



INSTITUT DE FRANCE  
Académie des sciences

# *Comptes Rendus*

---

## *Chimie*

Amel Djeddi, François Garin et Ioana Fechete

**Etude de la réactivité catalytique du méthylcyclopentane (MCP) sur des catalyseurs oxydes  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  et  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$**

Volume 23, issue 9-10 (2020), p. 505-531

Published online: 15 December 2020

<https://doi.org/10.5802/crchim.50>



This article is licensed under the  
CREATIVE COMMONS ATTRIBUTION 4.0 INTERNATIONAL LICENSE.  
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



*Les Comptes Rendus. Chimie sont membres du  
Centre Mersenne pour l'édition scientifique ouverte*

[www.centre-mersenne.org](http://www.centre-mersenne.org)

e-ISSN : 1878-1543



Mémoire / Full paper

# Etude de la réactivité catalytique du méthylcyclopentane (MCP) sur des catalyseurs oxydes $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ et $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

*A study of the catalytic reactivity of methylcyclopentane (MCP) on  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  oxides catalysts*

Amel Djeddi<sup>a</sup>, François Garin<sup>a</sup> et Ioana Fechete<sup>\*, a, b, c</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé-ICPEES, UMR 7515 CNRS, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 2, France

<sup>b</sup> ICD-LASMIS, Université de Technologie de Troyes, Antenne de Nogent, Pôle Technologique de Sud Champagne, 26, rue Lavoisier, Nogent, 52800, France

<sup>c</sup> Nogent International Center for CVD Innovation - NICCI, LRC-CEA-ICD-LASMIS, Université de Troyes-Antenne de Nogent, Pôle Technologique Sud Champagne, 26, rue Lavoisier, 52800 Nogent, France

*Courriels* : amel\_djeddi@yahoo.fr (A. Djeddi), garin\_francois@orange.fr (F. Garin), ioana.fechete@utt.fr (I. Fechete)

**Résumé.** L'activité catalytique des  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  et  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  dans la conversion du méthylcyclopentane (MCP) a été étudiée. Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation et caractérisés par MEB (microscopie électronique à balayage), DRX (diffraction des rayons X),  $\text{N}_2$ -sorption et SPX (spectroscopie de photoémission X). Le catalyseur le plus actif dans la conversion du MCP a été le  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  pour toutes les températures étudiées.

**Abstract.** The activities of  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  toward the conversion of methylcyclopentane (MCP) were investigated. The catalysts were prepared using impregnation methods and were characterized by SEM (scanning electron microscopy), XRD (X-ray diffraction),  $\text{N}_2$ -sorption and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) investigations. The most active catalyst toward the conversion of MCP, irrespective of the temperature, was  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ .

**Mots-clés.** MCP, Ouverture du cycle, Sélectivité, Oxydes,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ .

**Keywords.** MCP, Ring opening, Selectivity, Oxides,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ .

*Manuscrit reçu le 22 juillet 2020, révisé et accepté le 5 septembre 2020.*

\* Auteur correspondant.

## 1. Introduction

Les dernières décennies ont été une période de mutation considérable pour l'industrie du raffinage du pétrole, qui est à la fois une source d'énergie et une source de matières premières pour l'industrie chimique à l'échelle mondiale et en particulier à l'échelle de l'Europe. En effet, en cette période, les raffineurs se sont orientés vers l'optimisation de la fabrication de la matière première, en produisant des produits à forte valeur ajoutée toujours plus adaptés au marché [1]. L'Arabie Saoudite est, devant la Russie, la plus importante force de production du pétrole brut dans le monde grâce à ses réserves et ses puits pétroliers. Le pétrole est constitué d'un mélange complexe d'hydrocarbures à savoir les paraffines, les naphthènes et les aromatiques. L'obtention de produits pétroliers répondant à des spécifications bien données nécessite une séparation préalable en différentes coupes (par distillation), lesquelles doivent être purifiées, ou subir des transformations, notamment en vue de besoins pétrochimiques ultérieurs [2]. Les coupes gazoles (gasoil) proviennent de la distillation directe du pétrole brut et des procédés de conversion (vapocraquage, craquage et reformage catalytiques). Elles sont constituées essentiellement de composés aromatiques et naphténiques, avec des impuretés de composés azotés et soufrés non négligeables. Leurs caractéristiques ne respectant pas les normes internationales, elles ne peuvent pas être utilisées directement, notamment dans l'industrie automobile.

Le gazole utilisé comme carburant pour les moteurs dans l'industrie de l'automobile, doit répondre à des normes de qualité de plus en plus sévères. Il doit être adapté aux spécifications des moteurs à fort taux de compression, qui se traduisent par un indice de cétane élevé. L'indice de cétane (I.C.) représente la qualité de combustion dans un moteur à allumage commandé, il caractérise la résistance à l'auto-inflammation du carburant gasoil. Il est numériquement égal au pourcentage volumique dans un mélange de (*n*-cétane +  $\alpha$ -méthyl-naphtalène). Le procédé d'hydrocraquage des naphthènes conduit à la production de paraffines pouvant contribuer à améliorer l'indice de cétane et satisfaire les normes imposées pour le gazole. D'un point de vue thermodynamique, l'hydrocraquage des naphthènes est complet dans les conditions utilisées. Cinétiquement, on ob-

serve un ordre positif par rapport à l'hydrocarbure et à l'hydrogène, donc par rapport à la pression totale, une très forte énergie d'activation et une augmentation de la vitesse avec le nombre des atomes de carbone.

Notre but est d'améliorer l'indice de cétane des gazoles. A l'échelle du laboratoire, notre approche, dans cet article, est orientée vers l'étude de l'ouverture des cycles des hydrocarbures naphténiques simples, comme le méthylcyclopentane (MCP). L'ouverture de cycle de ces hydrocarbures donne lieu à la formation de paraffines contribuant à améliorer l'indice de cétane; ainsi, plus la chaîne paraffinique est longue meilleur est l'indice de cétane du carburant Diesel.

Le méthylcyclopentane (MCP), de poids moléculaire  $84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , est considéré comme étant une molécule très répandue et utilisée dans le domaine de l'exploitation et de l'investigation des structures des catalyseurs [3–8]. Le MCP est très étudié dans les réactions d'ouverture du cycle [9–11] et plusieurs catalyseurs ont été utilisés pour l'étude de l'hydrogénolyse du MCP : Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12], Rh/GNF [13], Ge-Rh [14], Rh-Ge/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [15], Pd/SAPO-11 [16], Rh/TiO<sub>2</sub> et Rh/SiO<sub>2</sub> [17], Fe-KIT-6 [18], Fe-TUD-1 [19], MnW-MCM-48 [20], CoMn-MCM-48 [21], Co-KIT-6 [22,23].

L'ouverture du cycle du MCP conduit à la formation du *n*-hexane (*n*H), 2-méthylpentane (2MP) et du 3-méthylpentane (3MP). Aussi la réaction avec l'hydrogène donne lieu, à côté de la formation du cyclohexane et du benzène comme produits d'élargissement du cycle, à des produits de craquage (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) obtenus à haute température ou en présence de sites acides de Bronsted [24]. L'étude effectuée sur des catalyseurs à base de platine a montré que sur les petites particules de métal [24], l'ouverture du cycle suit un mécanisme non sélectif (formation des MP et du *n*H), tandis que sur les larges particules de platine, l'ouverture du cycle suit un mécanisme sélectif (formation des MP seulement). La sélectivité pour le *n*-hexane diminue lorsque la taille des particules du métal augmente. Gault *et al.* [24–26] ont montré que via le mécanisme non sélectif, la production de *n*H, 2MP et 3MP a des proportions de 2 : 2 : 1. Les espèces diadsorbées sur les sites métalliques sont considérées comme étant les intermédiaires. Lorsque la taille des particules est plus grande que 1,8 nm, on est en face d'un mécanisme sélectif. Dans ce cas, les intermédiaires sont les es-

pèces tétra-adsorbées sur deux sites métalliques. Un mécanisme partiellement sélectif produisant plus de  $nH$  a été proposé par Maire *et al.* [27] où ce mécanisme est plus important aux hautes températures. Kramer, Zuegg [28,29] et Paal [30] ont remarqué que la sélectivité par rapport au  $nH$  augmente avec la distance interfaciale entre le Pt et le support. De là, ils ont proposé deux réactions parallèles : la première forme 2MP et 3MP et se produit sur la surface du Pt, tandis que la seconde réaction forme  $nH$  et se produit à l'interface alumine/Pt, où les sites  $Pt^0$  (métallique) et  $Pt^{\delta+}$  (ionique) sont considérés comme étant les sites actifs [31].

Les procédés catalytiques utilisent en majorité des catalyseurs supportés à base de métaux de transition, en particulier des métaux nobles [32–36]. Chaque année, des quantités énormes de catalyseurs sont préparées et des millions de tonnes de catalyseurs sont régénérés, pour un coût énergétique considérable. Il serait avantageux de substituer les catalyseurs métalliques à base de métaux nobles par d'autres matériaux moins coûteux et plus écologiques tels que les oxydes [37–42]. Les oxydes de molybdène et de tungstène sont de bons candidats car ils sont caractérisés par leur activité catalytique bifonctionnelle dans l'hydrogénolyse et l'isomérisation des alcanes (pentane, hexane et heptane) [43,44]. Les catalyseurs à base d'oxydes de molybdène et de tungstène ont été testés dans plusieurs réactions telles que l'hydrotraitement [45], la métathèse des oléfines [46], l'hydrogénation [47], la déshydratation des alcools [48], l'oxydation des alcools [49], l'ammoxydation et l'oxydation des oléfines [50] ainsi que la réduction du NO par l'ammoniaque  $NH_3$  [51]. Les oxydes de tungstène et de molybdène  $MO_2$  ( $M = Mo, W$ ) sont de possibles catalyseurs dans l'étude de la réaction d'ouverture de cycle des composés naphthéniques, et cela grâce à leurs propriétés métalliques. Ces oxydes ont en commun la présence d'une structure bifonctionnelle  $MO_2(H_x)_{ac}$  sur leur surface. Le comportement catalytique de cette phase [ $MO_2(H_x)_{ac}$ ] est similaire à celui observé [52] lorsque le platine est déposé sur des supports acides. L'espèce active  $MO_2(H_x)_{ac}$  est obtenue via un processus de réduction contrôlé du  $MO_3$  par l'hydrogène à des températures différentes. La réduction du  $MO_3$  en  $MO_2$  donne lieu à la formation de deux électrons libres. Les deux liaisons  $\pi$  et  $\sigma$  sont formées entre chaque atome M adjacent tout au long de l'axe C de la structure ru-

tile déformée de  $MO_2$ . La délocalisation des électrons  $\pi$  produit les propriétés métalliques de cette phase [53].

Plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés pour expliquer les réactions d'hydrogénolyse, de craquage, d'isomérisation et de déshydrogénation ou aromatisation des hydrocarbures. En effet, ces mécanismes vont dépendre du type de catalyseurs utilisés. Dans la catalyse métallique, à basse conversion (basse température) nous avons principalement la réaction d'ouverture du MCP. La réaction d'hydrogénolyse du MCP peut être soit sélective soit non sélective selon la nature du métal et/ou la taille de l'agré-gat. Le mécanisme non sélectif (Schéma 1) a lieu généralement sur de petites particules (<1% Pt) où la probabilité de rupture de la liaison C–C du cycle est approximativement 50%.

Le mécanisme sélectif il s'observe sur les grosses particules de platine (>2% Pt) où la rupture des liaisons bisecondaires C–C a lieu, et le mécanisme proposé est est présenté dans le Schéma 2.

D'autre part, en catalyse métallique, une hydrogénolyse partiellement non sélective peut aussi se produire, par l'intervention d'un métallocyclobutène exocyclique [24]. Il s'agit d'un mécanisme qui est en compétition avec le mécanisme sélectif sur des catalyseurs à faible dispersion.

Dans la catalyse acide (Schéma 3), en général, ces catalyseurs sont moins actifs que les catalyseurs métalliques; il faudra donc travailler à plus haute température pour obtenir de la conversion et dans ces conditions expérimentales deux réactions ont lieu simultanément : le craquage et l'élargissement du cycle.

En supposant que l'ouverture du cycle pentanique et le craquage se réalisent selon un processus de  $\beta$ -scission nous devons obtenir les produits présentés dans le Schéma 3.

Les diverses réactions d'hydrocraquage vont dépendre de la température de réaction. A basse température, nous aurons une simple réaction de rupture C–C suivi de la désorption des produits formés. A haute température, des processus répétitifs auront lieu dans la phase adsorbée. Citons ici un exemple avec le 2-méthylpentane (Schéma 4).

Nous avons observé (Tableau 1) que la distribution des produits de craquage sur le platine est statistique à une température de réaction donnée et suit la distribution présenté dans le Tableau 1.

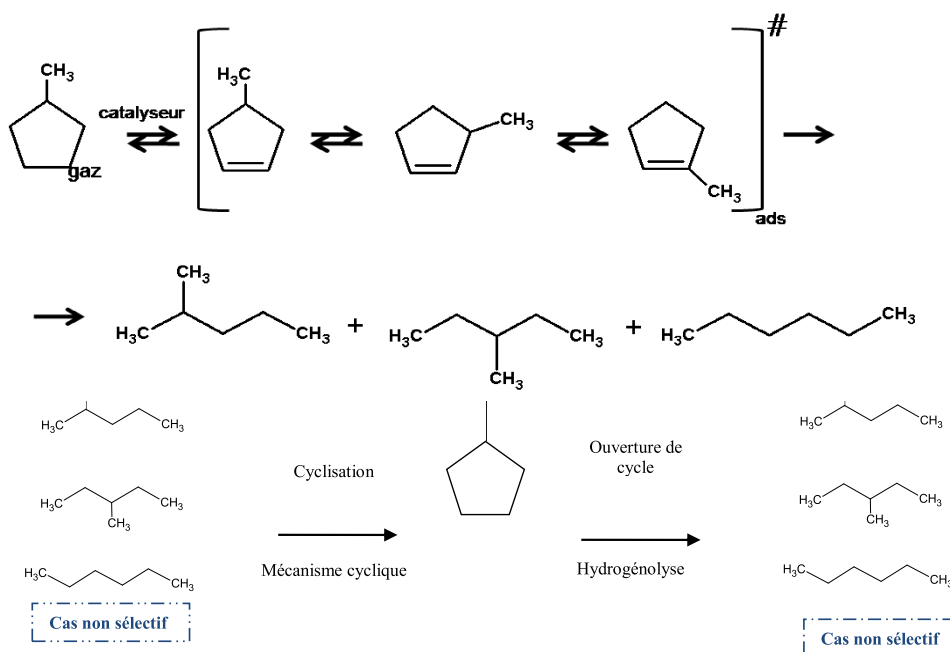


Schéma 1.

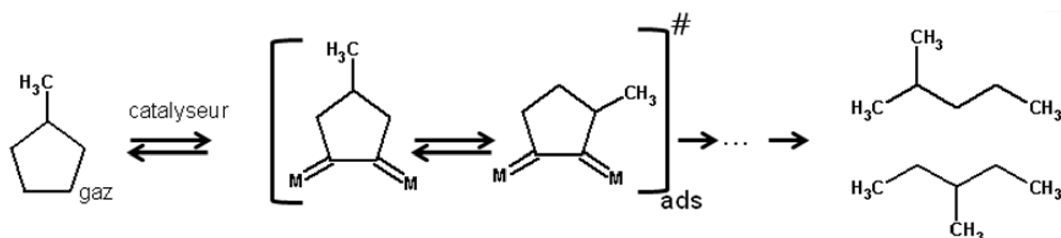


Schéma 2.

