

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

En Génie de l'Environnement

THEME

**Application de catalyseurs mésoporeux à base de cobalt
dans l'ouverture d'un cycle naphénique du gas-oil
(le méthylcyclopentane) et dans l'hydrogénation du CO₂**

Saïda BOUSTILA épouse DEBBIH

**Sous la direction de M. Rabah KERBACHI Professeur
et Mme Ioana FECHETE Enseignant-chercheur**

Présentée et soutenue publiquement le 07/01/2021

Composition du jury :

Présidente	Mme Naima BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineurs	M. Toudert AHMED ZAID	Professeur	ENP
	M. Mokhtar BOUTAHALA	Professeur	Univ. de Sétif
	M. Mohamed ELHATTAB	Professeur	Univ. de Blida 1
	M. Messaoud HACHEMI	Professeur	Univ. de Boumerdes

ENP 2021

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

En Génie de l'Environnement

THEME

**Application de catalyseurs mésoporeux à base de cobalt
dans l'ouverture d'un cycle naphénique du gas-oil
(le méthylcyclopentane) et dans l'hydrogénation du CO₂**

Saïda BOUSTILA épouse DEBBIH

**Sous la direction de M. Rabah KERBACHI Professeur
et Mme Ioana FECHETE Enseignant-chercheur**

Présentée et soutenue publiquement le 07/01/2021

Composition du jury :

Présidente	Mme Naima BELHANECHÉ	Professeur	ENP
Examineurs	M. Toudert AHMED ZAID	Professeur	ENP
	M. Mokhtar BOUTAHALA	Professeur	Univ. de Sétif
	M. Mohamed ELHATTAB	Professeur	Univ. de Blida 1
	M. Messaoud HACHEMI	Professeur	Univ. de Boumerdes

ENP 2021

لقد تم تحضير محفزات جديدة قائمة على الكوبالت محمولة على مادة *mésosstructuré* من السيليكا الغير متبلورة KIT-6 بطرق مختلفة بما في ذلك الطريقة المباشرة، وذلك باستخدام التركيب الحراري المائي. تتميز هذه السيليكا بتناظر مكعب *Ia3d* وهيكـل منظم من المسام. ولقد تم دراسة تأثير إضافة المعدن النبيل "إيريديوم" و العناصر القلوية الارضية (Ba، Sr، Ca، Mg) على الخواص التركيبية والهيكلية وكذلك على النشاط الحفاز لـ Co/KIT-6. قمنا بتوصيف المحفزات عن طريق الامتزاز \ الانتزاز للنيتروجين، DRX، MET، MEB، بواسطة الأشعة فوق البنفسجية المرئية، FT-IR و XPS. تمت دراسة تأثير طريقة التحضير، درجة الحموضة، حمولة الكوبالت أو نسبة n_{Si}/n_{Co} ، درجة الحرارة ومدة التخفيض تحت الهيدروجين. لقد تم ربط هذه العوامل بنشاط وانتقائية النواتج التي تم الحصول عليها من تفاعل تحويل ميثيلسيكلوبنتان (MCP) ومن هدرجة ثاني أكسيد الكربون إلى ميثان. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن Co/KIT-6، المحضر عند درجة الحموضة $pH=5$ ، محفز مناسب لافتتاح دورة MCP وهدرجة CO_2 إلى CH_4 . كما ان إضافة Sr إلى Co/KIT-6، عن طريق التشريب والوضع في الاوتوكلاف، تحسن كل من نشاط عند درجة حرارة تخفيض $250^{\circ}C$ والانتقائية في مرحلة فتح الدورة عند درجة حرارة التخفيض $400^{\circ}C$. يبدو أن محفز Co-Sr/KIT-6 هو أفضل محفز لتحويل الـ MCP في وسط مختزل وكذلك لتحويل ثاني أكسيد الكربون إلى ميثان. يسهل هذا المحفز ذومعدنين كسر الرابطة C-C للدورة MCP ورابطة C=O لثاني أكسيد الكربون.

الكلمات المفتاحية : المحفزات، Co-KIT-6، Co/KIT-6، Ir، Mg، Ca، Sr، Ba، ميثيلسيكلوبنتان، افتتاح الدورة، هدرجة ثاني أكسيد الكربون إلى ميثان.

Abstract

New cobalt based catalysts supported on a mesostructured amorphous silica KIT-6 were synthesized via various methods including hydrothermal one-pot synthesis. This silica is characterized by a cubic symmetry *Ia3d* and an ordered pore structure. The effect of the addition of the noble metal "iridium" and alkaline earth elements (Mg, Ca, Sr, Ba) on the textural and structural properties as well as on the catalytic activity of the solid Co/KIT-6 has been studied. The catalysts were characterized by nitrogen adsorption-desorption, XRD, TEM and SEM microscopies, UV-Visible, FT-IR and XPS spectroscopies. The influence of the preparation method, the pH, the cobalt loading or the n_{Si}/n_{Co} molar ratio, the temperature and the reduction time were studied. They were related to the activity and selectivity of the products obtained in the conversion reaction of MCP and in the carbon dioxide (CO_2) hydrogenation to methane. The results obtained show that the Co/KIT-6 system prepared at $pH = 5$ seems to be a suitable catalyst for the MCP ring opening and for the CO_2 hydrogenation to CH_4 . The addition of strontium (Sr) to Co / KIT-6, by impregnation followed by autoclave treatment improves both the initial site activity at $250^{\circ}C$ which is the low reduction temperature and also the ring-opening selectivity at a $400^{\circ}C$. The Co-Sr/KIT-6 catalyst proves to be the best catalyst for the MCP conversion in a reducing atmosphere and also in the CO_2 methanation reaction. This bimetallic catalyst thus facilitates the rupture of C-C bond of the naphthenic ring and the C=O bond of carbon dioxide.

Keywords: catalysts, Co-KIT-6, Co/KIT-6, Ir, Mg, Ca, Sr, Ba, methylcyclopentane, ring-opening, CO_2 methanation.

Résumé

De nouveaux catalyseurs à base de cobalt supportés sur un matériau mésosstructuré à base de silice amorphe KIT-6 ont été synthétisés par différentes méthodes y compris par voie directe en utilisant la synthèse hydrothermale. Cette silice se caractérise par une symétrie cubique *Ia3d* et une structure de pores ordonnée. L'effet de l'addition d'un métal noble "iridium" et des éléments alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr, Ba) sur les propriétés texturales et structurales ainsi que sur l'activité catalytique du solide Co/KIT-6 a été étudié. Les catalyseurs ont été caractérisés par adsorption/désorption d'azote, DRX, microscopies MET et MEB, par UV-Visible, FT-IR et XPS. L'influence de la méthode de préparation, le pH, la charge de cobalt ou le rapport n_{Si}/n_{Co} , la température et la durée de réduction ont été étudiés. Ils ont été reliés à l'activité et à la sélectivité des produits obtenus dans la réaction de conversion du MCP et dans l'hydrogénation du CO_2 en méthane. Les résultats obtenus montrent que le système Co/KIT-6 préparé à $pH = 5$ semble être un catalyseur approprié pour l'ouverture de cycle du MCP et pour l'hydrogénation du CO_2 en CH_4 . L'addition de Sr au Co/KIT-6, par imprégnation, suivie d'une mise en autoclave, améliore à la fois l'activité par site à basse température de réduction de $250^{\circ}C$ et la sélectivité en ouverture de cycle à une température de réduction de $400^{\circ}C$. Le catalyseur Co-Sr/KIT-6 se révèle être le meilleur catalyseur pour la conversion du MCP en milieu réducteur et aussi dans la méthanation du CO_2 . Ce catalyseur bimétallique facilite les ruptures de la liaison C-C du cycle naphthénique et de la liaison C=O du dioxyde de carbone.

Mots-clefs : Catalyseurs, Co-KIT-6, Co/KIT-6, Ir, Mg, Ca, Sr, Ba, méthylcyclopentane, ouverture de cycle, méthanation de CO_2 .

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) de Strasbourg. Il n'aurait pu être réalisé sans le soutien financier du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique. Cette thèse a été menée à son terme grâce à l'aide et la collaboration de plusieurs personnes que je tiens à remercier.

Je voudrais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, Professeur Rabah KERBACHI, pour la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordé dans la conduite des travaux, pour ses compétences scientifiques et ses précieux conseils.

Mes remerciements chaleureux vont à ma co-directrice de thèse Madame Ioana Fechete, Maître de conférences HDR à l'université de Technologie de Troyes, pour avoir pris le temps de me former sur les matériaux mésoporeux. Je lui suis infiniment reconnaissante pour sa disponibilité, son aide pour mener à bien mes expériences et son suivi permanent.

Je reste reconnaissante au Docteur François Garin, ancien directeur de l'ICPEES (ex LMSPC), pour m'avoir accueilli au sein de l'institut et dans son équipe de recherche. C'est non seulement ses compétences scientifiques que je voudrais souligner, mais aussi ses qualités humaines, ses conseils judicieux et sa disponibilité permanente. Bien que retraité, il a toujours été à l'écoute et omniprésent pour le bon déroulement de ce travail.

Je remercie vivement Madame Naima BELHANECHÉ, Professeur à l'ENP, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Toudert AHMED ZAID, Professeur à l'ENP, Monsieur Mokhtar BOUTAHALA, Professeur à l'Université de Sétif, Monsieur Mohamed ELHATTAB, Professeur à l'Université de Blida 1 et Monsieur Messaoud HACHEMI, Professeur à l'Université de Boumerdes pour avoir accepté d'être dans mon jury de thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel de l'ICPEES, en particulier Sécou SALL et Alain RACH pour leur aide technique précieuse, Thierry DINTZER pour la microscopie électronique et Pierre BERNARDT pour la spectroscopie de photoélectrons X.

Un grand merci aussi à mes amis(es) et collègues de l'Université de Boumerdes et de l'ICPEES pour leur soutien et encouragement tout le long de ce travail.

Pour terminer, je remercie affectueusement mes parents, ma petite famille, mes frères, et sœurs, mes neveux et nièces. Merci pour votre soutien constant, votre compréhension et vos encouragements qui ont toujours été pour moi une source de motivation.

Tables des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
INTRODUCTION GENERALE	17
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	23
I.1. Ouverture sélective du méthylcyclopentane sur les métaux	23
I.1.1. Mécanismes d'ouverture de cycle	24
I.1.1.1. Mécanisme sélectif.....	24
I.1.1.2. Mécanisme non sélectif.....	25
I.1.1.3. Mécanisme partiellement sélectif	25
I.1.1.4. Mécanisme "dicarbène".....	25
I.1.1.5. Mécanisme "multiplet"	26
I.1.2. Effet de quelques paramètres sur l'acte catalytique.....	28
I.1.2.1. Effet de la taille et de la morphologie des particules	28
I.1.2.2. Effet du support.....	29
I.1.2.3. Effet de l'acidité.....	30
I.1.2.4. Effet du nombre de substituants cycliques	31
I.2. Méthanation de CO₂	31
I.2.1. Réaction de méthanation de CO ₂	32
I.2.2. Catalyseurs à base de nickel.....	35
I.2.3. Catalyseurs à base de cobalt.....	38
I.2.4. Mécanismes réactionnels	40
I.2.4.1. Mécanisme avec CO intermédiaire.....	40
I.2.4.2. Mécanisme sans CO intermédiaire	42
I.3. Matériaux mésoporeux	44
I.3.1. Synthèse des matériaux mésoporeux	45
I.3.1.1. Le procédé sol-gel	46
I.3.1.2. Mécanisme de formation	46
I.3.2. Synthèse du KIT-6	47
I.3.3. Mécanisme de formation du KIT-6	50
CHAPITRE II : PREPARATION ET METHODES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS	54
II.1. Préparation de catalyseurs	55
II.1.1. Préparation du support KIT-6	57
II.1.2. Catalyseurs mésoporeux monométalliques à base de cobalt préparés par la méthode hydrothermale directe.....	58
II.1.3. Catalyseurs mésoporeux monométalliques à base de cobalt préparés par différentes méthodes de synthèse	59
II.1.3.1. Méthode hydrothermale directe	59

II.1.3.2. Méthode par adsorption	61
II.1.3.3. Méthode par imprégnation avec ajustement de pH	62
II.1.4. Catalyseurs Co/KIT-6 promus par des alcalino-terreux	63
II.1.5. Catalyseurs mésoporeux monométalliques et bimétalliques à base de cobalt et iridium (Co _x) et (Ir-Co _x)	65
II.2. Techniques de caractérisation utilisées	67
II.2.1. Spectroscopie UV-visible	67
II.2.2. Réduction en température programmée (TPR).....	67
II.2.3. Diffraction des rayons X (D.R.X.)	68
II.2.4. Mesure des surfaces spécifiques	68
II.2.5. Spectroscopie infra-rouge IR	68
II.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	69
II.2.7. Microscopie électronique à balayage (M.E.B).....	69
II.2.8. Microscopie électronique en transmission (M.E.T)	70
II.2.9. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS).....	70
II.3. Réactivité catalytique	70
II.3.1. Vitesse d'une réaction.....	70
II.3.2. Energie d'activation d'une réaction	71
II.3.3. Vitesse de rotation (TOF) d'une réaction	76
II.3.4. Montages expérimentaux	77
II.3.4.1. Conversion du MCP	77
II.3.4.2. Hydrogénation de CO ₂ en méthane.....	78
CHAPITRE III : CATALYSEURS MESOPOREUX MONOMETALLIQUES A BASE DE COBALT (Co-KIT-6) PREPARES PAR LA METHODE HYDROTHERMALE DIRECTE	82
III.1. Caractérisation. Effet du rapport n_{Si} / n_{Co}	82
III.1.1. Microscopies électroniques MEB et TEM.....	82
III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	84
III.1.3. Mesures des surfaces spécifiques par la technique B.E.T. (S_{BET}).....	85
III.1.4. Spectroscopie Infra-rouge (IR).....	87
III.1.5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	88
III.2. Tests catalytiques	88
CHAPITRE IV : CATALYSEURS MESOPOREUX MONOMETALLIQUES A BASE DE COBALT PREPARES PAR DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE	92
IV.1. Caractérisation.....	95
IV.1.1. Spectroscopie UV-visible.....	95
IV.1.2. Réduction en température programmée (TPR)	101
IV.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)	104
IV.1.4. Mesures des surfaces spécifiques par la technique B.E.T. (S_{BET})	109
IV.1.5. Spectroscopie Infra-rouge (IR).....	118
IV.1.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	120

IV.2. Tests catalytiques	122
IV.2.1. Réaction du MCP	122
IV.2.1.1. Catalyseurs Co-KIT-6 préparés par la méthode hydrothermale directe	122
IV.2.1.2. Catalyseurs xCo/KIT-6 préparés par adsorption.....	130
IV.2.1.3. Catalyseurs Co/KIT-6 (x-y%) préparés par imprégnation avec ajustement de pH.....	135
IV.2.2. Etude cinétique de la réaction du MCP	146
IV.2.3. Réaction d'hydrogénation du CO ₂ en méthane.....	150
CHAPITRE V : EFFET DE L'AJOUT DES ALCALINO-TERREUX SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES DE Co/KIT-6 EN REFORMAGE DU MCP/H₂ ET EN HYDROGENATION DE CO₂	156
V.1. Caractérisation	161
V.1.1. Spectroscopie UV-visible	161
V.1.2. Réduction en température programmée (TPR)	162
V.1.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	163
V.1.4. Mesures des surfaces spécifiques par la technique B.E.T. (S _{BET}).....	164
V.1.5. Analyse thermique ATG- ATD	168
V.1.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	169
V.2. Tests catalytiques	171
V.2.1. Réaction du MCP	171
V.2.2. Etude cinétique de la réaction de MCP.....	181
V.2.3. Réaction d'hydrogénation du CO ₂ en méthane	185
CHAPITRE VI: CATALYSEURS MESOPOREUX MONOMETALLIQUES ET BIMETALLIQUES A BASE DE COBALT ET IRIIDIUM	192
VI.1. Caractérisation	192
VI.1.1. Réduction en température programmée (TPR)	192
VI.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)	195
VI.1.3. Mesures des surfaces spécifiques par la technique B.E.T. (S _{BET})	198
VI.1.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	200
VI.2. Tests catalytiques	206
VI.2.1. Réaction du MCP	206
VI.2.1.1. Catalyseurs monométalliques	207
VI.2.1.2. Catalyseurs bimétalliques	213
CONCLUSION GENERALE	231
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	237
ANNEXES	264

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Calculs thermodynamiques de la conversion en CO ₂ et des sélectivités en CH ₄ et CO..	34
Tableau II.1 : Différentes méthodes de synthèse utilisées	57
Tableau III.1 : Effet du rapport n_{Si}/n_{Co} sur les propriétés structurales et texturales des catalyseurs Co-KIT-6 calcinés.....	83
Tableau III.2 : Effet du rapport n_{Si}/n_{Co} et de la température sur la Conversion du MCP.....	89
Tableau IV.1 : Diamètres moyens des particules de cobalt des catalyseurs préparés à pH acide	108
Tableau IV.2 : Caractérisations physico-chimiques des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse hydrothermale directe.....	113
Tableau IV.3 : Caractérisations physico-chimiques des échantillons Co/KIT-6 préparés par adsorption.....	114
Tableau IV.4 : Caractérisations physico-chimiques des échantillons Co/KIT-6 préparés à différents pH	117
Tableau IV.5 : Distributions des produits en fonction de la température de réaction du MCP sur les catalyseurs Co-KIT-6 préparés par synthèse hydrothermale selon les 3 procédures ; réduits 4h à 400°C	125
Tableau IV.6 : Distributions des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par adsorption ; réduits 4h à 450°C.....	131
Tableau IV.7 : Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur le catalyseur 12.5 Co/KIT-6 préparé par adsorption ; traité 16h sous H ₂ en fonction de la température	134
Tableau IV.8 : Effet du pH et de la température sur les performances catalytiques des systèmes Co/KIT-6 (x-y%) réduits 4h à 400°C dans la conversion du MCP.....	136
Tableau IV.9 : Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par imprégnation avec ajustement de pH ; réduits 4h à 400°C	138
Tableau IV.10 : Conversion du MCP, Sélectivités et distribution des produits de la réaction des catalyseurs Co/KIT-6 (9-20%) et (9-20% NaOH) en fonction de la température de réaction.....	141
Tableau IV.11 : Conversion du MCP à 200°C et distribution des produits de la réaction des catalyseurs Co/KIT-6 (3-5%) et 3(-20%) en fonction de la température de réduction et de la durée de réduction	143
Tableau IV.12 : Facteur de fréquence A (s ⁻¹) et énergie d'activation E _a (kcal.mol ⁻¹) mesurée sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par adsorption dans la conversion du MCP	147
Tableau IV.13 : Facteur de fréquence et énergie d'activation mesurés sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par imprégnation avec ajustement de pH ; réduits 4h à 400°C, dans la conversion du MCP	149
Tableau V.1 : Propriétés structurales et texturales du support des catalyseurs mono et bimétalliques.....	165
Tableau V.2 : Energies de liaison des niveaux Co 2p _{3/2} et Co 2p _{1/2} des catalyseurs calcinés et réduits	171
Tableau V.3 : Distribution des produits formés et sélectivité dans la conversion du MCP sur les catalyseurs monométalliques M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) en fonction de la température de réaction	173
Tableau V.4 : Distribution des produits formés et sélectivité dans la conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba).....	179

Tableau V.5 : Facteurs de fréquence et énergies d'activation mesurés sur les différents catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) dans l'ouverture du MCP, ($T_{deb.}$ est la température à laquelle la réaction commence)	182
Tableau V.6 : Conversion de CO ₂ et sélectivité en CH ₄ en fonction de la pression sur les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés à 500°C réduits 2h à 400°C et testés à 400°C	188
Tableau VI.1 : Quantités d'H ₂ adsorbé par les catalyseurs calcinés	195
Tableau VI.2 : Taille moyenne des particules des matériaux calcinés	197
Tableau VI.3 : Propriétés texturales du support et des matériaux calcinés à 400°C.	199
Tableau VI.4 : Composition en pourcentage (%) des atomes en surface des catalyseurs calcinés à 400°C.	204
Tableau VI.5 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur monométallique Co30 réduit à 200, 225 et 250°C en fonction de la durée de réduction	207
Tableau VI.6 : Distribution des produits en fonction de la durée de réduction dans la conversion du MCP sur le catalyseur monométallique Co30 réduit à 200°C, 225 et 250°C	209
Tableau VI.7 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur monométallique Co30 réduit 4h à 300, 400 et 500°C en fonction de la température de réaction	209
Tableau VI.8 : Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur le catalyseur monométallique Co30 réduit à 300°C, 400 et 500°C.....	210
Tableau VI.9 : Conversion totale et sélectivités des catalyseurs monométalliques réduits à 200°C en fonction de la durée de réduction	211
Tableau VI.10 : Distribution des produits en fonction de la durée de réduction dans la conversion du MCP sur les catalyseurs monométalliques réduits à 200°C.....	213
Tableau VI.11 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur bimétallique IrCo10 en fonction de la température de réaction	215
Tableau VI.12 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur bimétallique IrCo30 en fonction de la température de réaction	216
Tableau VI.13 : Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques IrCo10	217
Tableau VI.14 : Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques IrCo30	218
Tableau VI.15 : Conversion de CO ₂ et sélectivité en CH ₄ en fonction de la température sur les catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C.	222

Liste des figures

Figure I.1 : Hydrogénolyses sélective et non sélective du MCP	24
Figure I.2 : Hydrogénolyses sélective et non sélective du MCP via le mécanisme dicarbène	26
Figure I.3 : Hydrogénolyse partiellement sélective de MCP via un mécanisme dicarbène	26
Figure I.4 : Hydrogénolyse du MCP via le mécanisme multiplet.....	27
Figure I.5 : Ouverture partiellement sélective de cycle du MCP.....	30
Figure I.6 : β -Scission d'hydrocarbure cyclique.	31
Figure I.7 : Structures micellaires (A = sphère, B = cylindre, C = bicouches planes, D = micelles inverses, E = phase bicontinue, F = liposomes).....	45
Figure I.8 : Représentations schématiques de quelques phases mésostructurées de matériaux a) hexagonale (SBA-15), b) cubique (KIT-6), c) lamellaire (MCM-50).....	46
Figure 1.9 : Formation de matériaux mésoporeux MCM-41 par un agent structurant: a) mécanisme "liquid crystal templating", b) mécanisme "Cooperative Self Assembly"	47
Figure I.10 : Structure chimique du Pluronic 123.	48
Figure I.11 : Représentation schématique d'une KIT -6 avec son spectre DRX à petits angles.	49
Figure I.12 : Modèle proposé pour la formation du KIT-6 à l'échelle moléculaire	51
Figure II.1 : Protocole de synthèse de Co-KIT-6 par méthode hydrothermale directe	60
Figure II.2 : Protocole de synthèse de Co/KIT-6 (x-y%) par imprégnation avec ajustement de pH....	63
Figure II.3 : Protocole de synthèse des catalyseurs monométalliques M/KIT-6 (M: Mg, Ca, Sr, Ba)	64
Figure II.4 : Protocole de synthèse des catalyseurs monométalliques Co10 et Co30.	67
Figure II.5 : Logarithme népérien de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température.....	75
Figure II.6 : Schéma du bâti catalytique de conversion du MCP	77
Figure II.7 : Schéma du bâti catalytique d'hydrogénation du CO ₂ en méthane.....	79
Figure III.1 : Images MEB des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à 100°C pendant 24h avec des rapports n_{Si}/n_{Co} = 50 (A) et n_{Si}/n_{Co} = 10 (B).....	82
Figure III.2 : Image TEM du catalyseur Co-KIT-6 synthétisé à 100°C pendant 24h avec un rapport n_{Si}/n_{Co} = 25.....	83
Figure III.3 : Diffractogrammes à petits angles des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à 100°C pendant 24h avec des rapports n_{Si}/n_{Co} = 10 (a), n_{Si}/n_{Co} = 25 (b) et n_{Si}/n_{Co} = 50 (c).....	85
Figure III.4 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à 100°C pendant 24h avec des rapports n_{Si}/n_{Co} = 10 (a), n_{Si}/n_{Co} = 25 (b) et n_{Si}/n_{Co} = 50 (c)	85
Figure III.5 : Isothermes d'adsorption/désorption de N ₂ des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à 100°C pendant 24h avec des rapports n_{Si}/n_{Co} =10 (a), n_{Si}/n_{Co} =25 (b) et n_{Si}/n_{Co} =50 (c).	86
Figure III.6 : Spectres FT-IR des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à 100°C pendant 24h avec des rapports n_{Si}/n_{Co} =10 (a), n_{Si}/n_{Co} =25 (b) et n_{Si}/n_{Co} =50 (c).....	87
Figure III.7 : Spectre XPS du niveau d'énergie Co2p du catalyseur Co-KIT-6 avec un rapport n_{Si}/n_{Co} =10.	88
Figure IV.1 : Spectres UV-visible des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) (A), la procédure (2) (B) et la procédure (3) (C) ; Co-KIT-6 (Nt) (a) ; (Ac) (b) ; (Ca) (c) ; (Cl) (d).	96
Figure IV.2 : Spectres UV-visible des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (Co-KIT-6 (1-3) (a) ; (1-6) (b) ; (1-10) (c))......	96

Figure IV.3 : Spectres UV-visible des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (6, 10, 20 et 40) et différentes durées de vieillissement (Co-KIT-6 (6-48h) (a) ; (10-48h) (b) ; (20-48h) (c) ; (40-48h) (d) ; (10-72h) (e) ; (20-72h) (f) ; (40-72h) (g)).....	97
Figure IV.4 : Spectres UV-visible des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (6, 10 et 20), une durée de vieillissement de 72h et une température de 130°C Co-KIT-6 (6-72h-130°C) (a) ; (10-72h-130°C) (b) ; (20-72h-130°C) (c)	97
Figure IV.5 : Spectres UV-visible des échantillons Co/KIT-6 préparés par adsorption	98
Figure IV.6 : Spectres UV-visible des échantillons préparés en milieu acide Co/KIT-6 à pH=1,5 (A) ; pH=3 (B) et pH=5 (C) calcinés à 500°C.....	100
Figure IV.7 : Spectres UV-visible des échantillons préparés à pH basique Co/KIT-6 (9-20% NaOH) (a) ; (9-5%) (b) ; ((9-20%) (c) calcinés à 500°C.....	100
Figure IV.8 : Profil TPR-H ₂ de l'échantillon Co-KIT-6 préparé par synthèse directe selon la procédure (1) : Co-KIT-6 (1-Cl)	101
Figure IV.9 : Profils TPR-H ₂ des catalyseurs Co/KIT-6 préparés par adsorption	102
Figure IV.10 : Profils TPR-H ₂ des échantillons Co/KIT-6 préparés en milieu acide (A) (1.5-5%) (a) ; (5-5%) (b) ; (3-5%) (c) ; (1.5-20%) (d) ; (5-20%) (e) ; (3-20%) (f) et en milieu basique (B) (9-5%) (g) ; (9-20%) (h) ; (9-20%NaOH) (i)	103
Figure IV.11 : Diffractogrammes aux grands angles des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) (A), la procédure (2) (B) et la procédure (3) (C) ; Co-KIT-6 (Nt) (a) ; (Ac) (b) ; (Ca) (c) ; (Cl) (d)	105
Figure IV.12 : Diffractogrammes aux grands angles des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (Co-KIT-6 (1-3) (a) ; (1-6) (b) ; (1-10) (c)).....	105
Figure IV.13 : Diffractogrammes aux grands angles des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co et différentes durées de vieillissement (Co-KIT-6 (6-48h) (a) ; (10-48h) (b) ; (20-48h) (c) ; (40-48h) (d) ; (10-72h) (e) ; (20-72h) (f) ; (40-72h) (g)).....	106
Figure IV.14 : Diffractogrammes aux grands angles des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co, une durée de vieillissement de 72h et une température de 130°C Co-KIT-6 (6-72h-130°C) (a) ;(10-72h-130°C) (b) ; (20-72h-130°C) (c)	106
Figure IV.15 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs 1.25Co/KIT-6 (a), 6.25 Co/KIT-6 (b) et 12.5Co/KIT-6 (c) calcinés à 500°C.....	107
Figure IV.16 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs Co/KIT-6 (x-y%) (1,5-5%) (a) ; (1,5-20%) (b) ; (3-5%) (c) ; (3-20%) (d) ; (5-5%) (e) ; (5-20%) (f) ; (9-5%) (g) ; (9-20%) (h) et (9-20%NaOH) (i) calcinés à 500°C	109
Figure IV.17 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) (A), la procédure (2) (B) et la procédure (3) (C) ; Co-KIT-6 (Nt) (a) ; (Ac) (b) ; (Ca) (c) ; (Cl) (d).....	111
Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (Co-KIT-6 (1-3) (a) ; (1-6) (b) ; (1-10) (c)).....	111
Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse avec différents rapports Si/Co et différentes durées de vieillissement (Co-KIT-6 (6-48h) (a) ; (10-48h) (b) ; (20-48h) (c) ; (40-48h) (d) ; (10-72h) (e) ; (20-72h) (f) ; (40-72h) (g)).....	112

Figure IV.20 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co, une durée de vieillissement de 72h et une température de 130°C (Co-KIT-6 (6-72h-130°C) (a) ; (10-72h-130°C) (b) ; (20-72h-130°C) (c))	112
Figure IV.21 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C (A) et distribution de la taille des pores (B) des catalyseurs 12.5Co/KIT-6 (a), 6.25 Co/KIT-6 (b) et 1.25Co/KIT-6 (c) calcinés à 500°C	114
Figure IV.22 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C (A) du support KIT-6 (a) et des échantillons Co/KIT-6 préparés à différents pH (1.5-5%) (b) ; (1.5-20%) (c) ; (3-5%) (d) ; (3-20%) (e) ; (5-5%) (f) ; (5-20%) (g) ; (B) (9-5%) (h) ; (9-20%) (i) et (9-20%NaOH) (j)	117
Figure IV.23 : Distributions de la taille des pores (A) du support KIT-6 (a) et des échantillons Co/KIT-6 préparés en milieu acide (1.5-5%) (b) ; (1.5-20%) (c) ; (3-5%) (d) ; (3-20%) (e) ; (5-5%) (f) ; (5-20%) (g) ; et en milieu basique (B) (9-5%) (h) ; (9-20%) (i) et (9-20% NaOH) (j)	118
Figure IV.24-A : Spectre IR du catalyseur Co-KIT-6 (1-Cl).....	119
Figure IV.24-B : Spectres IR des catalyseurs Co/KIT-6 (5-20%) (a) et (5-5%) (b)	119
Figure IV.25 : Spectres XPS du niveau d'énergie Co2p des catalyseurs Co/KIT-6 (A) (1.5-20%) calciné à 500°C (a), réduit à 400°C (b) ; (B) (3-20%) calciné à 500°C (a), réduit à 400°C (b), réduit à 400°C après réaction (c) ; (C) (5-20%) calciné à 500°C (a), réduit à 400°C (b), réduit à 400°C après réaction (c).	120
Figure IV.26 : Spectres XPS du niveau d'énergie Co2p des catalyseurs Co/KIT-6 (9-20%) ; calciné à 500°C (a), réduit à 400°C (b) et Co/KIT-6 (9-20%NaOH) calciné à 500°C (c), réduit à 400°C (d).....	122
Figure IV.27 : Conversion de MCP et sélectivité en ouverture de cycle (RO : ring opening) des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) (A), la procédure (2) (B) et la procédure (3) (C).....	124
Figure IV.28 : Conversion du MCP et sélectivité en ouverture de cycle des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (3, 6, 10 et 40) Co-KIT-6 (1-3); (1-6) (1-10) et (1-40)	128
Figure IV.29 : Conversion du MCP et sélectivité en ouverture de cycle des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe avec différents rapports Si/Co et différentes durées de vieillissement Co-KIT-6 (40-72h) ; (20-72h) ; (10-72h) ; (40-48h) ; (20-48h) ; (10-48h) et (6-48h).	129
Figure IV.30 : Conversion de MCP en fonction de la température des catalyseurs 1.25Co/KIT-6 (a), 6.25Co/KIT-6 (b), 12.5Co/KIT-6 (c) non réduit (A) et traités 4h sous H ₂ à 450°C (B).....	131
Figure IV.31 : Sélectivités en craquage (CR), en ouverture de cycle (RO), en élargissement de cycle (RE) du MCP sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par adsorption ; traités 4h sous H ₂ à 450°C.	132
Figure IV.32 : Conversion du MCP (A) et sélectivité en ouverture de cycle (B) du catalyseur 12.5Co/KIT-6 préparé par adsorption ; réduit 16h à diverses températures.....	133
Figure IV.33 : Conversion (A) et sélectivité en ouverture de cycle (B) sur des catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH.....	137
Figure IV.34 : Conversion du MCP sur les catalyseurs préparés par imprégnation en milieu basique en fonction de la température de réaction.....	140
Figure IV.35 : Formation de métallocarbènes de surface et du CH ₄ (g).....	145
Figure IV.36 : Effet de compensation du catalyseur 12.5Co/KIT-6 préparé par adsorption ; réduit à différentes températures dans la conversion du MCP.....	148
Figure IV.37 : Déterminations graphiques des énergies d'activation apparentes des catalyseurs Co/KIT-6 préparés par imprégnation avec ajustement de pH ; réduits 4h à 400°C, dans la conversion du MCP	148

