyde de tungstène WO_3 [6-8].

Dans une étude comparative menée sur des catalyseurs, à base de tungstène, supportés sur alumine Al_2O_3 et oxyde de niobium Nb_2O_5 , Martin et al. [9] montrent que les deux supports ont un comportement très différent, en effet, WO_3 se forme à partir de 5,5 $W\text{ nm}^{-2}$ sur Al_2O_3 alors que pour Nb_2O_5 , WO_3 ne se forme que pour une densité de 20,36 $W\text{ nm}^{-2}$.

D'autre part, Wachs et al. [10] ont déterminé la structure de l'oxyde de tungstène à la surface des catalyseurs supportés sur différents supports Al_2O_3 , Nb_2O_5 , TiO_2 et ZrO_2 en fonction de la teneur en tungstène, en utilisant les spectroscopies UV-VIS et LRS (Spectroscopie Raman à Laser), ils ont montré qu'un recouvrement en monocouche de la surface du support est atteint pour une densité de 4,5 $W\text{ nm}^{-2}$ en tungstène et que la nature des espèces tungstates varie comme suit en fonction de la densité :

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

Par ailleurs, il a été rapporté que l'addition d'oxydes de métaux à la surface de la zircone réduit le taux d'agglomération de WO_3 , par la formation d'une couche bidimensionnelle sur la surface des particules d'oxyde de zirconium, ce qui a pour effet de réduire la mobilité des défauts de la surface [11,12]. Dans ce contexte, Srinivasan et al. [13] ont montré que les groupements sulfates retardent la transformation de phase tétragonale en monoclinique. Aussi, ils ont relié ce phénomène à la disparition des sites responsables de la transformation. Ces sites sont recouverts par les groupements sulfates. Un effet similaire a été observé dans le cas du molybdène [14] et aussi du tungstène [15].

Cependant, l'efficacité de l'oxyde dopant dépend de la méthode de préparation. En effet, la stabilisation de la phase tétragonale est plus accentuée quand la préparation se fait par imprégnation de l'hydroxyde par rapport au cas d'un solide préparé par coprécipitation [16].

D'autre part, Dos Santos et al.[5], ont étudié la variation de la densité du tungstène pour les systèmes catalytiques WZr préparés par la méthode d'imprégnation et calcinés à 800°C. Le schéma ci-après (figure IV.2) résume les résultats obtenus par ces auteurs :

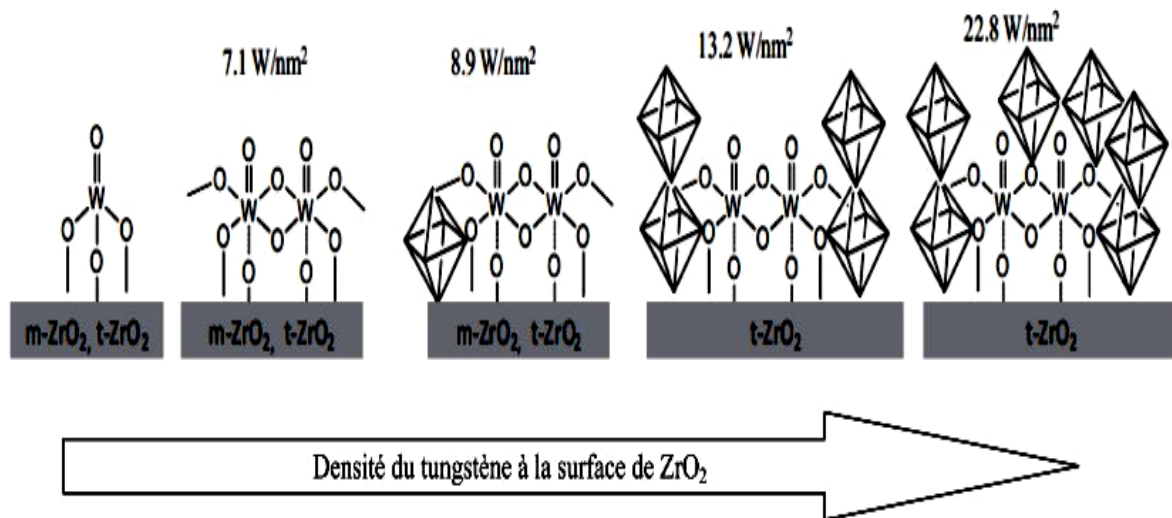


Figure IV.2: Structures possibles de WZr calcinés à 800°C en fonction de la densité du tungstène [5].

L'analyse par diffraction des rayons X des solides obtenus montre un diffractogramme (figure IV.1) en accord avec celui de la fiche JCPDS. Les raies très intenses signifient que le produit est bien cristallisé. Les pics les plus intenses caractéristiques des matériaux catalytiques sont identifiés par les indices de Miller dans la figure IV.1[3]

Les diffractogrammes XRD de (15 %WO₃-ZrO₂) promu avec les catalyseurs La et Nb sont présentés dans la Figure IV.1. Les pics ont été discuté selon la littérature [17-20]. D'après la littérature, en comparant avec le sulfate, l'ajout d'oxyde de tungstène stabilise la phase tétragonale de la zircone, retardant la transformation de cette phase métastable en une phase thermodynamiquement stable. Les échantillons de WZ présentent un comportement similaire puisqu'une quantité de W (14%-15%) est nécessaire pour inhiber la transformation de la phase tétragonale en monoclinique.

Tous les échantillons présentent un mélange d'une phase monoclinique et d'une phase tétragonale de zircon dans laquelle le pic principal apparaît à $2\theta = 30,2^\circ$ [21]. Pour tous les diagrammes, nous remarquons un ensemble de pics à 2θ ($23-25^\circ$) qui peut être attribué à la structure cristalline de WO_3 . Ce résultat peut indiquer l'existence d'anions de tungstate libres sur la surface du catalyseur formant WO_3 pendant la calcination à haute température [22]. Cela s'accorde avec les observations précédentes de Larsen et al [14], N Vaidyanathan et al [23] et Iglesia et al [24]. Des études antérieures ont montré que des microcristallites de WO_3 identifiés par des réflexions à 2θ ($23^\circ-25^\circ$) se sont développées sur la surface de la zircon à des couches de tungstène au-dessus de la monocouche en raison de l'agglomération des espèces WO_x de surface [6,8].

Youri et al [25] ont supposé que les espèces amorphes de WO_3 avec une coordination octaédrique W sont responsables de l'activité d'isomérisation. Huang et al [26] ont rapporté que la structure tétragonale est primordiale dans les catalyseurs acides hautement actifs et qu'une phase monoclinique entraînerait une acidité significativement plus faible.

Nous constatons qu'aucun pic correspondant au niobium ou au lanthane n'a été observé dans les différents diagrammes, en raison de la faible concentration (1 %) de Nb ou de La, qui est inférieure à la limite de détection de l'équipement radiographique. Par conséquent, les promoteurs sont si bien dispersés qu'aucune forme de cristallisation n'est apparue. Il était approuvé [27,28] que la structure tétragonale était essentielle dans les catalyseurs acides hautement actifs et que la phase monoclinique était peu efficace dans l'isomérisation du n-butane. Ceci suggère que le Niobium et le Lanthane influencent l'activité catalytique due au comportement de la cristallisation. Les deux métaux (Nb et La) ont favorisé la formation de la phase tétragonale et stabilisé les cristallites de zircon tétragonale à haute température de calcination.

IV.2.2 Analyses thermogravimétrique et différentielle (TG/ATD):

L'analyse est effectuée dans un intervalle de température compris entre 25 et 900 °C, avec une rampe de 5°C/min. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux effets thermiques que peut produire une élévation de température sur les différents catalyseurs WZ, NWZ et LWZ. Les courbes ATD-ATG sont présentées sur les figures IV.3, IV.4 et IV.5

La courbe ATD pour le solide WZ (figure IV.3) montre quatre pics endothermiques dans l'intervalle de température de 78-310°C, ce qui entraîne une perte de masse de 12,58 % du poids total. Chaque perte de masse a été calculée entre deux pics consécutifs.

Les deux premiers pics endothermiques correspondent à la libération de l'eau physiquement adsorbée (surface et couche intermédiaire). Le troisième et le quatrième pic endothermique, pourraient être dus à la déshydroxylation.

L'étude thermique du matériau NWZ (figure IV.4) montre deux pics endothermiques à 80 et 189°C dus probablement à la libération de l'eau physiquement adsorbée, avec une perte totale de 7 %.