**Tableau 1.** Bilan (%) de la distribution statistique des produits de craquage

C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>
26	16	16	4	12	8	18

Dans la catalyse bifonctionnelle (Schéma 5), deux sites actifs sont impliqués dans la réaction. Les sites métalliques étant les plus réactifs, les réactions d'hydrogénation-déshydrogénation et de rupture C–C se feront plus faiblement qu'en catalyse acide «pure».

La réaction d'agrandissement de cycle est favorisée en catalyse acide selon le Schéma 5.

Dans cet article, les catalyseurs WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ont été testés dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP à plusieurs températures.

## 2. Partie expérimentale

### 2.1. Préparation des catalyseurs WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

Les catalyseurs WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> et MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> ont été préparés par imprégnation. Les caractéristiques principales des oxydes sont regroupées dans le Tableau 2.

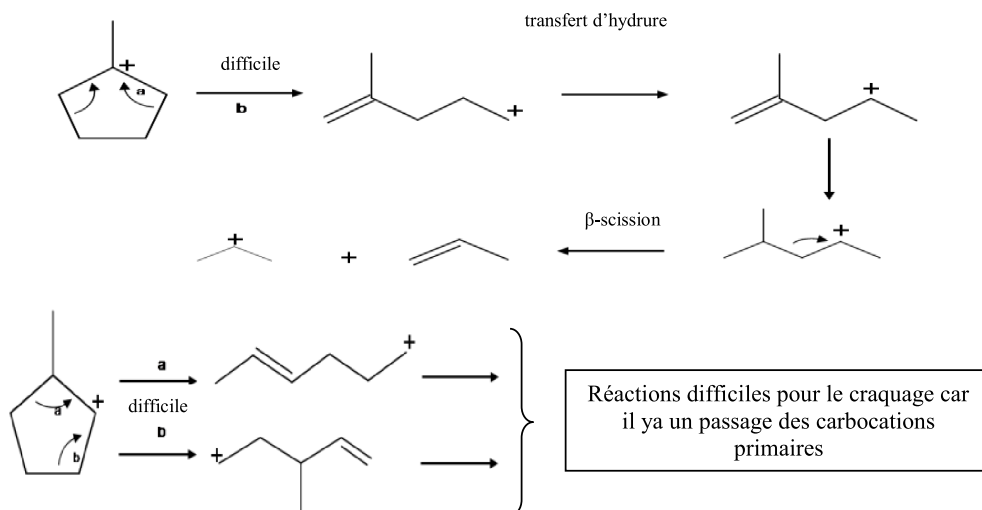


Schéma 3.

Réaction à basse température	Réaction à haute température (statistique)
	$C_1 > \sum C_5$ et $C_2 > \sum C_4$ Nous aurons du $C_1$ et du $C_2$ en excès $C_1, C_2, C_3, \sum C_4$ et $\sum C_5$
$C_1 + nC_5$	
$C_1 + iC_5$	
$C_2 + iC_4$	
$2C_3$	
<i>Seulement une seule rupture C-C a lieu</i>	<i>Plusieurs réactions de ruptures C-C ont lieu</i>

Schéma 4.

Tableau 2. Spécifications des oxydes utilisés pour la préparation des catalyseurs

Support	Spécification	Origine
TiO <sub>2</sub>	80% Anatase 20% Rutile	Degussa-Huls AG
WO <sub>3</sub>	100%	Strem Chemicals
MoO <sub>3</sub>	100%	Strem Chemicals

Les supports n'ont subi aucun traitement thermique avant la procédure d'imprégnation sauf dans le cas

du TiO<sub>2</sub> qui, sous forme d'extrudés, a été lavé à l'eau distillée, puis séché à l'étuve pendant 12 h et ensuite

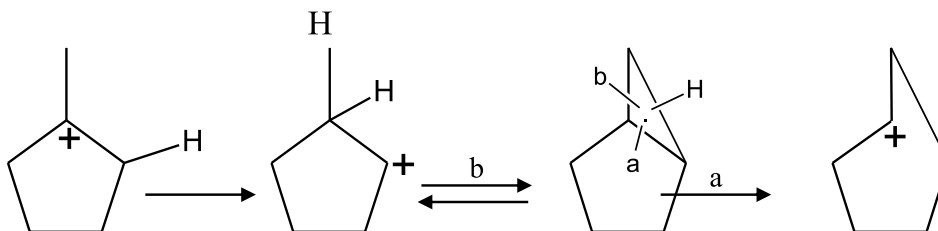


Schéma 5.

calciné une nuit à 400 °C sous air. Le solide obtenu est broyé au mortier et passé sur un tamis de manière à obtenir des particules de diamètre comprises entre 80 et 400  $\mu\text{m}$ .

Les catalyseurs à base d'oxyde supportés sur  $\text{TiO}_2$  : ( $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ) et ( $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ) à 5 monocouches (30 wt%) ont été préparés par la méthode d'imprégnation classique du  $\text{TiO}_2$ , dite de Pines. Le support est mis en contact avec la solution du sel précurseur métallique. Le mélange est maintenu pendant 2 h sous agitation à température ambiante, puis à une température de 80 °C jusqu'à l'obtention d'une pâte qui est ensuite séchée à l'étuve pendant une nuit à 120 °C. La poudre obtenue est ensuite calcinée sous flux d'air à 500 °C pendant 4 h. Pour une quantité de 5 g de  $\text{TiO}_2$  imprégnée, on a utilisé des quantités de 1,9 g et 0,2 g de  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals) et  $(\text{NH}_4)_6 \text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Strem Chemicals), respectivement. Nous avons choisi de considérer un recouvrement géométrique du support en supposant qu'une molécule de  $\text{WO}_3$  occupe 23  $\text{\AA}^2$  et qu'une molécule de  $\text{MoO}_3$  occupe 20  $\text{\AA}^2$ .

## 2.2. Caractérisation physico-chimique des catalyseurs

Les analyses chimiques des catalyseurs préparés ont été réalisées au Service Central d'Analyse Chimique à Vernaison. Les diffractogrammes de rayons X présentés ont été réalisés sur un diffractomètre à poudre, Bruker D8 Advance, utilisant une anti-cathode de cuivre (raie  $\text{K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Cet appareil fonctionne sous une tension de 40 kV et une intensité de 50 mA. Les enregistrements sont sur un intervalle de valeurs d'angle  $2\theta$  variant de 5 à 90°, par pas de 0,02°, avec un temps de comptage d'une seconde par pas. Quelques milligrammes d'échantillon à analyser, sous forme de poudre, sont placés sur un porte-échantillon, en veillant à sa planéité afin d'obtenir un

diffractogramme optimal. L'identification des phases est réalisée par comparaison avec les fichiers standard JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Les diffractogrammes de rayons X présentent un nombre de raies variable en fonction du type de matériau. La taille moyenne des cristallites est estimée à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Debye-Scherrer (Equation (1)) :

$$\bar{d}_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$\bar{d}_{hkl}$  : taille moyenne des cristallites dans la direction hkl ( $\text{\AA}$ );

$K$  : constante correspondant à un facteur de forme, égale dans ce cas à 0,9;

$\beta$  : largeur angulaire à mi-hauteur de la raie de diffraction hkl (radian);

$\theta$  : angle de Bragg (degré);

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident ( $\text{\AA}$ ).

L'équation (1), permet d'obtenir le diamètre moyen d'une cristallite, en considérant cette dernière comme sphérique.

L'ensemble des images MEB a été réalisé à l'IPCMS sur un appareil JEOL JSM — 6700 F avec une tension de 5 kV. Le microscope électronique à balayage consiste en l'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon par un canon à électrons. Ceux-ci sont soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 kV. Les électrons secondaires rétrodiffusés viennent de la couche superficielle de l'échantillon. Ils sont de faible énergie et nécessitent donc d'être amplifiés avant de pouvoir être visualisés. Le phénomène de visualisation tridimensionnelle observé sur un cliché s'explique par l'accroissement du nombre d'électrons secondaires lorsque l'angle d'incidence des électrons sur la surface de l'échantillon diminue. C'est-à-dire que le nombre d'électrons réfléchis augmente sur les reliefs

en arêtes et en pointes. Les échantillons sont déposés et maintenus sur un porte-échantillon en laiton grâce à du ruban adhésif double face en carbone. Les échantillons sont métallisés sous vide par pulvérisation cathodique d'une couche de carbone afin d'éliminer les effets de charge.

La porosité des catalyseurs a été déterminée grâce à la physisorption des molécules d'azote à  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La quantité de gaz adsorbé, à température constante, est fonction de la pression relative de ce gaz. Le tracé de la droite  $P/V \cdot (P_0 - P)$  en fonction de  $P/P_0$ , dans le domaine de validité de l'équation ( $0,05 < P/P_0 < 0,35$ ) permet d'accéder à la valeur du volume  $V_m$  de la monocouche, qui est égale à l'inverse de la pente. La valeur de  $V_m$  est directement proportionnelle à la surface spécifique (Equation (2)) :

$$S = \sigma \frac{v_m N}{V_M} \quad (2)$$

$S$  : surface spécifique;

$V_m$  : volume de la monocouche par g de solide;

$N$  : nombre d'Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$ );

$V_M$  : volume molaire de l'adsorbant;

$\sigma$  : surface occupée par une molécule d'adsorbant ( $\sigma = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  pour  $\text{N}_2$  à  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont obtenues sur un appareil Micromeritics TriStar3000. Les échantillons ont été préalablement dégazés (100 mg) à  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous vide pendant 12 h. L'analyse est effectuée à la température de l'azote liquide ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Les isothermes sont déterminées dans l'intervalle  $P/P_0$  0,001–0,0995; le temps d'équilibre avant chaque nouvel incrément de volume est de 10 s. Le logiciel de traitement des données nous a permis de déterminer la surface spécifique BET, le volume poreux et le diamètre des pores.

Les analyses SPX sont réalisées sur un spectromètre Thermo VG Scientific opérant sous ultra-vide de  $1 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ . Il est constitué d'une chambre de préparation et d'une chambre d'analyse reliées par un soufflet métallique. L'échantillon, sous forme de pastille, déposé sur un porte-échantillon, est dégazé à température ambiante dans la chambre de préparation avant d'être analysé. Le rayonnement X utilisé provient de la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium ( $h\nu = 1253,6 \text{ eV}$ ). L'analyseur est couplé à un système informatique permettant de traiter les spectres.

## 2.3. Mesure de la réactivité catalytique

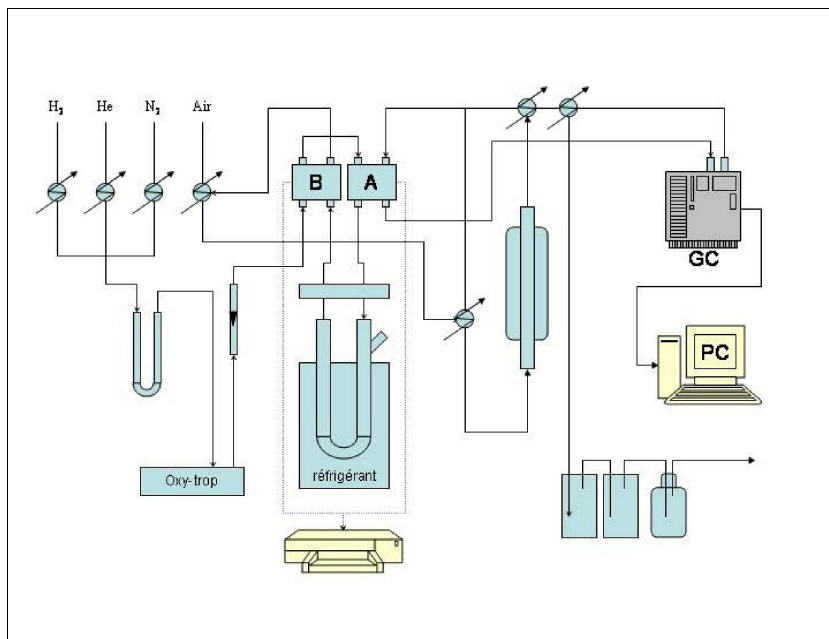
### 2.3.1. Le montage pilote, pour la conversion du MCP, à pression atmosphérique

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un montage à pression atmosphérique (Figure 1). Avant la réaction, une purge à l'azote est nécessaire pour chasser l'air de l'ensemble du système. Une entrée d' $\text{H}_2$  est ouverte, la pression étant fixée, le débit du gaz est commandé par un débitmètre. Le gaz circule dans tout le système et passe par le bas du réacteur (chargé en catalyseur). La programmation de la température (ainsi que le gradient de la température et la sécurité) du four se fait sur le tableau de bord du bâti. La réaction se fait par injection de l'hydrocarbure dans le piège en U.

Le tube en U est plongé dans un mélange réfrigérant (anisole — azote liquide). L'hydrogène entraîne la vapeur de l'hydrocarbure jusqu'au réacteur tout en passant par les catharomètres. Les vapeurs (produits de la réaction) sont détectées sur le chromatographe où un réglage préalable de la température de la colonne, de l'injecteur et du détecteur a eu lieu. Les produits obtenus de la réaction sont visualisés sur l'écran de l'ordinateur. Les quantités de catalyseur sont choisies de manière à éliminer l'influence du phénomène de diffusion. Nous avons utilisé 200 mg de catalyseur « frais » pour chaque expérience. Ces catalyseurs sont, préalablement à leur utilisation, réduits sous hydrogène in situ pendant une durée bien déterminée de 12 h à  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le débit d'hydrogène est de  $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Des pulses de  $5 \text{ }\mu\text{L}$  d'hydrocarbure sont envoyés sur les surfaces continuellement balayées par l'hydrogène. Un test à blanc a permis de vérifier qu'aucune réactivité thermique ne se manifestait en l'absence du catalyseur.

Les tests catalytiques ont été réalisés à des températures de réaction variant entre  $180$  et  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Le réacteur utilisé pour le déroulement de la réaction catalytique est un réacteur catalytique pulsé en ligne avec un chromatographe en phase gazeuse Varian 3300 (Figure 1). L'analyse des produits de réaction a été effectuée par chromatographie gazeuse à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne chromatographique utilisée (de type 5CB WCOT Fused Silica) avait une longueur de 50 m, un diamètre intérieur de 0,53 mm, un diamètre extérieur de 0,70 mm et une épaisseur de  $5 \text{ }\mu\text{m}$ . La phase stationnaire de la colonne capillaire est CP-





**FIGURE 1.** Schéma du montage pour la conversion du MCP à pression atmosphérique.

Sil. L'identification des produits de réaction a été réalisée par comparaison avec les temps de rétention observés pour des substances étalons. Les signaux de chromatographie en phase gazeuse (convenablement corrigés pour tenir compte de la sensibilité variable du détecteur) ont été employés pour calculer le nombre total de moles de chaque produit dans le courant gazeux de sortie. Par la méthode de normalisation des aires (appelée en anglais « area normalization »), les pourcentages en poids de chaque composant sont obtenus en divisant les surfaces individuelles par la somme des surfaces de tous les pics, multipliée par 100. Les surfaces correspondant aux différents composés ne sont pas directement proportionnelles aux teneurs dans le mélange. Il est en fait nécessaire de déterminer des facteurs de correction. Ces facteurs de correction de Dietz sont déterminés pour les détecteurs FID et sont présentés dans le Tableau 3 avec les temps de rétention correspondants.