Figure IV.38 : LnA en fonction de E_a des catalyseurs Co/KIT-6 (x-y%) préparés par imprégnation avec ajustement de pH ; réduits 4h à 400°C dans la conversion du MCP.....	149
Figure IV.39 : Conversion de CO ₂ (A) et sélectivité en CH ₄ (B) en fonction de la température sur les catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH.....	152
Figure V.1 : Spectres UV-Visible des catalyseurs calcinés à 500°C Co/KIT-6 (a) ; Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e).....	162
Figure V.2 : Profils TPR-H ₂ des catalyseurs calcinés à 500°C Co/KIT-6 (a) ; Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e). Rampe de chauffage 10°C.mn ⁻¹ ; 5% H ₂ /Ar.....	163
Figure V.3 : Diffractogrammes aux larges angles des catalyseurs monométalliques Ba/KIT-6 (a1) ; Ca/KIT-6 (b1) ; Mg/KIT-6 (c1) ; Sr/KIT-6 (d1).....	164
Figure V.4 : Diffractogrammes aux larges angles des catalyseurs Co/KIT-6 (%) (a) ; Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e).....	164
Figure V.5 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C du support KIT-6 (a) et des catalyseurs monométalliques Ba/KIT-6 (b) ; Ca/KIT-6 (c) ; Mg/KIT-6 (d) ; Sr/KIT-6 (e).....	166
Figure V.6 : Distribution de la taille des pores du support KIT-6 (a) et des catalyseurs monométalliques Ba/KIT-6 (b) ; Ca/KIT-6 (c) ; Mg/KIT-6 (d) ; Sr/KIT-6 (e).....	167
Figure V.7 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196 °C du support KIT-6 (a) et des catalyseurs bimétalliques Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e).....	167
Figure V.8 : Distribution de la taille des pores du support KIT-6 (a) et des catalyseurs bimétalliques Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e).....	168
Figure V.9 : ATG – Evolution des pertes en masse et des dérivées des pertes en masse des différents catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés à 500°C (10°C/min ; sous air, débit : 25ml/min).....	169
Figure V.10 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Co2p des catalyseurs calcinés à 500°C (A) et réduits à 400°C (B) Co/KIT-6 (a) ; Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Mg/KIT-6 (c) ; Co-Sr/KIT-6 (d) et Co-Ca/KIT-6 (e).	171
Figure V.11 : Conversion du MCP sur les catalyseurs monométalliques M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) en fonction de la température de réaction.....	174
Figure V.12 : Conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) réduits 3h à 250°C et à 400°C en fonction de la température de réaction.....	175
Figure V.13 : Sélectivité % en produits de craquage obtenus sur les catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) réduits 3h à 250°C et à 400°C en fonction de la conversion du MCP.....	177
Figure V.14 : Distribution des produits d'ouverture de cycle et conversion du MCP obtenus sur les catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) réduits 3h à 250°C (A) et à 400°C (B).....	178
Figure V.15 : Déterminations graphiques des énergies d'activation apparentes des catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) réduits 3h à 250°C et à 400°C dans la réaction d'ouverture du MCP.....	182
Figure V.16 : Effet de compensation pour la conversion du MCP sur les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba).	184
Figure V.17 : Conversion de CO ₂ et sélectivité en CH ₄ en fonction de la température sur les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés à 500°C.	185
Figure V.18 : Conversion de CO ₂ et sélectivité en CH ₄ en fonction de la pression sur les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés à 500°C et testés à 400°C.	187

Figure V.19 : Déterminations graphiques des énergies d'activation apparentes pour les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) dans la réaction d'hydrogénation du CO ₂ en méthane.....	189
Figure VI.1 : Profils TPR-H ₂ des catalyseurs calcinés à 400°C. Rampe de chauffage 10 °C.mn ⁻¹ ; 5% H ₂ /Ar.....	193
Figure VI.2 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs monométalliques et bimétalliques calcinés à 400°C (A) et réduits à 500°C (B).....	196
Figure VI.3 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C.....	200
Figure VI.4 : Distribution de la taille des pores des catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C.	200
Figure VI.5 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Co2p des catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C.	201
Figure VI.6 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Co2p du catalyseur (Co 30) calciné à 400°C (a), réduit à 200°C (b), réduit à 200°C après réaction (c), réduit à 500°C (d) et réduit à 500°C après réaction	202
Figure VI.7 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Co2p du catalyseur (IrCo 30) calciné à 400°C (a), réduit à 200°C (b), réduit à 200°C après réaction (c), réduit à 500°C (d) et réduit à 500°C après réaction.	203
Figure VI.8 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Ir 4f du catalyseur (IrCo 30) calciné à 400°C (a), réduit à 200°C (b), réduit à 200°C après réaction (c), réduit à 500°C (d) et réduit à 500°C après réaction	204
Figure VI.9 : Exemples de déconvolution de spectres de Co2p des catalyseurs Co30 (A) et IrCo30 calcinés à 400°C (B).....	205
Figure VI.10 : Exemple de déconvolution de spectre d'Ir 4f du catalyseur IrCo30 calciné à 400°C	205
Figure VI.11 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur monométallique Co30 réduit à 200, 225 et 250°C en fonction de la durée de réduction.....	208
Figure VI.12 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur monométallique Co30 réduit 4h à 300, 400 et 500°C en fonction de la température de réaction.	210
Figure VI.13 : Conversion totale et sélectivités des catalyseurs monométalliques réduits à 200°C en fonction de la durée de réduction.	212
Figure VI.14 : Conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques IrCo10 et IrCo30	216
Figure VI.15 : Conversion de CO ₂ (A) et sélectivité en CH ₄ (B) en fonction de la température, sur les catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C.	222
Figure VI.16 : Conversion de CO ₂ (A) et sélectivité en CH ₄ (B) en fonction de la pression sur le catalyseur monométallique Co10; réduit à 400°C	224
Figure VI.17 : Conversion de CO ₂ (A) et sélectivité en CH ₄ (B) en fonction de la pression sur le catalyseur bimétallique IrCo10; réduit à 400°C	226
Figure VI.18 : Conversion de CO ₂ (A) et sélectivité en CH ₄ (B) en fonction de la pression sur le catalyseur monométallique Co30; réduit à 400°C	227
Figure VI.19 : Conversion de CO ₂ (A) et sélectivité en CH ₄ (B) en fonction de la pression sur le catalyseur bimétallique IrCo30; réduit à 400°C	227

Liste des abréviations

- ATG** : analyse thermogravimétrique
- BJH** : méthode B.J.H (volume poreux dV/dD , modèle des pores cylindriques)
- Bz** : benzène
- CH** : cyclohexane
- CMC** : concentration micellaire critique
- CMI** : laboratoire de Chimie des Matériaux inorganiques
- CNT** : Carbon nanotube
- cryo-TEM**: cryogenic transmission electron microscopy
- CSA** : Cooperative Self Assembly
- C1-C5** : hydrocarbures
- DFT** : Density Functional Theory
- DRIFT** : Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform spectroscopy
- D.R.X.** : Diffraction des Rayons X
- EOR** : Enhanced Oil Recovery
- EPR** : Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy
- FCC** : Face-Centred Cubic structure
- FDU** : Fudan University
- FESEM** : Field Emission Scanning Electron Microscopy
- FT** : Fischer-Tropsch
- FT-IR** : Fourier transform InfraRed spectroscopy
- FWHM** : full width at half maximum
- GES** : gaz à effet de serre
- GHSV** : Gas Hour Space Velocity
- HAP** : hydrocarbures aromatiques polycycliques
- HMS** : Hexagonal Mesoporous Silica
- IC** : indice de cétane
- ICP-AES** : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy
- KIT** : Korea advanced Institute of science and Technology (KIT-1, KIT-5 et KIT-6)
- KIT-6** : silices mésoporeuses de structure cubique *Ia3d*
- LCO** : light cycle oil
- LCT** : Liquid-Crystal Templating
- MCP** : méthylcyclopentane
- MCM** : Mobil Composition of Matter

M.E.B : microscopie électronique à balayage
MPs : méthylpentanes
MSU-n : Michigan State University
M41S: famille de silicates et aluminosilicates (MCM-41, MCM-48 et MCM-50)
n-H : n-hexane
RAH : récupération assistée des hydrocarbures
RWGS : réaction de Reverse Water Gas Shift
SBA : Santa Barbara Amorphous
SMSI: strong metal support interaction.
T.E.M : microscopie électronique en transmission
TEOS : tétra-éthylorthosilicate
TLM : thread-like micelles
TOF : Turn Over Frequency
TPR : réduction en température programmée
TUD : Technische Universiteit Delft
WGS : Water Gas Shift
XPS : spectroscopie des photoélectrons X
2-MP : 2-méthylpentane
3-MP : 3-méthylpentane

Les notations des échantillons sont données dans les chapitres.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement économique (industrie chimique, centrales électriques, secteur des transports, pétrochimie, agriculture,...) dépend de façon intrinsèque de combustibles fossiles comme le pétrole, le gaz, et le charbon, qui sont des sources d'énergie non renouvelables. Les combustibles fossiles représentent encore plus de 85% [1] de la consommation mondiale d'énergie. La majorité des émissions anthropiques de dioxyde de carbone proviennent de la combustion de carburants contenant du carbone et de certaines industries chimiques. Le réchauffement de la planète dû à l'augmentation de la concentration atmosphérique de gaz à effet de serre (GES) tel que CO₂, est considéré comme l'une des plus grandes menaces environnementales de notre époque [1,2].

Depuis plusieurs décennies, l'industrie automobile s'est considérablement développée et le parc automobile mondial ne cesse de s'étendre. Actuellement, les transports dépendent largement du pétrole et le trafic routier en est bien le premier consommateur [3]. Le pétrole est un prodigieux combustible qui peut être transformé en une multitude de produits, essence et gas-oil en tête. Les cycles naphthéniques les plus fréquemment rencontrés dans le pétrole brut sont ceux à cinq et six atomes de carbone. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique (dite alkyle) droite ou ramifiée.

Malgré l'amélioration des performances de la qualité des carburants, l'industrie du raffinage est confrontée à des problèmes de pollution de l'environnement par les gaz d'échappement et les émissions des moteurs. Ainsi les caractéristiques principales des carburants et en particulier celles du gas-oil (densité, propriétés à froid, indice de cétane (IC), teneur en soufre et en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)...) font l'objet de spécifications strictes. Sa formulation évolue avec les nouveaux concepts "moteurs" faisant apparaître de nouvelles exigences liées aux réglementations environnementales (qualité de l'air, réduction des émissions de GES) [4].

Dans le moteur diesel, il est nécessaire que le carburant présente une structure favorable à l'auto-inflammation qui s'exprime par un nombre appelé indice de cétane (IC). L'utilisation d'additifs, d'amélioration d'indice de cétane (procétane) du gas-oil, entraîne un meilleur comportement du moteur, toutefois, sur certains points (émissions de polluants), il peut être préférable d'obtenir un indice de cétane élevé plutôt par modification de la structure chimique que par l'utilisation d'additifs [5].

Les HAP, composants indésirables du gas-oil, sont responsables de l'émission de particules et donnent lieu à des émissions relativement élevées de CO₂ en raison de la faible teneur en hydrogène. Dans ce sens, la réduction de la teneur en aromatiques des carburants avec le maintien d'un haut IC est un problème d'importance qui attire l'intérêt des raffineurs. Les procédés utilisés en raffinage pour revaloriser les distillats aromatiques sont l'hydrogénation et l'hydrocraquage en utilisant des catalyseurs classiques d'hydrotraitement [6,7]. Ces procédés peuvent fournir des solutions à ce problème, mais sont consommateurs d'hydrogène qui affecte l'économie du processus.

Actuellement, il y a un fort intérêt pour la réduction des polluants atmosphériques émis lors de la combustion "diesel". Ces polluants, comme les oxydes d'azote, oxydes de soufre et les particules, sont susceptibles d'avoir des effets néfastes non seulement sur la santé humaine, mais aussi sur l'environnement dans son ensemble. Par conséquent, des exigences de plus en plus strictes seront imposées aux carburants diesel en ce qui concerne leur teneur en HAP, en soufre ainsi que leur IC [8].

L'hydrogénation des aromatiques en naphtésènes se traduit par une diminution importante de l'IC et l'hydrocraquage augmente de façon significative l'IC mais conduit à des pertes en poids moléculaire. Pour répondre aux réglementations de plus en plus strictes, il est nécessaire de produire des carburants plus propres et plus efficaces, en particulier les composés aromatiques doivent être réduits et remplacés par les paraffines. Une voie alternative efficace serait, l'hydrogénation des composés aromatiques suivie de l'ouverture sélective des composés naphténiques obtenus. Ce procédé permettrait l'amélioration de la qualité du gas-oil par la formation sélective d'alcanes linéaires à haut IC, avec le même nombre d'atomes de carbone que le naphtène de départ, tout en évitant les réactions secondaires en particulier le craquage conduisant aux alcanes légers. Les carburants diesel ainsi obtenus, de plus faibles concentrations en aromatiques et à haut indice de cétane, favorisent une combustion plus complète et moins polluante (moins de particules dans les gaz d'échappement), réduisent le retard d'allumage et permettent un fonctionnement plus doux du moteur.

Dans l'industrie pétrochimique, la conversion du méthylcyclopentane (MCP) est l'une des réactions qui permettent de valoriser les composés naphténiques issus des procédés de reformage ou de craquage catalytique. Cette réaction est un facteur clé pour accroître l'indice de cétane du diesel et produire du carburant de haute qualité avec un minimum d'émissions nocives. Cette réaction se déroule en présence de catalyseurs métalliques, à base de platine (Pt) et d'iridium (Ir). Les catalyseurs à base de platine conduisent à la formation de produits

d'ouverture : n-hexane (n-H), 2-méthylpentane (2-MP) et 3-méthylpentane (3-MP) selon un mécanisme non sélectif d'hydrogénolyse, mais l'inconvénient est que la conversion est très faible. A l'heure actuelle, les catalyseurs à base d'iridium sont reconnus industriellement comme étant les plus actifs et les plus sélectifs pour cette réaction, mais leur inconvénient réside dans l'incapacité de former le n-H, produit avec l'indice de cétane le plus élevé et forment seulement le 2-MP et le 3-MP selon un mécanisme dit sélectif d'hydrogénolyse. Pourtant, l'inconvénient majeur de tous les catalyseurs à base de métaux nobles réside dans leur faible résistance à l'empoisonnement par le soufre durant le processus catalytique (ce qui implique une étape supplémentaire de régénération) à laquelle s'ajoutent l'extrême rareté et le prix très élevé. Ce qui exige dans un proche avenir leur substitution par d'autres catalyseurs sans métaux précieux.

Des progrès considérables sont réalisés, d'une part, pour comprendre à l'échelle du "nano" le fonctionnement des catalyseurs actuels utilisés dans la conversion du MCP et de concevoir de nouveaux catalyseurs ayant des propriétés plus intéressantes : activité, stabilité, sélectivité et faible sensibilité aux poisons. D'autre part et du point de vue environnementale mais aussi économique, à travers plus d'efficacité énergétique et d'économie d'atomes, une alternative intéressante serait de remplacer les catalyseurs à base de métaux nobles, qui interviennent dans cette réaction, par de nouveaux catalyseurs aussi performants à base d'oxydes de métaux non nobles, moins chers et dont les réserves naturelles sont immenses. Ceci est devenu, en plus, une tâche difficile nécessitant encore une approche largement expérimentale incluant bien entendu les techniques avancées de catalyse combinatoire [9] pour déterminer le mécanisme réactionnel et le rôle du support par la connaissance de la structure et la composition chimique de la surface.

La variété des états d'oxydation, la capacité d'échange entre les états d'oxydation et l'aptitude à former des complexes avec les réactifs ont fait des métaux de transition de bons catalyseurs. Plusieurs éléments de transition et leurs dérivés sont des catalyseurs importants pour de nombreux procédés industriels, notamment pour la préparation de dérivés du pétrole et des matières plastiques, où les composés organiques sont hydrogénés, oxydés ou polymérisés. Les oxydes des métaux de transition jouent un rôle important dans l'industrie comme catalyseur et support de catalyseur, toutefois ils souffrent de leur faible surface spécifique. Ainsi, l'utilisation de supports mésoporeux de grandes surfaces spécifiques tels que (MCM, SBA, HMS, MSU-n, CMI, FDU, KIT, TUD,...) peut être une solution intéressante pour mieux exploiter les propriétés inhérentes de ces oxydes. Ces matériaux stables, bien organisés et

présentant de grandes surfaces poreuses ainsi qu'une charpente de grande stabilité ouvrent d'intéressantes perspectives dans plusieurs domaines et en particulier en catalyse. Compte tenu des travaux déjà réalisés dans ce domaine [10-12], nous pouvons espérer que les matériaux mésoporeux apporteront de nouvelles sélectivités quant à l'ouverture de cycle de MCP mais aussi à l'hydrogénation du CO₂ en CH₄ comme développé ci-dessous.

Les contraintes liées à la raréfaction et à l'épuisement progressif des ressources pétrolières et les problèmes de pollution ont incité les chercheurs à développer des carburants alternatifs pour un approvisionnement énergétique durable. Ces carburants alternatifs permettront la prolongation des réserves pétrolières d'une part, et la protection de l'environnement et des hommes d'autre part. La conversion du CO₂ doit être utilisée comme une alternative pour la pétrochimie et les raffineries pétrochimiques en tant que technologie de transition et source d'énergie renouvelable [1]. Une approche prometteuse pour la valorisation du CO₂ est sa conversion catalytique en CH₄ (gaz naturel synthétique), par méthanation. Sachant que le taux de CO₂ dans l'atmosphère continue, sans cesse, d'augmenter (Il atteint actuellement 415 ppm), l'hydrogénation permet de capturer le CO₂ émis par l'industrie et de contribuer à l'atténuation des gaz à effet de serre (GES) responsables du réchauffement climatique. Cette même réaction en catalyse hétérogène conduit à la formation de méthane, source importante d'énergie.

Ce travail de thèse s'inscrit donc dans le cadre de cette problématique et a pour principal objectif l'obtention de catalyseurs mésoporeux mono et bimétalliques à base de cobalt, actifs et sélectifs en ouverture de cycle du MCP à pression atmosphérique et de tester leurs propriétés aussi dans l'hydrogénation du CO₂ en méthane. Ces catalyseurs sont préparés par différentes méthodes. La modification du système Co/KIT-6 par un ajout métallique peut conduire à l'amélioration de son activité et de sa sélectivité en ouverture de cycle du MCP et en hydrogénation du CO₂ en CH₄. Les diverses caractérisations des catalyseurs montrent que l'amélioration de la sélectivité est liée à l'arrangement de la phase bimétallique et notamment à la taille de ses particules et à la porosité qui permet d'améliorer la diffusion des espèces au sein du matériau pour une meilleure accessibilité aux sites actifs.

Au début du **premier chapitre**, nous introduisons d'abord les principaux résultats de la littérature concernant la conversion du MCP, ainsi que les mécanismes proposés. Puis nous résumons le travail issu de la littérature consacré à la méthanation de CO₂. Nous parlons brièvement des mécanismes impliqués dans la formation de méthane par hydrogénation de CO₂.

A la fin de ce chapitre, nous présentons quelques rappels portant sur la structure et les propriétés des matériaux mésoporeux siliciques de type KIT-6.

Le deuxième chapitre décrit les protocoles de synthèses des matériaux mésoporeux étudiés, les différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail, quelques concepts fondamentaux de la catalyse (vitesse de la réaction, TOF, ...) ainsi que les conditions expérimentales des tests catalytiques.

Le troisième chapitre concerne la préparation de matériaux mésoporeux, Co-KIT-6, avec une symétrie *Ia3d* avec différents rapports molaires n_{Si}/n_{Co} de 50, 25 et 10, par voie directe en utilisant la synthèse hydrothermale. Les matériaux mésoporeux Co-KIT-6 ont été caractérisés par l'adsorption/désorption d'azote, la DRX, les microscopies MET et MEB, par FT-IR et XPS. Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été testées en examinant la réaction de conversion du méthylcyclopentane (MCP) en milieu réducteur, sous pression atmosphérique à des températures comprises entre 200 et 450°C.

Le chapitre IV porte sur :

- la synthèse et la caractérisation des matériaux Co/KIT-6 préparés via différentes stratégies :
 - par synthèse directe : Co-KIT-6
 - par voie post-synthétique d'adsorption: Co/KIT-6
 - par imprégnation en milieu aqueux avec ajustement de pH (pH= 1.5, 3, 5 et 9) : Co/KIT-6 (pH-%)
- L'évaluation de leurs performances catalytiques dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP et dans l'hydrogénation du CO₂ en méthane.

Dans les chapitres V et VI sont développés la synthèse, la caractérisation et l'évaluation des performances des catalyseurs bimétalliques à base de cobalt dans les deux réactions étudiées.

Le chapitre V est consacré aux catalyseurs mésoporeux basiques Co-x/Kit-6 pour lesquels les éléments imprégnés, sont choisis parmi les éléments alcalinoterreux (x = Mg, Ca, Sr et Ba).

Le chapitre VI est consacré aux catalyseurs mésoporeux d'oxyde de cobalt promus par l'iridium.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale, où les principaux résultats de ce travail de thèse, tirés des chapitres précédents, seront donnés et des perspectives qui pourraient être envisagées pour la suite du travail de recherche.

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, nous commençons par présenter une synthèse des études rapportées dans la littérature concernant la conversion du MCP sur différents catalyseurs. Nous rapportons les mécanismes proposés intervenant dans cette réaction qui permettent d'expliquer les différentes observations faites lors de l'étude des activités et sélectivités en ouverture de cycle du MCP. En particulier, nous examinons les paramètres qui influent sur les activités et les sélectivités ainsi que sur le mécanisme de réaction tels que la taille et la morphologie des particules, la nature du métal et du support, l'acidité du catalyseur et aussi le nombre de substituants cycliques. Par la suite, nous présentons, certains résultats tirés des publications sur la méthanation de CO₂. Nous aurons aussi brièvement un regard sur les mécanismes impliqués dans la méthanation de CO₂. Enfin, nous introduisons quelques notions de base sur les matériaux mésoporeux préparées à partir de systèmes contenant des tensioactifs en particulier pour le KIT-6 utilisé dans notre travail comme support catalytique.

I.1. Ouverture sélective du méthylcyclopentane sur les métaux

L'ouverture sélective des cycles naphthéniques est un moyen de valorisation des produits issus de divers procédés. L'augmentation de l'indice de cétane (IC) par hydrogénation des composés aromatiques ne suffit pas à augmenter de manière significative la qualité des distillats moyens, vu que les indices de cétane des cycloalcanes sont faibles [13]. Ce procédé de transformation des aromatiques est particulièrement recherché pour valoriser le gas-oil issu du craquage catalytique appelé LCO (light cycle oil), présentant des teneurs en naphthènes et aromatiques plus élevées que dans le gas-oil "classique". En outre, un catalyseur hautement sélectif correspond à un système capable de briser les liaisons C-C pour obtenir des paraffines linéaires et réduire les paraffines ramifiées qui présentent un faible IC [14].

L'ouverture sélective de naphthènes nécessite des catalyseurs bifonctionnels fonctionnant à hautes pression et température en présence d'hydrogène. Les sites acides catalysent le craquage, l'isomérisation et la désalkylation, tandis que les sites métalliques favorisent l'hydrogénation/déshydrogénation et l'hydrogénolyse [15]. La combinaison de la fonction acide à l'activité de l'hydrogénolyse élevée d'un métal tel que l'Ir produit des catalyseurs plus sélectifs pour la conversion de naphthènes en alcanes [16].

Il existe une littérature abondante concernant l'hydrogénolyse de cycle du méthylcyclopentane (MCP) sur de nombreux métaux supportés tels qu'Ir [16,17], Pt [18-21], Pd [22-24] et Rh [25-29]. Ces métaux nobles du groupe VIII se révèlent sélectivement actifs pour l'ouverture de cycles naphthéniques en paraffines correspondant ayant le même nombre

d'atomes de carbone. L'activité et la sélectivité dépendent principalement du type de métal et de la structure du catalyseur (taille des particules, morphologie des cristaux, etc.).

L'hydrogénolyse du MCP, désigne la capacité des métaux à couper une liaison C-C en présence d'hydrogène. C'est une réaction très complexe bien étudiée en raison de son importance en industrie pétrolière. Elle représente un challenge dans le développement de catalyseurs. Elle peut-être catalysée par des sites métalliques ou acides. L'ouverture de cycle du MCP conduit au n-hexane (n-H), 2-méthylpentane (2-MP) et 3-méthylpentane (3-MP) [16,19-21]. Aussi la réaction avec l'hydrogène donne lieu, à côté de la formation du cyclohexane (CH) et du benzène (BZ) comme produits d'élargissement de cycle (agrandissement), des produits de craquage (C1-C5) sont obtenus à haute température ou en présence de sites acides de Brønsted. La distribution des produits dépend des propriétés du métal. Nous allons maintenant regarder les différents mécanismes de cette réaction.

I.1.1. Mécanismes d'ouverture de cycle

Différentes études ont été dédiées à la détermination des mécanismes réactionnels gouvernant les réactions d'hydrogénolyse des naphtènes simples du type méthylcyclopentane [15,16,18, 30-34]. Gault *et al.* [18] en étudiant l'hydrogénolyse du MCP sur des catalyseurs Pt/Al₂O₃ ont proposé trois mécanismes pour expliquer la réaction d'ouverture de cycle sur les métaux ainsi que la sélectivité.

I.1.1.1. Mécanisme sélectif

Il a été observé une hydrogénolyse sélective sur les grosses particules de platine ($d > 5$ nm), où en raison de l'encombrement stérique, les adsorptions des liaisons C-C tertiaire-secondaire sont limitées avec formation seulement des méthylpentanes (MPs) (figure I.1).

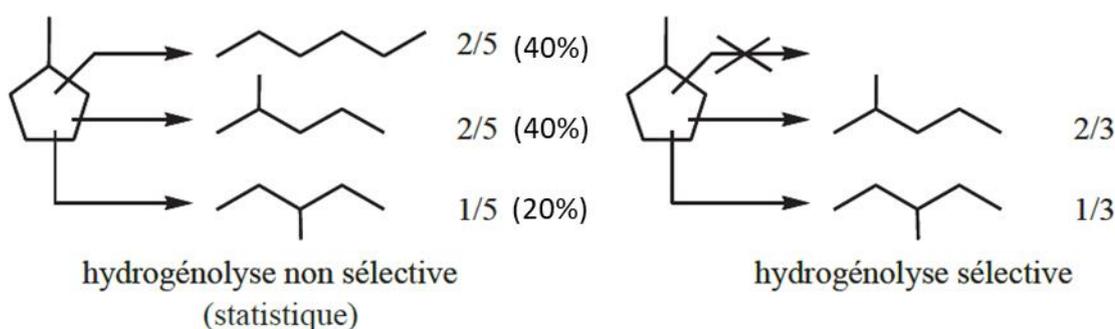


Figure I.1 : Hydrogénolyses sélective et non sélective du MCP.

I.1.1.2. Mécanisme non sélectif

Il se produit sur les petites particules de métal, faiblement chargées et très dispersées ($d < 5$ nm), où la probabilité des ruptures des liaisons C-C du cycle est approximativement égale. L'ouverture de cycle du MCP suit donc un mécanisme non sélectif (formation des MP et n-H). Il s'agit d'un mécanisme qui est en compétition avec le mécanisme sélectif sur des catalyseurs à faible dispersion (Figure I.1). Il a été montré [35,36] que, via le mécanisme non sélectif, la rupture de la liaison C-C endocyclique est statistique, produisant n-H, 2-MP, 3-MP dans un rapport 40: 40: 20. La sélectivité en n-H diminue lorsque la taille des particules du métal augmente.

I.1.1.3. Mécanisme partiellement sélectif

Dans certains cas, l'ouverture de cycle ne suit ni le mécanisme sélectif ni le mécanisme non sélectif, produisant des quantités anormalement élevées de n-H ou de 3-MP par rapport aux proportions statistiques, il s'agit du mécanisme partiellement sélectif. Un tel mécanisme, avec une production excessive de n-H, a été proposé par Maire *et al.* [33]. Il est en concurrence avec les mécanismes sélectif et non sélectif. Un mécanisme partiellement sélectif est observé dans le cas des catalyseurs Pt/Al₂O₃ fortement chargés, à haute température [18] où le platine permet l'hydrogénation et le support acide la coupure des liaisons C-C.

Une ouverture partiellement sélective de cycle du MCP a été observée sur les catalyseurs à base de métaux supportés sur des zéolithes tels que SAPO-11 [24], K-LTL [37-39] et NaY [40]. De grandes sélectivités en 3-MP ont été obtenues. Ces sélectivités améliorées ont été attribuées d'une part à la contrainte de la mono-dimension des pores de zéolithes aboutissant à une orientation préférée de la molécule entrante de MCP avec son axe parallèle à la direction des pores et d'autre part à l'encombrement stérique du groupe méthyle de MCP dans les pores de la zéolithe limitant la rotation de la molécule quand elle s'approche de la particule de métal avec son extrémité méthyle.