Les deux pics endothermiques apparaissant à des températures plus élevées (270 et 311°C) pourraient être liés à la perte des groupes hydroxyles qui composent la structure du catalyseur.

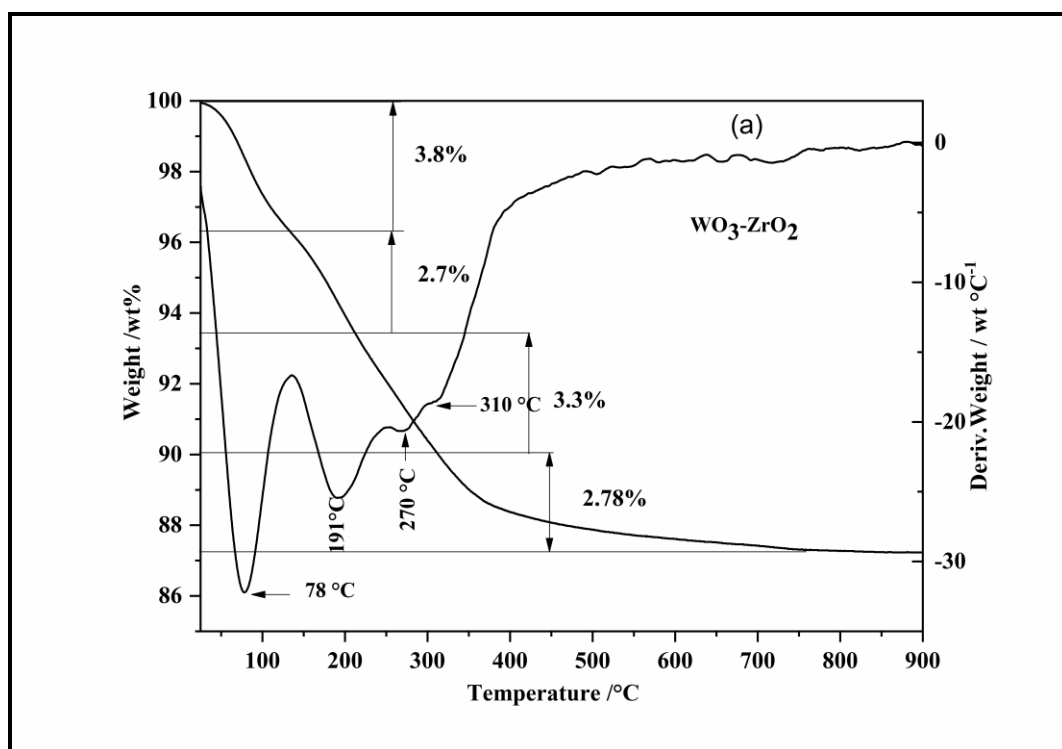


Figure IV.3: Courbes TG-ATD du catalyseur calciné WZ.

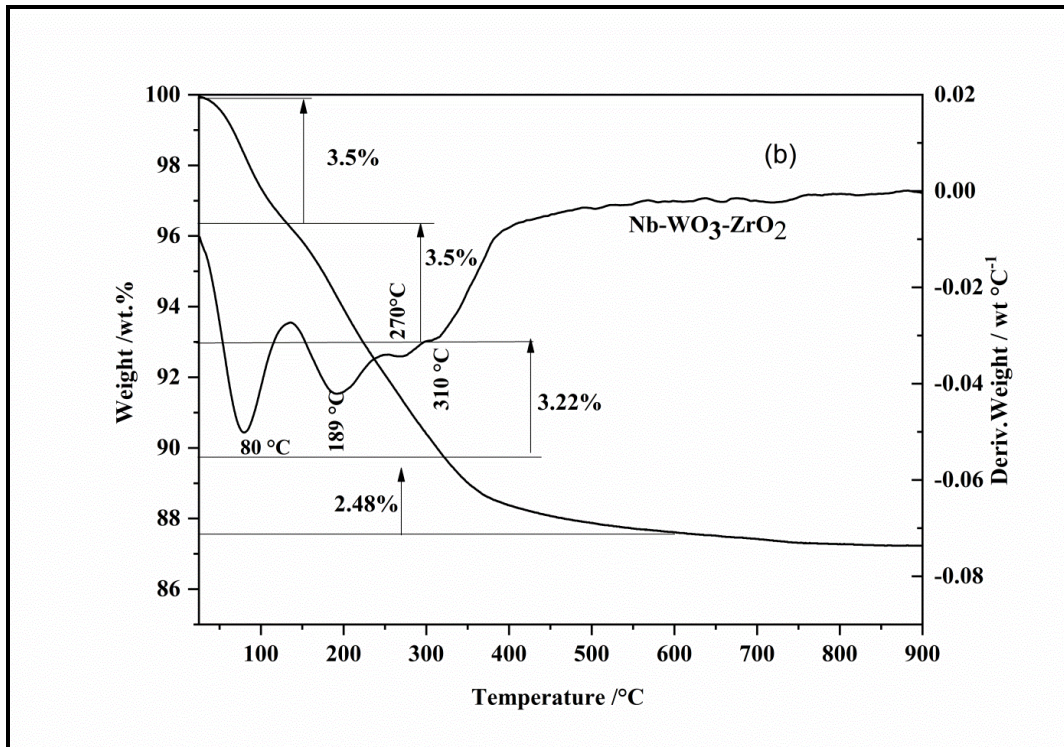


Figure IV.4: Courbes TG-ATD du catalyseur calciné 1 % NWZ.

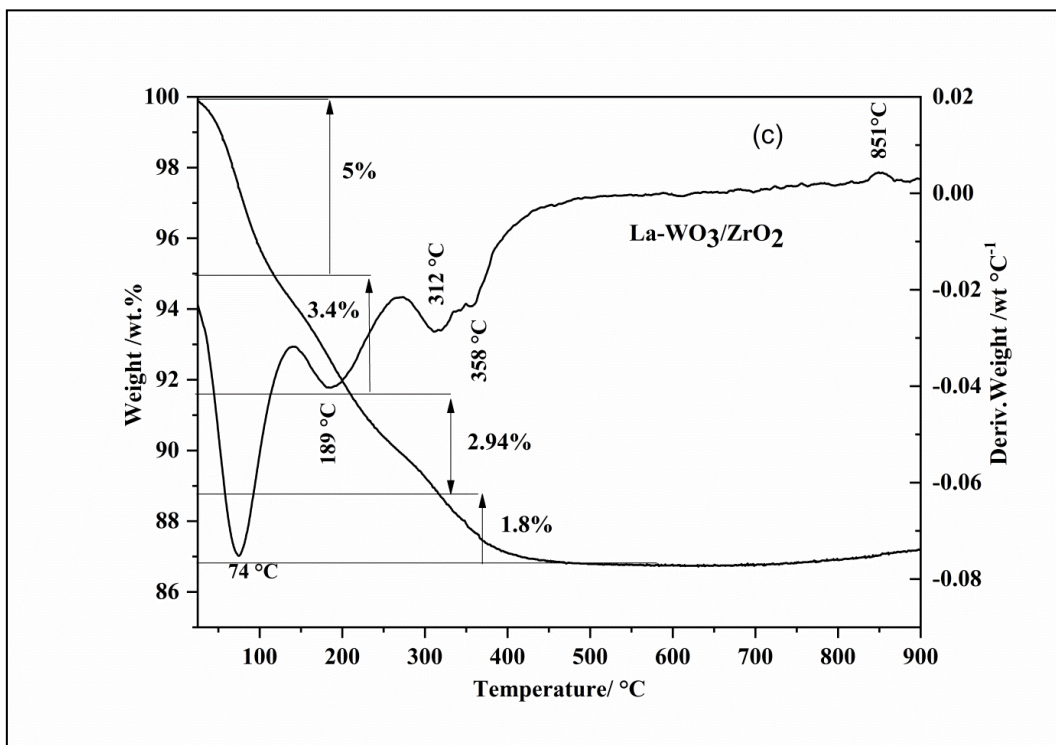


Figure IV.5: Courbes TG-ATD du catalyseur calciné 1 % LWZ.