### 2.3.2. Détermination de la conversion $\alpha$ (%)

La conversion ( $\alpha$ ) représente le nombre de moles d'hydrocarbure injecté qui a réagi et est exprimée en pourcentage.

$$\alpha = (n_{\text{réagi}} / n_{\text{init}}) \times 100 \quad (3)$$

### 2.3.3. Détermination de la sélectivité (%)

La sélectivité  $S_i$  d'un produit  $i$  donné est définie par la quantité  $n_i$  de produit  $i$  sur la quantité totale de produit obtenu  $n_{\text{réagi}}$ .

$$S_i = (n_i / n_{\text{réagi}}) \times 100 \quad (4)$$

### 2.3.4. Le calcul du flux de l'hydrocarbure (HC)

$$F = (V \times d) / (M \times t) \quad (5)$$

$V$  : volume de l'hydrocarbure injecté;  
 $d$  : masse volumique de l'HC ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ );  
 $m$  : masse molaire de l'HC ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ );  
 $t$  : temps de passage de l'HC sur le catalyseur (s);  
 $F = (5 \times 10^{-3} \times 0,784) / (84 \times 5 \times 60)$   
 $F = 1,53 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}$

### 2.3.5. Détermination de la vitesse de réaction

Habituellement, l'activité d'un catalyseur est définie par la vitesse de réaction, exprimée par gramme de catalyseur et par unité de temps.

Nous présenterons un exemple de calcul de la vitesse spécifique, en considérant la réaction



**Tableau 3.** Coefficients de Dietz et temps de rétention relatif aux différents hydrocarbures obtenus lors de la conversion du méthylcyclopentane

Numéro	Hydrocarbure	Abréviation	Facteur de Dietz	Temps de rétention (s)
1	Méthane	C <sub>1</sub>	0,97	182
2	Ethane	C <sub>2</sub>	0,97	188
3	Propane	C <sub>3</sub>	0,98	199
4	Isobutane	<i>i</i> C <sub>4</sub>	1,09	210
5	Butane	C <sub>4</sub>	1,09	220
6	Iso-Pentane	<i>i</i> C <sub>5</sub>	1,05	247
7	Pentane	C <sub>5</sub>	1,04	259
8	2-Méthylpentane	2MP	1,05	307
9	3-Méthylpentane	3MP	1,04	322
10	<i>n</i> -Hexane	<i>n</i> H	1,03	336
12	Méthylcyclopentane	MCP	1,01	380
15	Benzène	Bz	1,12	419
16	Cyclohexane	C <sub>6</sub>	1,01	434

- Dans le cas d'un réacteur différentiel opérant sous flux molaire constant  $F$ , nous pouvons considérer la vitesse constante en tout point.
- Une fine section, de masse  $d\omega$ , du lit catalytique convertit  $dnA$  mole de  $A$  par unité de temps; dans ce cas, le taux de conversion passe alors de  $C$  à  $C + dC$ .
- Dans un point  $x$  du réacteur, nous avons :  $C = (F_{A0} - F_A)/F_{A0}$ , avec  $F_{A0}$  flux molaire de  $A$  à l'entrée du réacteur et  $F_A$  le flux molaire de  $A$  au point  $x$  et  $dC = -dF_A/F_{A0}$ . Ce qui implique  $-dF_A = F_{A0} \cdot d\omega = F \cdot dC$  et par conséquent la vitesse de la transformation  $V$  sera alors  $V \cdot d\omega = F \cdot dC$ . On obtient  $d\omega/F = dC/V$ .
- Pour des conversions faibles :  $\omega/F = C/V$ .
- Entre l'entrée et la sortie du réacteur, l'équation s'écrit :  $\omega/F = \int dC/V$ .
- Pour une réaction d'ordre 1, on a  $V = k \cdot P_A$ .
- En tout point du réacteur on a :  $F_A = F \cdot (1 - C)$  et  $F_B = F \times C$ . Mais, le nombre de moles étant constant au cours de la réaction implique  $F_A + F_B = F = Cte$ .
- Les pressions partielles s'expriment pour  $A$  par  $P_A = P \cdot F_A/(F_A + F_B) = P \cdot (1 - C)$  et pour  $B$  par  $P_B = P \times C$ .

$$V = k \cdot P \cdot (1 - C) \quad \text{et} \quad \omega/F = \int dC/[k \cdot P \cdot (1 - C)] \quad d'où \quad \omega/F = (1/kP) \cdot (\ln(1/(1 - C)))$$

La vitesse ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}$ ) s'écrit alors :

$$V = k \cdot P_A = (F \times C/\omega) \quad (7)$$

$P_A$  : pression partielle de  $A$  (atm);  
 $F$  : flux d'hydrocarbure ( $\mu\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ );  
 $\omega$  : masse de catalyseur (g);  
 $C$  : conversion de  $A$  (%).

### 2.3.6. Détermination des énergies apparentes d'activation

Nos études de réactivité sur ces différents systèmes sont réalisées en fonction de la température, ceci nous a donc permis de déterminer les énergies apparentes d'activation de la réaction de contact du MCP. Nous allons expliquer maintenant cette donnée cinétique.

- Sans faire d'hypothèse particulière sur les mécanismes de réaction nous pouvons écrire la vitesse de réaction  $V = k P_{\text{HC}}^m P_{\text{H}_2}^n$  selon l'équation empirique classique.  $P_{\text{HC}}$  et  $P_{\text{H}_2}$  représentent les pressions partielles en hydrocarbure et en hydrogène et  $m$  et  $n$  sont les ordres de réaction.
- Nos expériences sont réalisées avec  $P_{\text{HC}} = Cte$  et  $P_{\text{H}_2} = Cte$ . Nous pouvons donc écrire  $v = k \cdot Cte$  dans un faible domaine de température.

Si maintenant nous faisons l'hypothèse que nous avons un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood, la vitesse de réaction sera proportionnelle aux fractions de surface recouvertes par HC et H<sub>2</sub>, respectivement  $\theta_{\text{HC}}$  et  $\theta_{\text{H}_2}$ .

$$V = k_{\text{LH}} \cdot \theta_{\text{HC}} \cdot \theta_{\text{H}_2} \quad (8)$$

où :

$$\theta_{\text{H}} = \frac{K_{\text{H}}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2}}{1 + K_{\text{H}}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{HC}} P_{\text{HC}}} \quad (9)$$

$$\theta_{\text{HC}} = \frac{K_{\text{HC}} P_{\text{HC}}}{1 + K_{\text{H}}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{HC}} P_{\text{HC}}} \quad (10)$$

$$r = \frac{k_{\text{LH}} K_{\text{H}}^{1/2} K_{\text{HC}} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{HC}}}{(1 + K_{\text{H}}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{HC}} P_{\text{HC}})^2} \quad (11)$$

Le taux de recouvrement en HC est faible ( $P_{\text{HC}} \approx 5$  Torr) donc négligeable devant  $\theta_{\text{H}}$  qui lui reste constant.

$$r = \frac{k_{\text{LH}} K_{\text{HC}} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{HC}} K_{\text{H}}^{1/2}}{(1 + K_{\text{H}}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2})^2} \approx k_{\text{LH}} K_{\text{HC}} K_{\text{H}}^{1/2} P_{\text{H}_2}^{1/2} P_{\text{HC}} \quad (12)$$

Comme les conditions expérimentales restent identiques, seule la température varie, on aura

$$r = k_{\text{LH}} K C t e' \quad \text{où : } K = K_{\text{HC}} \cdot K_{\text{H}}'$$

Quelle que soit notre hypothèse nous aurons :  $r \sim v \sim k = C t e$

Et nous avons vu  $r = \alpha F / m$  à faible conversion et dans notre cas  $F / m = C t e$

$F$  : flux de l'hydrocarbure HC;

$\omega$  : masse du catalyseur;

$\alpha$  : conversion;

d'où :  $r \sim \alpha \cdot C t e'' \sim k \cdot C t e$

Dans les tableaux  $\alpha F / m$  est  $V_G$  exprimée en [ $10^6 \text{ s}^{-1}$ ].

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

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \longrightarrow \text{Ln}(k) = \text{Ln}(A) - E_a/RT \quad (13)$$

$k$  : constante de vitesse;

$A$  : facteur préexponentiel;

$E_a$  : énergie apparente d'activation;

$R$  : constante des gaz parfaits;

$T$  : température de la réaction (K);

- Pour la détermination expérimentale de l'énergie apparente d'activation, les tests catalytiques sont réalisés à différentes températures. Ainsi on a tracé le graphe

$\text{Ln}(k) = f(1/T)$ . La pente de la droite obtenue est égale à  $(-E_a/R)$ . Cette valeur est déterminée comme étant l'énergie apparente d'activation.

- Il est nécessaire de déterminer le facteur préexponentiel  $A$ . Les valeurs de  $\text{Ln}(V)$  ( $\text{Ln}$  vitesse globale de réaction) en fonction de l'inverse de la température sont portées dans les tableaux (11 à 14). Elles ont été calculées à partir des courbes  $\text{Ln}(k) = -E_a/RT + \text{Ln}(A)$  où nous avons porté  $\text{Ln}(k) = f(1/T)$ ; l'ordonnée à l'origine donnant la valeur de  $A$ .

### 3. Resultats et discussions

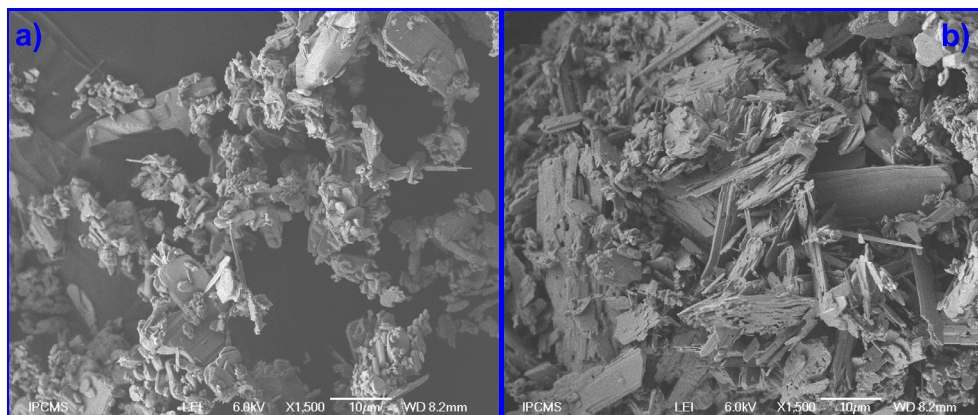
#### 3.1. Caracterisation physico-chimique

##### 3.1.1. Catalyseurs supportés MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

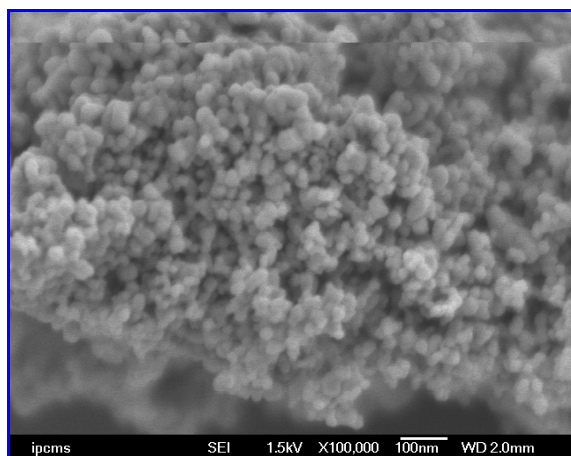
Les photographies en microscopie électronique à balayage correspondant au MoO<sub>3</sub> non calciné et MoO<sub>3</sub> réduit, sont présentées dans la Figure 2. La morphologie est variable, consistant en agrégats de différentes formes géométriques avec prépondérance des plaquettes de différentes dimensions. Les photographies en microscopie électronique à balayage correspondant au support TiO<sub>2</sub> P25 calciné, sont présentées dans la Figure 3. La morphologie est caractéristique aux cristaux d'oxyde de titane commercial. La taille moyenne des cristaux d'oxyde de titane est de l'ordre de 40 nm. Les échantillons apparaissent cristallisés sans traces d'oxydes amorphes.

Les photographies en microscopie électronique à balayage correspondant aux catalyseurs MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calcinés et réduits sont présentées sur la Figure 4. Ainsi, l'ajout d'oxyde de molybdène sur le support TiO<sub>2</sub> détermine une perte d'identité morphologique du MoO<sub>3</sub> et par contre, la morphologie du support TiO<sub>2</sub> est inchangée. La taille des grains est comprise entre 50 nm et 100 nm. La présence de plaquettes dans les catalyseurs calcinés et réduits a été observée.

Le diffractogramme de rayons X présenté sur la Figure 5a et correspondant au support de MoO<sub>3</sub> non calciné, ne présente que des pics caractéristiques de MoO<sub>3</sub> de structure orthorhombique (JCPDS 03-065-2421). Le traitement réducteur de 12 h à 400 °C détermine un changement structural (Figure 5b), qui se traduit par la disparition des raies de diffraction de MoO<sub>3</sub> et par l'apparition d'un seul oxyde de



**FIGURE 2.** Photographies en microscopie électronique à balayage du MoO<sub>3</sub> non réduit (a) et réduit 12 h à 400 °C (b).



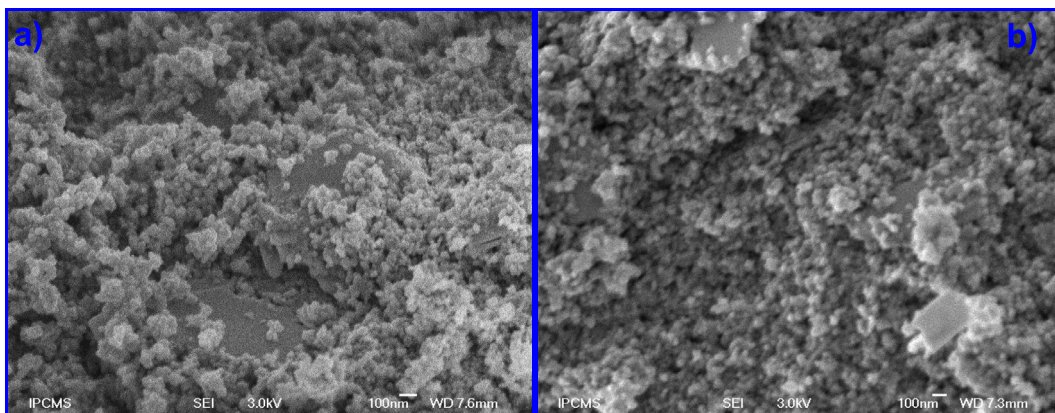
**FIGURE 3.** Photographie en microscopie électronique à balayage du support TiO<sub>2</sub> calciné.