Deux autres mécanismes, bien connus, ont été proposés dans la littérature afin d'expliquer l'ouverture de cycle sur des sites métalliques : le mécanisme "dicarbène" et le mécanisme "multiplet" [15,16,18, 31]. Ces deux mécanismes diffèrent principalement par la façon dont l'intermédiaire réactionnel se forme à la surface du métal.

I.1.1.4. Mécanisme "dicarbène"

Dans le mécanisme dicarbène, les cycles sont chimisorbés à la surface métallique après déshydrogénation et rupture de plusieurs liaisons C-H, impliquant la formation de liaisons carbone-métal ou π -oléfiniques adsorbées. L'ouverture non sélective de cycle du MCP sur des

Les catalyseurs métalliques peuvent être expliqués par le mécanisme impliquant des espèces π -oléfiniques adsorbées. Le MCP peut être adsorbé de façon parallèle à la surface du métal comme dans le mécanisme "sextet-doublet" (voir paragraphe suivant) en ne mettant en jeu qu'un seul atome de métal. Ce qui permet d'expliquer l'hydrogénolyse non sélective (Figure I.2).

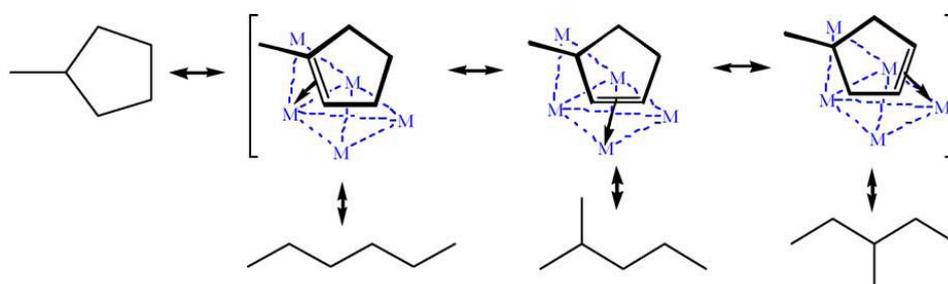


Figure I.2 : Hydrogénolyses sélective et non sélective du MCP via le mécanisme dicarbène [18].

L'ouverture sélective de cycle du MCP, fait intervenir des complexes 1,2-dicarbène liés à plusieurs atomes de métal se dressant perpendiculairement à la surface. Dans ce cas, l'encombrement stérique fait retarder la rupture de la liaison C-C tertiaire-secondaire. Cependant, dans certains cas, un substituant alkyle exocyclique participe à la formation d'un intermédiaire métallocyclobutane conduisant ainsi à la rupture sélective des liaisons C-C tertiaire-tertiaire ou tertiaire secondaire (Figure I.3).

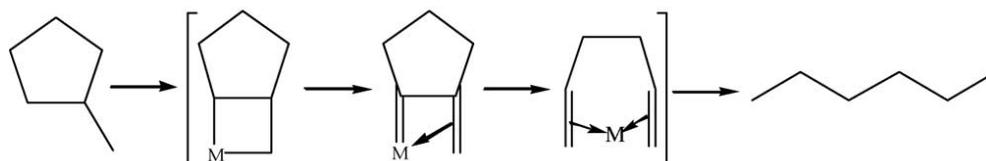


Figure I.3 : Hydrogénolyse partiellement sélective de MCP via un mécanisme dicarbène [18].

I.1.1.5. Mécanisme "multiplet"

Dans le mécanisme "multiplet", les hydrocarbures cycliques sont physisorbés à la surface du métal selon deux processus distincts. Dans le mécanisme "doublet", le cycle est physisorbé sur deux atomes de métal perpendiculairement à la surface par une liaison C-C bisecondaire. Il réagit ensuite avec l'hydrogène chimisorbé par un processus "push-pull" pour produire les composés d'ouverture de cycle. Ce mécanisme peut se produire sur de petites particules métalliques et est utilisé pour expliquer l'hydrogénolyse sélective. Alors que dans le mécanisme "sextet-doublet", le cycle est physisorbé parallèlement à la surface du métal. Les deux mécanismes sont en compétition dans la réaction.

Deux modes d'adsorption ont été envisagés pour le mécanisme "sextet-doublet" (Figure I.4), en fonction du groupe méthyle, qu'il soit en contact ou pas avec la surface métallique. Dans le mode **ads₆** favorisé à basse pression partielle d'hydrogène, l'un des atomes d'hydrogène adsorbé, nécessaire pour la rupture de la liaison C-C tertiaire-secondaire, est absent et l'hydrogénolyse ne peut pas avoir lieu. Dans le mode **ads₅** se produisant à pression partielle d'hydrogène élevée ou sur une surface pré-recouverte d'hydrogène, où seuls les cinq atomes de carbone se trouvent dans les interstices du plan métallique, le groupe méthyle étant dirigé loin de celle-ci. Cette adsorption induit un étirement d'une des liaisons C-C qui est ensuite attaquée par l'hydrogène adsorbé, ce qui conduit à la formation du produit d'ouverture. Les différences de sélectivité observées pour le MCP ont été expliquées par des contributions inégales des modes **ads₆** et **ads₅**.

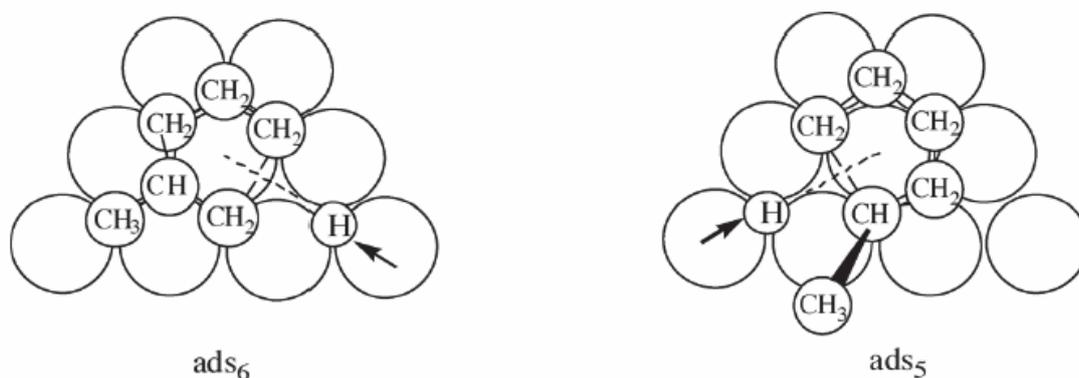


Figure I.4 : Hydrogénolyse du MCP via le mécanisme multiplet [18].

Une étude comparative [41] sur l'activité catalytique de l'hydrogénolyse du MCP et la formation de produits saturés sur différents métaux a été établie. Il a été révélé que quatre métaux Ir, Pt, Pd, et Rh sont capables de catalyser l'ouverture du MCP où une rupture unique d'une liaison endocyclique de la molécule prédomine avec formation de grandes quantités d'alcane en C₆, sans fragmentation. D'autres métaux tels que Co, Ni, Cu, Ag, Re et Os favorisent de multiples fragmentations. L'hydrogénolyse extensive, ou profonde, est donc la seule réaction observée produisant principalement du méthane.

D'autres travaux ont été menés sur la conversion du MCP en présence de ces métaux Pd, Rh, Pt et Ir [24,40,42,43]. Il a été trouvé que les catalyseurs à base d'Iridium sont les plus actifs et sélectifs parmi les métaux étudiés pour l'hydrogénolyse du MCP. Les produits de craquage C₁-C₅ sont formés en très petite quantité. Cependant ce métal noble n'est pas disponible en grande quantité à l'état naturel, ce qui rend sa fabrication à l'échelle industrielle impossible. Dans ce contexte, des systèmes bimétalliques Rh-Ge [44], Rh-Sn [45], Rh-Pt [46], Rh-Ag [47],

Pt-Ru [48] et Pt-Re [49,50] ont été développés montrant des performances comparables à celles des catalyseurs à base d'Ir sans cependant les atteindre. Ces études ont montré que leurs activités et sélectivités ainsi que le mécanisme de réaction dépendent de la taille des particules, de la nature du métal et de la nature du support.

I.1.2. Effet de quelques paramètres sur l'acte catalytique

I.1.2.1. Effet de la taille et de la morphologie des particules

La taille des particules affecte l'activité de l'hydrogénolyse de cycle [18,51]. Sur Pt/Al₂O₃ et Rh/Al₂O₃, l'activité de l'hydrogénolyse du cyclopentane diminue avec la diminution de la taille des particules, sur Rh/SiO₂ et Pd/Al₂O₃ elle augmente légèrement, cependant sur Ir/Al₂O₃, elle est insensible.

La distribution des produits d'ouverture de cycle sur les catalyseurs à base d'Ir est sensiblement différente et est en accord avec un mécanisme de dicarbène (ouverture de cycle sélective). Comme prévu par le mécanisme de dicarbène, de faibles quantités de n-H sont formées et les proportions de produits 2-MP à 3-MP sont proches des valeurs attendues de 2. Il a été observé que la forte préférence pour la rupture de la liaison C-C secondaire- secondaire affichée par l'iridium est également rencontrée sur les catalyseurs d'hydrogénolyse tels que le nickel, le ruthénium et le rhodium.

Van Senden *et al.* [17], en étudiant l'hydrogénolyse du MCP sur des catalyseurs à base d'iridium ont conclu que la structure de la phase métallique n'a pas d'influence sur l'hydrogénolyse du MCP et que la nature du mécanisme d'ouverture de cycle dépend du métal catalytique. Indépendamment des effets de la taille des particules, l'ouverture de cycle sur les catalyseurs à base d'Ir est toujours réalisée de manière sélective.

Del Angel *et al.* [25] ont observé une légère augmentation de la sélectivité en n-H de 2% à 8% avec la diminution de la taille des particules de Rh sur les catalyseurs Rh/Al₂O₃ à 223°C. En même temps les catalyseurs Rh/SiO₂ ont une faible sélectivité de 1 à 3% pour la formation de n-H quelle que soit la dispersion. Cela implique que l'ouverture de cycle du MCP est fortement sélective, même dans le cas d'une dispersion de 100%. L'activité spécifique pour la conversion du MCP change en fonction de la dispersion du rhodium et du support. De petites particules de Rh sont plus actives que les grosses particules lorsque le support est de la silice et une tendance inverse a été observée sur l'alumine, où les grosses particules sont plus actives. La variation de l'activité avec la dispersion du rhodium a été attribuée à la capacité de Al₂O₃ à stabiliser la morphologie cubo-octaédrale de petites particules de Rh. Sur la silice, l'interaction

entre les particules de rhodium et le support est plus faible et la structure des petites particules est modifiée (icosaédrique).

Fenoglio *et al.* [27] ont trouvé, en fonction de la température de réduction sur les catalyseurs Rh/SiO₂ et Rh/TiO₂, un maximum d'activité d'hydrogénolyse du MCP à environ 280°C. Ce maximum est accompagné d'un minimum de sélectivité envers le n-H. Les changements dans les propriétés catalytiques sont interprétés aussi en termes de changement dans la morphologie des particules de métal observées par TEM après des traitements thermiques successifs (oxydation, réduction).

Un ensemble d'études [18,51,52] a montré un effet géométrique sur les propriétés catalytiques illustré par les effets de la taille des particules. Dans l'hydroconversion des hydrocarbures, les particules larges favorisent l'hydrogénolyse sélective et les petites particules favorisent l'isomérisation et l'hydrogénolyse non sélective comme dans le cas de l'hydrogénolyse du MCP sur des catalyseurs à base de Pt. Alors que d'autres métaux, Rh et Ir montrent très peu d'effet de la taille des particules voire pas du tout [17,42], cependant ces métaux contrairement au Pt présentent une plus grande activité et sélectivité en ouverture de cycle du MCP en position biseconde [16,29] où l'ouverture suit un mécanisme sélectif.

L'effet de la taille peut être expliqué par les effets électroniques, la morphologie et les effets du support [18,51,52]. Comme la taille des particules est réduite, les bandes électroniques des particules métalliques deviennent distinctes et les énergies de l'électron augmentent. Pour la plupart des particules métalliques, les énergies de l'électron commencent à augmenter au fur et à mesure que la taille des particules diminue au-dessous de 5 nm. Pour certains métaux, les énergies se stabilisent au-dessous d'une certaine taille, comme dans le cas du Pd à environ 1 nm. Ainsi, la configuration électronique des atomes de surface est différente de celle des particules larges conduisant à des changements dans les propriétés du catalyseur. D'autre part, la diminution de la taille des particules change probablement la morphologie des particules qui pourraient influencer sur les propriétés catalytiques. Une particule métallique large, cubique à faces centrées FCC, cristallise dans une géométrie octaédrique (8 faces), alors que la plupart des petites particules métalliques à FCC (d= 10 nm) adoptent la géométrie cubo-octaédrique (14 faces). Pour les particules plus petites, un arrangement non FCC en icosaèdres (20 faces) pourrait devenir plus stable [51].

I.1.2.2. Effet du support

Les supports de catalyseurs jouent également un rôle important dans la catalyse hétérogène, ils ne sont pas tous inertes, mais modifient les propriétés catalytiques des particules

métalliques par interactions électroniques ou par confinement spatial [31,53-55]. Un mécanisme partiellement sélectif pour l'ouverture de cycle du MCP a été observé sur les métaux nobles supportés sur des oxydes acides produisant une grande proportion de n-H. La formation de n-H semble augmenter avec l'augmentation de l'acidité du support [28,31,56].

Kramer et Zuegg [57] ont utilisé le modèle "d'adlineation" [58] pour tenir compte de la sélectivité partielle en n-H et 2-MP. Ce modèle suppose que l'ouverture se produit sur la phase limite métal-support. Le support (site acide) interagit avec la liaison tertiaire C-H du MCP car l'atome H est plus sensible à une attaque par un site acide ou cationique, tandis que le carbone voisin est attaqué par le site métallique. Une ouverture de cycle du MCP adjacente au groupe méthyle se produit conduisant à une formation supplémentaire de n-H. L'ouverture partiellement sélective de cycle du MCP peut être expliquée par les paires d'électrons asymétriques des atomes de métal résultant de fortes interactions métal-support. Les sites cationiques du support dans les catalyseurs bifonctionnels exercent un champ électrique sur les sites métalliques adjacents, conduisant à la formation d'atomes de métal partiellement chargés, résultats similaires à ceux du site acide-paire de métal pour produire sélectivement n-H et 2-MP mais pas 3-MP (Figure I.5).

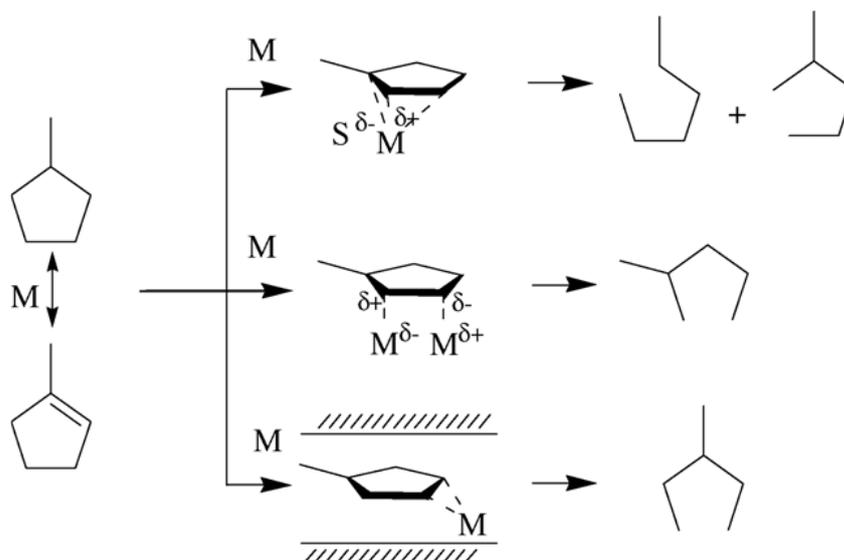


Figure I.5 : Ouverture partiellement sélective de cycle du MCP.

I.1.2.3. Effet de l'acidité

L'effet des propriétés acides des catalyseurs à base de Pt a été étudié sur la sélectivité en ouverture de cycle du MCP [59]. Il a été démontré que la sélectivité en ouverture de cycle du MCP dépend des propriétés acido-basiques de catalyseurs. En présence de catalyseurs acides, la sélectivité en ouverture de cycle est faible et la réaction principale est l'isomérisation du MCP en CH, suivie d'une déshydrogénation et la formation de composés aromatiques. Sur les

catalyseurs basiques, la sélectivité en ouverture de cycle est très élevée (jusqu'à 98%) et l'isomérisation et les réactions de craquage sont presque complètement supprimées. L'ajout de potassium neutralise les sites acides actifs des catalyseurs acides bifonctionnels et les convertit en catalyseurs monométalliques, qui sont favorables pour l'ouverture non sélective de MCP avec une distribution des paraffines en C6 proche de la distribution statistique. L'ouverture de cycle peut être donc catalysée par les sites acides de Brønsted via des intermédiaires carbénium. La réaction est initiée par un craquage protolytique, accompagné d'une déshydrogénation protolytique, transfert d'hydrure, isomérisation du squelette, β scission et alkylation (Figure I.6) comme dans le cas du craquage des aliphatiques sur des catalyseurs acides.

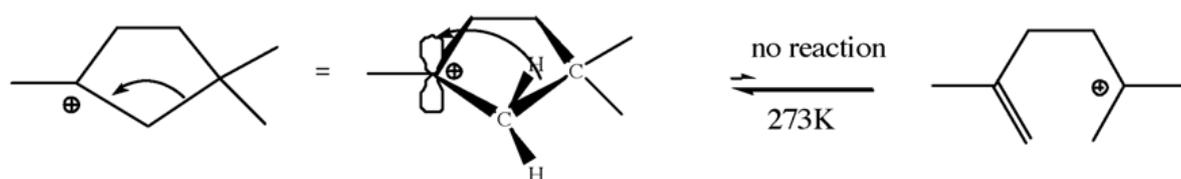


Figure I.6: β -Scission d'hydrocarbure cyclique [30].

I.1.2.4. Effet du nombre de substituants cycliques

En règle générale, l'introduction de substituant(s) dans la molécule diminue considérablement sa réactivité. Ceci a été constaté par Gault *et al.* [18] sur des catalyseurs à base de Pt et confirmé par McVicker *et al.* [16] pour la conversion d'éthylcyclopentane, du 1,1-diméthylcyclopentane et du 1,2-diméthylcyclopentane sur des catalyseurs Pt/SiO₂ et Ir/Al₂O₃. Les activités d'ouverture de cycles d'alkylcyclopentanes sur des catalyseurs à base de Pt diminuent avec l'augmentation du nombre de substituants cycliques [20] et sont directement proportionnelles au nombre de liaisons C-C secondaire-secondaire. Cela est particulièrement le cas pour l'Ir, et dans une moindre mesure Ru, Rh et Ni, qui montrent une préférence pour la rupture de liaisons C-C non substituées du cycle. Une diminution significative de l'activité a été observée pour la rupture de liaisons substituées C-C de cycle sur ces métaux. En comparaison, le Pt est plus en mesure de briser les liaisons substituées C-C de cycle que l'Ir, Ru, Rh et Ni [16].

I.2. Méthanation de CO₂

La concentration atmosphérique de dioxyde de carbone CO₂, principal gaz à effet de serre, produit essentiellement par la combustion d'énergies fossiles, ne cesse d'augmenter malgré les efforts réalisés pour en limiter les émissions. Aujourd'hui, la teneur atmosphérique en CO₂ est de 415 parties par million (ppm), soit 0,0415 %. Selon les estimations les plus extrêmes, ce

chiffre pourrait atteindre les 1000 ppm (0,1 %) en 2100. En raison de l'augmentation des émissions de CO₂, la vie humaine et l'environnement écologique sont touchés par le réchauffement climatique et les changements globaux (modification des régimes des précipitations, acidification des océans, et conditions météorologiques) [60].

La nécessité de diminuer la concentration et de ce fait les émissions de CO₂, apparaît comme une évidence. Le défi est non seulement la capture et le stockage du CO₂, afin d'atténuer sa concentration dans l'atmosphère et résoudre le problème, mais aussi de trouver l'utilisation attrayante pour CO₂ [61] et valoriser ainsi cette nouvelle source de carbone. En effet, l'utilisation du CO₂ comme matière première pourrait contribuer au basculement de notre société vers un modèle moins dépendant des énergies fossiles. La valorisation du CO₂ permettrait alors d'apporter des solutions de substitution aux produits issus de la pétrochimie, ouvrant ainsi l'opportunité de développer une chimie "verte" à partir du CO₂ [62].

Actuellement, les synthèses de l'urée comme fertilisant agricole à partir du CO₂ issu de la fabrication d'ammoniac, de polycarbonates par le procédé Asahi Kasei (plastiques) et de l'acide salicylique par la réaction de Kolbe-Schmitt (pharmacie), constituent les voies d'utilisation les plus importantes en termes de quantités de CO₂ valorisées [63]. En pétrochimie, le CO₂ intervient dans la récupération assistée des hydrocarbures (RAH) ou pour Enhanced Oil Recovery (EOR).

Parmi les transformations du CO₂ en produits valorisables, l'hydrogénation catalytique est l'une des voies envisageables; elle offre des possibilités stimulantes pour le développement durable dans l'énergie et l'environnement. En effet, l'hydrogénation de CO₂ non seulement permet de réduire de plus en plus l'accumulation de CO₂, mais conduit à des composés à hautes valeurs énergétiques (méthanol, hydrocarbures, méthane, monoxyde de carbone, éthanol et alcools supérieurs, diméthyl éther, acide formique et formamides). Certains de ces produits peuvent être utilisés comme carburants dans la combustion interne des moteurs, des produits de base pour la pétrochimie, des matières premières et intermédiaires dans de nombreuses industries chimiques, faciles à liquéfier, à stocker et à transporter, et sont en général plus souhaitables que le CO₂ [2].

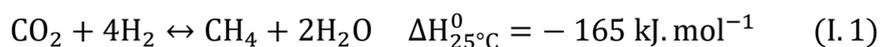
Parmi les réactions catalytiques d'hydrogénation, la méthanation de CO₂ est une technique particulièrement prometteuse pour la production d'énergie gazeuse ou chimique.

1.2.1. Réaction de méthanation de CO₂

Le dioxyde de carbone CO₂ avec ses deux doubles liaisons C=O, est une molécule stable. Une énergie importante doit être fournie pour effectuer leur dissociation. Les deux termes de

l'énergie libre de Gibbs désavantage la conversion du CO₂ en d'autres produits. A pression atmosphérique et une température de 25°C, ΔH de dissociation du CO₂ en CO et oxygène est d'environ +293 kJ.mol⁻¹. La réaction est thermodynamiquement plus facile si CO₂ est utilisé comme co-réactif avec d'autres substances ayant une énergie libre de Gibbs plus élevée, tels que H₂ [64].

La méthanation du CO₂ (I.1) est un procédé industriel consistant à faire réagir du dioxyde de carbone avec de l'hydrogène afin de produire du méthane (qui peut lui aussi être ensuite transformé en chaleur, électricité ou carburant) et de l'eau :



L'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthane est aussi appelée « réaction de Sabatier » décrite par Sabatier et Senderens en 1902 [65]. Bien que la méthanation de CO₂ soit thermodynamiquement favorable (ΔG° < 0), la réduction complète du dioxyde de carbone en méthane reste difficile à réaliser en raison des barrières cinétiques importantes, car cette réaction implique une réduction de huit électrons; ce qui nécessite donc un catalyseur pour obtenir des vitesses et des sélectivités acceptables.

La température est le paramètre principal qui affecte l'équilibre. La réaction de méthanation est exothermique et spontanée à la température ambiante : ΔH° = -165 kJ.mol⁻¹; ΔG° = -130,8 kJ.mol⁻¹ [66]. L'énergie libre de Gibbs augmente rapidement avec la température et au-dessus de 500°C devient positive, ce qui rend la réaction opposée à la méthanation, le reformage du méthane (I.2) est alors spontanée :

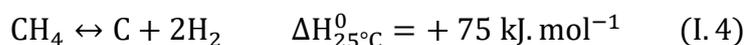


D'autres réactions d'hydrogénation entrent en compétition en fonction du système catalytique et des conditions étudiées telle que la réaction de Reverse Water Gas Shift (RWGS) dont l'équation est la suivante :

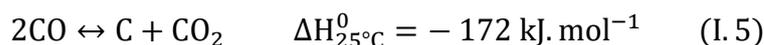


et peut s'ajouter la formation d'hydrocarbures supérieurs, de méthanol, d'alcools supérieurs et de l'acide formique.

La formation de coke est possible à travers la décomposition du méthane (I.4).



et la dismutation du monoxyde de carbone (équilibre de Boudouard) (I.5).



Thermodynamiquement, les réactions (I.3) et (I.4) sont favorisées à hautes températures, tandis que les réactions (I.3) et (I.5) sont favorisées à des températures plus basses.

La méthanation de CO_2 reste la réaction la plus avantageuse du point de vue thermodynamique, car elle est beaucoup plus rapide que d'autres réactions qui forment des hydrocarbures ou des alcools [67]. De plus, elle présente l'avantage de s'effectuer à pression atmosphérique. Par des calculs thermodynamiques, des conversions théoriques ont été données presque de 100% jusqu'à 300°C et de 83% à 500°C (Tableau I.1). L'analyse des résultats de la littérature montre que les meilleurs systèmes pour la méthanation de CO_2 sont à base de Ru [68] et ceux fortement chargés en Ni [69] atteignant des conversions de CO_2 de 88% à 350°C et de 82% à 300°C respectivement; proches de la barrière thermodynamique.

Tableau I.1 : Calculs thermodynamiques de la conversion en CO_2 et des sélectivités en CH_4 et CO [70].

T ($^\circ\text{C}$)	α_{CO_2}	S_{CH_4}	S_{CO}
250	~1	~1	$2,53 \cdot 10^{-8}$
300	~1	~1	$1,95 \cdot 10^{-6}$
400	0,975	0,9987	0,0013
500	0,8303	0,951	0,049

La méthanation de CO_2 peut être utilisée pour produire du méthane à partir d'électricité "décarbonnée" produite en excès de l'énergie solaire, éolienne, hydraulique ou nucléaire. L'hydrogène, issu par électrolyse de l'eau dont l'électricité est "décarbonnée", combiné au CO_2 capturé des sources d'émission produirait du méthane de synthèse. Le méthane ainsi produit peut être utilisé directement comme combustible, indirectement comme source d'énergie pour produire de l'électricité dans une centrale électrique ou être injecté dans des réseaux de distribution de gaz naturel et dans des dispositifs de stockage existants [71]. Le principal problème des réactions d'hydrogénation reste le coût relativement élevé de l'hydrogène. La méthanation de CO_2 dispose d'une grande gamme d'applications. Elle est principalement utilisée dans la purification des gaz lors des synthèses qui requièrent l'absence totale de CO_2 telle que la fabrication de l'ammoniac à partir de N_2 et H_2 ou dans l'utilisation des piles à combustible.

La méthanation de CO_2 a fait l'objet d'un grand nombre d'études catalytiques au cours des dernières décennies. Dans les premiers travaux de Sabatier et Senderens [65], le nickel s'est révélé être un catalyseur très efficace et il est encore le matériau de choix dans la plupart des études approfondies menées sur la méthanation, bien que d'autres métaux du groupe VIII tels que, le rhodium [72-76], le ruthénium [77-81] le palladium [82], le cobalt [83] et le fer [83,84] sont également actifs. Les catalyseurs à base de nickel supportés restent les matériaux les plus étudiés dans diverses conditions expérimentales en raison de leur prix relativement faible comparé aux métaux nobles et leur activité élevée. Leurs activités et sélectivités en CH_4 élevées ont été attribuées à divers facteurs, notamment la nature du support, la nature du métal, la quantité de métal et sa dispersion.

La nature du support joue un rôle essentiel dans l'interaction entre le nickel et le support et détermine ainsi les performances catalytiques (activité et sélectivité) pour la méthanation de CO_2 [85]. Des supports de surface spécifique élevée, généralement des oxydes, tels que Al_2O_3 [70,81,86,87], SiO_2 [88-90], TiO_2 [91], ZrO_2 [92,93] et CeO_2 [94] sont les plus couramment utilisés pour les catalyseurs à base de nickel. Parmi eux, Ni/SiO_2 et $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ ont été largement étudiés. Cependant, le nickel supporté sur silice ou alumine souffre souvent de désactivation rapide en raison de dépôts de carbone et de frittage de nickel métallique à des températures élevées [95]. Le catalyseur le plus courant pour la réaction de méthanation est $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ dont l'activité est considérée comme due en partie à une phase spinelle d'aluminate de nickel située à l'interface métal-support qui peut stabiliser les particules de métal.

I.2.2. Catalyseurs à base de nickel

Les catalyseurs à base de nickel ne présentent pas une activité importante à basse température et ne sont pas suffisamment stables à des températures élevées. Il est bien connu que la taille des particules et la dispersion du métal actif sur la surface du catalyseur sont très importantes pour la performance catalytique. En général, en présence d'un catalyseur avec une dispersion élevée et de plus petites tailles de particules NiO , l'activité initiale apparaît aux basses températures et reste stable aux températures plus élevées. Afin de développer des catalyseurs efficaces à base de Ni, présentant à la fois une activité élevée et une résistance élevée au dépôt de carbone dans la méthanation de CO_2 , la cérine (CeO_2) a été utilisée comme promoteur structurel et électronique ou comme support. Ce promoteur permet de [96]:

- 1) améliorer la stabilité thermique de l'alumine,
- 2) favoriser la dispersion du Ni sur le support,

- 3) modifier les propriétés du Ni solide à travers la forte interaction métal-support (SMSI) strong metal support interaction.

En plus CeO_2 est un matériau de stockage d'oxygène (OSM) qui peut stocker ou libérer de manière réversible une grande quantité d'oxygène, en fonction de la composition de la phase gazeuse [97]. L'activité, améliorée par l'addition de CeO_2 au catalyseur, peut être reliée aux interactions acide-base. Les sites réduits Ce^{3+} sont des centres de forte acidité, capables d'interagir fortement avec un atome d'oxygène (base forte) de la molécule chimisorbée de CO_2 . Ces interactions affaiblissent la liaison C-O et facilitent ainsi la rupture de liaison sur la surface du support pour former du méthane.

Il a été constaté que l'addition de 2% en poids de CeO_2 , au métal actif ou au support du catalyseur Ni/ Al_2O_3 à 15% en poids, fait augmenter le rendement de méthanation de CO_2 [98]. Lorsque CeO_2 a été ajouté à Al_2O_3 pour former les supports composites, la conversion du CO_2 a été augmentée, mais l'effet n'a pas été aussi élevé que celui observé quand CeO_2 a été ajouté au Ni.

Les nanotubes de carbone multi-parois (CNTs) possédant de grandes surfaces, une structure tubulaire spéciale et une conductivité électrique exceptionnelle, ont été utilisés comme support de catalyseur pour la méthanation du CO_2 [99]. En combinaison avec le cérium comme promoteur, la dispersion et la réductibilité de Ni ont été significativement améliorées. L'effet de confinement de CNTs et l'effet de promotion du cérium peuvent empêcher efficacement la migration de l'espèce active et le frittage, et restreint la réaction de dépôt de carbone. Le catalyseur optimisé 12Ni4.5Ce/CNT, préparé par co-impregnation et assisté par ultrasons, montre la meilleure performance catalytique avec une conversion de 83,8% en CO_2 et une sélectivité en CH_4 presque de 100% dans des conditions expérimentales où aucune désactivation évidente n'a été observée après un test de stabilité de 100h. Cette exceptionnelle performance catalytique pourrait être attribuée à l'interaction synergique entre les deux métaux et les propriétés exceptionnelles du support CNTs.