L'échantillon LWZ (figure IV.5) a présenté quatre pertes de poids : une de 5 % en poids et une autre de 3,4 % en dessous de 200°C, correspondant à la désorption des molécules d'eau adsorbées sur la surface des particules. Une perte de poids totale de 4,74 % survenant à 312 et 358°C correspond à la déshydroxylation de l'échantillon [29]. La déshydroxylation suggère la formation de particules amorphes pendant la synthèse, qui ont été transformées en phases cristallines observées après le traitement thermique de l'échantillon. Au-delà de 500°C aucune perte de poids n'a été détectée à l'exception de LWZ ; un pic exothermique à 840°C a été observé correspondant aux changements de structure solide à haute température (recristallisation ou réarrangement) [29].

IV.2.3 Mesure de porosité par adsorption d'azote

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

L'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote à 77 K permet d'évaluer la porosité du matériau (taille des pores, surface spécifique et volume poreux). Cette méthode est basée sur l'adsorption et la désorption de quantités bien définies de gaz inertes (N₂ ou Ar) sur la surface qu'il faut mesurer.

Les valeurs des surfaces spécifiques des catalyseurs dépendent de la méthode de préparation, de la teneur en phase active (tungstène), du support utilisé et de la température de calcination. Les valeurs de la surface spécifique et du volume total des pores sont indiquées dans le tableau IV.1. Pour tous les échantillons, la taille des pores ne dépasse pas 10 nm, La surface spécifique et le volume des pores de WZ, calciné à 800°C, ont atteint 33m²g⁻¹ et 0,13 cm³g⁻¹ respectivement.

Tableau IV.1: Acidité, propriétés texturales et structurales des catalyseurs étudiés

Catalyseurs	S _{BET} m ² g ⁻¹	Volume des pores cm ³ g ⁻¹	Taille des pores nm	mZrO ₂ /tZrO ₂ vol % / vol %	NH ₃ desorbé μmol g ⁻¹
WZ	33	0,130	3,86	27/59	203,69
1 % NWZ	35	0,204	8	22/63	283,53
1 % LWZ	30	0,120	3,82	24/62	75,35

m: Phase monoclinique ZrO₂ t: phase tetragonale de ZrO₂

L'addition de La a légèrement diminué l'aire de surface et le volume total des pores. L'ajout de Nb augmente légèrement la surface BET de 33 à 35 m²g⁻¹. Ces changements dans les

propriétés texturales sans modification de la structure de la zircone sont cohérents avec un effet physique du promoteur.

Les distributions de la taille des pores des différents catalyseurs présentés dans la figure IV.6 ont été calculées à partir de la méthode BJH. La fonction dV / dD de WZ présente un pic centré à environ 3,8 nm et un plus grand centré à environ 8 nm pour NWZ. La distribution des pores pour le matériau LWZ présente un pic à 3,6 nm. D'après nos résultats, le NWZ présente les meilleures propriétés texturales.

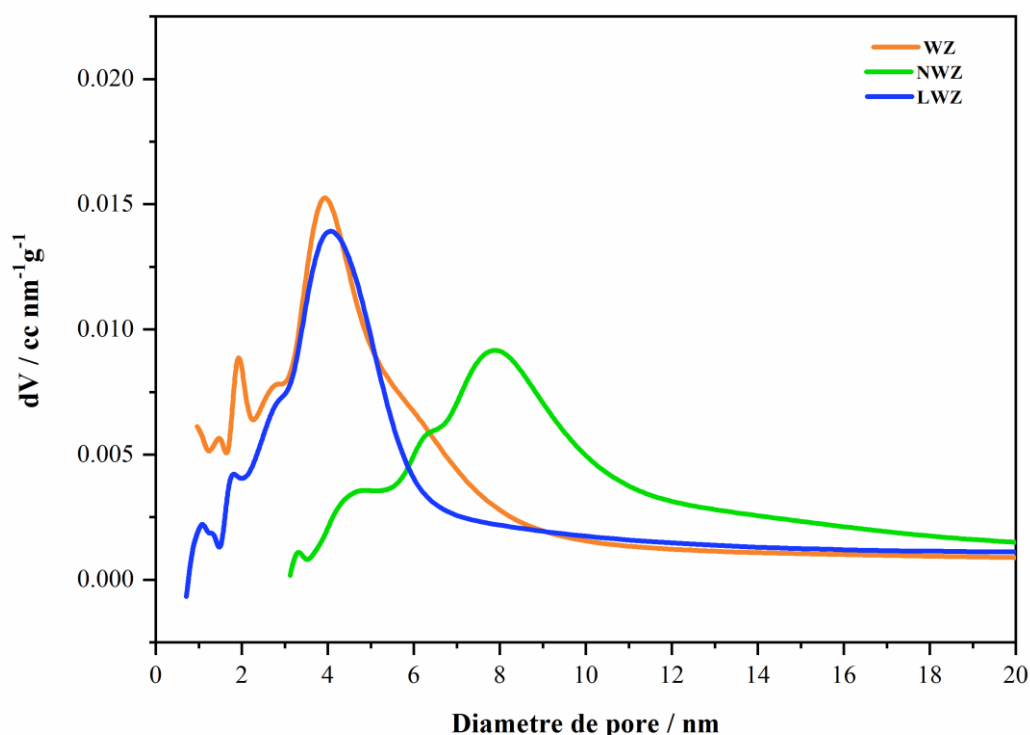


Figure IV.6: Distribution de la taille des pores pour les catalyseurs WZ, 1 % NWZ et 1 % LWZ.

IV.2.4 Désorption en Température programme (NH_3 -TPD)

Dans l'isomérisation du n-butane, les sites acides de Bronsted jouent un rôle très important. Ils sont responsables de la protonation du butène formé par la déshydrogénation du n-butane, et cette réaction conduit ensuite à la formation d'intermédiaires carboniques pour la réaction d'isomérisation [30]. L'acidité de Bronsted influence donc directement la vitesse d'isomérisation et la formation de coke du catalyseur dans cette réaction.

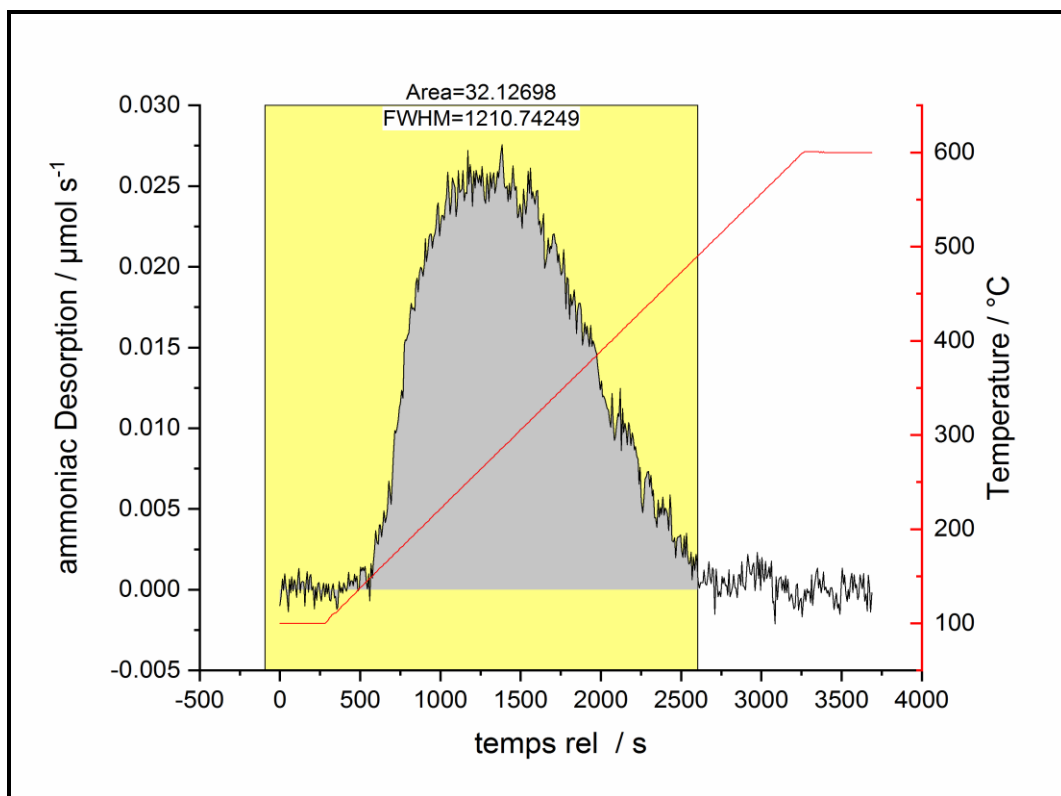


Figure IV.7: Profils TPD-NH₃ du catalyseur 1 % NWZ.