MoO<sub>2</sub> (JCPDS 00-032-0671). De plus, aucun sous-oxyde n'a été détecté. Les résultats sont différents de ceux rapportés dans la littérature, puisque certains auteurs citent l'apparition de sous oxydes Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> et Mo<sub>18</sub>O<sub>52</sub> comme intermédiaires dans la réduction de MoO<sub>3</sub> en MoO<sub>2</sub> [54]. Dans les mêmes conditions, Belatel [55] a rapporté également la formation de molybdène métallique. Le diamètre des cristaux d'oxyde de molybdène a été calculé à l'aide de l'équation de Scherrer à partir des positions des pics principaux à  $2\theta = 27,49^\circ$  pour l'échantillon de MoO<sub>3</sub> non calciné et à  $2\theta = 26,09^\circ$  pour MoO<sub>3</sub> réduit sous hydrogène. Le calcul donne 26 nm pour le MoO<sub>3</sub> non calciné et

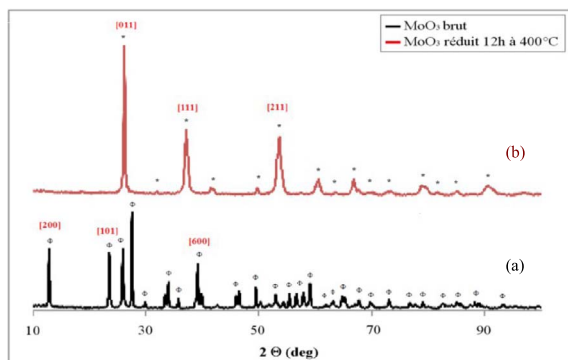
23 nm pour le MoO<sub>3</sub> réduit, indiquant que le traitement réducteur présente un effet positif sur la taille des cristaux, en favorisant la formation des petites particules dans le cas d'oxyde de molybdène.

Les diffractogrammes du catalyseur MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calciné 4 h à 500 °C et réduit 12 h à 400 °C sont présentés sur la Figure 6. Le catalyseur MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calciné à 500 °C pendant 4 h (Figure 6a), contient en plus des raies de diffraction caractéristiques du TiO<sub>2</sub> (80% anatase et 20% rutile), des raies de diffraction à  $2\theta : 12,91^\circ$  et  $23,40^\circ$ ,  $30,01^\circ$ ,  $33,51^\circ$  et  $46,12^\circ$  correspondant au MoO<sub>3</sub> orthorhombique (JCPDS 00-001-0706). Ce résultat montre la présence d'agrégats de MoO<sub>3</sub> dans le catalyseur calciné, indiquant une faible dispersion de l'oxyde de molybdène sur le support de TiO<sub>2</sub> et l'impossibilité de la formation d'une monophasse catalytique. Le diamètre des cristaux d'anatase est de 20 nm, de rutile 25 nm et de MoO<sub>3</sub> 22 nm. Le traitement réducteur du catalyseur MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> à 400 °C pour une durée de 12 h, provoque la disparition des raies de diffraction du MoO<sub>3</sub> et l'apparition des raies de diffraction à  $2\theta = 26,5^\circ$  correspondant à la phase MoO<sub>2</sub> qui coexistent avec les raies du TiO<sub>2</sub> (Figure 6b). Dans ce cas, le diamètre des cristaux d'anatase est de 19 nm, de rutile 25 nm et de MoO<sub>2</sub> 45 nm. Aucune raie caractéristique d'un composé mixte entre le TiO<sub>2</sub> et le MoO<sub>3</sub> ou le MoO<sub>2</sub> n'est observable.

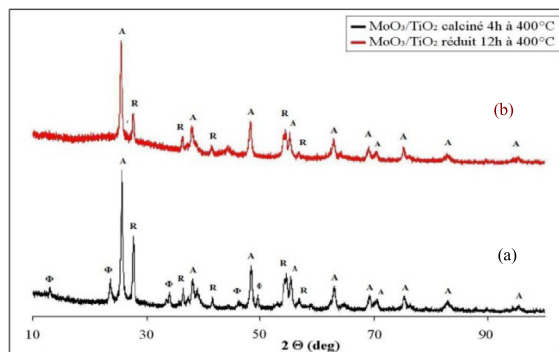
Les valeurs de la surface spécifique BET correspondant aux MoO<sub>3</sub> non réduit et réduit sont de  $1,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces résultats montrent une augmentation considérable, d'un facteur 6, de la surface spécifique du trioxyde de molybdène après une



**FIGURE 4.** Photographies en microscopie électronique à balayage du  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  calciné 4 h à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  (a) et réduit 12 h à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (b).



**FIGURE 5.** Diffractogrammes de rayons X du  $\text{MoO}_3$  non réduit (a) et réduit 12 h à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (b); ( $\Phi$ )  $\text{MoO}_3$ , ( $\Phi$ )  $\text{MoO}_3$ , (\*)  $\text{MoO}_2$ .



**FIGURE 6.** Diffractogrammes de rayons X du  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  calciné (a) et réduit (b); ( $\Phi$ )  $\text{MoO}_3$ , (\*)  $\text{MoO}_2$ , (A) Anatase, (R) Rutile.

réduction de 12 h sous hydrogène à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  contrairement à ce qui a été observé dans le cas du  $\text{MoO}_2$  où on a constaté une faible augmentation de la surface spécifique après le traitement réducteur. L'augmentation de la surface spécifique du  $\text{MoO}_3$ , après la réduction, pourrait être attribuée à un effondrement de la structure cristalline, conduisant ainsi à la formation de pores et de canaux. Les résultats obtenus en sorption d'azote sont en concordance avec les résultats de microscopie électronique à balayage, qui montrent clairement la formation de pores ou de fissures au niveau des grains après le traitement réducteur.

La surface spécifique BET du catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  calciné est de  $25\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  mais elle aug-

mente à  $29\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  après le traitement réducteur. Le volume poreux du catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  calciné est de  $0,23\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  avant le traitement réducteur et  $0,22\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  après. Le volume poreux du  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  reste faible et ne varie pratiquement pas avec le traitement réducteur.

Les spectres de photoémission SPX de la raie 3d du molybdène du catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  calciné non réduit et réduit à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  sont représentés respectivement sur les Figures 7 et 8. Pour le catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  calciné (Figure 7) nous avons observé la formation d'un doublet électronique, dont les niveaux d'énergie ( $232,8 \pm 0,2\text{ eV}$  et  $235,8 \pm 0,2\text{ eV}$ ), sont caractéristiques du  $\text{MoO}_3$ . Ce résultat confirme que pour une température de calcination de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ,

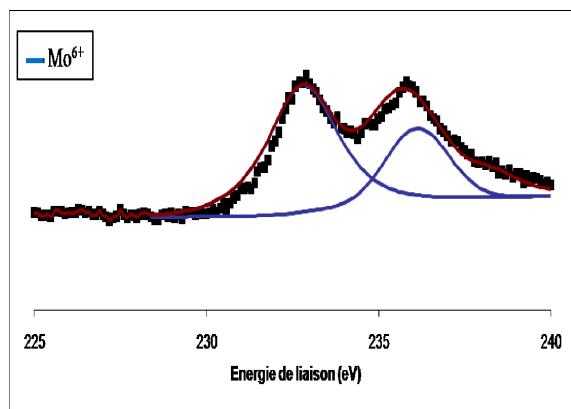


FIGURE 7. Spectre de photoémission de la raie Mo3d du MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calciné.

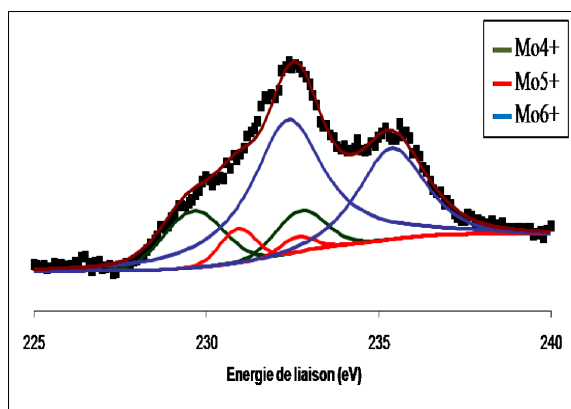


FIGURE 8. Spectre de photoémission de la raie Mo3d du MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit 12 h à 400 °C.

le molybdène (Mo<sup>6+</sup>) existant à la surface de l'échantillon et provenant du sel précurseur, se trouve sous forme de MoO<sub>3</sub>. L'exposition de l'échantillon à l'hydrogène pendant 12 h à 400 °C (Figure 8) entraîne une réduction du MoO<sub>3</sub> de surface en MoO<sub>2</sub>. Au cours de la réduction à 400 °C, la contribution des espèces Mo<sup>6+</sup> diminue au profit des espèces Mo<sup>5+</sup> et Mo<sup>4+</sup>.

Les spectres de photoémission de la raie 1s de l'oxygène de l'échantillon du catalyseur MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calciné et réduit sont présentés sur les Figures 9 et 10.

Les spectres de l'oxygène dans les deux cas se présentent sous forme d'une raie asymétrique constituée de deux composantes, la première située à 530,3 ± 0,2 eV attribuée à l'oxygène de réseau des

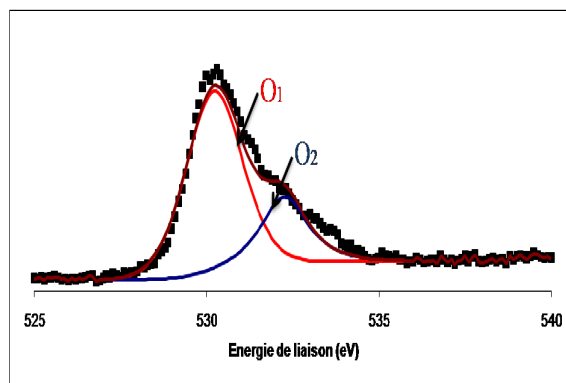


FIGURE 9. Spectre de photoémission de la raie 1s de l'oxygène dans le catalyseur de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calciné.

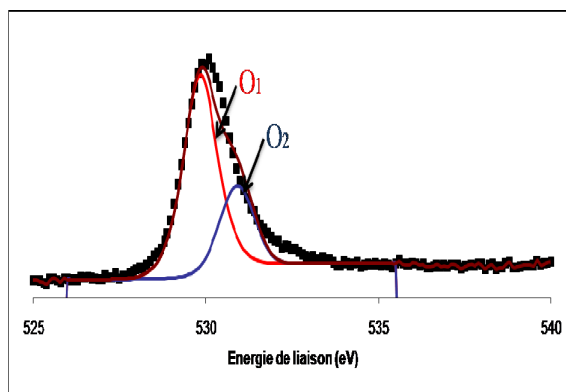
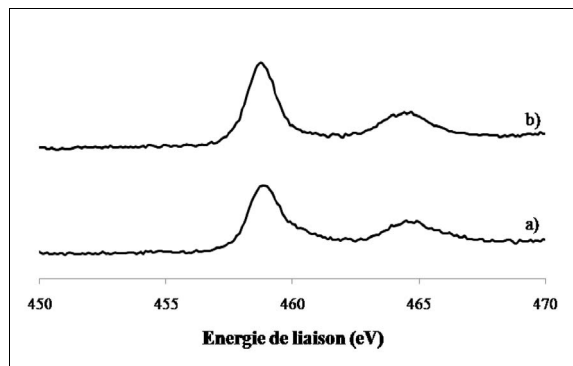


FIGURE 10. Spectre de photoémission de la raie 1s de l'oxygène dans le catalyseur de MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit 12 h à 400 °C.

oxydes de métaux de transition et une seconde détectée à 532,5 ± 0,2 eV, attribuée à l'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde sous forme de groupes OH.

L'analyse des spectres SPX du Ti (2p) de l'oxyde de molybdène supporté sur l'oxyde de titane calciné 4 h à 500 °C d'une part et celui réduit 12 h à 400 °C d'autre part sont présentés sur la Figure 11.

Nous avons observé la présence de deux lignes spectrales à 459 ± 0,2 eV et 464,8 ± 0,2 eV caractéristiques du TiO<sub>2</sub> aussi bien sur l'échantillon calciné que sur l'échantillon réduit. Aucun autre changement n'a été détecté au niveau du support (TiO<sub>2</sub>) après réduction, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX concernant la stabilité de la phase anatase et rutile après le traitement réducteur.



**FIGURE 11.** Spectres de photoémission X du Ti (2p) dans le  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  calciné 4 h à 500 °C (a) et réduit 12 h à 400 °C (b).

### 3.1.2. Catalyseurs supportés $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$

Les photographies en microscopie électronique à balayage correspondant respectivement au  $\text{WO}_3$  commercial non réduit et réduit sont présentées dans la Figure 12. Dans tous les cas, la morphologie consiste en des particules agglomérées de type plaquettes distinctes et assez irrégulières. La taille des agglomérats est comprise entre 100 nm et 700 nm pour  $\text{WO}_3$  brut, entre 100 nm et 500 nm pour le  $\text{WO}_3$  réduit. Après la réduction sous hydrogène, la taille des particules diminue et il apparaît clairement la formation de pores ou de fissures au niveau des grains dans le  $\text{WO}_3$  réduit. En outre, les échantillons apparaissent cristallisés sans traces d'oxydes amorphes.

Les photographies en microscopie électronique à balayage correspondant aux catalyseurs  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calcinés et réduits sont présentées dans la Figure 13. La morphologie est caractéristique des cristaux d'oxyde de titane commercial (Figure 3) avec des cristaux de taille comprise entre 10 et 40 nm. Ainsi, l'ajout d'oxyde de tungstène sur le support  $\text{TiO}_2$  par imprégnation entraîne une perte d'identité morphologique du  $\text{WO}_3$  mais ne semble pas affecter la morphologie du support  $\text{TiO}_2$ .

Le diffractogramme de rayons X présenté sur la Figure 14a et correspondant au  $\text{WO}_3$  non réduit, ne présente que des pics caractéristiques de  $\text{WO}_3$  de structure monoclinique (JCPDS 00-005-0363). Après un traitement réducteur de 12 h à 500 °C, nous avons constaté un changement structural, qui se traduit par la disparition des raies de diffraction de  $\text{WO}_3$  et

par l'apparition de la phase métallique de type  $\text{W}_3\text{O}$ . Le diffractogramme correspondant à l'échantillon de  $\text{WO}_3$  réduit est présenté sur la Figure 14b.

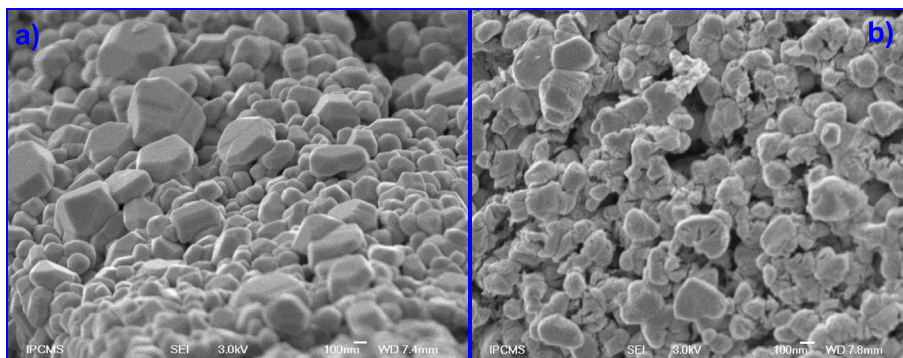
Le diamètre des cristaux du  $\text{W}_3\text{O}$  est de 9 nm et a été calculé à l'aide de l'équation de Scherrer à partir de la position du pic principal à  $2\theta = 39,97^\circ$  correspondant à une distance interplanaire de 2,25 nm. Le diamètre des cristaux, dans le  $\text{WO}_3$  non réduit est de 27 nm et a été calculé d'après le pic correspondant à l'indice de Miller (200). Le traitement réducteur favorise donc la formation des petites particules dans le cas d'oxyde de tungstène.