Une étude [100] sur la synthèse du méthane a montré que le catalyseur Ni/ $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.28}\text{O}_2$ avec 10% en poids de Ni présente une excellente activité catalytique et une stabilité du matériau sous flux pendant 150h, ce qui donne une conversion de CO_2 de 75,9% et une sélectivité en CH_4 de 99,1%. La capacité de stockage d'oxygène de $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.28}\text{O}_2$ ainsi que sa capacité à améliorer la dispersion de nickel sont à l'origine de la haute performance. L'incorporation de cations de nickel dans la structure fluorite et la dispersion ultérieure de NiO améliorent les propriétés d'oxydo-réduction du matériau, et donc limitent le frittage métallique.

Certains chercheurs ont essayé de doper les catalyseurs par la zircone afin de promouvoir la dispersion des espèces Ni et les empêcher de fritter. Ils ont obtenu des activités élevées et de bonnes stabilités. Le catalyseur 12%wt Ni/ZrO₂-Al₂O₃ a montré une activité catalytique plus élevée et une meilleure stabilité que Ni/ γ -Al₂O₃ [101]. Le support composite ZrO₂-Al₂O₃ préparé par le procédé d'imprégnation-précipitation a été trouvé plus efficace dans la méthanation de CO₂ que les autres supports préparés par co-précipitation et imprégnation. Ceci a été principalement dû au fait que le ZrO₂, fortement dispersé, a inhibé l'incorporation des espèces de nickel dans le réseau de γ -Al₂O₃. Pour cette raison, l'échantillon montrant une performance catalytique supérieure présente une meilleure dispersion des espèces Ni et une capacité de chimisorption et une réductibilité élevées.

Différents supports SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, et CeO₂, ont été dopés avec différents pourcentages de métaux actifs Ni et Co en utilisant deux méthodes, l'une d'imprégnation et l'autre de co-précipitation [102]. L'activité de tous les échantillons a été testée entre 200 et 400°C en termes de conversion de CO₂ et sélectivité en CH₄. Les résultats ont été analysés sur la base de la différence dans la performance catalytique à différentes charges de métaux actifs et de matériaux de support. L'effet du support catalytique sur la réductibilité, la morphologie et la dispersion du métal actif a été étudié. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les catalyseurs supportés CeO₂-ZrO₂ préparés par co-précipitation, montrant une conversion du CO₂ de plus de 95% à 400°C et une sélectivité en CH₄ de 99%.

Des catalyseurs mésoporeux ont été utilisés dans la méthanation de CO₂ où le nickel a été incorporé par substitution isomorphe de silicium dans la charpente de silice de MCM-41, rendant Ni-MCM-41 un catalyseur physiquement stable dans les conditions difficiles de la réaction [103]. Il a été trouvé que l'environnement local de nickel dans Ni-MCM-41 est dans une coordination tétraédrique ou tétraédrique déformée, entouré d'anions d'oxygène. Il a été constaté une sélectivité en méthane d'environ 70%, indiquant que Ni-MCM-41 est un bon catalyseur pour la méthanation de CO₂. La conversion de l'hydrogène et du CO₂ est d'environ 13%. Il a été montré que la structure hautement ordonnée a été maintenue après réaction et que la taille des particules de nickel peut être contrôlée par la température de préréduction.

La méthanation de CO₂ sur 3 wt% Ni/MCM-41 [104] produit des sélectivités élevées (96,0%) à une vitesse spatiale horaire de gaz de 5760 kg⁻¹·h⁻¹ et à pression atmosphérique, ce qui est supérieur aux résultats obtenus avec un catalyseur Ni/SiO₂ et comparable aux meilleurs résultats obtenus avec les catalyseurs Ru/SiO₂ [88,91,105]. La sélectivité élevée est maintenue à une température de réaction plus haute (400°C). Les meilleures activités et sélectivités pour la méthanation de CO₂ lors de l'utilisation d'un catalyseur mésoporeux Ni/MCM-41, réduit à

700°C, sont attribuées à la forte dispersion de Ni⁰ sur la surface sans agrégation. Le résultat de l'absorption des rayons X du catalyseur Ni-MCM-41 après réaction a montré que la taille des particules de Ni n'a pas changé de manière significative sous les conditions sévères de réaction. La structure du catalyseur n'est pas modifiée après plusieurs heures de méthanation de CO₂, ce qui conduit à une stabilité physique élevée.

Des catalyseurs à base de Ni supportés sur un mésoporeux nanocristallin γ -Al₂O₃ avec différentes charges de Ni ont été préparés et utilisés dans la méthanation de CO₂ [106]. Les résultats expérimentaux ont montré que la conversion de CO₂ et la sélectivité en CH₄ de ces catalyseurs sont affectés par la teneur en nickel. Parmi les catalyseurs préparés, le catalyseur 20% en poids de nickel a montré la plus forte activité (82,4%) et sélectivité (~100%) à 350°C, et une vitesse spatiale GHSV de 9000 ml.g⁻¹.h⁻¹. De plus, ce catalyseur présente une performance stable pendant 10 h de réaction. Les résultats ont également révélé que l'augmentation de la température de calcination a diminué la surface spécifique et par conséquent une diminution de la dispersion de nickel, qui a un effet négatif sur la performance catalytique.

I.2.3. Catalyseurs à base de cobalt

Les catalyseurs à base de cobalt sont largement utilisés dans la synthèse Fischer-Tropsch (FT), en raison du rapport haute performance/coût. Lors du remplacement de CO par le CO₂ et donc la baisse de la teneur de CO dans le gaz de synthèse, le cobalt conduit, en particulier, à une modification de la composition des produits "type Fischer-Tropsch" (hydrocarbures principalement C₂+) à un "type de méthanation"(uniquement du méthane obtenu comme produit) [107]. Pour les catalyseurs à base de fer, à la différence du cobalt, une inhibition sélective de la formation de méthane et de désorption ultérieure des hydrocarbures est obtenue.

Le cobalt Co/MnO/SiO₂/Pt fonctionne donc comme un catalyseur de méthanation plutôt que d'agir comme un catalyseur de FT. Ce changement dans la composition des produits est expliqué par le principe de l'inhibition sélective dominant le régime FT [108]. Il a été démontré qu'avec les catalyseurs à base de cobalt, le régime de synthèse de FT est dominé par la forte adsorption de CO, ce qui provoque l'inhibition sélective des étapes essentielles de la réaction. Le critère le plus important du régime FT (la possibilité de croissance des chaînes aliphatiques) est l'inhibition de la désorption des produits notamment le méthane [108]. La diminution de la pression partielle de CO est obtenue par inhibition à travers CO fortement adsorbé des réactions de désorption du méthane et de désorption d'hydrocarbures supérieurs et exclusivement le produit méthane thermodynamiquement favorisé est obtenu.

Il a été rapporté également, qu'avec un catalyseur Co-oxyde de thorium-Kieselguhr et une augmentation du rapport H₂/CO du gaz de synthèse, la sélectivité du méthane est considérablement augmentée [109]. Akin *et al.* ont observé que les produits d'hydrogénation de CO₂ sur un catalyseur 36% Co/Al₂O₃ préparé par co-précipitation contiennent 70% mol de méthane [110].

Une série de catalyseurs à base d'oxyde de cobalt supporté sur alumine dopée de métaux nobles tels que le ruthénium ou le platine ont été préparés par imprégnation par voie humide [111]. Il a été trouvé que le catalyseur Pt/Co (10:90)/Al₂O₃ calciné à 700°C est le meilleur catalyseur ; il est en mesure de convertir 70.1% de CO₂ à une température maximale étudiée de 400°C avec un rendement en méthane de 47% et une sélectivité de 67,8%. L'analyse DRX a montré que ce catalyseur possède des sites actifs Co₃O₄ à faces cubiques centrées et PtO₂ dans une phase orthorhombique avec Al₂O₃ dans une phase cubique. Les images FESEM à la fois des catalyseurs Pt/Co avec un rapport de 10:90 frais et utilisé affichent des particules de petite taille avec une forme définie et uniformément distribuées sur la surface du catalyseur.

Le catalyseur mésoporeux Co/KIT-6, à des températures de réactions élevées [112] présente d'excellentes activités d'hydrogénation catalytique du CO₂ et de sélectivités en méthane, qui sont toutes deux supérieures à celles du catalyseur Co/SiO₂-mésoporeux. A une température de 280°C, la conversion du CO₂ est de 48,9% et la sélectivité en méthane est de 100%. La forte dispersion de Co et la grande surface spécifique des catalyseurs (368,9 m².g⁻¹) ont contribué aux activités catalytiques élevées. En outre, la structure mésoporeuse ordonnée incluant un réseau bicontinu tridimensionnel améliore la sélectivité pour le méthane.

Plusieurs séries de catalyseurs à base de cobalt supporté avec différentes charges et différents supports (SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂ et CeO₂) ont été synthétisés, caractérisés et testés pour la réaction d'hydrogénation du CO₂ afin de comprendre l'effet de la charge et du support [113]. Les catalyseurs réduits à 550°C ne possèdent pas de phases oxyde de cobalt (présence de cobalt métallique confirmée) ou des composés cobalt-support, à l'exception du catalyseur supporté sur Nb₂O₅, où le niobate de cobalt a été facilement formé. Les conversions de CO₂ et les rendements en CH₄ ont augmenté de façon continue avec la charge en cobalt pour les catalyseurs supportés sur SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ et CeO₂, alors que la conversion a atteint un maximum pour les catalyseurs de cobalt supportés sur MgO et TiO₂. Les espèces CO et/ou formiate adsorbées ont été détectées pour les catalyseurs à base de cobalt supporté dans les conditions de la réaction. Il a été suggéré que l'espèce formiate est formée à l'interface métal-support. Ainsi, si le support est incapable d'adsorber le CO₂, l'espèce formiate n'est pas formée, comme dans le cas des catalyseurs xCoSi et xCoNb.

Pour les catalyseurs avec une charge élevée de Co, la conversion du CO₂ et le rendement en méthane ont suivi la tendance suivante :



Cette tendance dans les conversions de CO₂ et les rendements en CH₄ semble être inversement liée à la taille des cristallites de cobalt, à l'exception des catalyseurs xCoCe et xCoMg, où la taille des cristallites de cobalt n'a pas pu être déterminée, et les catalyseurs xCoTi où la taille de cristallite a été relativement grande. Pour des charges plus faibles, toutefois, la conversion du CO₂ et le rendement en CH₄ sont différents et suivent la tendance:



D'après les classements ci-dessus, le catalyseur Co/CeO₂ a montré un comportement inhabituel ; des conversions et des rendements élevés à des charges élevées d'oxyde de cérium et de très faibles conversions et rendements à de faibles charges. Il a été montré que le choix des supports et le chargement du métal actif jouent un rôle important lors de la conception des catalyseurs à base de cobalt supporté.

I.2.4. Mécanismes réactionnels

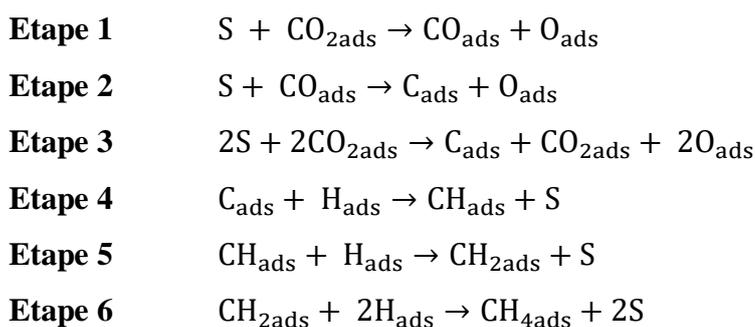
Basé sur les études cinétiques et mécanistiques effectuées sur la méthanation de CO₂, deux types de mécanismes ont été proposés : le premier consiste en la conversion du CO₂ en CO avant méthanation et la réaction suivante suit le même mécanisme que la méthanation de CO [105,90,114-116] ; le deuxième implique la méthanation directe de CO₂ sans formation de CO comme intermédiaire [117,118].

I.2.4.1. Mécanisme avec CO intermédiaire

Le mécanisme de méthanation de CO₂ avec CO intermédiaire implique la conversion soit directe soit indirecte de CO₂ en CO. Il a été proposé que la synthèse de CH₄ par méthanation de CO₂ [119], sur un catalyseur Ru supporté, se produit via la formation de C de surface suivie de son hydrogénation. Les étapes importantes dans la formation de CH₄ sont la dissociation du CO₂, promu par l'hydrogène adsorbé, la dissociation subséquente du CO en carbone de surface réactif et l'hydrogénation de ce dernier.

Par la théorie de l'orbitale moléculaire-superposition d'atomes-délocalisation électronique (ASED-MO), Choe *et al.* [120] ont suggéré un mécanisme de réaction où le CO₂ est converti en CO et ensuite directement en carbone de surface avant hydrogénation sur une surface de Ni (111). Les étapes élémentaires proposées pour cette réaction sont reproduites ci-dessous et sont constituées par deux processus, l'un impliquant des étapes de dissociation (étapes 1-3), l'autre met en jeu des étapes d'hydrogénation (étapes 4-6) : formation de C -étapes

1-3, méthanation de C -étapes 4-6 et dissociation de CO -étape 2. Les énergies d'activation pour chaque étape sont les suivantes : 1,27 eV pour la dissociation de CO₂, 2,97 eV pour la dissociation de CO, 0,72 eV pour le méthylidyne (CH), 0,52 eV pour le méthylène (CH₂) et 0,50 eV pour le méthane. Le formiate (HCOO⁻) et d'autres espèces peuvent être des intermédiaires dans la conversion indirecte de CO₂ en CO. Bothra *et al.* [121] et Vesselli *et al.* [122], par des calculs DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), ont exploré l'hydrogénation et la méthanation de CO₂ sur les surfaces de Ni (110). Ils estiment que CO est un des intermédiaires dans ce procédé en comparant les barrières d'énergie. Ils ont également étudié d'autres intermédiaires dans la méthanation de CO₂, tels que l'hydroxyle, le carbonyle et le formiate.



S: site d'adsorption

Les monocristaux de Ni ont été proposés comme catalyseurs modèles pour la méthanation de CO₂ [123,124]. Peebles *et al.* [105] ont étudié la méthanation de CO₂ sur Ni (100). De grandes quantités de CO ont été formées au cours de l'expérience. Les énergies d'activation pour les formations de CH₄ et de CO sont de 88,7 kJ.mol⁻¹ et de 72,8 - 82,4 kJ.mol⁻¹ respectivement. La dissociation de CO₂ sur Ni (100) a montré que CO₂ est d'abord converti en CO et par la suite en carbone avant hydrogénation. L'énergie d'activation et la vitesse de la réaction de méthanation de CO₂ sont proches des valeurs pour la méthanation de CO dans les mêmes conditions de réaction. Falconer *et al.* [90] ont étudié l'adsorption et la méthanation de CO₂ sur un catalyseur Ni/Silice par désorption à température programmée et réaction à température programmée. Leurs résultats indiquent que le CO₂ se dissocie par adsorption à des températures élevées pour donner CO et des atomes d'oxygène. D'autres chercheurs ont également étudié le mécanisme de méthanation de CO₂ impliquant un CO intermédiaire, non seulement sur un catalyseur Ni, mais sur d'autres catalyseurs tels que Rh et Ru.

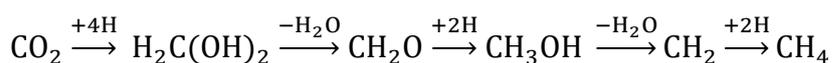
Il a été proposé sur un catalyseur Rh/SiO₂ que le CO₂ adsorbé se dissocie en CO et que la dissociation du formaldéhyde CH₂O produit, par hydrogénation progressive de CO adsorbé, est l'étape limitante de la vitesse [125]. Il a été aussi suggéré que le CO₂ est dissocié sur la surface

du catalyseur pour donner du CO_{ads} et O_{ads} sur Ru/zéolite et Ru/ Al_2O_3 [126]. Il a été également proposé que CO_{ads} est produit à l'interface métal-support par la réaction RWGS à travers la formation et la décomposition des espèces formiates et carbonate associées au support [127].

Jacquemin *et al.* ont examiné le mécanisme de réaction de méthanation de CO_2 sur le catalyseur Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ afin de mieux comprendre ce processus [64]. Il a été suggéré que la première étape du mécanisme peut être la chimisorption de CO_2 sur les catalyseurs. La deuxième étape est l'adsorption dissociative de CO_2 en CO_{ads} et O_{ads} sur la surface du catalyseur qui a été mise en évidence, *in-situ*, par des expériences DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier-Transform Spectroscopy). La formation de CO_{ads} a été confirmée sur la surface Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par la présence des bandes qui correspondent à Rh–O, $\text{Rh}^{3+}\text{-CO}$ et Rh–(CO)₂.

I.2.4.2. Mécanisme sans CO intermédiaire

L'hydrogénation directe du CO_2 en CH_4 , sans CO comme intermédiaire est un autre mécanisme proposé pour la méthanation de CO_2 . Il implique la conversion de CO_2 en d'autres intermédiaires avec H adsorbé. Un des mécanismes n'impliquant pas CO comme intermédiaire a été proposé par Medsforth [128]. Il a été constaté que l'action d'un des promoteurs (par exemple Al ou Cr) dans la synthèse du méthane, à partir de dioxyde de carbone et de l'hydrogène, en présence d'un catalyseur de nickel, dépend de la déshydratation des composés intermédiaires instables, suivant la séquence ci-dessous:



Le mécanisme a été développé par Pichler [129] qui a proposé l'ordre suivant:



Des mécanismes ont été proposés sur divers catalyseurs et consistent en la méthanation de CO_2 par des espèces de surface à partir de CO. Ces intermédiaires sont de type formiates, carbonates et formaldéhyde qui sont directement hydrogénés en CH_4 [130-132]. Par spectroscopie IR operando et sur des catalyseurs de Ni supporté sur l'oxyde mixte de cériine-zircone, Ussa Aldana *et al.* [133] ont révélé que le mécanisme de conversion de CO_2 en méthane ne nécessite pas de CO comme intermédiaire de réaction. Fujita *et al.* [117], Vlasenko *et al.* [134] et Ibraeva *et al.* [131] ont étudié le mécanisme de la méthanation de CO_2 par la cinétique sur un catalyseur de Ni. Ils ont estimé que le CO ne participe pas à la réaction de méthanation de CO_2 . Ibraeva *et al.* [131] ont proposé un mécanisme par étapes comprenant la participation des intermédiaires contenant de l'oxygène dans le processus sans dissociation préalable de CO_2 . Pan *et al.* [135] ont étudié l'adsorption et la méthanation de CO_2 sur un catalyseur Ni/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ utilisant, *in situ*, la spectroscopie FTIR. Dans leur étude, les espèces HCOO^-

ont été trouvées être les principales espèces intermédiaires au cours de la réaction. L'adsorption et l'hydrogénation de l'acide formique ont été également menées pour confirmer l'identification des espèces intermédiaires formées pendant la réaction. Les espèces $-CH_2OH$ ont été détectées pour la première fois et se sont révélées être les autres intermédiaires de la réaction.

D'autres chercheurs ont exploré les mécanismes de méthanation de CO_2 sans CO intermédiaire sur différents catalyseurs Ru, Pd et Rh. Une étude menée sur un système ruthénium supporté sur CeO_2 a conclu que CO n'est pas un intermédiaire dans la méthanation de CO_2 . La méthanation de CO_2 sur $(Ce_{0,95}Ru_{0,05}O_2)$ montre une conversion de CO_2 de 55% et une sélectivité en CH_4 de 99%. L'analyse TPR (Temperature programmed reduction) a montré que CO réagit avec H_2 pour produire du CO_2 et de l'eau et pratiquement pas de méthane; donc ce système est inactif pour la méthanation de CO [68].

En outre, il a été suggéré que les carbonates sont des intermédiaires probables de la réaction dans le cas de Pd-Mg/SiO₂ en supposant qu'un mécanisme bifonctionnel se déroule sur ce type de catalyseurs [132]. Les calculs (DFT) ont montré que CO_2 est fortement adsorbé sur MgO, en formant une espèce "carbonate de magnésium" à la surface tandis que le Pd dissocie la molécule d' H_2 en atomes H nécessaire pour l'hydrogénation. MgO- CO_2 adsorbé sera successivement hydrogéné en hydrogénocarbonates, en formiates, en formaldéhydes et enfin en méthane.

Sur la base des résultats d'une étude spectroscopique DRIFT, l'acide formique a été proposé comme intermédiaire dans la méthanation de CO_2 sur des catalyseurs Ru supporté sur TiO_2 et Al_2O_3 [136]. Par la suite, le rôle de l'intermédiaire "acide formique HCOOH et/ou ion formiate $HCOO^-$ " a été examiné par Traa *et al.* [81]. Il a été trouvé, dans une étude cinétique de la méthanation de CO_2 sur des catalyseurs Ru/ TiO_2 , que la formation de CH_4 par hydrogénation de carbone de surface est l'étape limitante de la vitesse.

Il a été proposé, par Marwood *et al.* [115] sur Ru/ TiO_2 et Solymosi *et al.* [130] sur Rh/ Al_2O_3 , que les bandes infrarouges formiates mesurées par DRIFTS correspondent à un produit secondaire adsorbé sur le support. Toutefois, il a été suggéré que l'observation d'une telle espèce est indicative d'une espèce formiate adsorbée à l'interface métal-support, qui est considérée comme le précurseur de CO. Un modèle cinétique comprenant $(CO)_{ads}$ et $(formiate)_{ads}$ en tant que produits intermédiaires de réaction dans la séquence:

$CO_2 \leftrightarrow (formiate)_{ads} \rightarrow (CO)_{ads} \rightarrow CH_4$ a été proposé et vérifié sous des conditions périodique par Marwood [137].

A partir de ce qui a été résumé sur les mécanismes proposés pour quelques catalyseurs de méthanation de CO_2 , la difficulté de se fixer sur un consensus de mécanisme est évidente. Un

changement de tout ou partie des variables possibles: métal, support, composition de l'alimentation gazeuse, approche expérimental vs théorique, conditions de réaction, méthode de préparation peut conduire à des preuves irréfutables pour différents mécanismes de méthanation de CO₂, ou conduire à un catalyseur donnant un produit différent. Bien que la méthanation de CO₂ soit une réaction relativement simple, le mécanisme semble être difficile à établir. Il existe des différences d'opinion sur la nature du composé intermédiaire impliqué dans l'étape de détermination de la vitesse du processus et sur le schéma de formation de méthane.

Un facteur à considérer lors de l'étude des mécanismes de méthanation de CO₂ est la présence éventuelle d'impuretés dans le gaz d'alimentation. Comme indiqué thermodynamiquement, la réaction RWGS tend à dominer la méthanation de CO₂ lorsque la température augmente. Cela peut entraîner la conversion du CO₂ d'alimentation en CO. En effet, Schild *et al.* [138] ont observé qu'un mélange d'alimentation CO₂/H₂ forme rapidement les formiates de surface et la phase gazeuse CH₄ lors d'une hydrogénation catalytique sur des catalyseurs Pd/ZrO₂. Alors que le produit principal de la réaction est le méthanol, lorsqu'une alimentation CO/H₂ est utilisée. La présence de CO dans le mélange d'alimentation, en raison de la conversion de CO₂ par RWGS ou d'impuretés dans l'alimentation, peut modifier le produit formé par le catalyseur.

Les contaminants de la surface sont aussi à considérer car ils jouent un rôle important dans la dissociation de CO₂. Aucune indication de dissociation de CO₂ n'a été observée à 300K sur la surface de Rh(111) et sur la feuille Rh propre [139]. Cependant la présence d'impuretés isolées de bore sur la surface exerce une influence considérable sur les propriétés d'adsorption de cette surface et provoque la dissociation de CO₂ dès 270-300K.

I.3. Matériaux mésoporeux

Les matériaux poreux sont constitués d'une charpente et de pores qui peuvent être aléatoirement arrangés ou régulièrement ordonnés. Ils sont classés, en fonction de la taille de leurs pores, en microporeux (<2nm), mésoporeux (2-50nm) et macroporeux (>50nm) [140]. Depuis leur découverte au début des années 90, les silices mésoporeuses organisées, obtenues par le procédé sol-gel en présence d'un modèle d'agent structurant «Template» de tensioactif, ont offert de nouvelles perspectives aux zéolithes grâce à leurs propriétés intéressantes. Ces matériaux, de mésostructure hautement ordonnée et de taille des pores uniformément réparties, offrent divers avantages pour des applications catalytiques. Les propriétés sont : surface spécifique élevée (~1000m².g⁻¹), volume poreux important (~1cm³.g⁻¹), cristallinité, stabilité thermique et chimique, distribution en tailles de pore étroite, courbure de surface concave, ainsi

que les opportunités qu'elles offrent pour l'incorporation d'espèces catalytiquement actives et sélectives.

I.3.1. Synthèse des matériaux mésoporeux

La synthèse des solides mésoporeux est basée sur les interactions entre le structurant (tensioactif) et le précurseur de silice qui sont responsables de la formation de la mésophase hybride. Ces interactions dépendent de la nature du tensioactif. Le tensioactif est une molécule amphiphile présentant deux parties, l'une hydrophobe et l'autre hydrophile.

En solution aqueuse et au-dessus d'une certaine concentration CMC (concentration micellaire critique), ces molécules amphiphiles peuvent former des agrégats micellaires qui s'organisent selon diverses formes (sphères, cylindres, lamelles...). Ce qui permet la coexistence de deux phases incompatibles. Quelques structures micellaires typiques sont présentées dans la Figure I.7.

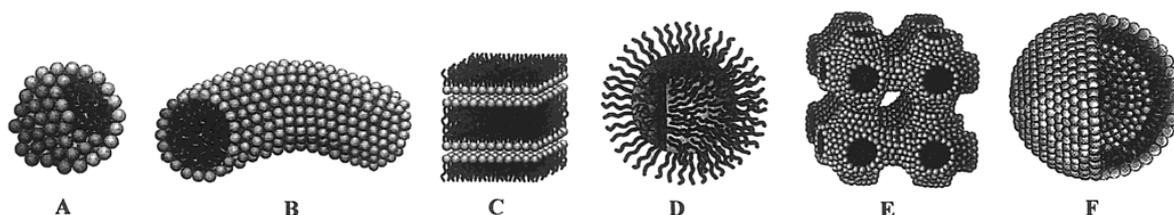


Figure I.7 : Structures micellaires (A = sphère, B = cylindre, C = bicouches planes, D = micelles inverses, E = phase bicontinue, F = liposomes) [141].

De nombreuses familles de matériaux mésoporeux avec diverses structures et taille des pores ont été développées ces dernières années telles que M41S, SBA, HMS, MSU, KIT, FDU, ...etc. Selon la nature du structurant, l'ajout du co-tensioactif, les conditions de synthèse (notamment la température) et la méthode, les micelles organiques tensioactives (Figure I.7) s'organisent entre elles de façon à former une structure hexagonale : MCM-41 [142], SBA-15 [143], cubique : MCM-48 [144], SBA-16 [145] et KIT-6 [146] ou lamellaire : MCM-50 [147] ... etc (Figure I.8). Ces matériaux siliciques structurés sont formés par condensation de silice autour de composés organiques tensioactifs qui seront ensuite éliminés pour laisser la place à des pores, qui pourront être le siège de réactions chimiques ou physiques.

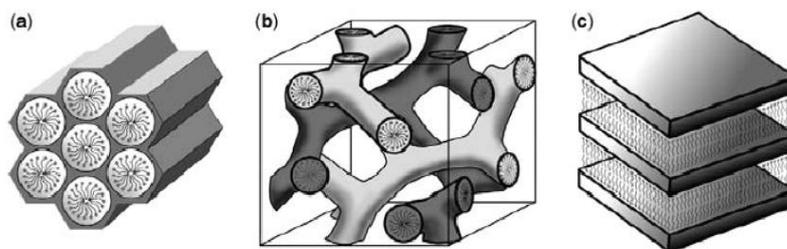


Figure I.8 : Représentations schématiques de quelques phases mésostructurées de matériaux a) hexagonale (SBA-15), b) cubique (KIT-6), c) lamellaire (MCM-50).

I.3.1.1. Le procédé sol-gel

La synthèse du matériau mésoporeux est à la base de la chimie sol-gel [148]. Le procédé sol-gel est une méthode chimique en milieu aqueux, comprenant l'hydrolyse des alkoxy-silanes $\text{Si}(\text{OR})_4$ suivie par une condensation d'alkoxydes métalliques et de sels inorganiques. Afin d'obtenir une hydrolyse rapide et complète, un catalyseur acide ou basique peut être utilisé. Les réactions de polymérisation conduisent à des espèces de plus en plus condensées, des particules colloïdales « sol » puis des « gels ».

I.3.1.2. Mécanisme de formation

Pour comprendre le mécanisme de formation des matériaux mésoporeux et comment contrôler leur structure, deux voies principales ont été proposées.

Dans le premier mécanisme proposé **LCT** "Liquid-Crystal Templating" (**voie a**) [142], comme le montre la Figure I.9, la structure de la charpente de silice a été pré-déterminée par l'organisation des molécules tensioactives qui s'auto-assemblent pour former une phase liquide-cristal dans une solution aqueuse. La phase inorganique, les espèces de silicate, occupent alors l'espace vide entre les phases cristallines lyotropes alignées d'une façon hexagonale et se condensent sur la surface externe des micelles déjà formées.

Etant donné que la solution micellaire est très sensible aux caractéristiques de la solution, il a été également suggéré que l'addition de précurseurs de silice pourrait aider l'ordonnement des agents tensio-actifs dans des mésophases spécifiques : mécanisme **CSA** "Cooperative Self Assembly" (**voie b**), l'agent structurant et les espèces inorganiques interagissent dans une première étape pour former des entités intermédiaires hybrides qui s'organisent avant et pendant la condensation du réseau inorganique. L'assemblage des espèces organiques et inorganiques est coopératif.