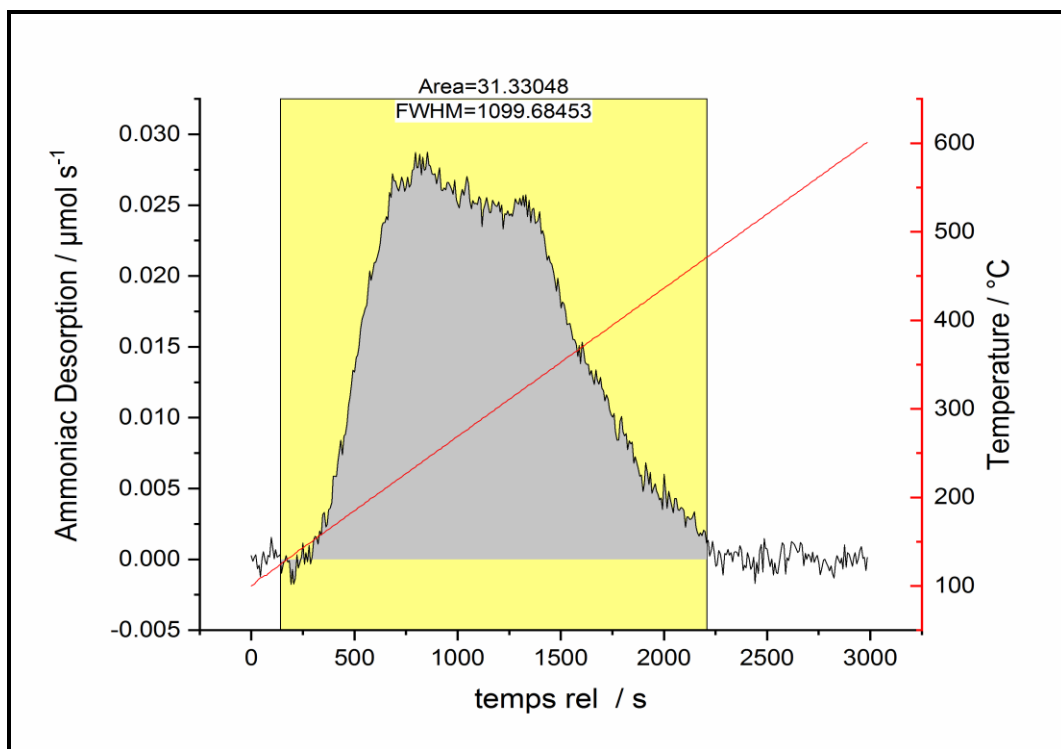


Figure IV.8: Profils TPD-NH₃ du catalyseur WZ

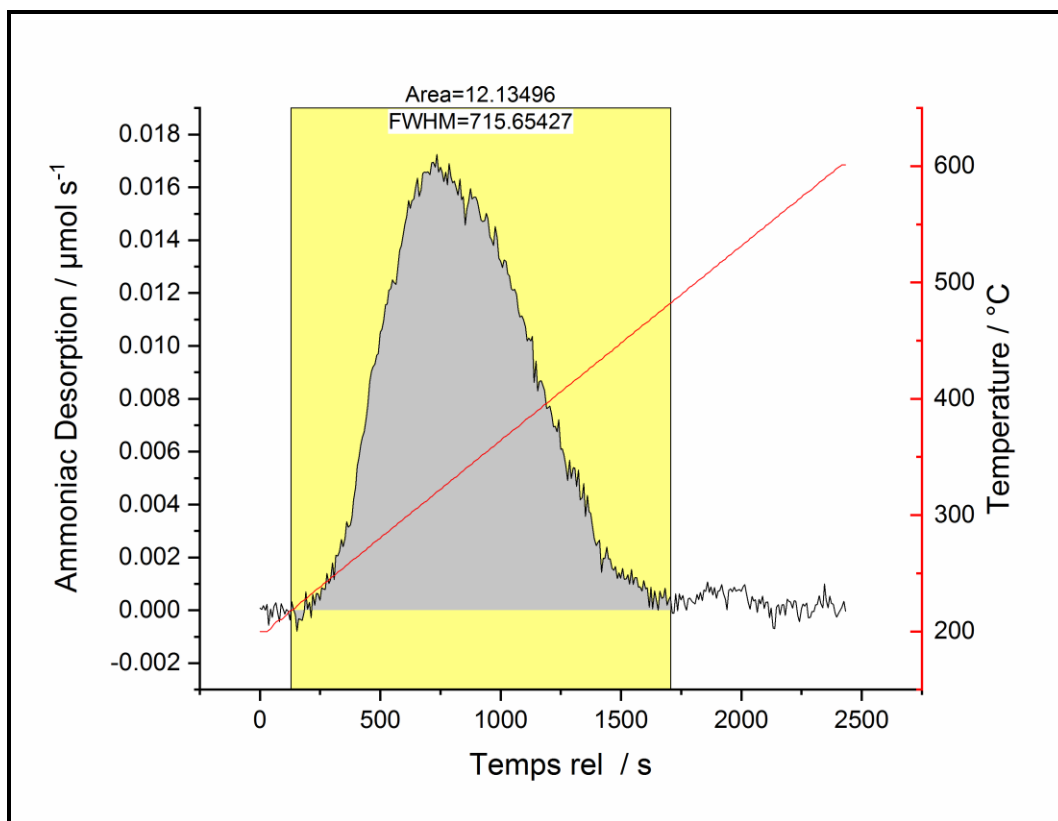


Figure IV.9: Profil TPD-NH₃ du catalyseur 1 % LWZ

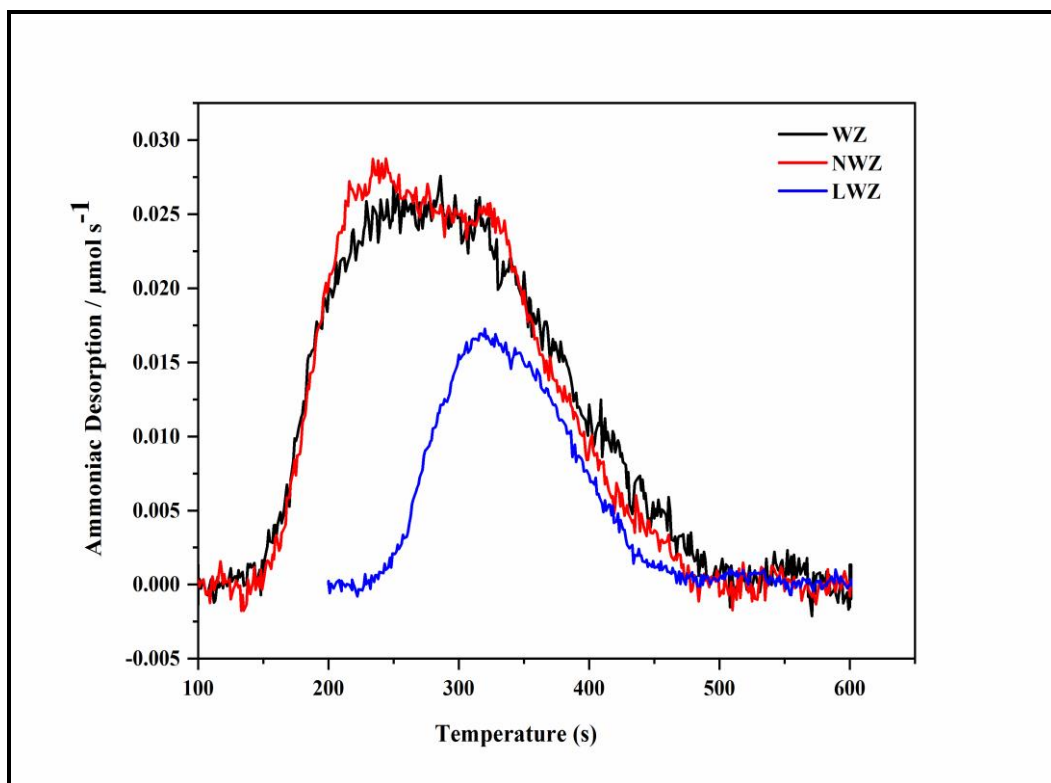


Figure IV.10: Profils TPD-NH₃ des catalyseurs WZ, 1 % NWZ et 1 % LWZ

L'acidité de nos catalyseurs a été étudiée au moyen de la désorption programmée en température (NH₃-TPD). Les figures IV.7-9 présentent les profils NH₃-TPD de WZ, 1 % NWZ et 1 % LWZ. D'après ces figures, nous observons qu'il n'y a pas de différence significative entre la NH₃-TPD des deux catalyseurs WZ et NWZ. L'acidité totale a été calculée à partir de la perte de poids de NH₃ entre 100 et 600 °C. Pour NWZ, la température de désorption est de 240 °C. Un important pic de désorption de l'ammoniac a été observé à 280 °C pour le solide WZ.