Les diffractogrammes du catalyseur  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné et réduit 12 h à 500 °C sont présentés sur la Figure 15. Le catalyseur  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné à 500 °C pendant 4 h (Figure 15a), contient en plus des raies de diffraction caractéristiques du  $\text{TiO}_2$  (80% anatase et 20% rutile), des raies de diffraction correspondant au  $\text{WO}_3$  monoclinique (JCPDS 00-043-1035). Ce résultat montre la présence des agrégats de  $\text{WO}_3$  dans le catalyseur calciné, indiquant une faible dispersion de l'oxyde de tungstène sur le support de  $\text{TiO}_2$  et l'impossibilité de la formation d'une monophase catalytique dans ces conditions. Le diamètre des cristaux d'anatase est de 20 nm, de rutile 26 nm et de  $\text{WO}_3$  de 40 nm.

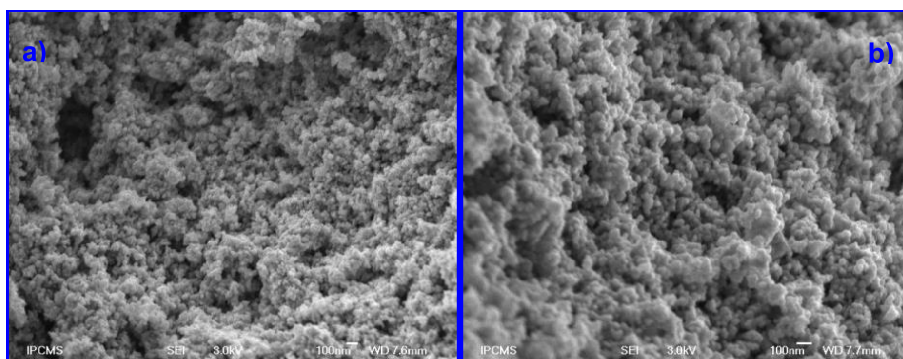
Le traitement réducteur du catalyseur  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  à 500 °C pendant 12 h (Figure 15b), conduit à la disparition des raies de diffraction du  $\text{WO}_3$  et à l'apparition des raies de diffraction à  $2\theta = 37^\circ, 53^\circ, 60^\circ$  correspondant à la phase métallique  $\text{W}_3\text{O}$  qui coexiste avec les raies de diffraction du  $\text{TiO}_2$ . Dans ce cas, le diamètre des cristaux d'anatase est de 19 nm, de rutile 23 nm et de  $\text{WO}_2$  de 11 nm.

Nous mentionnons qu'aucune raie correspondante à la formation de composés mixtes entre l'oxyde de tungstène et  $\text{TiO}_2$  n'a été observée.

Les valeurs de la surface spécifique BET correspondant aux supports de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{WO}_3$  sont  $44 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $1,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Après une réduction de 12 h sous hydrogène à 500 °C, la surface spécifique BET du  $\text{TiO}_2$  est quasiment identique, autour de  $45 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mais la surface spécifique BET du  $\text{WO}_3$  augmente à  $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La surface spécifique BET du catalyseur  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné est de  $31 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , mais après le traitement réducteur elle augmente à  $42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le volume poreux du catalyseur  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné est de  $0,13 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et après le traitement réducteur il atteint  $0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les résultats obtenus en sorption



**FIGURE 12.** Photographies en microscopie électronique à balayage du  $\text{WO}_3$  non réduit (a) et réduit (b).



**FIGURE 13.** Photographies en microscopie électronique à balayage du  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné (a) et réduit (b).

d'azote sont en concordance avec les résultats de microscopie électronique à balayage, qui montrent clairement la formation de pores ou de fissures au niveau des grains après le traitement réducteur.

Les spectres de photoémission des raies W4f du  $\text{WO}_3$  non réduit et du  $\text{WO}_3$  réduit 12 h à  $500^\circ\text{C}$  ex situ sont représentés sur les Figures 16 et 17.

Nous constatons que le signal du tungstène de l'échantillon non réduit se compose de deux lignes spectrales bien définies à  $37,5 \pm 0,2$  eV et à  $35,4 \pm 0,2$  eV qui sont les niveaux d'énergie caractéristique de  $\text{WO}_3$  dont le tungstène présente un degré d'oxydation +6. La réduction ex situ de l'échantillon par l'hydrogène pendant 12 h à  $500^\circ\text{C}$  (Figure 17) indique en plus du doublet correspondant à l'espèce  $\text{W}^{6+}$  et qui représente 24,2% du signal, la présence de raies supplémentaires attribuées à  $\text{W}^{4+}$  pour 43,3% et  $\text{W}(0)$  pour 32,5%. Les spectres de photoémission des raies W4f du  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné et du  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné et réduit 12 h à  $500^\circ\text{C}$  ex situ sont représentés sur

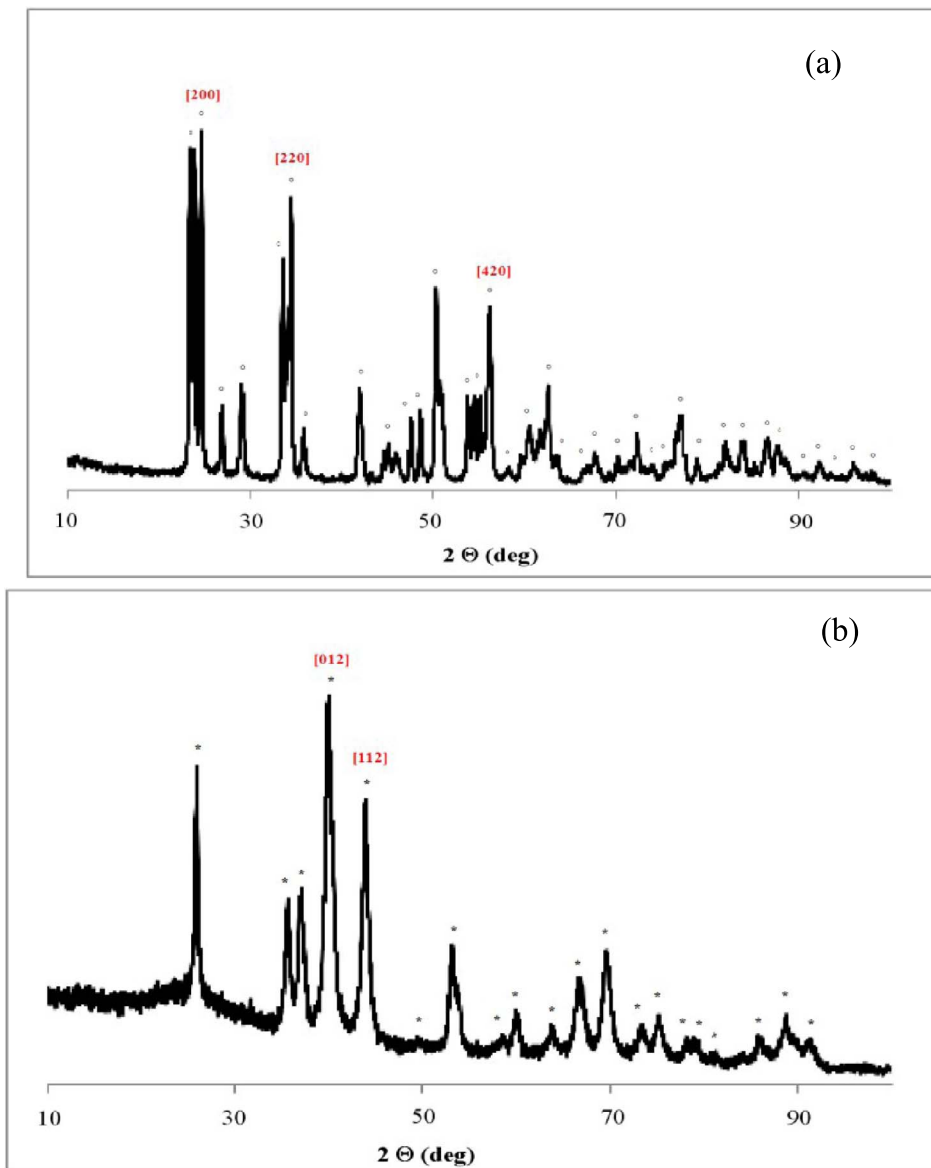
les Figures 18 et 19. Sur l'échantillon du catalyseur  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné (Figure 18) nous avons observé la formation d'un doublet électronique, aux niveaux d'énergie  $35,8 \pm 0,2$  eV et  $37,7 \pm 0,2$  eV, caractéristiques du tungstène au degré d'oxydation +6, correspondant ainsi à la phase  $\text{WO}_3$ . Ce résultat confirme que pour une température de calcination de  $500^\circ\text{C}$ , le tungstène provenant du sel précurseur, existe à la surface de  $\text{TiO}_2$  sous forme de grains de  $\text{WO}_3$ .

La réduction ex situ de l'échantillon de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné par l'hydrogène pendant 12 h à  $500^\circ\text{C}$  (Figure 19) entraîne en plus du doublet correspondant à l'espèce  $\text{W}^{6+}$  l'apparition de raies supplémentaires attribuées à  $\text{W}^{4+}$  et  $\text{W}(0)$ .

Les résultats corroborent ceux de diffraction des rayons X qui ont montré la réduction du  $\text{WO}_3$  en  $\text{WO}_2$  et  $\text{W}_3\text{O}$  (état métallique).

Les spectres de photoémission de la raie 1s de l'oxygène de l'échantillon de  $\text{WO}_3$  calciné et réduit sont présentés sur les Figures 20 et 21.

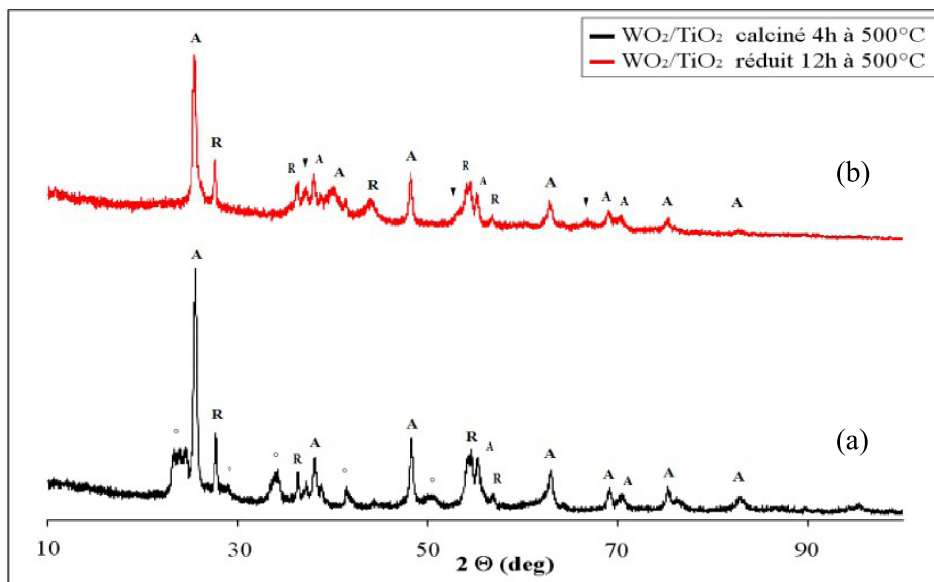




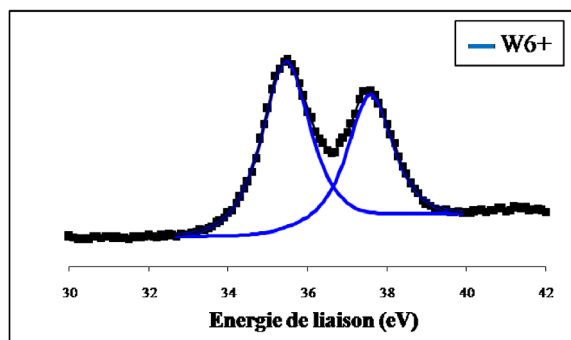
**FIGURE 14.** Diffractogrammes de rayons X du  $\text{WO}_3$  non réduit (a) et du  $\text{WO}_3$  réduit 12 h à  $500^\circ\text{C}$  (b); (°)  $\text{WO}_3$  (\*)  $\text{W}_3\text{O}_9$ .

Dans l'échantillon  $\text{WO}_3$  non réduit, l'oxygène se présente sous forme de deux composantes. La première composante, à  $530,1 \pm 0,2$  eV, est rapportée comme étant l'oxygène de réseau des oxydes de métaux de transition. La deuxième composante, à  $531,2 \pm 0,2$  eV, est attribuée à l'oxygène adsorbé à la surface de l'oxyde sous forme de groupes OH. Pour le  $\text{WO}_3$  réduit, l'oxygène se présente sous forme d'une

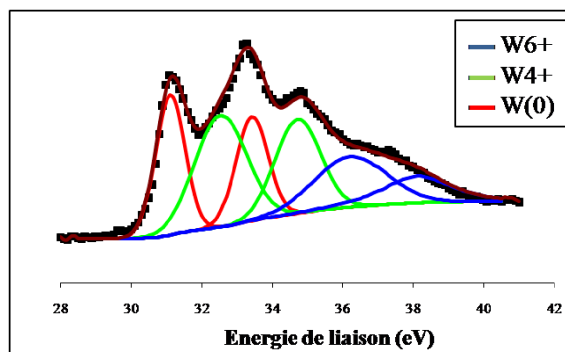
raie asymétrique formée de deux composantes. Le spectre est identique à celui de l'échantillon non réduit. Les deux contributions sont relatives à l'oxygène du réseau et à l'oxygène des groupes OH formés au cours de la réduction. Dans le Tableau 4 sont mentionnées les quantités des différents types d'oxygène à la surface du  $\text{WO}_3$  dans les deux cas, non réduit et réduit. L'analyse des spectres SPX du Ti (2p), de



**FIGURE 15.** Diffractogrammes de rayons X du catalyseur de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné (a) et réduit 12 h à  $500^\circ\text{C}$ ; (°)  $\text{WO}_3$ , (▼)  $\text{WO}_2$ , (A)  $\text{TiO}_2$  anatase, (R),  $\text{TiO}_2$  rutile.



**FIGURE 16.** Spectre de photoémission des raies W4f du  $\text{WO}_3$  non réduit.



**FIGURE 17.** Spectre de photoémission des raies W4f du  $\text{WO}_3$  réduit 12 h à  $500^\circ\text{C}$ .

l'oxyde de tungstène supporté sur l'oxyde de titane calciné 4 h à  $500^\circ\text{C}$  et celui réduit 12 h à  $400^\circ\text{C}$ , sont présentés sur la Figure 22.

Sur l'échantillon calciné, nous avons observé la présence de deux lignes spectrales à  $459 \pm 0,2$  eV et  $464,7 \pm 0,2$  eV caractéristiques du  $\text{TiO}_2$ . L'échantillon réduit montre aussi l'apparition de ces deux lignes à  $459 \pm 0,2$  eV et  $464,8 \pm 0,2$  eV. Aucun autre changement n'a été détecté au niveau du support ( $\text{TiO}_2$ ) après réduction ce qui confirme les résultats obtenus par DRX concernant la stabilité de la phase anatase et rutile après le traitement réducteur.