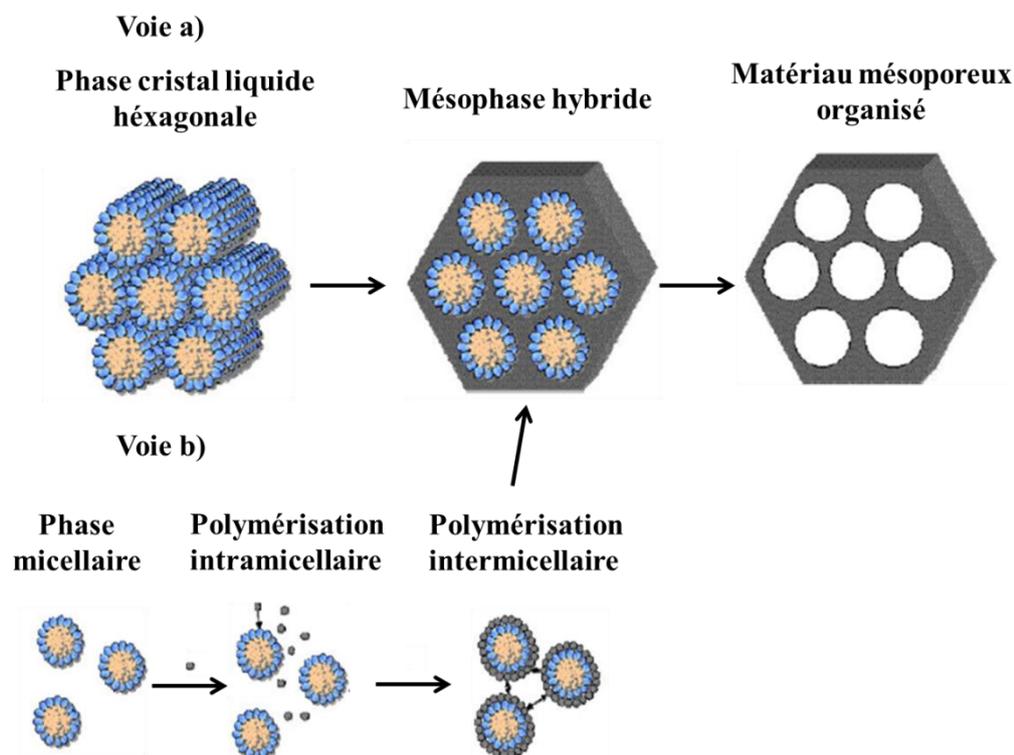


Figure 1.9 : Formation de matériaux mésoporeux MCM-41 par un agent structurant: a) mécanisme "liquid crystal templating", b) mécanisme "Cooperative Self Assembly".

Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail aux silices mésoporeuses organisées de type KIT-6 en raison de leur porosité importante et contrôlable et leur grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses. Le KIT-6, avec une structure mésoporeuse 3D interconnectée, peut offrir un environnement confiné, une meilleure dispersion de la phase oxyde et une diffusion plus rapide des réactifs et des produits.

I.3.2. Synthèse du KIT-6

En 2003, Kleitz *et al.* [146] étaient les premiers à synthétiser KIT-6 en utilisant, le Pluronic P123, un tensioactif non ionique, comme structurant. Ce copolymère à bloc est constitué de deux chaînes d'oxyde de polyéthylène (EO) aux extrémités d'une chaîne d'oxyde de polypropylène (PO). Son arrangement est identifié par la formule générale $(EO_{20}PO_{70}EO_{20})$ (Figure I.10). Il est connu que la formation de micelles de copolymère tribloc P123 dans l'eau est entraînée par le bloc hydrophobe d'oxyde de polypropylène (PPO) formant un noyau et d'une couronne hydrophile formée par l'oxyde de polyéthylène bloc (PEO).

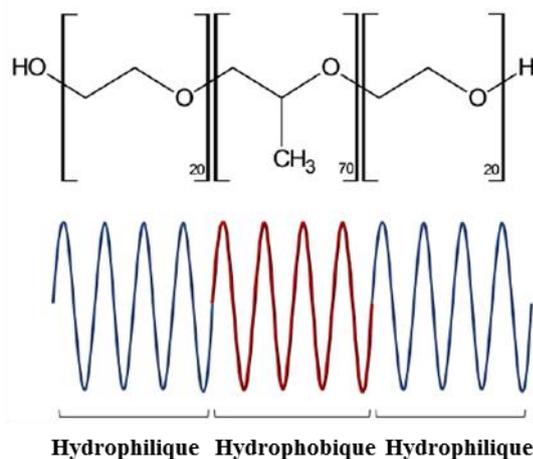


Figure I.10 : Structure chimique du Pluronic 123.

Le KIT-6 possède une structure tridimensionnelle cubique bicontinue de symétrie $Ia3d$ et un système de pores cylindriques. Ce matériau est donc naturellement interconnecté puisque son réseau poreux est constitué de pores principaux qui s'entrecroisent en de nombreuses jonctions [146,149], similaires à ceux observés dans la structure de MCM-48 [150], mais avec de plus grands mésopores (Figure I.11). Ces matériaux mésoporeux constitués de gros pores ($>5\text{nm}$) interconnectés, organisés en un réseau 3D, sont censés être supérieurs aux structures hexagonales avec des canaux à une dimension pour des applications impliquant la diffusion sélective, l'immobilisation de grandes molécules, ou interactions hôte-invité dans les matériaux nanostructurés [150,151].

Les silices mésoporeuses organisées de type KIT-6 sont des matériaux dont les parois sont amorphes, donc aucun pic de diffraction ne devrait être observé en DRX. Cependant, le diffractogramme de rayons X à petits angles ($2\theta < 5^\circ$) représenté sur la Figure I.11 montre deux pics de diffraction, indexables en symétrie cubique de groupe d'espace bicontinu $Ia3d$. Ces pics indiquent la périodicité des pores, la charpente restant amorphe. L'intensité et la largeur des pics caractérisent la cristallinité. La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (211). En outre, l'ordre de la mésostructure est également confirmé par le large pic qui est attribué à la réflexion (220). L'espacement interplannaire, d , a été évalué à partir du premier pic correspondant à la réflexion (211) qui correspond au paramètre de maille, a_0 .

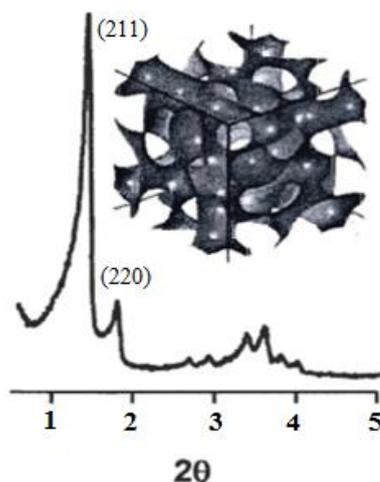


Figure I.11 : Représentation schématique d'une KIT -6 avec son spectre DRX à petits angles.

Ce réseau unique 3-D est en mesure de fournir une structure poreuse très ouverte avec un accès facile et direct pour les espèces hôtes, facilitant ainsi l'inclusion ou la diffusion à travers les canaux de pores avec un blocage de pores atténué. Dans de nombreux travaux, KIT-6 a été étudié pour diverses applications comme supports de catalyseurs [10,152,153], gabarit pour d'autres matériaux [154,155] et adsorbants pour les métaux lourds [156].

La synthèse typique du KIT-6 se fait dans des conditions modérément acides. Elle utilise le tétraéthoxysilane (TEOS) comme précurseur de silice, le pluronic P123 (qui est un copolymère bloc non ionique) comme agent tensioactif et n-butanol (BuOH). Le BuOH agit comme co-tensioactif s'insérant dans les micelles de P123 et modifiant le rayon de courbure des micelles [146,149]. La synthèse de la KIT-6 se différencie de celle de la synthèse de la SBA-15 par l'ajout de n-BuOH. En conséquence, la taille des mésopores dans la gamme 7-9 nm est normalement obtenue en faisant varier les compositions synthétiques ou les conditions expérimentales, alors que les grandes tailles de pores allant jusqu'à 12 nm ne peuvent être obtenues qu'avec un traitement hydrothermique à une température de synthèse supérieure à 130°C [146,149]. Jusqu'à présent, les études sur la mise au point de mésostructures et d'autres propriétés physiques du KIT-6 sont extrêmement limitées [157], en grande partie parce que le processus de synthèse du KIT-6 doit être strictement contrôlé pour garantir la formation d'une mésostructure cubique de type $Ia3d$ plutôt qu'hexagonale $P6mm$ (par exemple SBA-15) ou mésophases mixtes de $Ia3d$ et $P6mm$ [149]. Comme il a été rapporté, à une quantité fixe de TEOS, une augmentation de la quantité de butanol conduit à une transition d'un $P6mm$ à une mésophase cubique $Ia3d$, puis à une phase déformée. En outre, à des concentrations fixes de

butanol et TEOS, une augmentation de la quantité d'acide conduit à une transition de la phase cubique à la phase hexagonale [149]. Apparemment, la phase cubique $Ia3d$ ne se forme que dans un intervalle de concentration de butanol et d'une certaine concentration d'acide relatives à la quantité de TEOS. Les matériaux mésoporeux avec une symétrie cubique sont généralement plus difficiles à préparer que leurs homologues de symétrie hexagonale 2D et ils ne peuvent être obtenus que dans une gamme étroite de composition du mélange de synthèse [TEOS/P123/BuOH/HCl(aq.)] pour régler les mésostructures et les morphologies des particules de KIT-6 sans compromettre les mésostructures $Ia3d$ [145,150,158]. Le protocole opératoire utilisé pour synthétiser le support KIT-6 sera décrit dans le chapitre II.

Les différents paramètres de synthèse (température, temps de vieillissement, facteur r) peuvent être modifiés pour moduler la topologie du réseau poreux. Le facteur r se définit comme le rapport molaire entre le précurseur de silice et l'agent tensioactif $r = n(\text{SiO}_2)/n(\text{P123})$. Augmenter la température et le temps de vieillissement et diminuer le facteur r augmente la taille des pores, diminue l'épaisseur des parois, et affecte le nombre et la taille des interconnexions.

Deux approches de base sont utilisées classiquement pour introduire des nanoparticules dans les pores d'un matériau mésoporeux : l'imprégnation du support par des colloïdes métalliques préalablement préparés et l'inclusion directe des particules dans le gel de synthèse du support. Pour élargir l'utilisation de ces matériaux mésoporeux, des sites actifs supplémentaires sont ajoutés par fonctionnalisation en incorporant des hétéroatomes ou des groupements organiques supplémentaires.

I.3.3. Mécanisme de formation du KIT-6

Le mécanisme de formation du matériau mésoporeux KIT-6 cubique bicontinu a été étudié par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (EPR) et cryo-TEM (Cryogenic transmission electron microscopy) montrant que la réduction de la teneur en eau et en butanol de la micelle, en raison de la condensation de la silice, conduit à la transformation suivante [159]:

Sphéroïdal \rightarrow micelles filiforme \rightarrow agrégation \rightarrow précipitation \rightarrow hexagonale \rightarrow cubique.

Un modèle schématique résumant les cinq étapes de formation du KIT-6, avant séchage est présenté par la Figure I.12. Le côté droit de chaque panneau de la figure présente les nanostructures présentes dans le mélange réactionnel à un moment donné. Le côté gauche de chaque panneau montre une coupe transversale de la structure micellaire (sphéroïdale ou

filiforme TLM thread-like micelles) avec la localisation des différentes sondes au sein des micelles. Les différentes intensités de gris représentent la quantité d'eau. Le gris foncé correspond à une quantité importante d'eau dans la région de la couronne, le gris clair à une plus faible quantité d'eau.

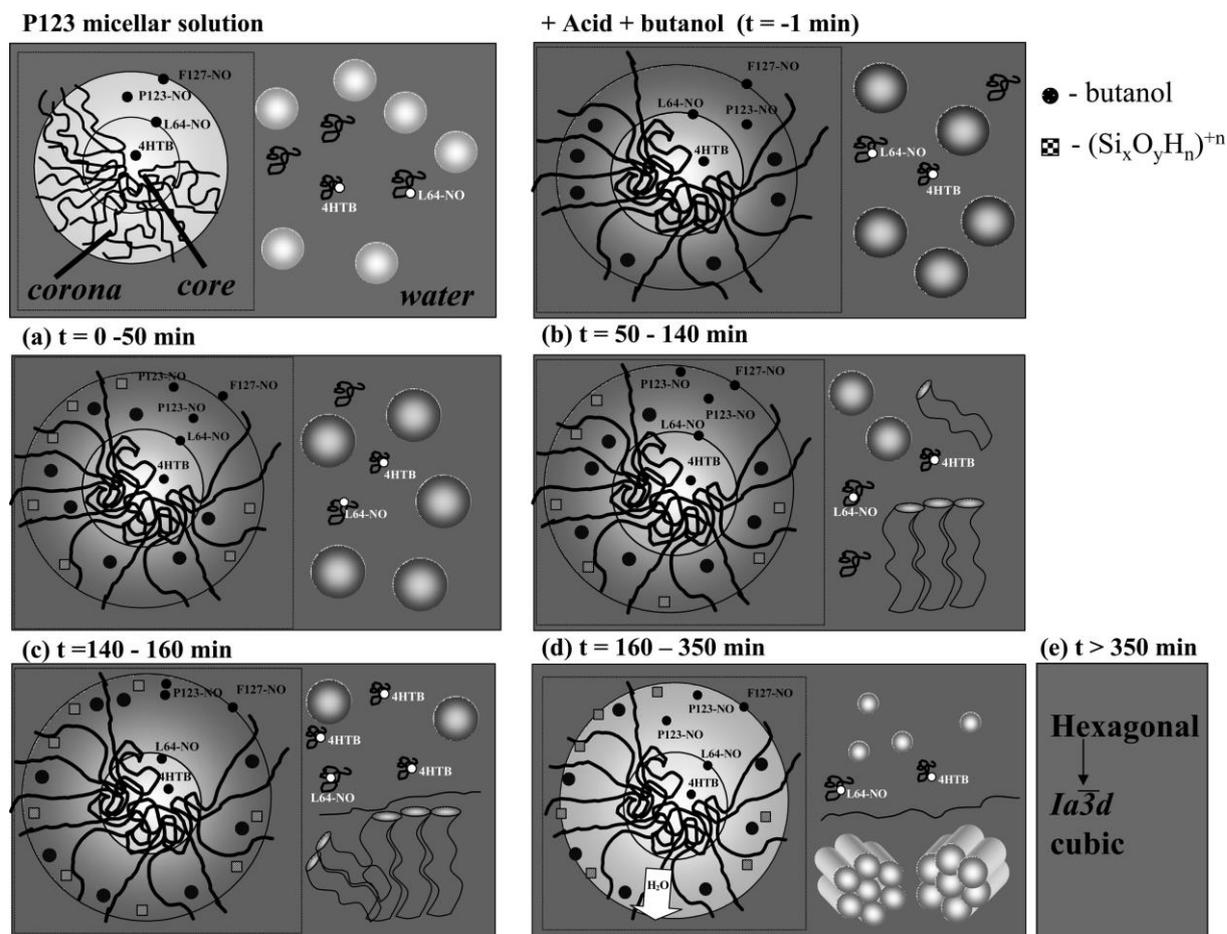


Figure I.12 : Modèle proposé pour la formation du KIT-6 à l'échelle moléculaire.

Le mécanisme de formation du matériau mésoporeux cubique KIT-6 a été étudié sur les deux niveaux moléculaire et mésoscopique. L'addition de butanol à la solution micellaire initiale provoque un gonflement et une forte augmentation des molécules d'eau à la couronne. Ensuite, avec l'addition de TEOS, cinq étapes principales ont été résolues :

- a) **0-50 mn** : seules les micelles sphéroïdales sont présentes, et la condensation des oligomères de silice a lieu à l'interface micelle / eau et à l'intérieur de la couronne, provoquant un appauvrissement des molécules d'eau et de butanol à l'interface cœur-couronne. Le processus de condensation fait diminuer la mobilité des extrémités des chaînes du pluronic situées à l'interface couronne-eau.

- b) **50-140 mn** : les changements au niveau moléculaire sont doux, montrant la poursuite de l'appauvrissement de l'eau, et les micelles filiformes TLMs apparaissent. Vers la fin de cette période, les TLMs s'agrègent.
- c) **140-160 mn** : temps de précipitation. Le cœur de TLMs agrégé devient plus hydrophobe et la taille est réduite, tandis que la taille de la couronne augmente.
- d) **160-350 mn** : la condensation de la silice est accélérée, conduisant à un grand appauvrissement de l'eau et du butanol à partir de la couronne. La taille du cœur augmente, avec une diminution de la polarité des régions de cœur et de couronne. Les TLMs agrégées se transforment en une structure hexagonale.
- e) **6-24 h** : pas de changements sont détectés au niveau moléculaire, et le passage de la phase hexagonale à la phase cubique se produit.

Il a été démontré, également que le butanol n'est pas essentiel dans les premières étapes de la réaction, et peut être ajouté après la formation de la phase hexagonale c'est-à-dire au cours de l'étape e). Le matériau final est caractérisé par des mésopores et des micropores ordonnés, où le degré de microporosité diminue notablement après le traitement hydrothermal.

On conclut qu'au cours de la formation de la mésophase cubique $Ia3d$, les molécules de butanol interpénètrent dans les micelles de P123 et leur migration, des interfaces couronne/PPO-cœur aux interfaces eau/couronne diminue le volume hydrophile (VH) par rapport au volume hydrophobe (VL) et induit donc la transformation des mésostructures de symétrie $P6mm$ à une mésophase cubique $Ia3d$.

CHAPITRE II

PREPARATION ET METHODES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS

CHAPITRE II : PREPARATION ET METHODES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS

Pourquoi structurer un support (ou catalyseur) à partir des zéolithes (1960) ?

La catalyse est un phénomène chimique permettant l'accélération d'une réaction à l'aide d'une substance présente en très faible quantité : le « catalyseur ». Elle est largement utilisée par les industries chimiques et du médicament.

Les zéolithes, aluminosilicates microporeux, découvertes dans les années 1960, ont de nombreuses applications grâce à leurs propriétés remarquables d'adsorbant en plus de la microporosité, l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de leur surface, le caractère échangeable de leurs cations de compensation et leur acidité de Brønsted. Ils offrent de nombreux sites réactionnels à la surface du matériau mais également à l'intérieur. Dans le cas des zéolites, les sites réactionnels possèdent un surplus de protons, qu'elles peuvent céder à des molécules par le biais d'une réaction acido-basique.

L'échange cationique permet l'insertion de protons, de cations alcalins ou de cations métalliques qui génèrent soit une acidité de type Brønsted (catalyse acide) soit une basicité (catalyse basique) et soit une bifonctionnalité. En insérant des nanoparticules de métal, par exemple, dans ces composés poreux, on dispose de catalyseurs possédant donc plusieurs modes d'action. Dans un premier temps, le substrat s'introduit dans les cavités, par l'intermédiaire de pores et réagit avec le métal. Cette dernière caractéristique fait des zéolithes des matériaux très utilisés en catalyse industrielle notamment en raffinage et en pétrochimie. Le formidable intérêt des zéolithes en catalyse réside donc dans la combinaison de leurs propriétés acides et/ou redox et de leur sélectivité moléculaire de forme, alliée à leur stabilité thermique et à leur capacité de régénération.

La combinaison de l'effet discriminant, de par la taille des pores, ainsi que leur acidité bien déterminée, font des zéolithes des catalyseurs de choix, notamment pour la pétrochimie. Ces dernières sont aussi considérées comme des réacteurs à l'échelle nanométrique et pour cela, possèdent une analogie avec les systèmes enzymatiques :

- la différence de taille des pores permet une séparation par exclusion stérique ou encore une sélectivité de forme des molécules.
- le champ électrostatique provoqué par les charges contenues dans la zéolithe permet une discrimination selon la polarité des molécules. Le rapport Si/Al joue ici un rôle important, puisque c'est lui qui va déterminer la quantité de charges et donc la discrimination ou non des molécules polaires.

- l'effet de confinement est provoqué par les interactions de type Van der Waals entre les molécules adsorbées et les parois de la zéolithe. Cet effet vient perturber les orbitales frontières de la molécule qui se trouvent alors activées, exaltant sa basicité.

La limite actuelle la plus importante à l'utilisation des zéolithes comme catalyseur reste leur microporosité (0.5-2 nm) combinée à leur dimension micrométrique qui rendent difficile la diffusion des réactifs et des produits jusqu'aux sites acides du cœur de la particule de zéolithe. Ceci a conduit à une activité de recherche intense sur la préparation d'autres matériaux possédant des pores plus larges qui ouvrent l'accès aux réactifs et permettent ainsi d'augmenter fortement l'activité catalytique.

II.1. Préparation de catalyseurs

Depuis la mise au point, en 1992, de la première famille de silicates et aluminosilicates aux mésopores structurés appelée MCM (Mobil Composition of Matter) de différentes structures, MCM-41 hexagonale, MCM-48 cubique et MCM-50 lamellaire utilisant comme agent structurant les tensioactifs (halogénures d'alkyltriméthylammonium), de nombreuses tentatives de synthèse de matériaux aux pores réguliers et plus larges que ceux des zéolithes ont été développées en utilisant différents surfactants, co-surfactants, conditions de synthèse et méthodes.

L'addition d'auxiliaires organiques aux micelles de structuration a conduit à l'augmentation sensible de la taille des pores de silices mésostructurées permettant de développer une nouvelle famille de silicate de type SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) de symétrie hexagonale avec des épaisseurs de murs plus importantes que celles des silices MCM-41 et des mésopores pouvant être connectés entre eux via des micropores ou des mésopores secondaires contrairement aux solides MCM-41.

D'autres matériaux mésoporeux à base de silice ont été découverts en 2003 comme le KIT-6 (Korea Institute of Technology) de structure cubique tridimensionnelle et de symétrie *Ia3d* synthétisé par le groupe Ryoo [146] en utilisant une combinaison de copolymères tribloc (Pluronic P123) et le butanol pour contrôler la structure des mésopores similaire à celle de MCM-48 [160]. Ce matériau est donc naturellement interconnecté puisque son réseau poreux est constitué de pores principaux qui s'entrecroisent en de nombreuses jonctions.

L'architecture spécifique des matériaux mésoporeux inclue :

- une surface spécifique élevée (de l'ordre de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
- une distribution en taille des pores étroite comprise entre 2 et 50 nm
- un volume poreux important

- une orientation et une interconnectivité des pores
- une vaste gamme de possibilités de fonctionnalisation organique.

Tout ceci peut influencer de manière significative la diffusion et la réactivité des molécules. Ces caractéristiques poreuses importantes rendent ces silices particulièrement attractives en tant que support catalytique après incorporation de divers métaux et oxydes métalliques [161].

L'insertion d'hétéroatomes dans les matériaux mésoporeux siliciques à forte capacité d'échange ionique a été utilisée dans le but de créer des sites catalytiquement actifs [162-164]. Outre les propriétés intrinsèques des métaux et supports, le choix de la méthode de préparation du catalyseur ainsi que les conditions expérimentales utilisées (température, pH, nature du solvant et du précurseur, temps, concentration,...) peuvent influencer les propriétés physico-chimiques du support lors de la mise en contact avec la phase active et de ce fait affecter et modifier les propriétés catalytiques des matériaux formés. En effet, des paramètres importants tels que la cristallinité, l'homogénéité, la morphologie, l'interaction métal-support ou la dispersion peuvent être modifiées.

Le support catalytique choisi pour cette étude est le matériau mésoporeux KIT-6 en raison de sa grande surface spécifique et sa grande stabilité hydrothermale grâce à des parois épaisses. Il est constitué de réseaux de canaux. La structure de ces canaux 3D présente de grands pores ouverts dont la taille peut être contrôlée de 4 à 12 nm et qui sont rarement bloqués au cours des procédés catalytiques [165]. En outre, il est facile pour le réactif de diffuser dans les pores. La synthèse du KIT-6 se différencie de celle de SBA-15 par l'ajout du n-butanol qui agit comme co-tensioactif s'insérant avec les agrégats de copolymères Pluronic P123 en modifiant le rayon de courbure des mésophases micellaires [166,167].

Ainsi, les travaux que nous présenterons ici visent à tester les catalyseurs à base de cobalt supportés sur la silice mésoporeuse de structure cubique $Im3d$ (KIT-6) dans la conversion du méthylcyclopentane en milieu réducteur et dans l'hydrogénation du CO_2 en méthane. Parmi plusieurs voies de synthèse de catalyseurs supportés, nous avons opté pour deux d'entre elles. La première par imprégnation, voie classique la plus répandue permettant d'obtenir des catalyseurs avec une grande résistance mécanique et une bonne dispersion des particules métalliques. Au cours de cette méthode, une solution contenant un précurseur de la phase active est déposée de manière homogène sur toute la surface du support KIT-6. La deuxième dite « synthèse directe » où le cobalt est directement introduit dans le gel de synthèse du support lors de la phase de préparation.

Ce travail de thèse a donc été divisé en quatre parties qui ont requis des méthodes de synthèse différentes. Le Tableau II.1 présente les différents modes de synthèse utilisés lors de la préparation des divers systèmes catalytiques.

Tableau II.1 Différentes méthodes de synthèse utilisées.

Chapitre	Matériaux	Mode de synthèse
Chapitre III	Support de type KIT-6 Acétylacétonate de cobalt ($\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$)	Synthèse hydrothermale directe ou Substitution isomorphe
Chapitre IV	Support de type KIT-6 chlorure de cobalt Acétate de cobalt Nitrate de cobalt Carbonate de cobalt Acide nitrique Solution ammoniacale Solution d'hydroxyde de sodium	Synthèse hydrothermale directe Adsorption Imprégnation avec ajustement de pH
Chapitre V	Support de type KIT-6 Nitrate de cobalt Nitrate de Ca, Sr et Ba Chlorure de Mg	Imprégnation suivie d'un traitement hydrothermale
Chapitre VI	Support de type KIT-6 Nitrate de cobalt $\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2% d'Ir)	Imprégnation à l'acétone

II.1.1. Préparation du support KIT-6

La silice mésoporeuse type KIT-6 est facilement reproductible et est synthétisée dans des conditions hydrothermales en milieu acide en utilisant le tétra-éthylorthosilicate (TEOS, Aldrich) comme source de silice, le Pluronic, copolymère bloc non ionique (P123, masse moléculaire moyenne de 5800, $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$, Aldrich) comme agent structurant, le n-butanol (BuOH, Adrich) comme co-surfactant et l'acide chlorhydrique (HCl à 35%).

Le support KIT-6 a été préparé à partir du protocole relativement reproductible décrit par Kleitz *et al.* [146]. Dans une synthèse typique, 12 g de P123 sont dissous à température

ambiante dans un mélange de 23,6 g d'HCl (37%) et 434 ml d'eau distillée. La solution est maintenue sous agitation vigoureuse pendant 3 à 4 h. Après dissolution complète, la solution est chauffée jusqu'à 35°C. 12 g de butanol sont ajoutés goutte à goutte sous agitation à 35°C. Après 1 heure, 25,8 g de (TEOS) sont alors ajoutés lentement et le gel obtenu est agité à la même température pendant 24 h. Le gel est ensuite transféré dans un autoclave en téflon de 1L pour y subir l'étape de vieillissement par un traitement hydrothermal de 48 h à 100°C dans une étuve. Après filtration du contenu, le solide obtenu est lavé abondamment par de l'eau distillée puis séché à température ambiante. Pour éliminer le surfactant et libérer la porosité, le matériau résultant est calciné dans un four à moufle à 500°C pendant 5 h (montée en température de 1 °C.mn⁻¹). Les différents supports KIT-6 sont synthétisés au laboratoire. En conséquence, leurs caractéristiques (aire spécifique et volume poreux notamment) peuvent légèrement varier d'une synthèse à l'autre.

II.1.2. Catalyseurs mésoporeux monométalliques à base de cobalt préparés par la méthode hydrothermale directe

Nous allons préparer des matériaux mésoporeux Co-KIT-6 avec des rapports n_{Si}/n_{Co} de 50, 25 et 10, par voie directe en utilisant une version adaptée d'une procédure de synthèse hydrothermale pour Si-KIT-6 [146]. Le cobalt va être introduit dans le KIT-6 en milieu acide sous des conditions hydrothermales en utilisant une solution d'acétylacétonate de cobalt ($Co(C_5H_7O_2)_2$). Le copolymère Pluronic P123, non ionique, est utilisé comme agent structurant ; la quantité de précurseur de sel est choisie de façon à avoir le rapport n_{Si}/n_{Co} désiré et est dissoute dans une petite quantité d'éthanol (1 à 2 ml) avant d'être additionnée. Cette méthode permet de combiner les avantages du support silicique qui présente une porosité ouverte et une stabilité thermique intéressante, aux propriétés du cobalt.

La procédure de synthèse typique de Co-KIT-6 est la suivante : 3 g du Pluronic P123 sont dissouts dans 108,5 g d'eau, doublement distillée, et 5,9 g d'acide chlorhydrique à 35 wt.% sous agitation à température ambiante. Après dissolution totale du structurant, 3 g de butanol, comme co-solvant, sont ajoutés goutte à goutte au mélange sous agitation à 35°C. Après 1 h d'agitation, 6,45 g d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et la quantité requise d'acétylacétonate de cobalt dans 1,5 ml d'éthanol sont ajoutés goutte à goutte à la solution homogène limpide. Après une agitation de 24h à 35°C, le gel résultant est transféré dans un autoclave en téflon pour un traitement hydrothermal de 24h à 100°C sous des conditions statiques. Après refroidissement, le gel obtenu, du traitement hydrothermal, est filtré pendant 30 h à température ambiante, lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol-HCl et séché à température ambiante. Pour éliminer le

structurant des pores, la poudre bien sèche ainsi obtenue est calcinée sous air (25-500°C pendant 5h avec une rampe de 1 °C.mn⁻¹).

II.1.3. Catalyseurs mésoporeux monométalliques à base de cobalt préparés par différentes méthodes de synthèse

Les matériaux mésoporeux à base de cobalt ont été préparés par synthèse hydrothermale directe, par adsorption et par imprégnation avec ajustement de pH.

II.1.3.1. Méthode hydrothermale directe

Dans cette partie, nous allons tenter d'incorporer le cobalt dans les parois minérales de la silice mésoporeuse par synthèse directe. Les solides de cobalt vont être introduits dans le KIT-6 en milieu acide sous des conditions hydrothermales en utilisant différentes solutions (chlorure de cobalt, acétate de cobalt, nitrate de cobalt et carbonate de cobalt) afin d'étudier l'effet du sel précurseur.

Les effets de divers paramètres sur la synthèse hydrothermale directe des échantillons mésoporeux Co-KIT-6 avec symétrie cubique Ia3d ont été étudiés. En particulier, l'ordre d'ajout des réactifs, le rapport molaire Si/Co, la température de synthèse hydrothermale et le temps de synthèse qui peuvent influencer le degré d'insertion des hétéroatomes et les propriétés structurales et texturales du matériau.

Les matériaux siliciques mésoporeux Co-KIT-6 avec un rapport molaire Si/Co = 40 ont été préparés selon le protocole de synthèse représenté par la Figure II.1 en utilisant l'agent structurant non ionique, le Pluronic P123. La quantité de précurseur de sel est choisie de façon à avoir le rapport Si/Co désiré et est dissoute dans une petite quantité d'eau distillée (1 à 2 ml) avant d'être additionnée.

La procédure de synthèse typique de Co-KIT-6 est la suivante : 2 g de P123 sont dissouts dans 72 g d'eau, doublement distillée et 3,9 g d'acide chlorhydrique à 35 wt.% sous agitation à température ambiante. Après dissolution totale du structurant, 2 g de butanol, comme co-solvant, sont ajoutés goutte à goutte au mélange sous agitation porté à 35°C. Après 1 h, selon **la procédure 1**, une quantité voulue de précurseur (Si/Co = 40) est ajoutée suivie de 4,3 g de TEOS. Après une agitation de 24h à 35°C, la solution est transférée dans un autoclave en téflon pour un traitement hydrothermal de 24h à 100°C sous des conditions statiques. Après refroidissement, le gel obtenu est filtré, lavé à l'eau distillée puis à l'éthanol et séché à température ambiante. Pour éliminer le structurant des pores, la poudre bien sèche ainsi obtenue est calcinée à 500°C pendant 5h avec une rampe de 1 °C.mn⁻¹ dans un four à moufle.