La désorption programmée de LWZ (figure IV.9) est mesurée à 320 °C. Le catalyseur présente une acidité de l'ordre de 75,35 μmol s⁻¹g⁻¹. Le tableau (IV.2) regroupe les valeurs d'acidité obtenue de nos catalyseurs.

L'acidité de la NWZ est de l'ordre de 283,53 μmol s⁻¹g⁻¹. D'autre part, l'ajout d'oxyde de lanthane a un effet négatif sur la quantité d'ammoniac adsorbé représentant l'acidité minimale.

Les isothermes d'adsorption de NH₃ montrent clairement que l'ajout d'oxyde de niobium conduit à une augmentation significative de l'adsorption d'ammoniac.

La forte acidité du catalyseur NWZ peut être attribuée au taux de désorption du NH₃ entre 100 et 600 °C. Aussi, aucune désorption n'a été observée au-dessus de 600 °C (il est complètement éliminé à cette température). La zircone mésoporeuse structurée favorise la formation des sites acides les plus forts et améliore en même temps le nombre total de sites acides.

A partir des résultats précédents, il est possible d'associer l'activité catalytique au cours de la réaction d'isomérisation du n-butane avec la structure (en présentant le pourcentage de la phase monoclinique/phase tétragonale), la texture, l'acidité et la présence de WO₃ cristallite.

IV.2.5 Microscopie électronique à transmission (MET)

Une étude de la morphologie des cristaux et de leur état de surface a été réalisée à l'aide d'observations effectuées par microscopie électronique à transmission (MET).

Dans ce travail, L'imagerie par microscopie électronique a été appliquée pour étudier les espèces d'oxydes de tungstène (WO_x), de Niobium et de Lanthane sur les catalyseurs actifs.

Cette technique a été largement utilisée en catalyse, en particulier sur les catalyseurs métalliques supportés, bien que W et Zr aient une grande différence de Z, l'identification de WO_x supporté sur ZrO₂ est difficile à obtenir. Dans ce cas, la visibilité des espèces WO_x

supportées sur la zircone augmente généralement avec l'augmentation de la valeur de défocalisation.

Les figures IV.11.c, IV.12.f et IV.13.i montrent l'analyse EDX correspondante montrant la présence d'éléments chimiques W, Zr et O. les trois diagrammes ont les mêmes pics caractéristiques du WZ. Plusieurs mesures dans différentes régions ont montré une distribution homogène du tungstène sur le catalyseur. Les pics de Cu et de C dans l'EDX correspondent à la grille TEM utilisée pour l'analyse des échantillons. L'analyse EDX nous a permis a révélé la présence des éléments constituant le matériau

Sur la figure IV.11 (a,b), IV.12(d,e) et IV.13(g,h) sont présentées les micrographies obtenues par microscopie électronique à transmission pour le WZ, NWZ et le LWZ. Les clichés présentent la même morphologie à la même échelle (5nm).

La morphologie de l'ensemble des échantillons WZ, LWZ et NWZ à des faibles nanomètres, correspondant à des clusters attribués aux particules de WZ.

Nous ne remarquons pas une grande différence des morphologies des catalyseurs étudiés car le Nb et La sont dopés a des faibles pourcentages (1%).

Les pics non significatifs de faibles intensités de Nb et La (figure IV.11.f et IV.2.i) confirme la non visibilité des particules de Nb et La dans les clichés MET des catalyseurs synthétisés.

La bonne imprégnation des oxydes de tungstène sur le ZrO_2 a pu être vérifiée par microscopie électronique à transmission. Cette technique nous a permis également de contrôler l'homogénéité de la répartition des espèces oxyde à la surface du support et de suivre l'évolution morphologique des matériaux étudiés.

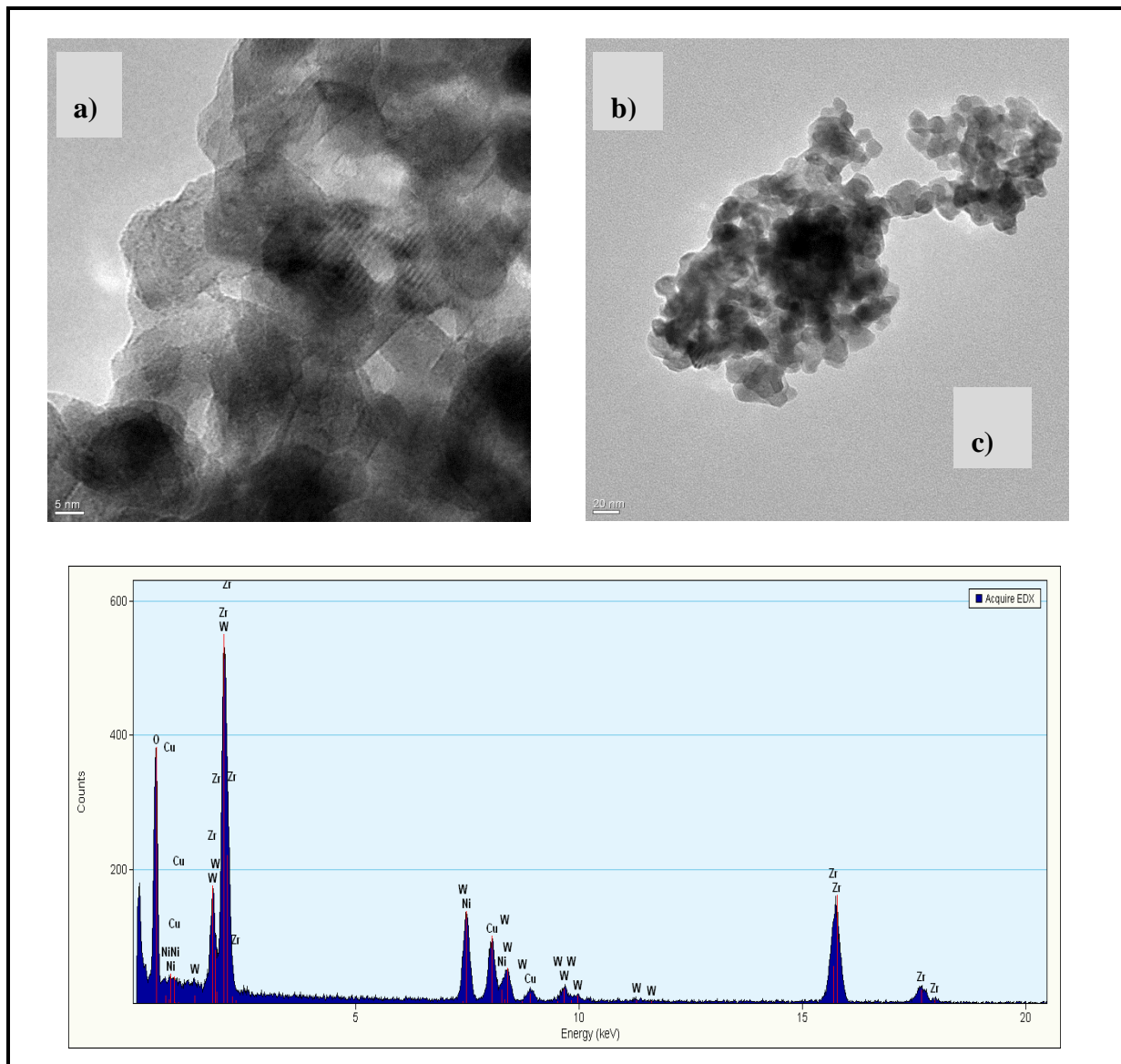


Figure IV.11: (a,b) Micrographies de MET de WO₃/ZrO₂, (c) Analyse EDX du matériau WO₃/ZrO₂