### 3.2. Etude de la réactivité catalytique des catalyseurs à base d'oxydes supportés $\text{MoO}_3$ , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , $\text{WO}_3$ , $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$

#### 3.2.1. Etude de la réactivité catalytique des catalyseurs à base d'oxydes supportés $\text{MoO}_3$ , $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

La distribution des produits de réaction formés dans la réaction du MCP en présence de  $\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , en fonction de la température de réaction, est répertoriée dans les Tableaux 5 et 6.

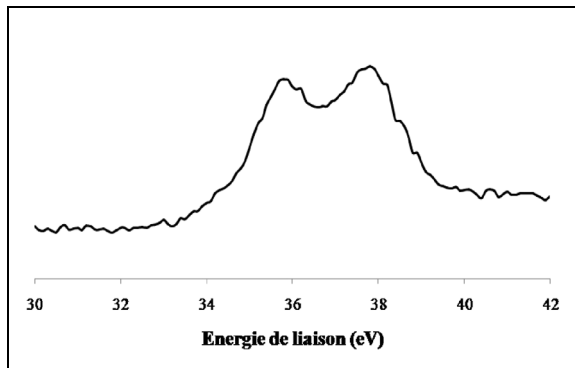


FIGURE 18. Spectre de photoémission des raies W4f du WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calciné.

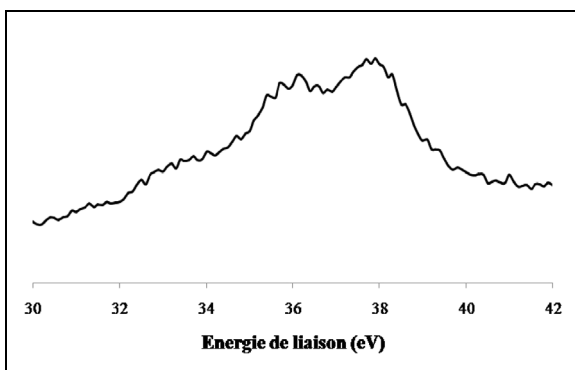


FIGURE 19. Spectre de photoémission des raies W4f du WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit.

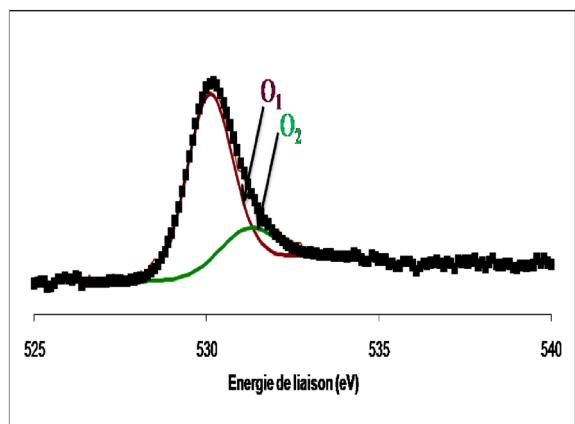


FIGURE 20. Spectre de photoémission de la raie 1s de l'oxygène dans le WO<sub>3</sub> non réduit.

L'analyse des produits de réaction obtenus pour tous les catalyseurs a mis en évidence une large

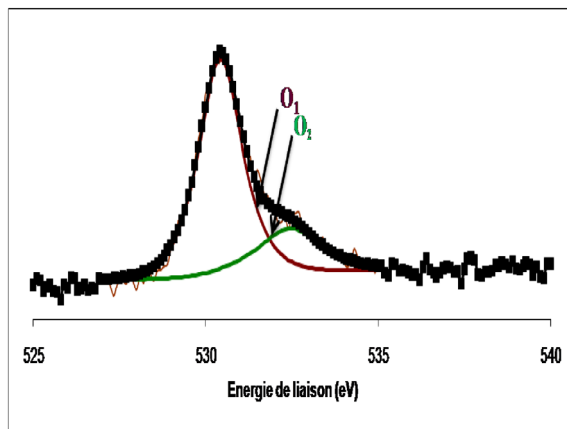


FIGURE 21. Spectre de photoémission de la raie 1s de l'oxygène dans le WO<sub>3</sub> réduit 12 h à 500 °C.

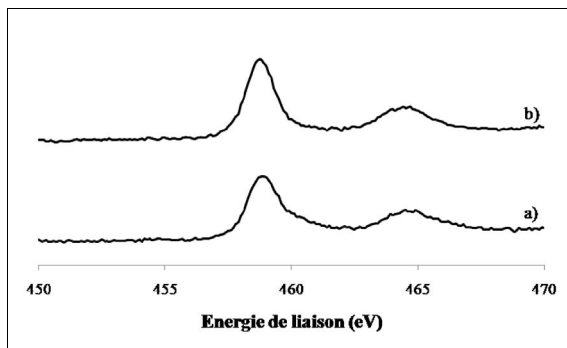


FIGURE 22. Spectres de photoémission X du Ti (2p) dans le WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calciné 4 h à 500 °C (a) et réduit 12 h à 400 °C (b).

Tableau 4. Contributions des différents types d'oxygène à la surface du WO<sub>3</sub> non réduit et réduit

Echantillon	% O <sub>1</sub>	% O <sub>2</sub>
WO <sub>3</sub> non réduit	82,93	17,07
WO <sub>3</sub> réduit 12 h à 500 °C	76,57	23,42

O<sub>1</sub> : oxygène du réseau, O<sub>2</sub> : oxygène formé lors de la réduction.

gamme d'hydrocarbures : C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, 2MP, 3MP, nH, C<sub>6</sub>, Bz. Ceci montre que le processus de conversion du méthylcyclopentane est très complexe, la réaction principale d'ouverture de cycle du MCP (2MP, 3MP, nH) étant accompagnée de la réaction d'élargisse-

**Tableau 5.** Distribution des produits de réaction lors de la conversion du MCP en présence du MoO<sub>3</sub> réduit 12 h à 400 °C : influence de la température de réaction

Température de réaction (°C)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	<i>i</i> C <sub>4</sub>	<i>n</i> C <sub>4</sub>	<i>i</i> C <sub>5</sub>	<i>n</i> C <sub>5</sub>	2MP	3MP	<i>n</i> H	C <sub>6</sub>	Bz
340	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,3	3,3
400	5,5	0,7	0,6	0,8	1	0,7	0,2	2,7	0,7	0,7	0,2	17,3
	<b>58</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>8,5</b>	<b>10,5</b>	<b>7</b>	<b>2</b>	-	-	-	-	-
<i>Distribution statistique</i>	26	16	16	4	12	8	18	-	-	-	-	-

**En gras : Produits de craquage normalisés à 100.**

*En italique : Distribution statistique des produits de craquage.*

**Tableau 6.** Distribution des produits de réaction lors de la conversion du MCP en présence du MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit 12 h à 400 °C : influence de la température de réaction

Température de réaction (°C)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	<i>i</i> C <sub>4</sub>	<i>n</i> C <sub>4</sub>	<i>i</i> C <sub>5</sub>	<i>n</i> C <sub>5</sub>	2MP	3MP	<i>n</i> H	C <sub>6</sub>	Bz
180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
220	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,4
260	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2,5
300	0	0	0	0	0	0	0	0,7	0,3	0,04	1	3,7
340	0	0	0	0	0	0	0	1,9	1	1,8	6,5	6,6
400	4,7	1,4	2,2	0	0	0	0	2,3	0,7	1,6	3,6	28,1

ment de cycle (C<sub>6</sub>, Bz) et des réactions secondaires de craquage (C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>). Nous notons que des produits insaturés, les oléfines, n'ont pas été détectés dans nos conditions de travail. Le Tableau 5 fournit également la distribution statistique des produits de craquage à 440 °C sur le catalyseur MoO<sub>3</sub>. L'activité catalytique de ces catalyseurs est caractérisée par les pourcentages de conversion totale et de sélectivité correspondant à chaque réaction.

Dans le Tableau 7 sont répertoriées les valeurs de la conversion totale ( $\alpha\%$ ), les sélectivités dans les réactions de craquage ( $S_C\%$ ), d'ouverture de cycle ( $S_O\%$ ), d'élargissement de cycle ( $S_E\%$ ), les vitesses spécifiques globales  $V_G$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) et les vitesses d'ouverture  $V_O$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) de cycle en fonction de la température de réaction.

**Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction.** L'évolution de l'activité catalytique exprimée par la conversion totale ( $\alpha$ ) du MCP sur les catalyseurs MoO<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduits 12 h à 400 °C, en fonction de la température de réaction (180 °C–500 °C), est présentée dans le Tableau 7.

Les données de ce tableau montrent que MoO<sub>3</sub> ne présente pas d'activité catalytique en dessous de 340 °C. A 340 °C, il convertit 4,6% de MCP. Au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à 400 °C, le MoO<sub>3</sub> développe une activité catalytique importante, car il convertit 31,0% de MCP.

Nous notons que la vitesse globale de réaction varie de 0,3 ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) à 2,2 ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) quand la température de réaction augmente de 340 °C à 400 °C. Ce résultat, concernant la vitesse globale de réaction, est identique avec celui obtenu sur le MoO<sub>2</sub> réduit et corrobore les résultats DRX qui ont montré l'apparition de la phase MoO<sub>2</sub> dans le MoO<sub>3</sub> réduit. L'énergie apparente d'activation entre 340 et 500 °C est de  $25,3 \pm 2,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Le catalyseur MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> se distingue par son activité catalytique dès 220 °C : il convertit 1,4% de MCP. Pour les deux catalyseurs, MoO<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, l'accroissement de la température de réaction conduit, logiquement, à l'augmentation de la conversion totale du MCP.

La réactivité des catalyseurs dans la réaction de conversion du MCP décroît dans l'ordre suivant :

$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ( $\alpha = 1,4\%$ ) >  $\text{MoO}_3$  ( $\alpha = 0$ ) à 220 °C

$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ( $\alpha = 17,8\%$ ) >  $\text{MoO}_3$  ( $\alpha = 4,6\%$ ) à 340 °C

$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  ( $\alpha = 44,5\%$ ) >  $\text{MoO}_3$  ( $\alpha = 31\%$ ) à 400 °C

On constate que le catalyseur le plus actif est  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  quelle que soit la température de réaction.

Nous notons que la vitesse globale de réaction ( $V_G$ ) (Tableau 7) sur le catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  varie de 0,1 à 3,2 quand la température de réaction augmente de 220 °C à 400 °C. En outre, l'énergie apparente d'activation calculée entre 340 et 400 °C est de  $12,6 \pm 1,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Etude de l'évolution des sélectivités en fonction de la température de réaction.** Les valeurs de la sélectivité pour les réactions secondaires de craquage ( $S_C$ ) (avec la formation des produits  $C_1$ – $C_5$ ) sur les catalyseurs  $\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , en fonction de la température de réaction, sont répertoriées dans le Tableau 7. On constate que la surface de ces catalyseurs est inactive vis-à-vis de la réaction de craquage en dessous de 400 °C. A 400 °C, ils présentent une sélectivité pour la réaction de craquage, respectivement 27,7% ( $\text{MoO}_3$ ) et 18,5% ( $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ).

L'analyse de la distribution des produits de craquage montre que le  $\text{MoO}_3$  favorise la formation de  $C_1$ – $C_5$  à 400 °C ( $S_C = 27,7\%$ ). Il est important de noter que le pourcentage en produit  $C_1$  est le plus important, mettant en évidence une fonction métallique du  $\text{MoO}_3$  réduit. Ce comportement est dû probablement à des nombreux processus répétitifs, favorisant ainsi la réaction de déméthylation. Sur le catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , le produit  $C_1$  est prédominant à 400 °C ( $C_1 > C_3 > C_2$ ).

Ces résultats montrent que la réaction de déméthylation est favorisée sur les deux catalyseurs, mais la dispersion d'oxyde de molybdène sur l'oxyde de titane conduit à la diminution de l'importance de la réaction de craquage.

Les valeurs de la sélectivité vers la réaction principale d'ouverture de cycle du MCP, avec la formation de 2MP, 3MP et nH, en présence des catalyseurs  $\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , en fonction de la température de réaction, sont répertoriées dans le Tableau 7.

Les données de ce tableau montrent que le catalyseur le plus sélectif dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP est le  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ . Il présente une sélectivité en ouverture de cycle du MCP,

$S_O = 18,5\%$  pour une conversion ( $\alpha$ ) de 5,7% à 300 °C. Les valeurs du rapport 2MP/3MP de 3,7 et du rapport 3MP/nH de 2,8, signifient une affinité du catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  pour l'ouverture de cycle selon un mécanisme de type sélectif. L'accroissement de la température de réaction jusqu'à 400 °C conduit à la diminution de la sélectivité vers l'ouverture de cycle ( $S_O = 10$  à 400 °C). Prenant en compte les valeurs du rapport 2MP/3MP de 3,1 et du rapport 3MP/nH de 0,5, nous constatons, que le caractère de type sélectif diminue quand la température augmente.

Une sélectivité en ouverture de cycle du MCP de 13,5%, pour une conversion du MCP de 31%, a été observée sur le catalyseur  $\text{MoO}_3$  seulement à 400 °C. Les valeurs du rapport 2MP/3MP de 3,7 et du rapport 3MP/nH de 1, signifient une affinité du catalyseur  $\text{MoO}_3$  pour l'ouverture de cycle selon un mécanisme de type non sélectif.

Nous notons que la vitesse d'ouverture de cycle ( $V_O$ ) (Tableau 7) sur le catalyseur  $\text{MoO}_3$  est de 0,9 à 400 °C et varie sur le  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  entre 0,07 et 0,31 quand la température augmente de 300 à 400 °C.

Le Tableau 7 présente les valeurs de la sélectivité pour la réaction d'élargissement ( $S_E$ ) de cycle (avec la formation du benzène et du cyclohexane), sur les catalyseurs  $\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ , en fonction de la température de réaction.

Les données de ce tableau montrent que le  $\text{MoO}_3$  présente une sélectivité en élargissement de cycle de 100%, pour une conversion ( $\alpha$ ) de 4,6% à 340 °C. Les produits d'élargissement de cycle formés sont le cyclohexane et le benzène. L'augmentation de la température jusqu'à 400 °C conduit à la diminution de la sélectivité en élargissement de cycle à  $S_E = 56,4\%$ . La distribution des produits d'élargissement montre que le produit majoritaire est le benzène et le cyclohexane est formé seulement en traces.

Le catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  présente une sélectivité en élargissement de cycle de 100%, à 220 °C et 260 °C pour conversion ( $\alpha$ ) de 1,4% et 2,5 respectivement. Le seul produit formé dans la réaction d'élargissement de cycle est le produit de déshydrogénation : le benzène. L'augmentation de la température de réaction jusqu'à 400 °C, conduit à une diminution de la sélectivité en élargissement de cycle à 71,3% ( $\alpha = 44,5$ ). Dans ce cas, les produits d'élargissement de cycle formés sont le cyclohexane et majoritairement le benzène.