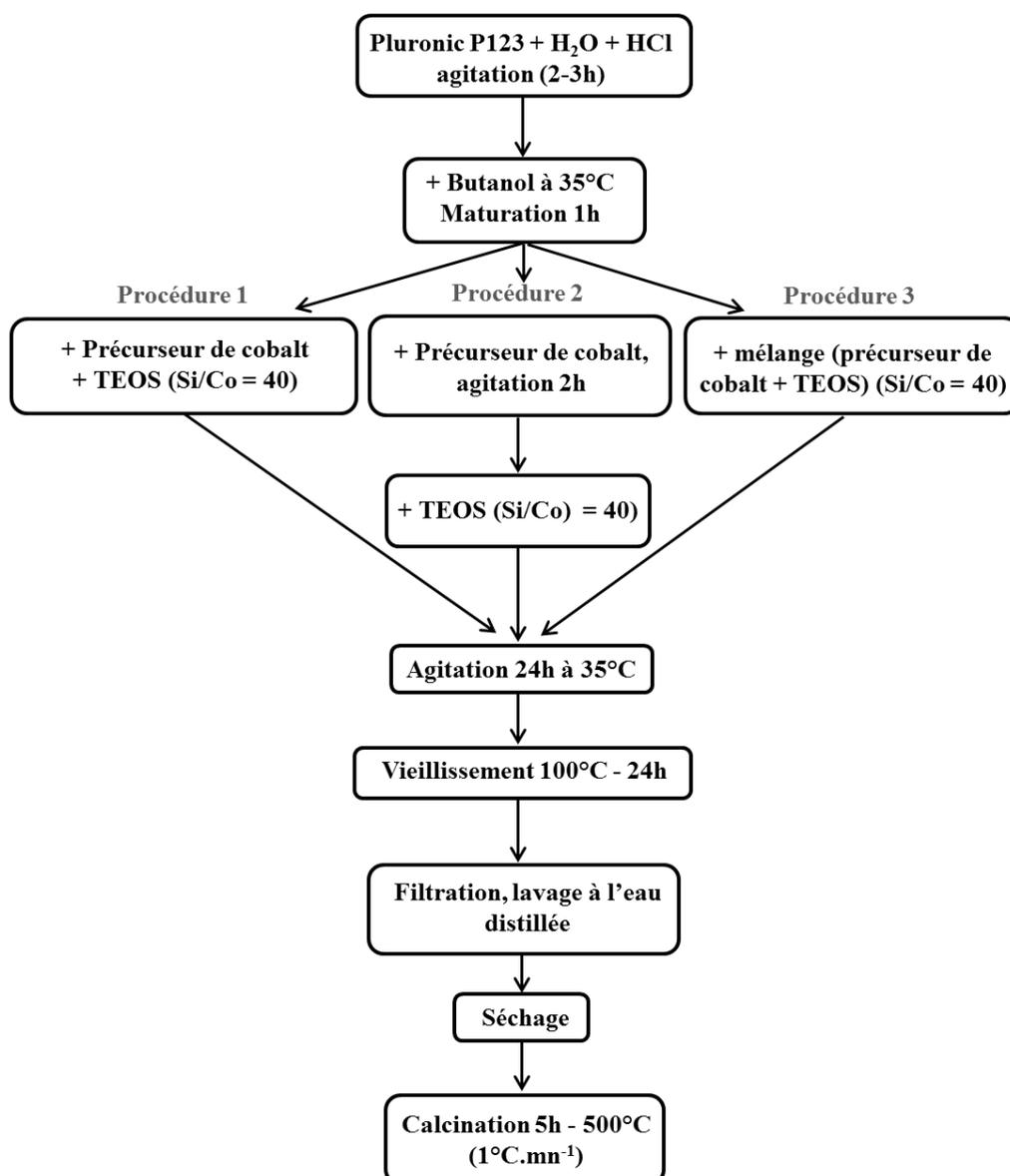


Figure II.1 : Protocole de synthèse de Co-KIT-6 par méthode hydrothermale directe.

Selon **la procédure 2**, le TEOS est ajouté 2h après le sel précurseur et selon **la procédure 3**, un mélange de précurseur et de TEOS est ajouté. Les trois séries d'échantillons synthétisés selon les trois procédures sont notées Co-KIT-6 (x-y) où x désigne la procédure (1, 2, 3) et y le sel précurseur de cobalt (Cl : chlorure de cobalt, Ac : acétate de cobalt, Nt : nitrate de cobalt et Ca : carbonate de cobalt).

Une **quatrième série** d'échantillons est synthétisée selon la procédure 1 en utilisant le nitrate de cobalt comme précurseur de sel avec différents rapports Si/Co= (10, 6, 3). Cette série d'échantillons est noté Co-KIT-6 (1-z) où z désigne le rapport Si/Co (10, 6, 3). Une **cinquième série** d'échantillons est préparée selon la procédure 1 mais avec une durée de vieillissement plus longue de 48 et 72h et pour différents rapports Si/Co (40, 20, 10, 6). Cette série

d'échantillons est notée Co-KIT-6 (z-t) où t désigne la durée du vieillissement (48h, 72h). Une **sixième et dernière série** d'échantillons est synthétisée suivant toujours la même procédure 1 avec une durée de vieillissement de 72h et une température non pas de 100°C comme pour les séries précédentes, mais de 130°C. Les échantillons sont notés Co-KIT-6 (z-t-u) où u désigne la température du vieillissement en autoclave.

II.1.3.2. Méthode par adsorption

La méthode consiste en un dépôt du métal par réaction sélective sur la surface du support [168]. Le support est mis en contact avec un excès de solution de précurseur de métal pendant un temps déterminé. Au final, le solide est séparé de la solution et séché avant traitement thermique. L'objectif est de créer une forte liaison avec la surface, donc une liaison chimique se forme entre l'espèce métallique adsorbée et un ou plusieurs atomes superficiels du solide. Le processus est peu utilisé, mais il a le potentiel pour greffer ou accrocher les éléments actifs à un support. Donc cette technique consiste en une imprégnation humide sans évaporation ultérieure. Elle ne permet, toutefois, pas de déposer sur le support, l'intégralité des espèces métalliques en solution. Il est, de ce fait, nécessaire d'introduire une quantité de sel précurseur supérieure à celle requise pour aboutir à la teneur souhaitée.

Le support silice KIT-6 a été synthétisé par le procédé hydrothermal comme décrit précédemment en utilisant le Pluronic P123 en tant qu'agent structurant et TEOS en tant que source de silice à partir d'un gel de composition molaire suivante:

0,017 P123: 195 H₂O: 1,83 HCl: 1,31 BuOH: 1.00 TEOS.

Ce type de solide présente un arrangement cubique ordonné. Lors de la mise en œuvre de la méthode d'adsorption, le support KIT-6, calciné 5h à 500°C, est mis en suspension dans de l'eau distillée. Un précurseur nitré a été choisi afin d'éviter la présence de chlore sur les catalyseurs. Une solution de nitrate de cobalt dont le volume et la concentration sont fonction des concentrations finales désirées est ajoutée goutte à goutte à la suspension. L'ensemble est agité pendant 6 h à température ambiante, filtré et lavé avec de l'eau distillée. Le solide obtenu est séché à température ambiante et calciné dans un four à moufle à 500°C pendant 4 h avec une rampe de 1 °C.min⁻¹. Les échantillons d'oxyde de cobalt supportés, obtenus ont été appelés:

1.25 mmol Co nitrate/KIT-6 = 1.25Co/KIT-6 soit 6,9 wt.% en Co

6.25 mmol Co nitrate /KIT-6 = 6.25Co/KIT-6 soit 26,9 wt.% en Co

12.5 mmol Co nitrate /KIT-6 = 12.5 Co/KIT-6 soit 42.4 wt.% en Co

II.1.3.3. Méthode par imprégnation avec ajustement de pH

Sous agitation, l'imprégnation en excès où le volume de la solution d'imprégnation est souvent supérieur à celui des pores du support, provoque une interaction entre le métal et le support dans des sites bien définis où l'agent actif est fixé par une liaison métal-support. Un équilibre est finalement atteint après diffusion des différentes espèces dans les pores du support. La synthèse reproductible du catalyseur de cobalt, nécessite le contrôle de tous les paramètres d'imprégnation: la température, le temps de séchage de support, la vitesse d'addition de solution d'imprégnation et la température, ...etc. La répartition initiale du cobalt sur le support dépend dans une large mesure du type et de la concentration des groupes hydroxyle à la surface et du pH de la solution [169].

Les oxydes minéraux tels que SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 et MgO , utilisés couramment comme supports, ont tendance à se polariser. Une fois en suspension dans une solution aqueuse, leurs surfaces se chargent. La charge électrostatique du support joue, dans ce cas, un rôle déterminant, elle sera contrôlée par le pH de la solution. En milieu acide, les sites de surface d'adsorption sont chargés positivement et attirent les anions, tandis qu'en milieu basique, la surface sera chargée négativement et adsorbe les cations. Pour chaque oxyde, il existe un pH où il y a compensation des charges positives et négatives à la surface du solide. Ce pH est appelé point de charge nulle ou point isoélectrique (PIE). Comme l'interaction se fait par échange ionique elle dépend de la nature du précurseur, de sa concentration et du pH. Elle dépend également du type de support et de son état de surface relié directement au PIE. La connaissance du point isoélectrique est donc très utile dans la synthèse des catalyseurs, car elle permet de prévoir les caractéristiques d'adsorption des différents oxydes en fonction du pH de la solution d'imprégnation [170].

La technique d'imprégnation en excès permet d'accéder à des informations utiles par rapport à l'imprégnation à sec qui est généralement utilisée pour la synthèse des catalyseurs industriels telles que : le pH de la solution en excès, la quantité de métal réellement adsorbée sur le support et celle restant en solution. Le pH de la solution d'imprégnation influe sur la charge de la surface du support mésoporeux et donc détermine la force d'interaction entre le précurseur de cobalt et le support mésoporeux. La méthode d'imprégnation avec ajustement de pH est utilisée pour la préparation des catalyseurs supportés à base de nanoparticules de métaux. C'est une technique facile à mettre en œuvre, son principe repose sur la mise en contact du sel précurseur de métal avec le support en ajustant le pH avec des solutions acide ou basique.

La charge en cobalt, ainsi que le pH de la solution d'imprégnation sont des paramètres pertinents dont la variation a été examinée afin d'expliquer la formation des différentes espèces

d'oxydes métalliques provenant de la solution d'imprégnation lorsqu'elle se retrouve en présence du support.

Les matériaux mésoporeux Co/KIT-6 sont préparés par incorporation « post-synthèse » du métal dans la matrice du matériau mésoporeux de type KIT-6 avec ajustement de pH. Pour cela la méthode d'imprégnation par voie humide a été utilisée à deux chargements de 5 et 20% en poids de Co suivant le protocole représenté sur la Figure II.2. Par la méthode d'imprégnation, le solvant et le sel précurseur utilisés sont l'eau et le nitrate de cobalt ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Le pH de la solution d'imprégnation est ajusté à une valeur de pH comprise entre 1,5 et 9 par ajout d'une solution 1N d'acide nitrique ou d'hydroxyde d'ammonium ou d'hydroxyde de sodium. Le support KIT-6 obtenu a été mis en contact avec une solution aqueuse de ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à différents pH. Une évaporation est ensuite effectuée à 100°C dans un évaporateur rotatif. Les solides obtenus sont également séchés à l'étuve à 100°C , puis calcinés sous flux d'air à 500°C pendant 5h avec une rampe de $1^\circ\text{C}.\text{mn}^{-1}$ afin de décomposer le sel précurseur. Les échantillons synthétisés sont désignés par Co/KIT-6 (x-y%), où x = 1,5 ; 3 ; 5 et 9 est la valeur du pH de la solution d'imprégnation et y = 5 et 20 la charge en poids de cobalt. Avant les réactions de catalyse, ils sont réduits *in situ* par l'hydrogène.

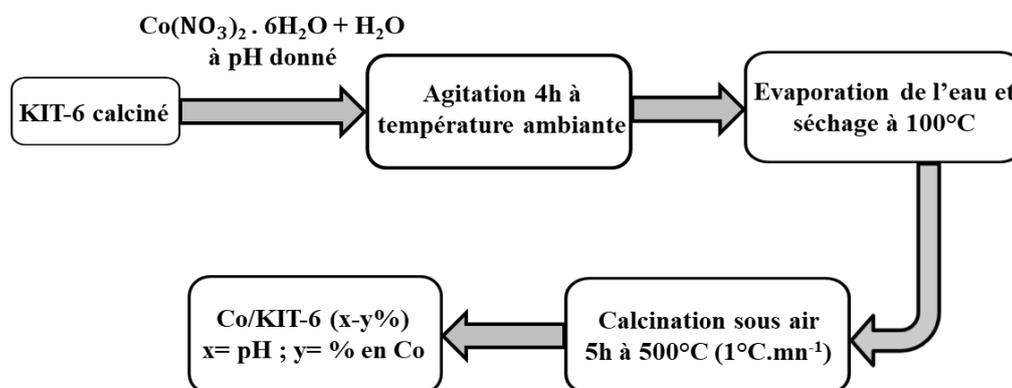


Figure II.2 : Protocole de synthèse de Co/KIT-6 (x-y%) par imprégnation avec ajustement de pH.

II.1.4. Catalyseurs Co/KIT-6 promus par des alcalino-terreux

Pour la préparation de ces catalyseurs, une nouvelle méthode a été utilisée, constituée d'imprégnation suivie de mise en autoclave. Elle comporte les étapes suivantes : dissolution du précurseur de sel, imprégnation du support sous agitation, mise en autoclave, décantation, séchage (élimination de l'eau) et calcination (élimination des espèces accompagnant les cations métalliques). Une éventuelle étape de réduction, *in situ*, complète la synthèse du catalyseur.

Le support mésoporeux KIT-6 utilisé dans cette partie présente une surface spécifique de $780,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, un volume poreux de $0,77 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et un diamètre des pores de $6,7 \text{ nm}$.

Une série de catalyseurs mono M/KIT-6 et bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : métal alcalino-terreux) ont donc été préparés, en utilisant les précurseurs nitrate de cobalt, ou de baryum ou de calcium, ou de strontium ou chlorure de magnésium.

Des catalyseurs monométalliques M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) ont été obtenus par cette méthode de synthèse en suivant les étapes de la Figure II.3.

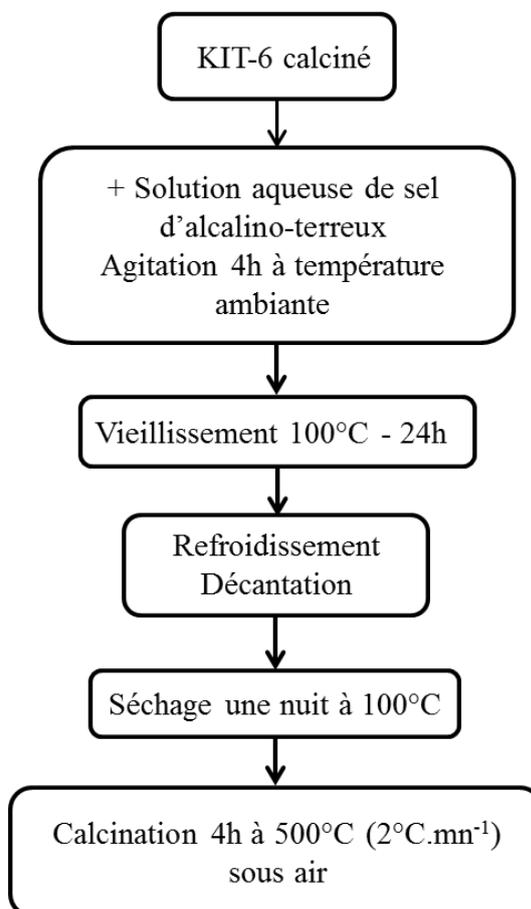


Figure II.3 : Protocole de synthèse des catalyseurs monométalliques M/KIT-6 (M: Mg, Ca, Sr, Ba).

Le support KIT-6 calciné, a été imprégné par une solution aqueuse de sels de précurseurs sous agitation pendant 4h à température ambiante. La suspension est ensuite transférée dans un autoclave en téflon et placée dans une étuve à 100°C pendant 24h. Après refroidissement, le résidu solide est séparé par décantation, séché pendant une nuit dans une étuve à 100°C pour évaporation totale de l'eau. La calcination a été effectuée sous air à 500°C pendant 4h (rampe de 2°C.mn^{-1}). Ainsi, quatre échantillons contenant Mg, Ca, Sr et Ba, avec une teneur de 5% en poids de promoteur de métal, ont été préparés.

Des catalyseurs bimétalliques à base de cobalt supportés sur un mésoporeux de type KIT-6 modifiés par des éléments alcalino-terreux ont été préparés. Les catalyseurs monométalliques M/KIT-6 calcinés sont imprégnés par une solution aqueuse de nitrate de cobalt hexahydraté à 5% en poids de cobalt selon le même protocole opératoire que précédemment et calcinés dans les mêmes conditions. Les catalyseurs de cobalt promus ont été désignés comme Co-M /KIT-6, où M désigne le métal alcalino-terreux.

II.1.5. Catalyseurs mésoporeux monométalliques et bimétalliques à base de cobalt et iridium (Co x) et (Ir-Co x)

Les particules de Co, de faible taille, sont difficilement réductibles du fait des fortes interactions métal/support et métal/oxygène. Il a été montré par de nombreuses études que l'addition d'un métal noble (Ru, Rh, Pt et Pd) à une phase active favorise sa réduction [171,172]. Les métaux nobles ont un impact sur la structure et la dispersion du cobalt sur le support. Le métal promoteur est généralement introduit par co-imprégnation ou imprégnation successive. Ces métaux nobles forment des particules bimétalliques, des alliages et de faible fraction d'oxydes mixtes très peu réductibles. Ils influent sur la réduction des particules d'oxyde de cobalt, l'amélioration de la dispersion du cobalt, l'inhibition de la désactivation du catalyseur, la création de sites actifs par activation à l'hydrogène et l'amélioration de l'activité des sites de surface intrinsèques.

Dans cette étude, nous avons opté pour la méthode d'imprégnation à l'acétone pour l'obtention de matériaux mésostructurés à haute surface spécifique. Elle consiste à effectuer un recouvrement complet et homogène de la surface du support par un précurseur de phase active en présence d'acétone suivi d'un séchage et enfin d'une décomposition du précurseur par calcination en éliminant les espèces nitrées.

La quantité désirée de nitrate de cobalt (10% et 30% en poids) a été dissoute dans de l'eau distillée pour obtenir une solution hydrophile et a été ajouté goutte à goutte à la solution hydrophobe d'acétone.

Les catalyseurs supportés monométalliques à base de cobalt et bimétalliques à base de cobalt et un co-promoteur l'iridium sont synthétisés respectivement par une méthode d'imprégnation et imprégnation successive. Le support KIT-6 est préparé par la méthode sol-gel comme décrit précédemment. Le précurseur de cobalt utilisé est le nitrate de cobalt et celui de l'iridium est l'hexachloroiridate (IV) d'hydrogène hexahydraté $H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$. Les catalyseurs monométalliques Co/KIT-6 chargés à 10 et 30% en poids de métal ont été préparés par imprégnation à l'acétone, utilisée en tant que solvant hydrophobe, en suivant les étapes mentionnées à la Figure II.4. Ainsi, une solution A, constituée d'une solution homogène

contenant la quantité désirée de nitrate de Co (10% ou 30% en poids) a été dissoute sous agitation dans 20 ml d'eau distillée pour obtenir une solution hydrophile. La solution B est formée de 3g de KIT-6 préalablement calciné dans 25ml d'acétone anhydre. La solution hydrophile A est ajoutée goutte à goutte à la solution hydrophobe B. L'ensemble est laissé sous agitation à température ambiante pendant 1h pour une distribution homogène de la phase active, l'excès du solvant est évaporé à température ambiante. Le support imprégné est séché à l'air libre puis une nuit à 60°C. Après séchage, le solide est calciné 5h à 400°C sous flux d'air en utilisant une rampe de 2 °C.min⁻¹. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs sont réduits, *in situ*, par l'hydrogène.

La présence de deux phases métalliques dans un catalyseur est plus favorable en termes de stabilité thermique. Dans ce sens, afin d'évaluer les interactions créées entre les deux métaux et leurs effets en catalyse et d'étudier ainsi l'effet promoteur (effets de synergie), on a introduit un métal noble, l'iridium, sur les deux systèmes catalytiques monométalliques déjà préparés.

Deux autres systèmes bimétalliques, à base de cobalt dopés d'Ir, sont synthétisés. Le protocole d'introduction du deuxième métal, l'Ir est le suivant : 2g de catalyseur monométallique calciné sont lentement imprégnés d'une solution de 1 ml de H₂IrCl₆.6H₂O à 2% diluée dans 15ml d'eau distillée, sous agitation à température ambiante pendant 2h, puis une nuit dans un évaporateur rotatif à 100°C. Afin d'évaporer l'eau, le mélange est placé dans une cloche à vide sous une pression réduite, 1h à température ambiante, puis 3h à 50°C et enfin 3h à 100°C. Les catalyseurs bimétalliques obtenus sont calcinés dans les mêmes conditions que les monométalliques.

Dans un souci de clarté, les catalyseurs mono et bimétalliques sont désignés selon la dénomination suivante : (Co x) et (Ir-Co x) où x fait référence au pourcentage massique de cobalt.

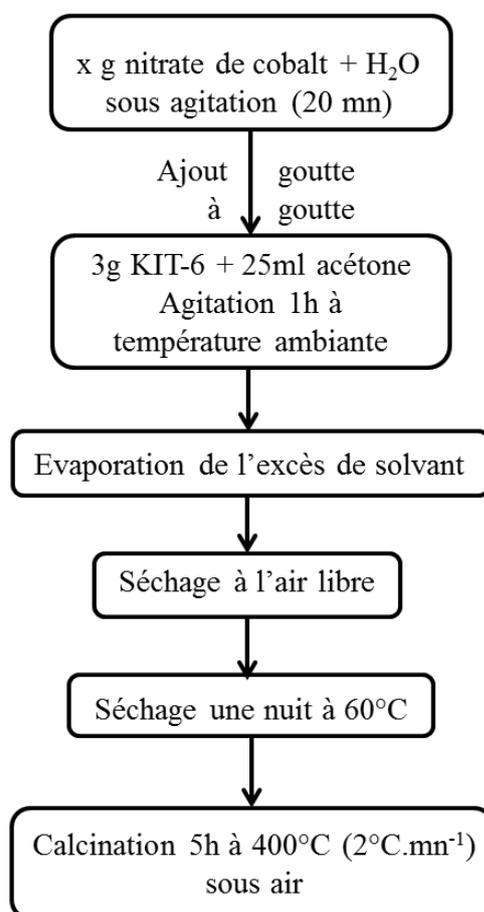


Figure II.4 : Protocole de synthèse des catalyseurs monométalliques Co₁₀ et Co₃₀.

II.2. Techniques de caractérisation utilisées

II.2.1. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption de réflectance diffuse UV-Vis ont été enregistrés sur un spectrophotomètre **Perkin Elmer Lambda 950** disposant d'une sphère d'intégration de 150 mm pour les échantillons diffusant (mesures en transmission ou en réflexion). Il est assisté par ordinateur et sa gamme spectrale s'étend entre 190 et 2500 nm. Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 800 nm et sont présentés comme des spectres normalisés. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel "Perkin Elmer UV WinLab".

II.2.2. Réduction en température programmée (TPR)

Les analyses H₂-TPR des catalyseurs ont été effectuées en utilisant un appareil **Micromeritics Autochem II** équipé d'une cellule de conductivité thermique et d'un piège pour l'élimination de l'eau libérée. La réduction des espèces d'oxyde de cobalt a été estimée par la mesure de l'absorption d'hydrogène des échantillons. Une charge de 30 à 50 mg d'échantillon

est placée dans un réacteur en quartz en forme de U, alimenté d'un débit de 50 ml/mn d'un mélange de gaz réducteur 5% H₂/Ar. L'échantillon dans le four est soumis à un gradient de température allant de l'ambiante à 900°C avec une rampe de chauffage de 10 °C.min⁻¹. La quantité d'hydrogène consommée est mesurée à l'aide d'un détecteur TCD (Thermal conductivity detector) et enregistrée à l'aide d'un ordinateur.

II.2.3. Diffraction des rayons X (D.R.X.)

Les mesures DRX ont été effectuées dans une atmosphère ambiante à l'aide d'un diffractomètre **Bruker D8 Advance** fonctionnant en mode réflexion avec un rayonnement CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), une tension de faisceau de 40 kV et un courant de faisceau de 40 mA. Les échantillons ont été balayés de 0,5° à 4° pour les mesures à petits angles et de 10° à 90° pour les mesures à grands angles en utilisant une taille de pas de 0,02 ° et un temps de pas de 10 s.

II.2.4. Mesure des surfaces spécifiques

La surface spécifique, le volume poreux total et le diamètre moyen de pores ont été mesurés par la méthode adsorption -désorption de N₂ à -196°C en utilisant un appareil **TriStar 3000 de Micromeritics**. Avant les mesures les échantillons ont été dégazés pendant une nuit à 150°C pour désorber l'humidité adsorbée sur la surface. Les surfaces spécifiques ont été calculées avec la partie linéaire des courbes BET (Brumauer-Emmett-Teller). La courbe de distribution de taille de pores a été déterminée par la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption d'azote en utilisant la méthode d'analyse Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

L'épaisseur moyenne de la paroi des pores (w) des silices mésoporeuses a été calculée en combinant le paramètre de maille (a_0) dérivé du motif de diffraction des rayons X et du diamètre de pores (D_{BJH}) dérivé de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote. Pour le solide mésoporeux KIT-6 de structure cubique tridimensionnelle de symétrie $Ia3d$, w a été calculé à partir de la formule :

$$w = \frac{a_0}{2} - D_{\text{BJH}}$$

Le paramètre de maille (a_0), pour le groupe de symétrie $Ia3d$, a été évalué, en utilisant la distance interréticulaire ou interplanaire d du plus intense pic DRX (211).

$$a_0 = d_{\text{hkl}} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} = d_{211} \sqrt{6}$$

II.2.5. Spectroscopie infra-rouge IR

La spectroscopie infrarouge est parmi les techniques les plus utilisées en catalyse hétérogène. Elle permet d'observer la surface du catalyseur pendant la réaction, ceci correspond

à la spectroscopie IR, *in situ* [173]. Les espèces qui se fixent sur la surface peuvent être détectées en suivant leurs modifications et leur évolution vers le produit final, pour comprendre la réaction catalytique.

Les spectres IR ont été enregistrés en utilisant un spectromètre **Perkin Elemer Lamda** sur une plage de 400-4000 cm^{-1} dans des conditions ambiantes. Les bandes d'absorption observées dans cette région sont dues aux vibrations fondamentales des molécules. Elles sont bien résolues et relativement spécifiques. Il est possible d'attribuer la plupart des bandes à un groupement chimique spécifique.

II.2.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Généralement, une substance soumise à un traitement thermique peut subir une modification de ses propriétés physico-chimiques à savoir le changement de phase, la modification de structure et la décomposition.

Une thermobalance est constituée de deux éléments principaux : la balance et le four. La nacelle contenant l'échantillon est suspendue au fléau de la balance et est plongée dans un four programmable en température. Une fois le four raccordé à la balance, la chambre d'analyse est un espace réactionnel étanche dans lequel la température, la nature et la pression des gaz peuvent être choisies et contrôlées. La balance est en général balayée par un gaz vecteur.

Ces analyses ont été effectuées sur un appareil **Q5000 SA. Instrument**. L'échantillon subit une montée en température de l'ambiante à 900°C avec une rampe de température de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{mn}^{-1}$ sous flux d'air (40 $\text{ml}.\text{mn}^{-1}$).

II.2.7. Microscopie électronique à balayage (M.E.B)

L'image MEB est obtenue à partir du rayonnement réfléchi par suite des interactions électron-matière, avec une résolution de l'ordre de 5 nm et un grandissement variant de 20 à 105. La technique présente l'avantage de permettre l'examen d'échantillons massifs avec une très grande profondeur de champ d'où une impression de vision tridimensionnelle. Un faisceau quasi parallèle très fin, d'électrons fortement accélérés par des tensions réglables de 0,1 à 30 kV, balaie, point par point, la surface de l'échantillon à analyser. Les **électrons secondaires** et rétrodiffusés, ceux réfléchis de très faible énergie provenant de la couche superficielle de l'échantillon, dont le nombre dépend de la nature de la surface étudiée, sont tous amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image de la surface. Les images MEB ont été obtenues en utilisant un microscope électronique **Philips XL 30 FEG** fonctionnant à 200 kV. L'échantillon a été dispersé sous forme de film mince sur une grille de cuivre recouverte d'un film très mince de carbone amorphe.

II.2.8. Microscopie électronique en transmission (M.E.T)

La MET avec les techniques analytiques qui peuvent lui être associées, a l'avantage de pouvoir sonder les matériaux au niveau sub-nanométrique et d'en extraire des informations très localisées sur la morphologie, les variations de structure et composition chimique, la taille des particules et les interfaces dans le matériau. Dans le cas des solides mésoporeux, cette technique permet d'accéder à des informations sur la taille des particules ainsi que sur l'organisation des canaux et sur la présence éventuelle de cristallites d'oxyde ou de métal. Les images TEM ont été obtenues sur un microscope **TopCon 2100 FC** fonctionnant à 200 kV.

II.2.9. Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

Les spectres XPS ont été enregistrés sur un spectromètre **Multilab 2000** équipé d'une source de rayons X d'aluminium de 1486,6 eV. Les analyses ont été effectuées dans un système statique ; la pression de base est de 10^{-9} Pa (101 kPa = 1 atm). Les énergies de liaison des éléments ont été référencées au pic de C (1s) situé à 285 eV. Les données brutes ont été traitées par soustraction d'une ligne de base et une fonction mixte Gaussienne/Laurentzienne (30% / 70%) a été appliquée pour la déconvolution des pics.

II.3. Réactivité catalytique

II.3.1. Vitesse d'une réaction

La catalyse hétérogène se caractérise par une grande spécificité dans l'interaction des molécules de réactifs et de produits avec le catalyseur solide [174]. C'est l'étape de chimisorption sur les sites actifs. La compréhension de la réaction catalytique requiert entre autres :

- de bien connaître la surface du catalyseur et plus particulièrement les caractéristiques du système poreux et des sites actifs.
- d'identifier les espèces intermédiaires adsorbées ce qui peut se faire directement (méthodes spectroscopiques) ou indirectement (marquage isotopique des réactifs ou saturation de surfaces par des isotopes, ...).
- d'établir un modèle cinétique de la réaction.

Le degré d'avancement d'une réaction ξ représente le nombre de moles de constituants transformés ou produits, rapporté à un coefficient stœchiométrique unité :

$$\xi = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \quad (\text{Eq. II.1})$$

n_i^0 et n_i sont respectivement les nombres de moles des constituants au temps $t = 0$ et à un temps t donné.

La vitesse d'une réaction est égale à la variation du degré d'avancement par rapport au temps. Cette définition n'a de signification pratique que si l'on connaît le volume, la masse ou l'aire spécifique du catalyseur. D'où différentes définitions ont été adoptées.