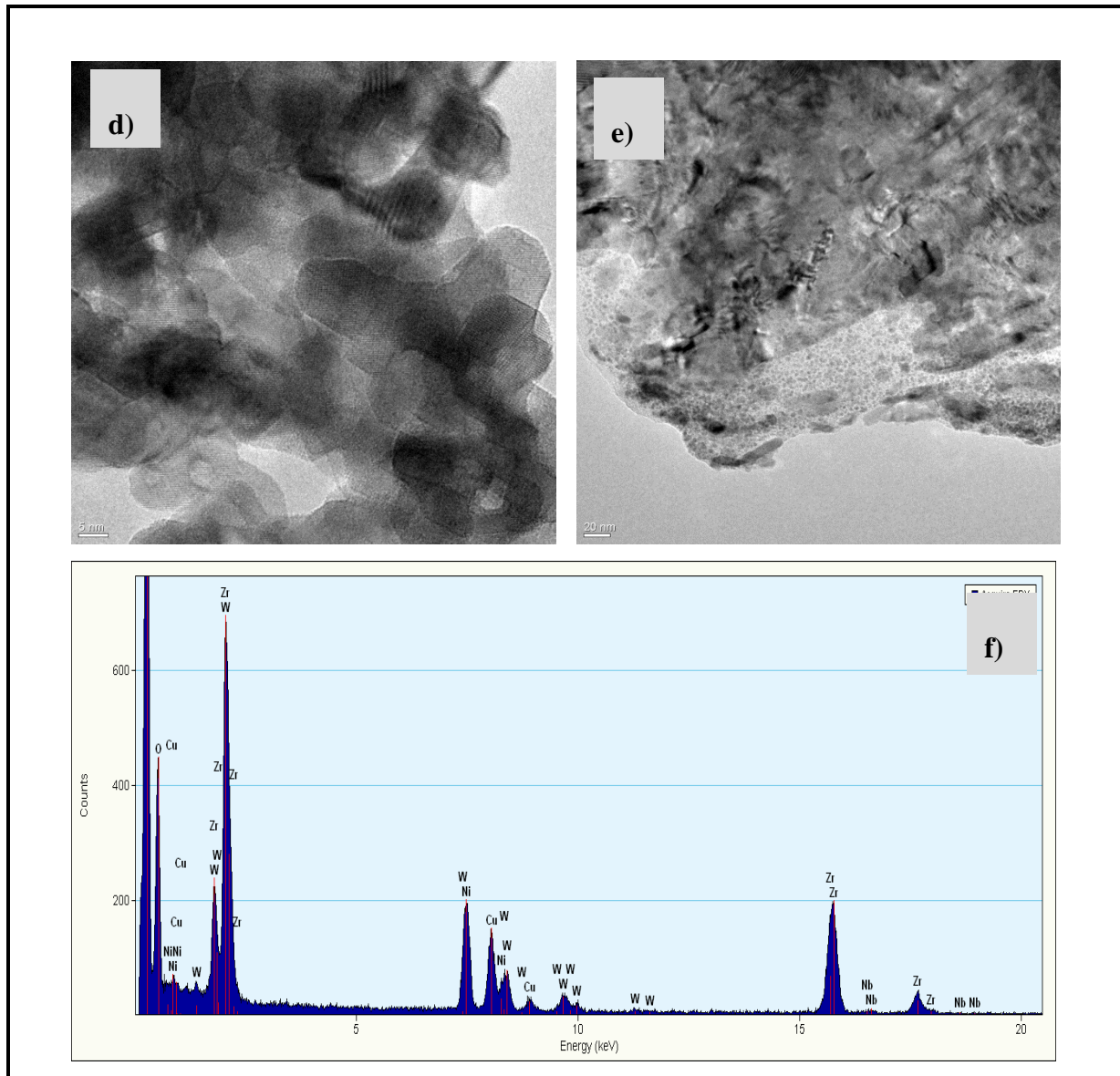


Figure IV.12: (d,e) Micrographies de MET de N-WO₃/ZrO₂, (f) Analyse EDX du matériau N-WO₃/ZrO₂

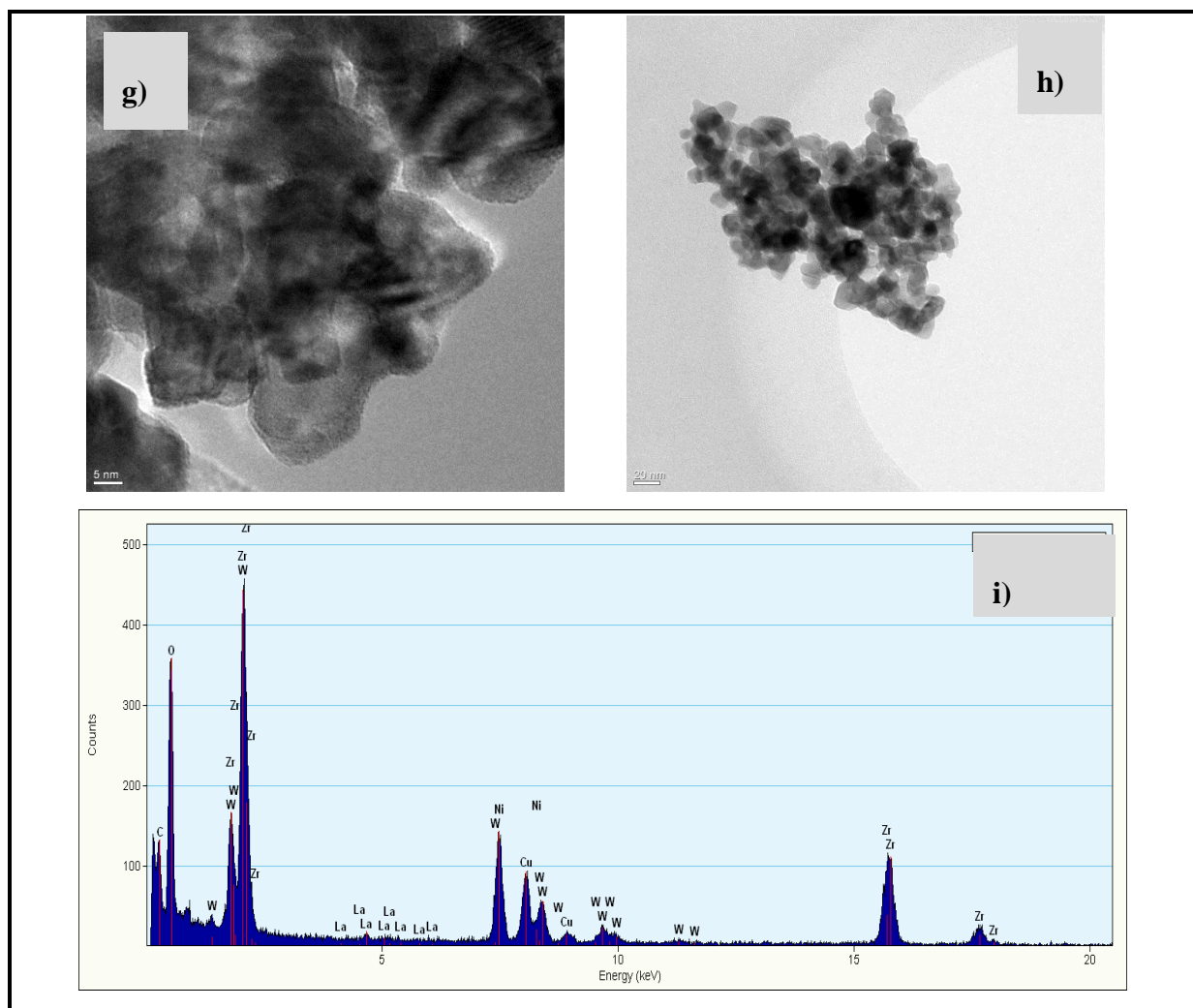


Figure IV.13: (g,h) Micrographies de MET de La-WO₃/ZrO₂, (i) Analyse EDX du matériau La-WO₃/ZrO₂

IV.3 ACTIVITE CATALYTIQUE

La **figure IV.14** montre l'activité catalytique pour la réaction d'isomérisation du n-butane en présence d'hydrogène pour tous les catalyseurs. Sous les conditions de réaction utilisées, le produit principal de la réaction d'isomérisation du n-butane était l'isobutane avec des produits mineurs tels que le méthane, l'éthane, le propane, le n-pentane et l'isopentane. L'activité et la sélectivité de l'isomérisation du n-butane peuvent dépendre de la température, comme l'ont rapporté Rossi et al [31]. De bonnes performances de réaction ont été obtenues à 300 °C.