**Tableau 7.** Performances des catalyseurs MoO<sub>3</sub> réduits 12 h à 400 °C et MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit 12 h à 400 °C (les tests catalytiques ont été réalisés dans tous les cas entre 180 °C et 500 °C, mais dans les tableaux sont répertoriées seulement les valeurs de la température pour laquelle se manifeste l'activité catalytique)

Température de réaction (°C)	$\alpha$ (%)	$S_C$ (%)	$S_O$ (%)	$S_E$ (%)	2MP / 3MP	3MP / nH	$V_G$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$V_G$ ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ )	$V_O$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )
MoO <sub>3</sub> réduit									
340	4,6	0	0	100	0	0	0,3	25,2	0
400	31	27,7	13,5	56,4	3,7	1	2,2	184,8	0,9
MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>									
220	1,4	0	0	100	0	0	0,1	8,4	0
260	2,5	0	0	100	0	0	0,2	16,8	0
300	5,7	0	18,5	81,4	3,7	2,8	0,4	33,6	0,07
340	17,8	0	26,3	73,7	1,9	0,6	1,3	109,2	0,34
400	44,5	18,5	10,2	71,3	3,1	0,5	3,2	268,8	0,31

**Tableau 8.** Distribution des produits de réaction lors de la conversion du MCP en présence du WO<sub>3</sub> réduit 12 h à 500 °C : influence de la température de réaction

Température de réaction (°C)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	$iC_4$	$nC_4$	$iC_5$	$nC_5$	C <sub>6</sub>	Bz
400	4,6	4,9	4,6	1,7	2,2	0,1	0,6	1,5	0
440	25,8	11,1	9	1,8	3,6	1,4	1,1	1,1	1,1
470	53	14,4	8,4	1,3	2,4	0,7	0,7	0	2,7
500	82,4	12,1	3,2	0,04	0,2	0	0	0	1,8

### 3.2.2. Etude de la réactivité catalytique des catalyseurs à base d'oxydes supportés WO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>

La distribution des produits formés dans la réaction du MCP en présence de WO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, en fonction de la température de réaction, est répertoriée dans les Tableaux 8 et 9. Elle met en évidence une large gamme d'hydrocarbures : C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>, Bz. Ceci montre que le processus de conversion du méthylcyclopentane est très complexe, la réaction principale d'ouverture de cycle du MCP (2MP, 3MP, nH) n'a pas lieu sur ces catalyseurs, seulement la réaction d'élargissement de cycle (C<sub>6</sub>, Bz) et des réactions secondaires de craquage (C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>). Nous notons que des produits insaturés, les oléfines, n'ont pas été détectés dans nos conditions de travail.

L'activité catalytique de ces catalyseurs est caractérisée par les pourcentages de conversion totale et de sélectivité correspondant à chaque réaction. Les notations utilisées sont similaires à celles utilisées pour les catalyseurs supportés sur l'alumine.

Dans le Tableau 10 sont répertoriées les valeurs de la conversion totale ( $\alpha$ ), les sélectivités dans les réactions de craquage ( $S_C$ %), d'élargissement de cycle ( $S_E$ %), les vitesses spécifiques globales  $V_G$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) et les vitesses d'ouverture  $V_O$  ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) de cycle en fonction de la température de réaction.

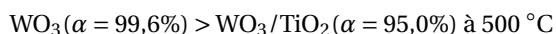
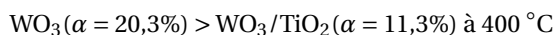
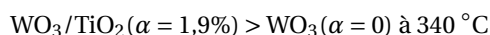
**Etude de l'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température de réaction.** L'évolution de l'activité catalytique exprimée par la conversion totale ( $\alpha$ ) du MCP sur les catalyseurs WO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduits 12 h à 500 °C, en fonction de la température de réaction (180 °C–500 °C), est présentée dans le Tableau 10. Les données de ce tableau montrent que le WO<sub>3</sub> est actif catalytiquement dans une gamme de température comprise entre 400 et 500 °C. A 400 °C il convertit 20% de MCP. Ce pourcentage augmente de façon importante avec la température, jusque 99,6% à 500 °C.

**Tableau 9.** Distribution des produits de réaction lors de la conversion du MCP en présence du WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit 12 h à 500 °C : influence de la température de réaction

Température de réaction (°C)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	Bz
340	0	0	0	0	0	0	0	0	1,9
400	2,3	2,8	1,1	1,2	0,4	0,5	0,9	0	2
440	11,5	4,9	8,5	0,4	1,8	0	0	0	4,3
470	34,1	10,1	5,3	0,2	1,3	0	0	0	4,3
500	78,5	10,8	2,5	0,1	0,2	0	0	0	3

Nous notons que la vitesse globale de réaction varie de 1,6 à 7,6 quand la température de réaction augmente de 400 °C à 500 °C. Il est important de mentionner que les vitesses de réaction entre 440 et 470 °C sont similaires aux vitesses de réaction obtenues sur WO<sub>2</sub>. L'énergie apparente d'activation calculée entre 400 et 440 °C est de  $24,3 \pm 2,4$  kcal·mol<sup>-1</sup>.

Le catalyseur WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> se distingue par son activité catalytique dès 340 °C : il convertit 1,9% de MCP. Ce pourcentage augmente de façon importante avec la température, jusque 95,0% à 500 °C. La réactivité des catalyseurs dans la réaction de conversion du MCP décroît dans l'ordre suivant :



On constate que le catalyseur le plus actif est WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> à basse température et le WO<sub>3</sub> à haute température.

Nous notons que la vitesse globale de réaction ( $V_G$ ) (Tableau 10) sur le catalyseur WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> varie de 0,1 (μmol·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) à 7 (μmol·g<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) quand la température de réaction augmente de 340 °C à 500 °C. En outre, l'énergie apparente d'activation calculée entre 400 et 440 °C est de  $24,5 \pm 1,5$  kcal·mol<sup>-1</sup>.

**Etude de l'évolution de la sélectivité dans la réaction de craquage ( $S_C$ ) en fonction de la température de réaction.** Les valeurs de la sélectivité pour les réactions secondaires de craquage ( $S_C$ ) (avec la formation des produits C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) sur les catalyseurs WO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, en fonction de la température de réaction, sont répertoriées dans le Tableau 10. On constate que la surface de ces catalyseurs est inactive vis-à-vis de la réaction de craquage en dessous

de 400 °C pour les deux catalyseurs. A 400 °C, ils présentent une sélectivité pour la réaction de craquage, respectivement 92,4% (WO<sub>3</sub>) et 82% (WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>). L'analyse de la distribution des produits de craquage (Tableau 10) montre que le WO<sub>3</sub> favorise la formation de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> à 400 °C ( $S_C = 92,4\%$ ), avec C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> et C<sub>1</sub> majoritaires. A 500 °C, le produit majoritaire est le C<sub>1</sub>. Sur le catalyseur WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, parmi les produits formés, le produit C<sub>2</sub> est prédominant à 400 °C et le C<sub>1</sub> entre 440 et 500 °C (Tableau 10). Ces résultats montrent que les deux catalyseurs, WO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> présentent le même comportement dans les réactions de craquage : la réaction de dééthylation est favorisée à 400 °C et la réaction de déméthylation est prépondérante entre 440 et 500 °C. La différence entre ces catalyseurs consiste en une sensible diminution de la sélectivité de craquage sur le WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

**Etude de l'évolution de la sélectivité dans la réaction d'élargissement de cycle ( $S_E$ ) en fonction de la température de réaction.** Le Tableau 10 présente les valeurs de la sélectivité pour la réaction d'élargissement ( $S_E$ ) de cycle (avec la formation du benzène et du cyclohexane), sur les catalyseurs WO<sub>3</sub> et WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, en fonction de la température de réaction.

WO<sub>3</sub> présente une sélectivité en élargissement de cycle de  $S_E = 7,6\%$ , pour une conversion ( $\alpha$ ) de 20,3% à 400 °C. Le seul produit formé dans la réaction d'élargissement de cycle est le produit d'isomérisation du MCP : le cyclohexane. L'augmentation de la température de réaction conduit à la diminution de la sélectivité en élargissement de cycle. Ainsi, à 440 °C la valeur de la  $S_E$  est 3,8% ( $\alpha = 56\%$ ) et les produits d'élargissement de cycle formés sont le cyclohexane et le benzène en quantités équimolaires. Entre 470

**Tableau 10.** Performances des catalyseurs WO<sub>3</sub> réduits 12 h à 500 °C et WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit 12 h à 500 °C (les tests catalytiques ont été réalisés dans tous les cas entre 180 °C et 500 °C, mais dans les tableaux sont répertoriées seulement les valeurs de la température pour laquelle se manifeste l'activité catalytique)

Température de réaction (°C)	$\alpha$ (%)	$S_C$ (%)	$S_E$ (%)	$V_G$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$V_G$ ( $10^6 \text{ s}^{-1}$ )
WO <sub>3</sub> réduit					
400	20,3	92,4	7,6	1,6	134,4
440	56	96,2	3,8	4,3	361,2
470	83,1	96,8	3,2	6,4	537,6
500	99,6	98,2	1,8	7,6	638,4
WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>					
340	1,9	0	100	0,1	8,4
400	11,3	82	18	0,8	67,2
440	31,5	86,3	13,7	2,3	193,2
470	55,3	92,3	7,7	4,1	344,4
500	95	96,8	3,2	7	588

et 500 °C, les valeurs de la sélectivité en élargissement de cycle sont respectivement de 3,2 ( $\alpha = 83,1\%$ ) et 1,8% ( $\alpha = 99,6\%$ ). Les produits d'élargissement de cycle formés sont le cyclohexane et le benzène.

Le catalyseur WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> présente une sélectivité en élargissement de cycle de 100%, à 340 °C pour une conversion ( $\alpha$ ) de 1,9%. L'augmentation de la température de réaction jusqu'à 500 °C, conduit à une diminution de la sélectivité en élargissement de cycle qui descend à 3,2% ( $\alpha = 95,0$ ) à 500 °C. Pour toutes les valeurs de température étudiées, le seul produit formé dans la réaction d'élargissement de cycle est le produit de déshydrogénation : le benzène.

Ces résultats montrent que le WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> est plus sélectif par rapport au WO<sub>3</sub> dans la réaction d'élargissement de cycle à basse température. Pour les deux catalyseurs, l'augmentation de la température de réaction diminue l'importance de la réaction d'élargissement.

### 3.2.3. Corrélation des résultats obtenus avec ceux obtenus en littérature

Nous avons comparé les résultats obtenus dans la réaction de conversion du MCP avec les résultats obtenus dans la littérature [6,7,11,56–58] (Figure 23).

Les valeurs de  $\text{Ln}(V)$  (avec  $V$  vitesse globale de réaction) en fonction de l'inverse de la température sont présentées dans les Tableaux 11 à 14.

**Tableau 11.** Variation du Ln de la vitesse globale de réaction en fonction de l'inverse de la température de réaction sur un catalyseur MoO<sub>3</sub>

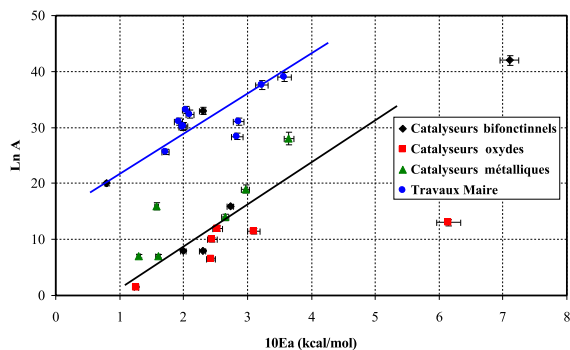
$T$ (°C)	$T$ (K)	$10^3/T$ (K)	$V$	$\text{Ln}(V)$
180	453	2,2	-	-
220	493	2,02	-	-
260	533	1,87	-	-
300	573	1,74	-	-
340	613	1,63	0,32	-1,14
400	673	1,48	2,17	0,77

Nous avons ensuite tracé  $\text{Ln}(A) = mE_a + c$ , où  $m$  et  $c$  sont des constantes, pour la réaction d'hydrogénolyse du MCP et nous avons comparé nos résultats à ceux obtenus dans les travaux de Maire [56]. L'ensemble des résultats obtenus sur les différents catalyseurs sont portés dans le Tableau 15.

Les résultats obtenus ont montré l'obtention de deux droites parallèles. L'évolution de ces droites montre qu'à la plus forte valeur d'énergie apparente d'activation correspond la valeur la plus élevée du facteur préexponentiel.

On traduit cette évolution par l'apparition d'un effet de compensation existant pour cette réaction





**FIGURE 23.** Comparaison entre les courbes obtenues lors de ce travail et les résultats obtenus lors des travaux de Maire [56].

**Tableau 12.** Variation du Ln de la vitesse globale de réaction en fonction de l'inverse de la température de réaction sur un catalyseur  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$

$T$ (°C)	$T$ (K)	$10^3/T$ (K)	$V$	$\text{Ln}(V)$
180	453	2,2	-	-
220	493	2,02	0,1	-2,3
260	533	1,87	0,18	-1,7
300	573	1,74	0,41	-0,89
340	613	1,63	1,29	0,25
400	673	1,48	3,22	1,17

**Tableau 13.** Variation du Ln de la vitesse globale de réaction en fonction de l'inverse de la température de réaction sur un catalyseur  $\text{WO}_3$

$T$ (°C)	$T$ (K)	$10^3/T$ (K)	$V$	$\text{Ln}(V)$
180	453	2,2	-	-
220	493	2,02	-	-
260	533	1,87	-	-
300	573	1,74	-	-
340	613	1,63	-	-
400	673	1,48	1,55	0,44
440	713	1,4	4,29	1,46
470	743	1,34	6,35	1,85
500	773	1,29	7,62	2,03

et ayant lieu sur différents catalyseurs comme trouvé dans le cas des travaux de Maire [56].

**Tableau 14.** Variation du Ln de la vitesse globale de réaction en fonction de l'inverse de la température de réaction sur un catalyseur  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$

$T$ (°C)	$T$ (K)	$10^3/T$ (K)	$V$	$\text{Ln}(V)$
180	453	2,2	-	-
220	493	2,02	-	-
260	533	1,87	-	-
300	573	1,74	-	-
340	613	1,63	0,14	-1,97
400	673	1,48	0,83	-0,19
440	713	1,4	2,33	0,85
470	743	1,34	4,09	1,41
500	773	1,29	7,02	1,95

**Tableau 15.** Valeurs des énergies apparentes d'activation et du facteur exponentiel obtenu sur les différents systèmes catalytiques étudiés

Catalyseurs	$E_a$ (kcal/mol)	$\text{Ln}(A)$	$A$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$\text{MoO}_3$	25,3	12	$1,6 \times 10^5$
$\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	12,6	1,5	4,5
$\text{WO}_3$	24,3	6,5	$6,0 \times 10^2$
$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$	24,5	10	$2,2 \times 10^4$

L'interprétation de cet effet n'est pas encore bien élucidée. Conner [59] a expliqué ce phénomène par la présence d'un effet de compensation entre l'entropie et l'enthalpie de l'état de transition. Il relie la variation d'entropie de transition à un changement des niveaux d'énergie de l'état de transition et la réduction de l'énergie d'activation à une modification de l'état de transition. Par ailleurs Rooney [60] a focalisé ces recherches sur les phénomènes de catalyse hétérogène et d'adsorption.