L'expression de vitesse (r) réservée au taux d'avancement par unité de masse de catalyseur est nommée "**vitesse spécifique**" [175]. Elle est exprimée en nombre de moles de réactif par unité de temps et par unité de masse de catalyseur.

$$r = \frac{1}{m} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq. II.2})$$

A faible conversion, elle a été calculée à partir de l'équation :

$$r = \alpha \frac{\phi}{m} \quad (\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq. II.3})$$

α : conversion (%)

ϕ : débit d'hydrocarbure à l'entrée du réacteur (mol.s^{-1})

m : masse du catalyseur (g)

Le flux d'hydrocarbure ϕ peut être exprimé en fonction du volume d'hydrocarbure injecté lors des tests catalytiques et du temps de passage de cet hydrocarbure sur le lit catalytique.

$$\phi = \frac{V * \rho}{M * t} \quad (\text{mol.s}^{-1}) \quad (\text{Eq. II.4})$$

V : volume (cm^3)

ρ : masse volumique de l'hydrocarbure (g.cm^{-3})

M : masse molaire de l'hydrocarbure (g.mol^{-1})

t : temps de passage de l'hydrocarbure (s)

La masse de catalyseur est d'environ 0,2 g et le flux d'hydrocarbure dans nos conditions expérimentales est de $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}$. Le rapport ϕ / m reste constant et égal à $7,4 \cdot 10^{-7}$ au cours des expériences.

II.3.2. Energie d'activation d'une réaction

Même si la réaction est spontanée, elle nécessite une énergie d'activation E_a pour débiter. C'est cette barrière énergétique qui joue un rôle dans la cinétique de la réaction. Plus l'énergie

d'activation est grande et plus la réaction est lente. La constante de vitesse (**k**) d'une réaction chimique varie avec la température absolue T (K) suivant la loi expérimentale d'Arrhenius :

$$k = A. e^{-E_a/RT} \quad (\text{Eq. II.5})$$

A: facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence (s⁻¹)

E_a: Energie d'activation apparente (kcal.mol⁻¹)

R : constante des gaz parfaits

En catalyse hétérogène, la vitesse d'une réaction dépend en général des concentrations ou pressions partielles des réactifs et/ou des produits formés, de la température et des variables liées au catalyseur, nature et aire réelle en contact avec le gaz [176].

En supposant que l'expression de la loi de vitesse puisse s'écrire sous la forme "aux puissances":

$$r = k (P_{HC})^n (P_{H_2})^m \quad (\text{Eq. II.6})$$

$$r = A. e^{-E_a/RT} (P_{HC})^n (P_{H_2})^m \quad (\text{Eq. II.7})$$

P_{HC}, P_{H₂} : pressions partielles respectivement par rapport à l'hydrocarbure et à l'hydrogène

n, m : ordres partiels respectivement par rapport à l'hydrocarbure et à l'hydrogène

Dans certains cas, la relation d'Arrhenius se trouve en défaut [177]. En examinant les variations de **Ln r** (à concentrations ou pressions constantes) en fonction de **1/T**, des écarts sont enregistrés dus au fait que la vitesse de ces réactions ne peut plus être représentée, dans tout le domaine de température par une relation simple de type **r = k. f (concentrations)** où la fonction f est indépendante de la température. A relativement basse température, **Ln r** varie linéairement avec **1/T**. A haute température, la vitesse peut diminuer ou augmenter avec la température. Une extrapolation de la droite devient impossible. Souvent, un tel écart s'accompagne d'une complication de la relation entre la vitesse et les concentrations ou pressions et la formation de nouveaux produits de réaction. Ces changements sont généralement dus à l'apparition, à haute température, de nouveaux processus dans le mécanisme de la réaction globale. Ceci va être discuté dans ce qui suit.

Dans le cas où les conditions expérimentales sont constantes P_{HC} = Cte, P_{H₂} = Cte et que seule la température varie, si les conversions sont faibles on peut écrire :

$$r = A. e^{-E_a/RT} * Cte \quad (\text{Eq. II.8})$$

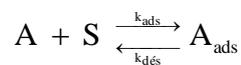
$$\ln r = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \text{Cte} \quad (\text{Eq. II.9})$$

Cette relation montre que $\ln r$ varie linéairement en fonction de $1/T$ et que la pente de cette droite est proportionnelle à l'énergie "d'activation E_a " de la réaction. Cette énergie d'activation est apparente en catalyse hétérogène et va être expliquée ci-dessous. Connaissant la vitesse r grâce à l'expression (Eq. II.6), on peut en déduire donc l'énergie d'activation apparente E_a en portant $\ln r$ en fonction de $1/T$ à partir de l'expression (Eq. II.9).

A regarder de plus près les équations ci-dessus, nous voyons tout de suite, que la surface catalytique ne semble pas intervenir. En effet, les taux d'occupation des sites actifs par les réactifs et les produits ne sont pas pris en compte. Nous allons introduire cette notion maintenant.

Soit une surface S et un réactif A à la pression P_A .

Lors de l'équilibre adsorption-désorption, nous pouvons écrire :



où la vitesse d'adsorption est $v_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} * P_A * \theta_0$ (Eq. II.10)

La vitesse de désorption est $v_{\text{dés}} = k_{\text{dés}} * \theta_A$ (Eq. II.11)

k_{ads} et $k_{\text{dés}}$ sont les constantes de vitesse.

θ_A et θ_0 étant respectivement le taux de recouvrement de la surface en réactif A et le taux de surface libre.

Si la surface S possède n_T atomes de surface, lors de l'adsorption, n_A atomes de surface sont occupés par le réactif A et n_0 atomes de surface sont libres.

$$n_A + n_0 = n_T \Rightarrow \frac{n_A}{n_T} + \frac{n_0}{n_T} = 1 \Rightarrow \theta_A + \theta_0 = 1 \quad (\text{Eq. II.12})$$

A l'équilibre adsorption-désorption ci-dessus correspond une constante d'équilibre

$$K_{\text{ads}} = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{dés}}} = \frac{\theta_A}{P_A * \theta_0} \quad (\text{Eq. II.13})$$

et la vitesse de la réaction est :

$$v_{\text{réaction}} = k * \theta_A = k * K_{\text{ads}} * P_A * \theta_0 \quad (\text{Eq. II.14})$$

où k est la constante de vitesse de l'étape lente.

Comme $\theta_0 = \frac{n_0}{n_T}$ (Eq. II.15), on aura :

$$v_{\text{réaction}} = k * K_{\text{ads}} * P_A * \frac{n_0}{n_T} = K * P_A * n_0 \quad (\text{Eq. II.16})$$

$$\text{où } K = \frac{k * K_{\text{ads}}}{n_T} \quad (\text{Eq. II.17})$$

$$v_{\text{réaction}} = f(\text{conditions expérimentales}) * n_0 (\text{nombre de sites actifs libres}) \quad (\text{Eq. II.18})$$

A partir de l'équation (Eq. II.13) on a :

$$\theta_A = K_{\text{ads}} * P_A * \theta_0 \quad (\text{Eq. II.19})$$

$$\text{et } \theta_A + \theta_0 = 1$$

$$\text{d'où } \theta_0 = \frac{1}{1 + K_{\text{ads}} * P_A} \quad (\text{Eq. II.20})$$

Donc l'équation (Eq. II.14) devient :

$$v_{\text{réaction}} = k \frac{K_{\text{ads}} * P_A}{1 + K_{\text{ads}} * P_A} \quad (\text{Eq. II.21})$$

Ceci est l'équation de la vitesse de réaction selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Selon les conditions expérimentales ou la chaleur d'adsorption du réactif A, la fraction libre θ_0 aura 2 valeurs limites :

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + K_{\text{ads}} * P_A} \quad \text{cas I} \quad \text{si } K_{\text{ads}} * P_A \gg 1 \quad \theta_0 \approx \frac{1}{K_{\text{ads}} * P_A} \approx 0$$

$$\text{cas II} \quad \text{si } K_{\text{ads}} * P_A \ll 1 \quad \theta_0 = 1$$

L'expression de la vitesse de la réaction sera :

$$\text{Cas I : } v_{\text{réaction}} = k$$

$$\text{Cas II : } v_{\text{réaction}} = k * K_{\text{ads}} * P_A$$

Quand la vitesse de la réaction va augmenter lors de la détermination de "l'énergie d'activation" E_a , le taux de recouvrement de la surface va évoluer aussi.

Si au départ $\theta_0 \approx 0$ toute la surface est occupée. Quand la température va augmenter θ_0 va augmenter pour tendre vers 1. En même temps l'énergie d'activation change de l'énergie vraie E_0 donnée par k à l'énergie d'activation apparente $E_0 + \Delta H_{\text{ads}}$ donnée par $k * K_{\text{ads}}$ et

ΔH_{ads} est négatif car toute réaction d'adsorption est exothermique. Ceci explique que la valeur de l'énergie d'activation peut évoluer en fonction des conditions expérimentales [178].

Pour aussi expliquer les changements de valeurs des énergies apparentes d'activation quand la température augmente on peut aussi proposer qu'il y a un changement de mécanisme et que l'étape lente n'est plus la même.

Levenspiel [179] a suggéré deux types de processus en fonction de la température :

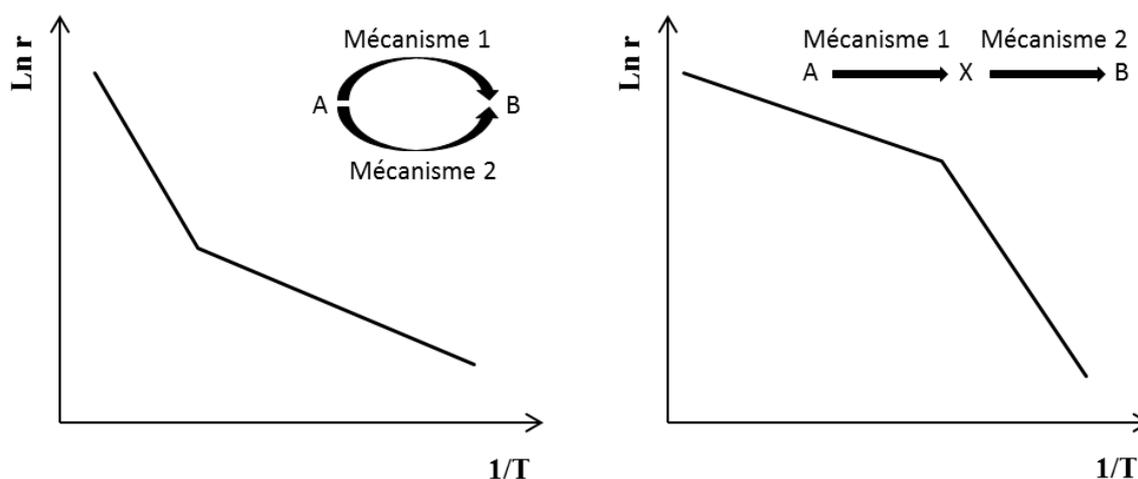


Figure II.5 : Logarithme népérien de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température

Une autre définition de la vitesse est introduite c'est la vitesse intrinsèque qui s'exprime par :

$$\frac{1}{A} \frac{d\xi}{dt} \quad (\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}) \quad (\text{Eq. II.22})$$

où A est l'aire du catalyseur (cm^2)

La relation (Eq. II.22) est celle qui permet une meilleure comparaison entre les résultats des différents travaux. Cette définition a été améliorée par la suite vu qu'une unité de surface de catalyseur peut correspondre à des nombres de sites actifs très variables. L'activité mesurée a été rapportée donc à celle d'un site actif appelée vitesse ou fréquence de rotation (Turn Over Frequency TOF).

II.3.3. Vitesse de rotation (TOF) d'une réaction

La vitesse de rotation (TOF) est définie comme le nombre de parcours réactionnels ou de molécules transformées par site catalytique et par unité de temps, pour une réaction à une température, pression et composition de réactifs donnée, et pour un degré d'avancement bien défini. Si ce dernier n'est pas spécifié, c'est qu'il tend vers zéro et correspond donc à une vitesse initiale [180].

$$\text{TOF} = \frac{\frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{V_{cat} * t}}{\frac{n_{cat}}{V_{cat}}} = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{n_{cat} * t} \quad (\text{Eq. II.23})$$

Elle est liée aussi à l'activité catalytique ou vitesse spécifique r par la relation suivante:

$$\text{TOF} = \frac{r * M}{D} \quad (\text{Eq. II.24})$$

TOF : fréquence de rotation (s^{-1})

M : masse molaire du cobalt ($58,93 \text{ g.mol}^{-1}$)

D : dispersion

TOF présente plusieurs avantages :

- Comparer de façon immédiate les résultats des différents catalyseurs, de telles comparaisons sont beaucoup plus incisives que celles réalisées avec la vitesse spécifique.
- Bien qu'une valeur de TOF soit approximative (en raison des approximations réalisées dans le comptage des sites), elle peut révéler si le catalyseur est un véritable catalyseur ou simplement un réactif.
- Fournir l'absence d'effets indésirables dans les mesures de vitesse suite aux transferts de chaleur et de matière.
- Indiquer l'importance ou non de l'anisotropie cristalline comme en témoigne éventuellement la taille des clusters.
- Enfin, les valeurs de TOF sont utiles pour évaluer le potentiel de nouveaux matériaux catalytiques par rapport aux catalyseurs utilisés actuellement.

II.3.4. Montages expérimentaux

II.3.4.1. Conversion du MCP

Les performances catalytiques des différents solides mésoporeux à base de cobalt ont été testées dans la conversion du méthylcyclopentane (MCP acquis d'Aldrich, pureté > 99%) en milieu réducteur. La réaction du MCP a été effectuée en utilisant une méthode de pulses sous hydrogène à pression atmosphérique dans le bâti représenté par la Figure II.6.

Ce dispositif expérimental est composé d'un réacteur en quartz placé dans un four. Le contrôle des températures de traitement et de réaction est réalisé à l'aide d'un thermocouple monté sur la paroi du réacteur au niveau du lit catalytique posé sur de la laine de quartz. L'utilisation de l'azote comme gaz de purge est indispensable avant chaque test catalytique pour éliminer l'air se trouvant dans le système. Cet azote purge aussi le catalyseur après la réaction catalytique avant l'ouverture du réacteur et le déchargement du catalyseur, pour une couverture inerte. La température du four et de la rampe de chauffe sont fixées à partir du bloc de commandes.

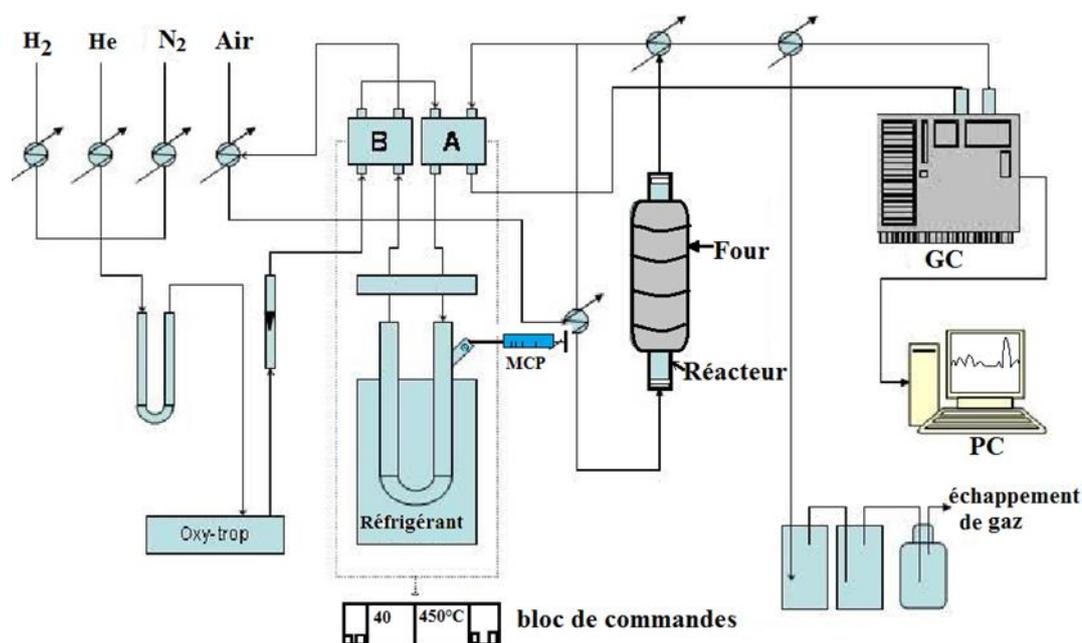


Figure II.6 : Schéma du bâti catalytique de conversion du MCP.

Une masse de 200 mg de catalyseur est placée dans le réacteur où elle subit un traitement *in situ* sous H_2 en temps et températures avant les tests catalytiques. 5 μ l de MCP sont ensuite injectés dans un piège en U maintenu à la température désirée grâce à un mélange réfrigérant d'azote liquide et d'anisole fixant ainsi la tension de vapeur du réactif. L'hydrogène utilisé pour les traitements et les tests catalytiques passe par le bas du réacteur chargé en catalyseur et son

flux est ajusté par un débitmètre à 40 ml.min⁻¹. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (GS-2010 Plus, Shimadzu) en utilisant une colonne capillaire maintenue à 50°C avec l'hélium comme gaz vecteur et un détecteur à ionisation de flamme (FID). Les expériences ont été répétées plusieurs fois pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus.

L'activité catalytique et les performances des catalyseurs ont été mesurées en termes de conversion et de sélectivité, qui sont définies comme suit :

$$\text{Conversion, } \alpha = \frac{\sum_{i=1}^n (i/n) C_i}{C_n^0 + \sum_{i=1}^n (i/n) C_i} * 100 \quad (\text{mol}\%) \quad (\text{Eq. II.25})$$

$$\text{Sélectivité, } S_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i} * 100 \quad (\text{mol}\%) \quad (\text{Eq. II.26})$$

où C_i le pourcentage molaire du produit avec i atomes de carbone et C_n^0 le pourcentage molaire en MCP ($n=6$) restant.

II.3.4.2. Hydrogénation de CO₂ en méthane

Les tests catalytiques ont été réalisés dans un bâti catalytique (Figure II.7) composé de :

- bouteilles de gaz de N₂, CO₂, H₂ de pureté 99,9995%
- la température du réacteur est réglée par informatique
- Trois débitmètres massiques électroniques Brooks (1) pour fixer ou contrôler les débits de N₂, CO₂, H₂, en entrée de réacteur
- Un mélangeur pour homogénéiser le flux de réactifs (2)
- Un réacteur (3) en quartz ou inox de 6 mm de diamètre, à lit fixe et à écoulement continu (Vinci Technologies) placé dans un four (4) dont la température de chauffage est réglée par des thermocouples (5)
- Deux pièges (6,7) pour récupérer l'eau qui a été trappée par effet Peletier
- Une ligne chauffée à 100°C jusqu'au micro chromatographe CG (SRA-GC 3000.FR) équipé de deux modules, chaque module est composé d'un injecteur, d'une colonne et d'un détecteur TCD qui analyse la phase gazeuse. Les produits gazeux à analyser passent dans les deux colonnes capillaires ayant des phases stationnaires différentes. Le module A est constitué d'un injecteur "back flush", le gaz vecteur est l'Ar et la colonne est un tamis moléculaire 5A. Le module B est composé d'un injecteur normal, l'He est utilisé comme gaz vecteur et la colonne est du Paraplot U (CO₂).

- Le montage comporte également un circuit "by-pass" qui court-circuite le réacteur. Un manomètre (8), un capteur de pression (9) et une vanne millimétrique (10) règlent la pression.
- Un gazomètre en sortie du réacteur contrôle le débit total.

L'hydrogénation du dioxyde de carbone a été effectuée à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe à écoulement descendant en pyrex et quand les pressions sont plus élevées, un réacteur en inox est utilisé. Dans tous les cas, la gamme de température est comprise entre 300 et 500°C. Un thermocouple a été inséré dans le four afin de mesurer la température de prétraitement et de réaction. Tous les gaz ont été contrôlés et calibrés par des régulateurs de débit massique. L'alimentation en réactif comprend un mélange gazeux de H₂/CO₂ avec un rapport molaire de 4/1 (rapport stœchiométrique de la méthanation de CO₂). Les catalyseurs ont été réduits *in situ* dans le réacteur avec H₂ à une température T (°C) pendant une durée t (h) avant chaque expérience catalytique. La réaction d'hydrogénation de CO₂ a été effectuée à une vitesse spatiale horaire de gaz GHSV (Gas Hour Space Velocity) de 33ml / g_{cat} h.

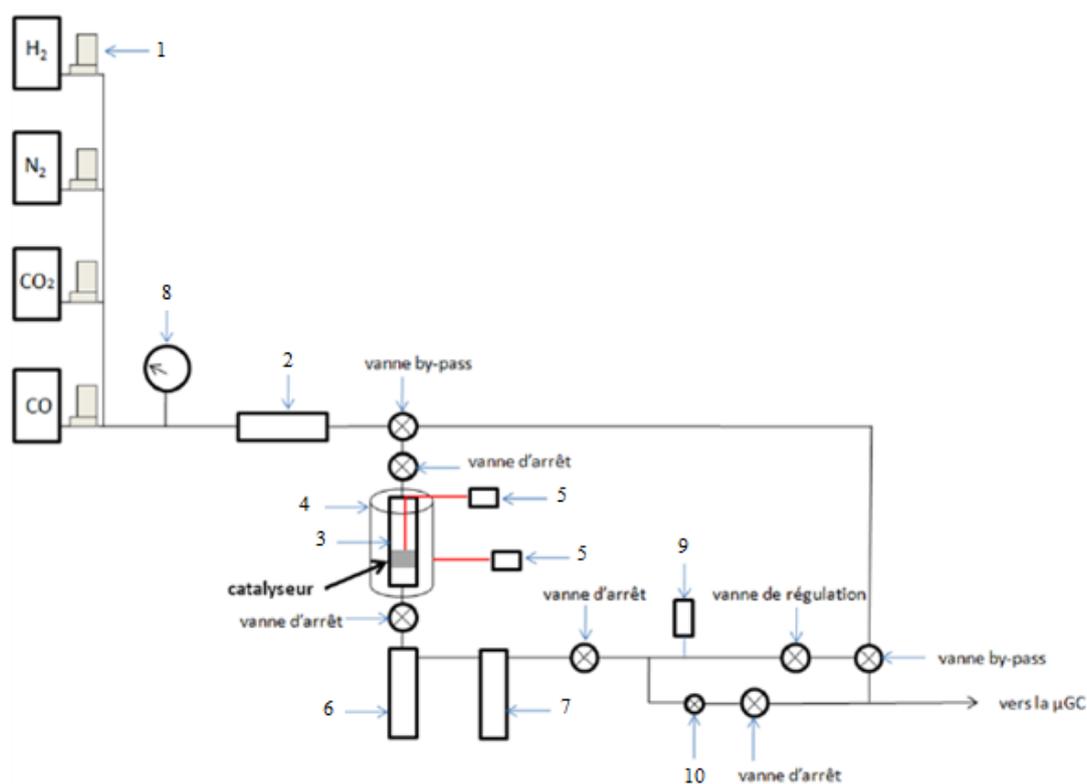


Figure II.7 : Schéma du bâti catalytique d'hydrogénation du CO₂ en méthane.

Les gaz effluents du réacteur sont injectés périodiquement et analysés en ligne par le micro-chromatographe. Pour tous les essais catalytiques permettant d'évaluer l'activité en fonction de la température, les conversions considérées résultent d'une moyenne de cinq à dix analyses effectuées à intervalles de temps de trois minutes, une fois l'équilibre thermique atteint. Une série d'analyses en by-pass est effectuée à la fin de chaque test catalytique afin de vérifier la composition du mélange réactionnel.

La conversion de CO₂ est calculée comme suit:

$$\alpha_{\text{CO}_2}(t) = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - n_{\text{CO}_2}^{\text{out}}(t)}{n_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} * 100 = \frac{n_{\text{CO}_2}^{\text{in}}(\text{by pass}) - n_{\text{CO}_2}^{\text{out}}(t)}{n_{\text{CO}_2}^{\text{in}}(\text{by pass})} * 100 \quad (\text{Eq. II.27})$$

La conversion du CO₂ représente le pourcentage de moles de CO₂ converties en produits de réaction. Le débit molaire d'entrée de CO₂ ($n_{\text{CO}_2}^{\text{in}}$) est égal au débit molaire de sortie de CO₂ "by pass" $n_{\text{CO}_2}^{\text{in}}(\text{by pass})$ qui est la valeur du flux de sortie de CO₂ lorsque le CO₂ va directement au micro-GC sans passer par le réacteur. Ce "by-pass du réacteur" est rendu possible grâce à une vanne placée à côté du réacteur. La valeur du débit de sortie du CO₂ "by-pass" est généralement mesurée avant et après la réaction pour vérifier qu'elle n'a pas varié.

L'azote servant d'étalon interne est ajouté au flux de réactifs. Ainsi, la conversion de CO₂ peut être calculée d'une manière différente de la première :

$$\text{Par étalon interne N}_2 : \alpha_{\text{CO}_2}(\%) = \left(1 - \frac{n_{\text{CO}_2} * n_{\text{N}_2}^{\text{in}}}{n_{\text{N}_2} * n_{\text{CO}_2}^{\text{in}}} \right) * 100 \quad (\text{Eq. II.28})$$

On peut aussi déterminer α_{CO_2} à l'aide du bilan carbone :

$$\alpha_{\text{CO}_2}(\%) = \left(1 - \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}}} \right) * 100 = \frac{n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}}} * 100 \quad (\text{Eq. II.29})$$

La sélectivité du méthane et le rendement global sont calculés :

$$\text{Sélectivité en CH}_4 : S_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4} + n_{\text{CO}}} * 100 \quad (\text{Eq. II.30})$$

$$\text{Rendement} : R(\%) = \frac{\alpha_{\text{CO}_2} * S_{\text{CH}_4}}{100} \quad (\text{Eq. II.31})$$

CHAPITRE III

CATALYSEURS MESOPOREUX MONOMETALLIQUES A BASE DE COBALT (Co-KIT-6) PREPARES PAR LA METHODE HYDROTHERMALE DIRECTE

CHAPITRE III : CATALYSEURS MESOPOREUX MONOMETALLIQUES A BASE DE COBALT (Co-KIT-6) PREPARES PAR LA METHODE HYDROTHERMALE DIRECTE

Dans cette partie, nous allons tenter d'incorporer le cobalt dans les parois minérales de la silice mésoporeuse par synthèse directe. Les solides de cobalt vont être introduits dans le KIT-6 en milieu acide sous des conditions hydrothermales en utilisant une solution d'acétylacétonate de cobalt ($\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$). Cette méthode permet de combiner les avantages du support silicique qui présente une porosité ouverte et une stabilité thermique intéressante, aux propriétés du cobalt. Les matériaux siliciques mésoporeux Co-KIT-6 avec différents rapports molaires $n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}} = 10, 25, 50$ ont été préparés.

III.1. Caractérisation. Effet du rapport $n_{\text{Si}} / n_{\text{Co}}$ **III.1.1. Microscopies électroniques MEB et TEM**

Les morphologies des catalyseurs Co-KIT-6 avec différents rapports $n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}}$ ont été analysées en utilisant la MEB (Figure III.1). Les images MEB des échantillons Co-KIT-6 avec des charges en cobalt faible ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}} = 50$) et élevée ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}} = 10$) sont similaires, suggérant que l'incorporation d'une grande quantité de cobalt dans la structure n'affecte pas fortement la morphologie du catalyseur. Tous les catalyseurs sont composés d'agrégats denses et rocaillieux.

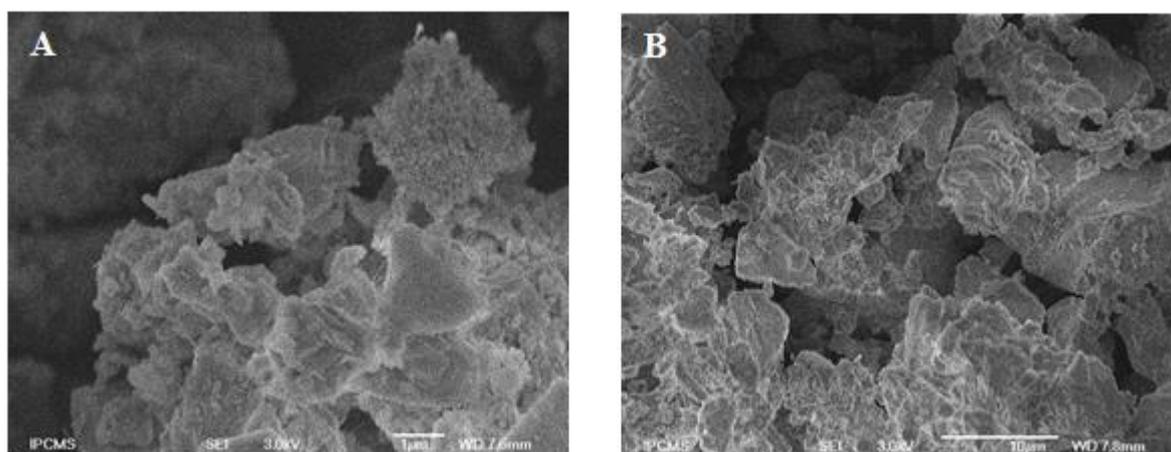


Figure III.1 : Images MEB des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à 100°C pendant 24h avec des rapports $n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}} = 50$ (A) et $n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}} = 10$ (B).

La Figure III.2 montre des images TEM de Co-KIT-6 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}} = 25$). Les pores uniformes du KIT-6 sont clairement visibles et aucun dommage n'a été causé dans l'arrangement des pores par substitution isomorphe.

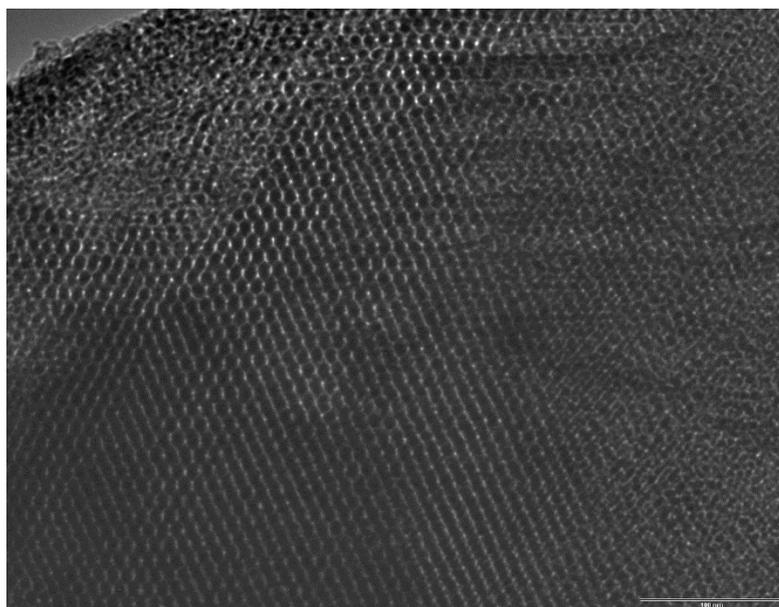


Figure III.2 : Image TEM du catalyseur Co-KIT-6 synthétisé à 100°C pendant 24h avec un rapport n_{Si}/n_{Co} = 25.