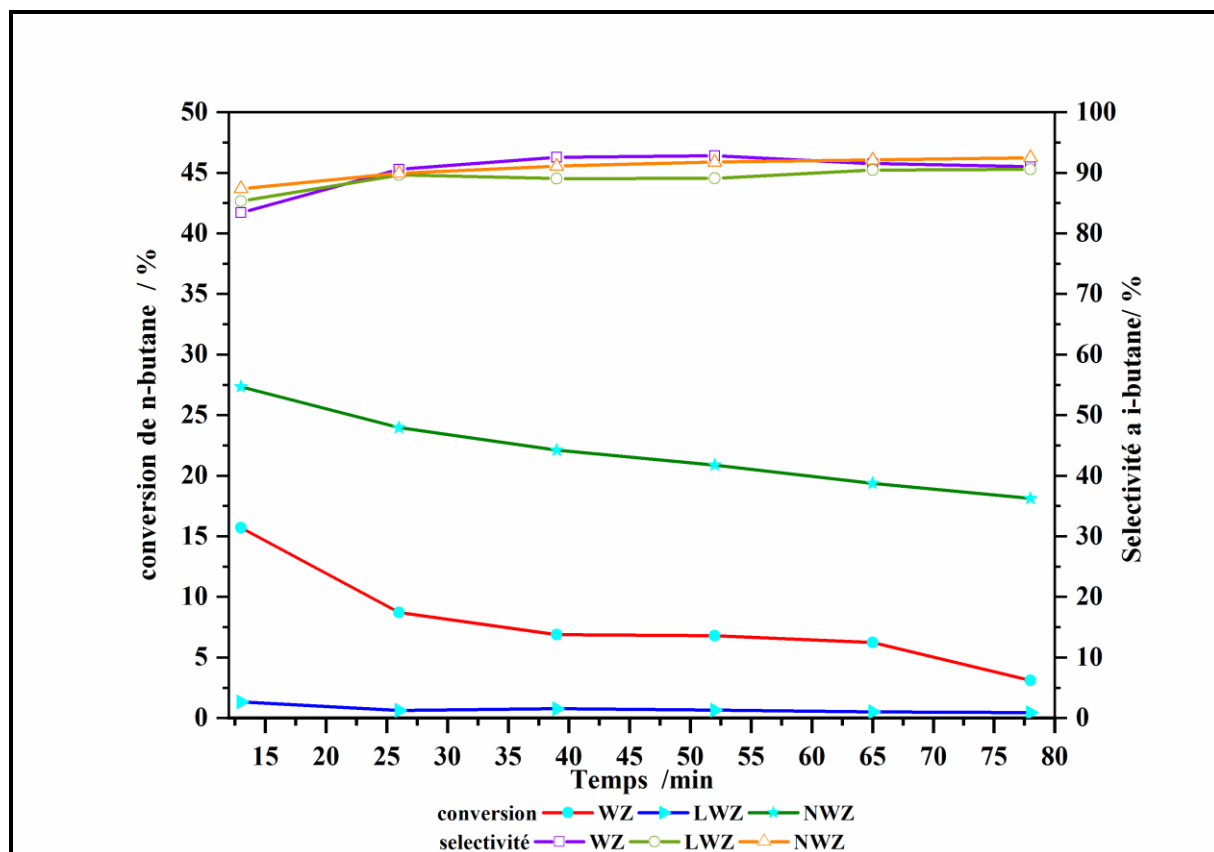


Figure IV.14: Conversion du n-butane, sélectivité du i-butane en fonction du temps de réaction sur les catalyseurs WZ, 1 % NWZ et 1 % LWZ.

La promotion avec Nb a amélioré de manière significative les propriétés catalytiques par rapport à la zircone tungstée pure, bien que 1% NWZ ait montré une conversion de n-butane plus élevée que 1% LWZ. Pour le catalyseur le plus actif, un temps de 13 min était suffisant pour obtenir un taux de conversion de 27,34 %, et était également nécessaire pour convertir 1,32 % avec le catalyseur le moins actif. La conversion sur WZ a atteint une conversion stable de 3,6 % après 78 min. Une étude comparative est présentée dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: comparaison caractéristiques des catalyseurs à base de WZ avec différents promoteurs dans l'isomérisation du n-butane entre notre étude et la littérature.

Catalyseur	Conversion ^{a,b} /%	Selectivité ^{a,c} /%	Références
1 % NWZ	27.34	92.34	Notre etude
WZ	3.6	83.43	Notre etude
1 % LWZ	1.32	85.30	Notre etude
ZWPd	17	/	32
GWZ	26.2	81.5	27
FWZ	5.9	85.9	30
AWZ	6.5	89.38	33

^a Données prises après 5 min à 300 °C.

^b Conversion de *n*-butane.

^c Sélectivité à l'isobutane.

D'après les courbes de conversion, l'activité catalytique diminue avec le temps de mise en service. Ce comportement est probablement dû à cause de la formation de coke. Nous pouvons voir que l'activité initiale du n-butane augmente avec l'addition de Nb (1 % en poids), et diminue avec l'addition de La (1 % en poids). Une différence légère a été observée dans la sélectivité à *i*-C₄ pour les catalyseurs promus. On peut conclure (d'après les courbes) que la meilleure conversion est obtenue lorsque le catalyseur est promu par l'ajout de 1 % en poids de Nb. Ce catalyseur a également eu la plus grande activité dans l'isomérisation du n-butane.

Nous constatons une bonne corrélation entre l'acidité et l'activité catalytique indiquant la forte influence de l'acidité et la présence de zircone tétragonale sur l'activité d'isomérisation. Ces observations sont cohérentes avec celles trouvées dans la littérature [21,33,34].

References bibliographiques

- [1] D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, and E. Iglesia, "Structural and Catalytic Characterization of Solid Acids Based on Zirconia Modified by Tungsten Oxide," *J. Catal.*, vol. 181, pp. 57–72, 1999.
- [2] Z. Chen, "Relation microstructure et proprietes mecanique des films de ZrO_2 obtenus par MOCVD," These de doctorat, Paris Sud - Paris XI, 2011.
- [3] R. Ponnusamy, A. Gangan, B. Chakraborty, and C. Sekhar Rout, "Tuning the pure monoclinic phase of WO_3 and WO_3 -Ag nanostructures for non-enzymatic glucose sensing application with theoretical insight from electronic structure simulations," *J. Appl. Phys.*, vol. 123, no. 2, 2018.
- [4] J. R. Sohn and M. Y. Park, "Characterization of Zirconia-Supported Tungsten Oxide Catalyst," *Langmuir*, vol. 14, pp. 6140–6145, 1998.
- [5] V. C. dos Santos, K. Wilson, A. F. Lee, and S. Nakagaki, "Physicochemical properties of WO_x/ZrO_2 catalysts for palmitic acid esterification," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 75–84, 2015.
- [6] A. Martínez, G. Prieto, M. A. Arribas, and P. Concepción, "Hydroconversion of n-hexadecane over Pt/WO_x-ZrO_2 catalysts prepared by a PVA-template coprecipitation route. The effect of tungsten surface coverage on activity and selectivity," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 309, no. 2, pp. 224–236, 2006.
- [7] R. A. Boyse and E. I. Ko, "Crystallization behavior of tungstate on zirconia and its relationship to acidic properties: II. Effect of silica," *J. Catal.*, vol. 179, no. 1, pp. 100–110, 1998.
- [8] F. Di Gregorio and V. Keller, "Activation and isomerization of hydrocarbons over WO_3/ZrO_2 catalysts I. Preparation, characterization, and X-ray photoelectron spectroscopy studies," *J. Catal.*, vol. 225, pp. 45–55, 2004.
- [9] C. Martín, G. Solana, P. Malet, and V. Rives, " Nb_2O_5 -supported WO_3 : A comparative study with WO_3/Al_2O_3 ," *Catal. Today*, vol. 78, no. 1-4 SPEC., pp. 365–376, 2003.
- [10] I. E. Wachs, T. Kim, and E. I. Ross, "Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts," *Catal. Today*, vol. 116, no. 2 SPEC. ISS., pp. 162–168, 2006.
- [11] R. López Cordero, F. J. Gil Llambias, and A. López Agudo, "Temperature-programmed reduction and zeta potential studies of the structure of $solMoO_3/Al_2O_3$ and MoO_3/SiO_2 catalysts effect of the impregnation pH and molybdenum loading," *Appl. Catal.*, vol. 74, no. 1, pp. 125–136, 1991.
- [12] R. Gopalan, C. H. Chang, and Y. S. Lin, "Thermal stability improvement on pore and phase structure of sol-gel derived zirconia," *J. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 12, pp. 3075–3081, 1995.
- [13] R. Srinivasan, T. R. Watkins, C. R. Hubbard, and B. H. Davis, "Sulfated Zirconia Catalysts. The Crystal Phases and Their Transformations," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 4, pp. 725–730,