#### 4. Conclusions

Les catalyseurs à base des oxydes ( $\text{MoO}_3$  et  $\text{WO}_3$ ) ont été préparés par la méthode d'imprégnation, seulement sur le support faiblement réductible,  $\text{TiO}_2$  :  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  et  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ . Par ailleurs, les paramètres de maille de ces trois oxydes sont voisins, ce qui pourrait induire une réactivité particulière. De plus ces oxydes sont des semi-conducteurs qui pourraient

présenter des interactions électroniques aux interfaces « oxyde ». Les mesures des surfaces spécifiques ont mis en évidence l'augmentation de la surface spécifique des oxydes de tungstène massiques et supportés ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_2$  et  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ ), suite au traitement réducteur de 12 h à 500 °C. Les analyses par DRX sur un échantillon de  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  calciné 4 h à 500 °C ont montré la présence des cristallites du trioxyde de tungstène. Après réduction, le trioxyde s'est complètement réduit en dioxyde ( $\text{WO}_2$ ) et tungstène métallique ( $\text{W}_3\text{O}$ ). L'évolution de la surface des oxydes de molybdène, suivie par SPX avant et après traitement réducteur à 400 °C, a montré la présence de trois espèces de molybdène :  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$  et  $\text{Mo}^{4+}$ . Les espèces  $\text{Mo}^{6+}$  et  $\text{Mo}^{4+}$  représentent respectivement le trioxyde et le dioxyde de molybdène, l'espèce  $\text{Mo}^{5+}$  correspondrait, dans ce cas, aux sous-oxydes intermédiaires entre  $\text{MoO}_3$  et  $\text{MoO}_2$ . Cette espèce représenterait donc les atomes du molybdène situés sur les plans de cisaillement. L'évolution de la surface des oxydes de tungstène suivie par SPX avant le traitement réducteur a mis en évidence la présence de  $\text{W}^{6+}$  correspondant à la phase  $\text{WO}_3$ . Après traitement réducteur à 500 °C, la surface est décorée avec des espèces  $\text{W}^{6+}$  et  $\text{W}^{4+}$ , avec  $\text{W}^{6+}$  à la surface et  $\text{W}^{4+}$  en volume.

Les oxydes de molybdène et de tungstène possèdent une fonction de type « métal » sur le  $\text{MoO}_2$  ( $\text{WO}_2$ ) et une fonction de type « acide » par les groupements OH associée à une acidité de Bronsted. Ces systèmes peuvent être considérés comme bifonctionnels  $\text{MoO}_2(\text{OH}_x)_{ac}$  ( $\text{WO}_2(\text{OH}_x)_{ac}$ ) (« ac=acide »).

Le catalyseur **MoO<sub>3</sub> réduit** 12 h à 400 °C a été testé dans la réaction de conversion du MCP dans la gamme de température de 180–400 °C. Il est inactif catalytiquement pour l'ouverture du cycle avant 340 °C mais il présente une sélectivité de 100% pour la réaction d'élargissement de cycle. A 400 °C, il présente une activité catalytique pour la réaction d'ouverture de cycle selon un mécanisme de type sélectif. A basse température (340 °C) le  $\text{MoO}_3$  réduit favorise exclusivement la réaction d'élargissement de cycle. A haute température (400 °C), le  $\text{MoO}_3$  réduit est actif pour la réaction d'ouverture de cycle, d'élargissement de cycle et de craquage. L'ordre de sélectivité pour chaque réaction est la suivante :  $S_E$  (56%) >  $S_C$  (27,7%) >  $S_O$  (13,5%).  $\text{MoO}_3$  réduit favorise la réaction de déméthylation (produit C<sub>1</sub>) par un processus répétitif et la réaction

de déshydrogénation, avec la formation exclusive du benzène.

Le catalyseur **MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit** 12 h à 400 °C a été testé dans la réaction de conversion du MCP dans la gamme de température 180–400 °C. Il est inactif catalytiquement avant 220 °C. A 220 °C, il présente une sélectivité de 100% pour la réaction d'élargissement de cycle. A 400 °C, il présente une activité catalytique pour la réaction d'ouverture de cycle selon un mécanisme de type sélectif. Aux basses températures (220–260 °C), le  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  réduit favorise en exclusivité la réaction d'élargissement de cycle avec la formation du benzène. A températures moyennes (300–340 °C), le  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  réduit favorise les réactions d'ouverture de cycle du MCP et d'élargissement de cycle. A haute température (400 °C) le  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  réduit est actif pour la réaction d'ouverture de cycle, d'élargissement de cycle et de craquage. L'ordre de sélectivité pour chaque réaction est la suivante :  $S_E$  (71%) >  $S_C$  (18,5%) >  $S_O$  (10,2%)

Le catalyseur **WO<sub>3</sub> réduit** 12 h à 500 °C a été testé dans la réaction de conversion du MCP dans la gamme de température de 180–500 °C. Il est inactif catalytiquement avant 400 °C. A partir de 400 °C, il présente une activité catalytique dominée par la réaction de craquage (92%) et secondairement la réaction d'élargissement de cycle du MCP (8%). L'augmentation de la température jusqu'à 500 °C, favorise encore la réaction de craquage. A basse température (400 °C), le  $\text{WO}_3$  réduit favorise les réactions de dééthylation (produit C<sub>2</sub>), de déméthylation (produit C<sub>1</sub>) et de dépropylation (produit C<sub>3</sub>) par un processus répétitif et la réaction d'isomérisation du MCP, avec la formation exclusive du cyclohexane. A haute température (500 °C), le  $\text{WO}_3$  réduit favorise la réaction de déméthylation (produit C<sub>1</sub>) par un processus répétitif et la réaction de déshydrogénation, avec la formation exclusive du benzène. D'un point de vue thermodynamique, on attend 100 fois plus de benzène à 500 °C qu'à 400 °C.

Le catalyseur **WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit** 12 h à 500 °C a été testé dans la réaction de conversion du MCP dans la gamme de température de 180–500 °C. Il est inactif catalytiquement avant 340 °C. A partir de 340 °C, il présente une activité catalytique, dominée par la réaction d'élargissement de cycle (100%) avec la formation exclusive du benzène. L'augmentation de la température jusqu'à 500 °C favorise la réaction de craquage au détriment de la réaction d'élargissement de

cycle. A basse température (340 °C), le WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit, favorise la réaction de déshydrogénation avec la formation exclusive du benzène. A haute température (500 °C), le WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit, favorise la réaction de déméthylation (produit C<sub>1</sub>) et la réaction de déshydrogénation, avec la formation exclusive du benzène. Le catalyseur WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> présente une activité catalytique supérieure au catalyseur WO<sub>3</sub>, mais il est inactif par rapport à la réaction d'ouverture de cycle. Seules les réactions d'élargissement de cycle et de craquage ont lieu. L'oxyde supporté WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> réduit est plus actif que le WO<sub>3</sub> réduit dans les mêmes conditions de réaction. Dans les deux cas, le caractère acide est mis en évidence via la réaction d'élargissement de cycle du MCP à basse température. Le caractère métallique apparaît à plus haute température via la réaction de craquage.

Les résultats obtenus sur les oxydes et les oxydes supportés prouvent que la fonction acide est très active conduisant en général aux produits issus de la réaction d'élargissement de cycle et de craquage. Les produits d'ouverture de cycle sont formés dans une faible proportion mais uniquement sur les oxydes de molybdène. Les oxydes étudiés ne possèdent pas l'aptitude à faire désorber les molécules ayant subi une réaction de rupture de la liaison C–C endocyclique du MCP.

En catalyse acide, sur les supports réductibles, la fonction acide est active à basse température pour la réaction d'élargissement de cycle et la fonction métallique est active à haute température pour la réaction d'ouverture et d'élargissement de cycle. Cette constatation est valable uniquement pour le MoO<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Les sites actifs présents sur les oxydes de tungstène ne sont pas réactifs pour l'ouverture de cycle du MCP.

## Références

- [1] J. P. Wauquier, *Procédés de séparation*, Le Raffinage du Pétrole, vol. 2, Institut Français de Pétrole, 1998, ISBN : 9782710807292.
- [2] P. Wuithier, *Le Pétrole. Raffinage et Génie Chimique II*, Institut Français de Pétrole, 1965.
- [3] Y. Barron, G. Maire, J. M. Muller, F. G. Gault, *J. Catal.*, 1966, **5**, 428.
- [4] S. G. Brandenberger, W. L. Callender, W. K. Meerbott, *J. Catal.*, 1976, **42**, 282.
- [5] G. Maire, C. Corolleur, D. Juttard, F. G. Gault, *J. Catal.*, 1971, **21**, 250.
- [6] I. Fechete, B. Donnio, O. Ersen, T. Dintzer, A. Djeddi, F. Garin, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 2791.
- [7] A. Djeddi, I. Fechete, O. Ersen, F. Garin, *C. R. Chim.*, 2013, **16**, 433.
- [8] P. Samoila, M. Boutzeloit, C. Especel, F. Epron, P. Marecot, *Appl. Catal. A*, 2009, **369**, 104.
- [9] A. Le Valant, F. Drault, C. Maleix, C. Comminges, R. Beauchet, Y. Batonneau, L. Pirault-Roy, C. Especel, F. Epron, *J. Catal.*, 2018, **367**, 234.
- [10] A. Boulaoued, I. Fechete, B. Donnio, M. Bernard, P. Turek, F. Garin, *Microp. Mesop. Mater.*, 2012, **155**, 131.
- [11] A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin, *Appl. Catal. A*, 2012, **413-414**, 340.
- [12] Y. Miki, S. Yamadata, M. Orba, *J. Catal.*, 1977, **49**, 278.
- [13] Z. Paal, N. Gyorffy, N. M. Rodriguez, R. T. K. Baker, L. Toth, S. Szabo, U. Wild, R. Schlögl, *Catal. Today*, 2005, **102-103**, 254.
- [14] M. Chamam, A. Wootsch, L. Pirault-Roy, I. Boghian, Z. Paal, *Catal. Commun.*, 2000, **8**, 686.
- [15] D. Teschner, L. Pirault-Roy, D. Naud, M. Guérin, Z. Paal, *Appl. Catal. A*, 2003, **252**, 421.
- [16] F. Hioffmeister, J. B. Butt, *Appl. Catal.*, 1992, **82**, 169.
- [17] G. M. N. R. J. Fengolio, D. E. Resasco, *J. Catal.*, 1990, **121**, 77.
- [18] R. Merkache, I. Fechete, M. Maamache, M. Bernard, P. Turek, K. Al-Dalama, F. Garin, *Appl. Catal. A*, 2015, **504**, 672.
- [19] S. Haddoum, I. Fechete, B. Donnio, F. Garin, D. Lutic, C. E. Chitour, *Catal. Commun.*, 2012, **17**, 141.
- [20] I. Fechete, O. Ersen, F. Garin, L. Lazar, A. Rach, *Catal. Sci. Technol.*, 2013, **3**, 444.
- [21] I. Fechete, S. Debbih-Boustila, O. Hulea, L. Lazar, D. Lutic, I. Balasanian, F. Garin, *Environ. Eng. Manag. J.*, 2012, **11**, 1931.
- [22] S. Boustila-Debbih, I. Fechete, F. Garin, *C. R. Chim.*, 2018, **21**, 419.
- [23] J. C. Vedrine, I. Fechete, *C. R. Chim.*, 2018, **21**, 408.
- [24] F. G. Gault, *Adv. Catal.*, 1981, **30**, 28.
- [25] J. M. Dartiques, A. Chambellan, F. G. Gault, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 856.
- [26] F. G. Gault, V. Amir-Ebrahimi, F. Garin, P. Parayre, F. Weisang, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1979, **88**, 475.
- [27] G. Maire, G. Plouidy, J. C. Prudhomme, F. G. Gault, *J. Catal.*, 1965, **4**, 556.
- [28] R. Kramer, H. Zuegg, *J. Catal.*, 1983, **80**, 446.
- [29] R. Kramer, H. Zuegg, *J. Catal.*, 1984, **85**, 330.
- [30] Z. Paal, *Catal. Today*, 1988, **2**, 595.
- [31] R. Kramer, M. Fischbacher, *J. Mol. Catal.*, 1989, **51**, 247.
- [32] M. Fargeon, *Technologie des métaux précieux : identification et récupération des métaux nobles à partir des déchets industriels*, Elsevier Masson, 1992.
- [33] D. Wu, V. Tschamber, L. Limousy, A. Westermann, B. Azambre, I. Fechete, F. Garin, *C. R. Chim.*, 2014, **17**, 687.
- [34] A. N. Mendes, M. F. Ribeiro, C. Henriques, P. Da Costa, *Catalysts*, 2015, **5**, 1815.
- [35] J. Klein, D. Wu, V. Tschamber, I. Fechete, F. Garin, *Appl. Catal. B*, 2013, **527**, 132-133.
- [36] F. Morfin, T.-S. Nguyen, J.-L. Rousset, L. Piccolo, *Appl. Catal. B*, 2016, **197**, 2.
- [37] O. Ischenko, S. Krishnamoorthya, N. Valle, J. Guillot, P. Turek, I. Fechete, D. Lenoble, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 7067.
- [38] V. Rogé, C. Guignard, G. Lamblin, F. Laporte, I. Fechete, F. Garin, A. Dinia, D. Lenoble, *Catal. Today*, 2018, **306**, 215.

- [39] N. Bensacia, I. Fechete, S. Moulay, S. Debbih-Boustila, A. Boos, F. Garin, *Environ. Eng. Manag. J.*, 2014, **13**, 2675.
- [40] I. Popescu, A. Boudjemaa, N. Helaili, Y. Bessekhoud, M. Tudorache, K. Bachari, I. C. Marcu, *Appl. Catal. A*, 2015, **504**, 29.
- [41] G. Carja, E. F. Grosu, M. Mureseanu, D. Lutic, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 5402.
- [42] G. Mitran, T. Yuzhakova, I. Popescu, I. C. Marcu, *J. Mol. Catal. A*, 2015, **396**, 275.
- [43] T. Matsuda, K. Watanabe, H. Sakagami, N. Takahashi, *Appl. Catal. A*, 2003, **242**, 267.
- [44] T. Matsuda, N. Takahashi, *Appl. Catal. A*, 1999, **176**, 91.
- [45] R. Prins, *Adv. Catal.*, 2001, **46**, 399.
- [46] J. Handzlik, J. Stoch, J. Ogonowski, M. Mikolajczyk, *J. Mol. Catal. A*, 2000, **157**, 237.
- [47] K. Tanaka, K. Miyahara, K. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1981, **54**, 3106.
- [48] C. D. Baertsch, K. T. Komala, Y. H. Chua, E. Iglesia, *J. Catal.*, 2002, **44**, 205.
- [49] M. Niwa, J. Igarashi, *Catal. Today*, 1999, **52**, 71.
- [50] M. Ai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1976, **49**, 1328.
- [51] L. Savary, G. Costentin, F. Maugé, J. C. Lavalley, J. El Fallah, F. Studer, A. Guesdon, H. Ponceblanc, *J. Catal.*, 1997, **169**, 2253.
- [52] A. Katrib, A. Benadda, J. W. Sobczak, G. Maire, *Appl. Catal. A*, 2003, **242**, 31.
- [53] A. Benadda, A. Katrib, A. Barama, *Appl. Catal. A*, 2003, **251**, 93.
- [54] T. Ressler, J. Wienold, R. E. Jentoft, T. Neisius, *J. Catal.*, 2002, **210**, 67.
- [55] H. Belatel, Thèse à l'Université Louis Pasteur, 2005.
- [56] F. Maire, Thèse de l'Université de Strasbourg, 1994.
- [57] A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin, *Catal. Commun.*, 2012, **17**, 173.
- [58] A. Djeddi, I. Fechete, F. Garin, *Top. Catal.*, 2012, **55**, 700.
- [59] C. Conner, *J. Catal.*, 1982, **78**, 238.
- [60] W. R. Patterson, J. J. Rooney, *J. Catal.*, 1994, **146**, 310.