- 1995.
- [14] P. Afanasiev, C. Geantet, and M. Breyse, "Preparation of high-surface-area Mo/ZrO₂ catalysts by a molten salt method: Application to hydrodesulfurization," *Journal of Catalysis*, vol. 153, no. 1, pp. 17–24, 1995.
- [15] G. Larsen, E. Lotero, S. Raghavan, R. D. Parra, and C. A. Querini, "study of platinum supported on tungstated zirconia catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 139, pp. 201–211, 1996.
- [16] A. Calafat, L. Avilán, and J. Aldana, "The influence of preparation conditions on the surface area and phase formation of MoO₃/ZrO₂ catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 201, no. 2, pp. 215–223, 2000.
- [17] S. Xie, K. Chen, A. T. Bell, and E. Iglesia, "Structural characterization of molybdenum oxide supported on zirconia," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 43, pp. 10059–10068, 2000.
- [18] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, and J. P. Bonnelle, "Study of Ni-Mo- γ -Al₂O₃ catalysts by X-ray photoelectron and Raman spectroscopy. Comparison with Co-Mo- γ -Al₂O₃ catalysts," *J. Phys. Chem.*, vol. 85, no. 16, pp. 2344–2351, 1981.
- [19] M. C. Ludovice Caillot "Relation between surface properties and catalytic behaviour of a specific family of aluminosilicate materials: towards the rational design of new aluminosilicate solids," These de doctorat, Suisse, 2013.
- [20] T. Ono, H. Miyata, and Y. Kubokawa, "Catalytic activity and structure of Mo oxide highly dispersed on ZrO₂ for oxidation reactions," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 83, no. 6, pp. 1761–1770, 1987.
- [21] R. A. Boyse and E. I. Ko, "Crystallization Behavior of Tungstate on Zirconia and Its Relationship to Acidic Properties I. Effect of Preparation Parameters," *J. Catal.*, vol. 171, pp. 191–207, 1997.
- [22] A. H. Karim, S. Triwahyono, A. A. Jalil, and H. Hattori, "WO₃ monolayer loaded on ZrO₂: Property-activity relationship in n-butane isomerization evidenced by hydrogen adsorption and IR studies," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 433–434, pp. 49–57, 2012.
- [23] N. Vaidyanathan, D. M. Hercules, and M. Houalla, "Surface characterization of WO₃/ZrO₂ catalysts," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 373, pp. 547–554, 2002.
- [24] E. Iglesia *et al.*, "Selective isomerization of alkanes on supported tungsten oxide acids," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 101 A, pp. 533–542, 1996.
- [25] J. C. Yori, C. R. Vera, and J. M. Parera, "n-butane isomerization on tungsten oxide supported on zirconia," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 163, pp. 165–175, 1997.
- [26] Y. Y. Huang, B. Y. Zhao, and Y. C. Xie, "Modification of sulfated zirconia by tungsten oxide: Acidity enhancement and structural characterization," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 171, no. 1, pp. 75–83, 1998.

- [27] X. R. Chen, C. L. Chen, N. P. Xu, S. Han, and C. Y. Mou, "Ga-promoted tungstated zirconia catalyst for n-butane isomerization," *Catal. Letters*, vol. 85, pp. 177–182, 2003.
- [28] S. R. Vaudagna, S. A. Canavese, R. A. Comelli, and N. S. Fõ Âgoli, "Platinum supported $WO_x \pm ZrO_2$: Effect of calcination temperature and tungsten loading," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 168, pp. 93–111, 1998.
- [29] M. A. Corte-Jaome, J. A. Toledo-Antonio, H. Armendaiz, I. Hernadez, and X. Bokhimiz, "Solid Solutions of WO_3 into Zirconia in $WO_3 \wedge ZrO_2$ Catalysts," *J. Solid State Chem.*, vol. 164, pp. 339–344, 2002.
- [30] S. T. Wong, T. Li, S. Cheng, J. F. Lee, and C. Y. Mou, "Platinum- and iron-doubly promoted tungstated zirconia catalyst for n-butane isomerization reaction," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 296, pp. 90–99, 2005.
- [31] S. De Rossi, G. Ferraris, M. Valigi, and D. Gazzoli, " WO_x/ZrO_2 catalysts: Part 2. Isomerization of n-butane," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 231, pp. 173–184, 2002.
- [32] M. Occhiuzzi, D. Cordischi, S. De Rossi, G. Ferraris, D. Gazzoli, and M. Valigi, "Pd-promoted WO_x/ZrO_2 catalysts: Characterization and catalytic activity for n-butane isomerization," *Appl. Catal. A Gen.*, Vol 351, pp. 29-35, 2008.
- [33] S.-T. Wong, T. Li, S. Cheng, J.-F. Lee, and C.-Y. Mou, "Aluminum-promoted tungstated zirconia catalyst in n-butane isomerization reaction," *J. Catal.*, vol. 215, pp. 45–56, 2003.
- [34] M. Scheithauer, T.-K. Cheung, R. E. Jentoft, R. K. Grasselli, B. C. Gates, and H. K. Ozingler, "Characterization of WO_x/ZrO_2 by Vibrational Spectroscopy and n-Pentane Isomerization Catalysis," *J. Catal.*, vol. 180, pp. 1–13, 1998

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

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

Tout d'abord, nous avons préparé les catalyseurs à base d'oxyde de tungstène supportés sur oxyde de zirconium, ces derniers ont servi comme support pour des catalyseurs bifonctionnels par l'ajout d'une fonction métallique : Niobium et lanthane.

Les catalyseurs élaborés ont été préparés par la méthode d'imprégnation et wet-impregnation. Puis, ils ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse physico-chimique : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET), l'analyse par volumétrie d'adsorption d'azote. L'analyse thermogravimétrique (ATG) et thermodésorption en Température Programmée (TPD).

Il a été constaté que le catalyseur NWZ à 1 % présente la meilleure structure (structure tétragonale stable) avec $S_{\text{BET}} = 35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et une quantité de NH_3 désorbée de $283,53 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1}$. Les différents résultats ont permis de relier l'acidité à la présence de larges domaines d'espèces de tungstène où ces derniers sont dans un état de coordination octaédrique. Le solide ayant présenté la meilleure acidité, correspond au Niobium

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

Le n-pentane et l'isopentane sont parmi les produits issus de la réaction d'isomérisation du n-butane, ceci implique que la réaction, suit un mécanisme bimoléculaire.

Le catalyseur bifonctionnel 1%NWZ a conduit aux meilleures conversions et sélectivité en isobutane dans la réaction d'isomérisation du n-butane par rapport aux autres solides préparés. Il a été démontré que la présence de niobium améliore la stabilité catalytique et l'activité d'isomérisation du n-butane du catalyseur WZ en présence de H_2 à $300 \text{ } ^\circ\text{C}$. Dans les mêmes conditions de réaction, l'activité catalytique de NWZ s'est avérée plus élevée que celle des catalyseurs WZ et LWZ. L'ajout de 1 % de Nb au catalyseur WZ a augmenté de manière significative la conversion globale du n-butane (27,34 %) et la sélectivité en i-butane (92,34 %).

CONCLUSION GENERALE

La forte activité d'isomérisation des catalyseurs favorisée par l'ajout de 1 % de Nb en présence de H₂ peut être expliquée en supposant que l'effet promoteur du Nb est une combinaison de plusieurs facteurs, tels que (i) l'acidité ; (ii) l'amélioration de la stabilité de la structure tétragonale ; (iii) l'effet de la taille des cristaux de WO₃ sur la surface de WZ et (iv) l'amélioration des propriétés redox de W⁶⁺.

Le présent travail constitue une initiation de l'étude de réaction d'isomérisation de n-butane. Par conséquent, il reste beaucoup de travail à faire. Particulièrement, pour le thème du présent travail, nous pensons à :

Etudier d'autres solides ayant présenté une acidité de surface appréciable dans la réaction d'isomérisation des alcanes.

Approfondir l'étude pour départager les rôles des fonctions métallique et acide.

Réaliser des études cinétiques pour élucider le mécanisme d'isomérisation du n-butane.

Etendre l'étude à d'autres teneurs en tungstène.