Les rapports molaires n_{Si}/n_{Co} des solides ont été déterminés par spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) au Service Central d'Analyse du CNRS-Solaize.

Les rapports molaires n_{Si}/n_{Co} des matériaux calcinés sont mentionnés dans le Tableau III.1 et comparés aux valeurs n_{Si}/n_{Co} du gel de synthèse. Les rapports molaires n_{Si}/n_{Co} des matériaux calcinés, obtenus à partir de l'analyse ICP et XPS, sont supérieurs à ceux du gel de synthèse. Cependant, une légère augmentation du rapport n_{Si}/n_{Co} , à partir de XPS, a été observée par rapport à l'analyse chimique.

Tableau III.1: Effet du rapport n_{Si}/n_{Co} sur les propriétés structurales et texturales des catalyseurs Co-KIT-6 calcinés.

Echantillon	n_{Si}/n_{Co}			a_0 (nm) ^c	S_{BET} (m ² .g ⁻¹) ^d	V_p , BJH (cm ³ .g ⁻¹) ^e	d_p , BJH (nm) ^f	w (nm) ^g
	gel	calciné ^a	XPS ^b					
Co-KIT-6								
(n_{Si}/n_{Co} = 50)	50	62	69	20,52	800	1,08	6,3	3,96
(n_{Si}/n_{Co} = 25)	25	29	36	21,00	690	1,03	6,5	4,00
(n_{Si}/n_{Co} = 10)	10	14	22	21,78	408	0,75	6,6	4,29

^a: obtenu par analyse chimique ICP.

^b: obtenu par analyse XPS.

^c: Paramètre de maille calculé à partir des résultats DRX correspondant à une structure cubique des pores avec une symétrie $Ia3d$, $a_0 = d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$, où les valeurs de diffraction d_{hkl} sont évaluées en utilisant la distance inter-réticulaire correspondant au pic DRX (211). $a_0 = \sqrt{6} \cdot d_{211}$.

^d: Surface spécifique BET obtenue à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂

^e: Volume poreux déterminé à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour $P/P_0 = 0,98-0,99$.

^f: Diamètre poreux moyen déterminé par la méthode B.J.H (volume poreux dV/dD , modèle des pores cylindriques).

^g: Epaisseur moyenne des parois calculée à partir de la formule: $w = (a_0/2) - d_p$.

III.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Pour les mesures DRX à petits angles, les échantillons ont été balayés de $0,5^\circ$ à 4° et pour celles à grand angles de 10° à 90° en utilisant une taille de pas de $0,02^\circ$ et un temps de pas de 10 s.

La Figure III.3 montre les diffractogrammes des rayons X sur poudre à petits angles des échantillons Co-KIT-6 avec différents rapports n_{Si}/n_{Co} après calcination. Tous les échantillons ont deux réflexions bien résolues, (211) et (220), qui sont associées à la symétrie $Ia3d$ de la structure ordonnée cubique des pores. Le diagramme DRX à petits angles de l'échantillon Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 50$) a de fortes réflexions de premier ordre, caractéristiques des matériaux KIT-6 [10,146], confirmant que la structure cubique est conservée après l'addition de cobalt. Cependant, les intensités maximales du pic d_{211} de premier ordre des échantillons Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 25$) et Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 10$), qui ont des teneurs en cobalt plus élevées, diminuent par rapport à celle de Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 50$). Ces résultats indiquent que les réflexions ne sont pas très ordonnées et que ces échantillons sont structurellement déformés en raison des interactions entre les espèces de cobalt et de silice lorsque le cobalt est incorporé dans le réseau. L'absorption des rayons X des espèces de cobalt pourrait également contribuer à cet effet. L'augmentation de la quantité de cobalt dans les matériaux conduit à un déplacement de la position de pic de réflexion du catalyseur Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 10$) à un angle inférieur à celui du Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 50$). Le déplacement du pic d_{211} vers un angle inférieur et son élargissement avec une teneur croissante en cobalt révèle que le treillis se dilate et que l'espacement d augmente lorsque le cobalt est incorporé dans la structure du KIT-6. L'épaisseur moyenne des parois augmente de 3,96 pour Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 50$) à 4,29 pour Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 10$) alors que davantage de cobalt est introduit dans la structure KIT-6. L'augmentation du paramètre de maille avec un rapport n_{Si}/n_{Co} décroissant est en accord avec des atomes de cobalt coordonnés tétraédrique dans la silice KIT-6. On s'attend à ce que le paramètre de cellule unitaire augmente lorsque des cations métalliques sont incorporés dans la structure parce que le rayon ionique du cobalt est plus grand que celui du Si, ce qui entraîne une liaison Co-O plus longue que la liaison Si-O. Ainsi, le plus grand rayon ionique et la plus longue liaison Co-O conduisent à une augmentation du paramètre de maille (a_0) (Tableau III.1). Des résultats similaires ont également été rapportés pour des matériaux mésoporeux substitués par des métaux [181,182].

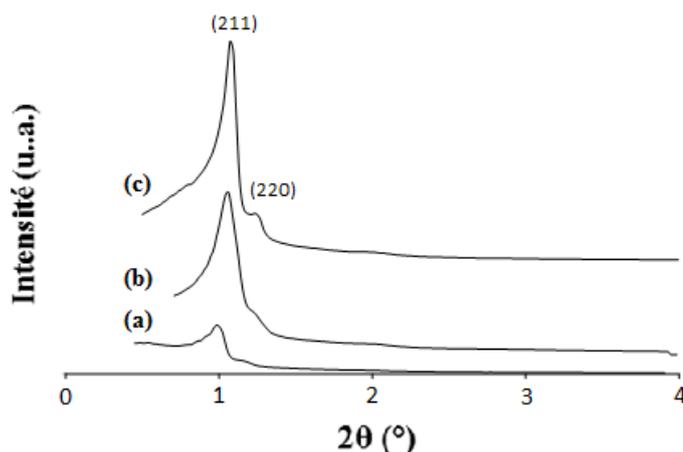


Figure III.3 : Diffractogrammes à petits angles des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à 100°C pendant 24h avec des rapports $n_{Si}/n_{Co}= 10$ (a), $n_{Si}/n_{Co}= 25$ (b) et $n_{Si}/n_{Co}= 50$ (c).

Les phases cristallines de cobalt ne sont pas détectées dans les diagrammes de diffraction des rayons X à grands angles (Figure III.4) de Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 50$), Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 25$) et Co -KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 10$), suggérant que les espèces métalliques sont dispersées de manière homogène sur le support ou que leurs compositions sont inférieures à la longueur de cohérence de la diffusion des rayons X.

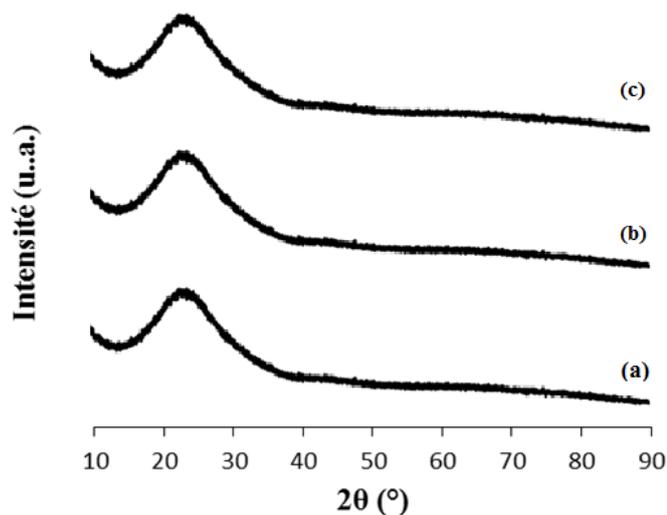


Figure III.4 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à 100°C pendant 24h avec des rapports $n_{Si}/n_{Co}= 10$ (a), $n_{Si}/n_{Co}= 25$ (b) et $n_{Si}/n_{Co}= 50$ (c).

III.1.3. Mesures des surfaces spécifiques par la technique B.E.T. (S_{BET})

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 des catalyseurs calcinés avec différents rapports n_{Si}/n_{Co} sont représentées sur la Figure III.5. Les échantillons présentent une boucle d'hystérésis de type H1 et une forte étape de condensation capillaire d'azote dans la plage P/P₀

de 0,7-0,8, typique des grands mésopores uniformes avec une distribution étroite de la taille des pores. Une boucle d'hystérésis parallèle, caractéristique des mésopores de grande taille et fortement ordonnés avec une distribution uniforme des tailles de pores, est observée pour les échantillons Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 50$) et le Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 25$). Ces résultats indiquent clairement que les catalyseurs ont une porosité texturale uniforme. Les catalyseurs ont des isothermes de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux ordonnés selon la classification IUPAC. Cependant, la hauteur de la boucle d'hystérésis Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}=10$) est plus faible en raison de la forte charge de métal dans les mésopores. Le point d'inflexion se déplace légèrement vers des pressions relatives plus élevées car plus de métal est incorporé dans la structure, indiquant que la taille des pores augmente.

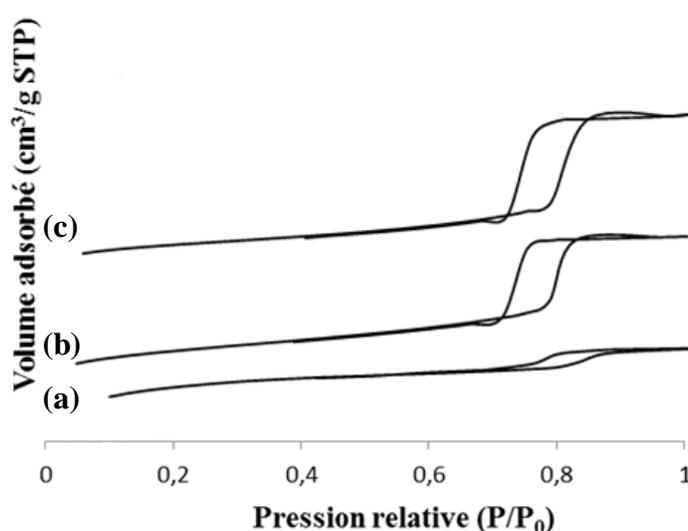


Figure III.5 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à $100^\circ C$ pendant 24h avec des rapports $n_{Si}/n_{Co}=10$ (a), $n_{Si}/n_{Co}=25$ (b) et $n_{Si}/n_{Co}=50$ (c).

La surface spécifique (S_{BET}), le volume cumulé des pores (V_p) et le diamètre des pores (d_p) des catalyseurs Co-KIT-6 sont listés dans le Tableau III.1. Les plus petites valeurs pour le Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co} = 10$) pourrait être dû à la diminution de son ordre structurel. Cependant, la réduction du volume des pores avec l'augmentation de la teneur en Co pourrait être due à l'obstruction de certains des canaux mésoporeux Co-KIT-6 avec des espèces d'oxyde de cobalt pendant la calcination. Il convient de noter que ces paramètres ne varient pas beaucoup avec la teneur en cobalt pour les échantillons Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 50$) et Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 25$). Ces paramètres ne diminuent significativement que pour l'échantillon de Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 10$), vraisemblablement en raison de la présence d'une quantité importante de cobalt. Ces données ont été combinées avec les résultats de DRX pour estimer l'épaisseur w de la paroi des

catalyseurs Co-KIT-6. L'épaisseur de la paroi des catalyseurs Co-KIT-6 augmente avec l'augmentation de la teneur en cobalt (Tableau III.1).

III.1.4. Spectroscopie Infra-rouge (IR)

Les spectres d'absorption FT-IR des échantillons Co-KIT-6 mésoporeux calcinés sont représentés sur la Figure III.6. Dans la région hydroxyle, tous les échantillons présentent une large bande d'absorption centrée à environ 3455 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'étirement O-H des molécules d'eau adsorbées sur les surfaces mésoporeuses de Co-KIT-6. La faible bande à environ 1635 cm^{-1} est affectée aux vibrations de flexion des molécules d'eau adsorbées. Dans la région du réseau, les bandes d'absorption sont détectées à 1100 cm^{-1} (épaulement à 1215 cm^{-1}), 960 cm^{-1} , 812 cm^{-1} et 455 cm^{-1} pour tous les échantillons. La présence de ces bandes confirme que le réseau mésoporeux Co-KIT-6 est formé et les propriétés structurales sont inchangées malgré la substitution isomorphe de Co pour Si jusqu'à un rapport $n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}}$ de 10. La bande d'absorption à 1100 cm^{-1} , l'épaulement à 1215 cm^{-1} , et la bande à 812 cm^{-1} sont affectées aux vibrations asymétriques et symétriques d'étirement du groupe structural siloxane (Si-O-Si), tandis que la bande à 455 cm^{-1} est attribuée à la vibration de flexion Si-O-Si et Si-O-Co dans la charpente mésoporeuse (vibrations du tétraèdre SiO_4) [183]. La bande à 960 cm^{-1} est généralement attribuée à des groupes silanol (Si-OH) dans le cadre solide mésoporeux ou à un mode d'étirement d'une unité $[\text{SiO}_4]$ liée à des atomes de cobalt [184]. Cependant, pour les échantillons Co-KIT-6 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}} = 25$) et Co-KIT-6 ($n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}} = 10$), cette bande peut être attribuée à la présence de groupes Si-O-Co et indique que les atomes de cobalt sont incorporés dans le cadre mésoporeux Co-KIT-6. Ces résultats montrent que les fortes charges de cobalt n'affectent pas la structure du cadre Co-KIT-6.

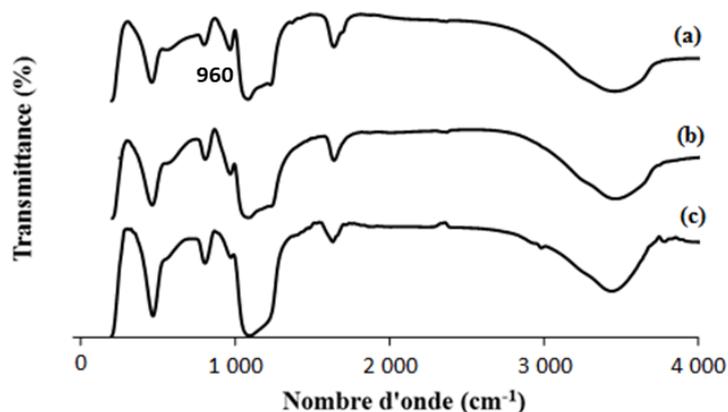


Figure III.6 : Spectres FT-IR des catalyseurs Co-KIT-6 synthétisés à 100°C pendant 24h avec des rapports $n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}}=10$ (a), $n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}}=25$ (b) et $n_{\text{Si}}/n_{\text{Co}}=50$ (c).

III.1.5. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

L'état d'oxydation du cobalt a été étudié par XPS (Figure III.7). Les rapports molaires n_{Si}/n_{Co} calculés à partir des intégrales des intensités des spectres de photoélectrons Si 2p et Co 2p sont inclus dans le Tableau III.1. Les rapports molaires surface n_{Si}/n_{Co} sont légèrement supérieurs aux rapports massiques calculés à partir de l'analyse chimique. L'énergie de liaison de Co 2p_{3/2} de Co-KIT-6 était de 780,5 eV, et les espèces de cobalt peuvent être assignées à Co (II) dans un état isolé [185,186].

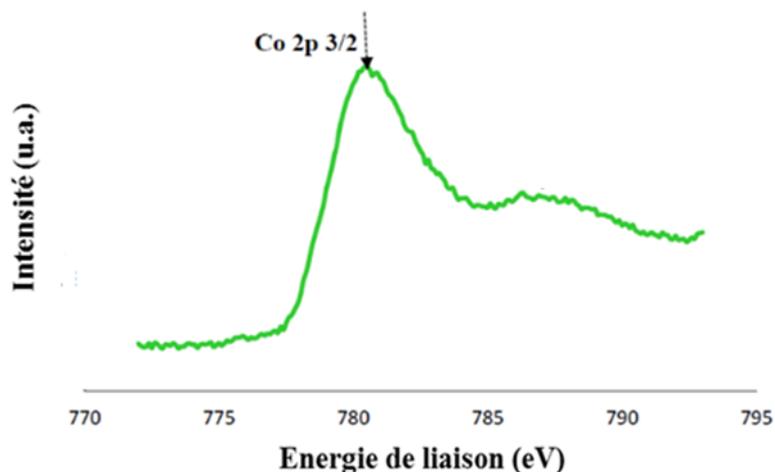


Figure III.7 Spectre XPS du niveau d'énergie Co2p du catalyseur Co-KIT-6 avec un rapport $n_{Si}/n_{Co}=10$.

III.2. Tests catalytiques

Les catalyseurs, déjà caractérisés, ont subi des tests catalytiques avec la réaction modèle du méthylcyclopentane (MCP) en milieu réducteur sous pression atmosphérique. La réaction est étudiée dans une gamme de températures allant de 200 à 450°C. Avant les tests catalytiques tous les catalyseurs ont été réduits sous H₂ pendant 4h à 500°C (rampe de 5°C/min).

La conversion de MCP des catalyseurs Co-KIT-6 avec différents rapports n_{Si}/n_{Co} est présentée en fonction de la température de réaction dans le Tableau III.2. Les conversions de tous les catalyseurs étudiés dépendent de la température. Les catalyseurs sont actifs dans la plage de température de 200-450°C et ont des distributions de produits similaires. Les produits dominants sont le méthane (C₁) et le n-Hexane (n-H), alors que le benzène (Bz) n'est observé qu'à haute température pour le Co-KIT-6 à forte teneur en cobalt ($n_{Si}/n_{Co} = 10$).

La conversion totale augmente avec l'augmentation de la température de réaction. Il est à noter qu'à une température donnée, l'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Les catalyseurs Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 10$) et Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 25$) présentent

des conversions de MCP de respectivement 3,7% et 0,93% à 200 ° C. Ces résultats suggèrent que l'activité catalytique est une propriété inhérente de la structure mésoporeuse co-dopée et dépend fortement de la densité du site actif dans la matrice mésoporeuse, comme précédemment observé dans d'autres systèmes catalytiques [10-12, 187,188].

Tableau III.2: Effet du rapport n_{Si}/n_{Co} et de la température sur la Conversion du MCP.

Echantillon	T (°C)	α (%)	S _{RO} , n-H (%)	S _C , C ₁ (%)	S _{RE} , Bz (%)
Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co}= 50$)	200	0,45	100	0	0
	250	0,97	100	0	0
	300	2,47	100	0	0
	350	8,20	100	0	0
	400	16,2	69	31	0
	450	23,2	29	71	0
($n_{Si}/n_{Co}= 25$)	200	0,93	100	0	0
	250	3,7	100	0	0
	300	6,6	100	0	0
	350	14,7	74	26	0
	400	26,9	30	70	0
	450	40,6	11	89	0
($n_{Si}/n_{Co}= 10$)	200	3,7	100	0	0
	250	6,4	100	0	0
	300	14,2	80	20	0
	350	27	59	41	0
	400	38	24	76	0
	450	56	9	84	7

α : conversion totale de MCP; S_{RO}: sélectivité en ouverture de cycle; S_C: sélectivité en craquage; S_{RE}: sélectivité en élargissement de cycle. Avant les tests catalytiques tous les catalyseurs ont été réduits sous H₂ (40 ml/min) pendant 4 h à 500°C (rampe de 5°C/min); $m_{\text{catalyseur}} = 200$ mg; $V_{\text{MCP injecté}} = 5$ μ l.

A basse température entre 200 et 300°C, la sélectivité en ouverture du cycle est de 100% et n-H est le seul produit pour tous les catalyseurs, à l'exception de Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co} = 10$) où la sélectivité en ouverture est de 80%. En outre, la sélectivité en ouverture de cycle diminue à 350°C, mais l'ouverture de cycle reste la voie de conversion dominante. La sélectivité en n-H, à basse température et à faible conversion, est observée en l'absence de réactions secondaires, démontre la capacité intrinsèque des catalyseurs à rompre les liaisons C-C endocycliques substituées. Il semble que la rupture de la liaison C-C produit principalement n-H. Cependant, la formation de n-H est observée entre 200 et 450 °C, ce qui suggère que les sites actifs de cobalt coordonnés tétraédriquement induisent préférentiellement à la rupture des liaisons C-C endocycliques substituées dans la plage de température étudiée. A des températures élevées et à des charges de cobalt élevées, la sélectivité d'ouverture de cycle diminue à mesure que la sélectivité de craquage (C₁) augmente. C₁ est formé par la rupture successive des liaisons C-C par les réactions subséquentes des produits intermédiaires. A des températures élevées, tous les

catalyseurs convertissent activement le MCP, mais ils ne sont pas sélectifs pour la réaction d'ouverture de cycle. Très probablement, la chaleur d'adsorption sur les sites actifs de Co-KIT-6 est grande, favorisant de multiples réactions de rupture de liaisons C-C.

Ces résultats montrent qu'à basses températures de réaction, tous les catalyseurs sont actifs et sélectifs pour l'ouverture du cycle de MCP pour former exclusivement du n-hexane. Lorsque la charge de cobalt augmente, l'activité et la sélectivité des catalyseurs étudiés diminuent également dans l'ordre suivant: Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co} = 10$) > Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co} = 25$) > Co-KIT-6 ($n_{Si}/n_{Co} = 50$). La formation de grandes quantités de n-H peut nécessiter une forte densité de sites actifs de cobalt tétraédrique isolés pour la rupture de la liaison C-C endocyclique [189].

- Les matériaux mésoporeux Co-KIT-6, avec une symétrie $Ia3d$ et des rapports n_{Si}/n_{Co} de 50, 25 et 10, ont été synthétisés avec succès par voie directe en utilisant une approche hydrothermale. Les résultats de caractérisation physico-chimique montrent que tous les échantillons ont une mésostructure cubique bien ordonnée et que l'intégrité structurale est conservée pour des rapports $n_{Si}/n_{Co} > 10$.
- Il a été constaté que la plupart des ions cobalt existent comme atomes isolés. Par contre pour Co-KIT-6 avec un rapport n_{Si}/n_{Co} de 10, la présence d'espèces extra-charpentes/petits amas d'oxyde de cobalt ne peut être exclue.
- Les résultats catalytiques montrent que leur activité catalytique augmente significativement avec l'augmentation de la teneur en cobalt. Le Co-KIT-6 avec différents rapports n_{Si}/n_{Co} présente une sélectivité remarquable pour l'ouverture du cycle. Parmi les produits d'ouverture de cycle, n-H a été exclusivement formé.
- Les basses températures favorisent une sélectivité élevée (100%) en n-H par rupture de liaison C-C endocyclique.
- Les sites actifs, le Co tétraédriquement coordonné et les sites de Co atomiques isolés, sont responsables de la rupture de la liaison C-C endocyclique entre les atomes de carbone secondaire-tertiaire substitués, tandis que les petits amas de Co servent de sites actifs pour les ruptures successives des liaisons C-C. La sélectivité en ouverture de cycle peut être améliorée en augmentant la densité des sites d'atomes isolés de cobalt, à basse température de réaction. La charge de cobalt gouverne l'environnement de coordination du cobalt, c'est-à-dire la nature et la structure des espèces de cobalt.

CHAPITRE IV

CATALYSEURS MESOPOREUX MONOMETALLIQUES A BASE DE COBALT PREPARES PAR DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE

CHAPITRE IV : CATALYSEURS MESOPOREUX MONOMETALLIQUES A BASE DE COBALT PREPARES PAR DIFFERENTES METHODES DE SYNTHESE

Les matériaux mésoporeux de silice à base de cobalt ont suscité un vif intérêt en raison de leur grande efficacité en tant que catalyseurs dans les processus importants pour l'environnement, telles que la synthèse Fischer-Tropsch (FT) [190-193], l'oxydation de composés organiques volatils (COV) [194-195], l'hydrodésulfuration [196], la photocatalyse [197] et l'hydrogénation du CO [198].

Dans cette étude, il nous a paru intéressant de préparer les matériaux Co/KIT-6 via différentes stratégies de synthèse et de suivre, à l'aide des techniques de diffraction de rayons X, d'adsorption d'azote et de spectroscopie UV-visible... leur évolution structurale et texturale selon les différents modes de préparation :

- L'introduction du cobalt par synthèse directe : Co-KIT-6
- L'introduction du cobalt par voie post-synthétique d'adsorption: Co/KIT-6
- L'imprégnation en milieu aqueux avec ajustement de pH (pH= 1.5, 3, 5 et 9) en utilisant du nitrate de cobalt en tant que précurseur pour l'introduction de celui-ci dans le support silice KIT-6 : (pH-%)

Actuellement, les matériaux mésoporeux à base de silice avec un système de pores tridimensionnels (3D) sont parmi les matériaux mésoporeux les plus intéressants pour les réactions catalytiques par rapport à ceux ayant des pores unidimensionnels. La silice KIT-6 a une structure cubique *Ia3d* avec de grands pores ; synthétisée en utilisant une combinaison de copolymère tribloc (Pluronic P123) et du butanol pour contrôler la structure en solution aqueuse [146]. La structure des mésopores du KIT-6, semblable au MCM-48 [150,199] montre une connectivité représentée par une paire de réseaux interpénétrés bicontinue de canaux. Leur structure à trois dimensions de pores interconnectés avec de grands pores uniformes fournit une matrice de surface pour une meilleure dispersion de la phase métallique, une diffusion rapide des réactifs et des produits et sont moins sensibles au blocage des pores. Ces silices permettent en effet d'éviter les problèmes de limitation diffusionnelle et de transfert de matière par rapport aux silices mésoporeuses à réseau 2D-hexagonal.

Vu les propriétés amorphes de parois des matériaux mésoporeux siliciques, l'incorporation des hétéroatomes dans leur structure a été mise en application pour créer des sites catalytiquement actifs [162,164]. L'incorporation des hétéroatomes peut être réalisée soit par greffage post-synthétique ou par des procédés de synthèse directe [152,200-202]. Les modes classiques post-synthétiques de préparation de catalyseurs supportés tels que le greffage et l'imprégnation mettent en œuvre plusieurs étapes (synthèse, en premier, du support silicique

suivie de l'incorporation du métal dans le support). En outre, la procédure de greffage implique l'utilisation de solvants dangereux tels que le toluène et des conditions d'exploitation strictes telles que l'exclusion de l'air et de l'humidité [203,204]. En plus de la faible incorporation sans modification des pores, la technique de greffage permet la formation d'oxydes métalliques sur la surface externe ainsi qu'à l'intérieur des canaux des pores ce qui déclenche le blocage des pores, la diffusion restreinte et des dommages structurels. Par contre, la technique d'imprégnation par voie humide, permet une incorporation plus élevée, mais exige beaucoup de précautions dans la préparation, sinon la structure peut être aussi affectée [205].

Ces inconvénients peuvent être surmontés par l'utilisation de l'approche de synthèse directe ou substitution isomorphe qui est une méthode simple et plus commune, actuellement disponible pour incorporer les métaux dans la structure de la silice nanoporeuse en ajoutant les ions métalliques dans le gel de synthèse de la phase silicique avant le traitement hydrothermique. Il est important de préciser que l'avantage de cette méthode est l'obtention d'un catalyseur efficace pour les réactions impliquant des molécules volumineuses. L'inconvénient est la difficulté de maintenir la mésosstructure ordonnée des matériaux de silice dû à la distorsion des cristaux liquides du copolymère bloc P123 par les ions métalliques au cours de la synthèse [206].

Récemment, des chercheurs ont mis l'accent sur la substitution des hétéroatomes catalytiquement actifs qui pourrait exposer une réactivité considérable en raison de sites actifs facilement accessibles dans le réseau mésoporeux du KIT-6. Jusqu'à présent seuls les métaux Ce [207], V [208,209], Al [210,211], Zr [212,213], Ga [182] et Ti [214,215] ont été incorporés avec succès dans la structure du KIT-6. Il a été montré par ces auteurs que l'incorporation de la phase active, en une étape, lors de la synthèse semble donc être facile à réaliser, sans ségrégation et sans pour autant altérer la qualité de la structure poreuse du KIT-6. Ainsi, l'insertion de métaux de transition lors de la synthèse des silices par voie sol-gel conduit donc à des matériaux poreux présentant des propriétés physiques améliorées comparées à celles généralement rapportées pour des échantillons obtenus selon des modes classiques de préparation.

Le cobalt est un des métaux les plus largement utilisés en catalyse hétérogène et plus particulièrement pour la synthèse de "carburant diesel propre" à partir du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) par la réaction de Fischer-Tropsch qui peut produire des hydrocarbures à longue chaîne carbonée ($\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$) [216,217]. Malgré son potentiel, il n'y a que peu d'études sur l'incorporation directe du cobalt dans les supports mésoporeux. Cela est dû à la difficulté

d'introduire les ions métalliques dans la structure mésoporeuse à la suite de la dissociation aisée de liaisons métal-O-Si dans des conditions hydrothermiques fortement acides.

Il a été rapporté [218], pour la première fois, l'incorporation du Co dans SBA-15 par synthèse directe dans des conditions douces ($\text{pH} > 2,0$) en utilisant de l'hydroxyde de sodium pour ajuster le pH du gel de synthèse. Il s'est révélé que l'échantillon Co-SBA-15, préparé à pH 3, est l'optimum où la surface spécifique et le volume des pores sont les plus élevés. Cette approche peut être étendue à l'introduction d'autres hétéroatomes dans les matériaux mésoporeux siliciques de diverses mésostuctures.

Par la suite, Sreevardhan Reddy *et al.* [219] ont réussi à préparer des catalyseurs Co-SBA-15 par synthèse directe avec deux chargements différents en Co ; 1,2 et 2% en poids sans ajustement de pH. La procédure de synthèse suivie est la même que celle de SBA-15. Le cobalt est introduit sous forme de chlorure de cobalt avec le TEOS au cours du processus de préparation. Ces catalyseurs ont été testés dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide sans utiliser de solvant, sous pression modérée d' O_2 à 433 K.

Bhoware *et al.* [220] ont rapporté pour la première fois la synthèse directe du cobalt sur la silice Co-HMS (HMS : Hexagonal Mesoporous Silica) en utilisant un tensio-actif neutre d'amine. L'évaluation de l'activité de ces catalyseurs dans l'oxydation en phase liquide de l'éthylbenzène montre qu'ils sont plus actifs et plus stables que ceux préparés par greffage.

Dans une autre étude [221], cette même approche a été utilisée pour incorporer le cobalt dans le KIT-5 sans affecter ses paramètres texturaux et ses caractéristiques structurales. Hamdy *et al.* [222] ont synthétisé le Co-TUD-1 (Technische Universiteit Delft) avec différents rapports Si/Co (100, 50, 20, et 10) par le procédé de traitement hydrothermique directe et l'ont testé dans l'oxydation du cyclohexane avec de tert-butyl hydroperoxide (TBHP) comme oxydant en phase liquide sans utilisation de solvant. Il a été observé une activité catalytique élevée sur les échantillons à faible charge en cobalt et donc, très probablement sur les sites actifs isolés Co (III). Ceci n'est pas le cas sur les échantillons à forte charge en Co, où la réaction a lieu sur des nanoparticules ou sur Co_3O_4 en masse.

Le Co-MCM-41 a été utilisé comme catalyseur hétérogène pour l'oxydation aérobie en phase liquide de l'isolongifolène, l'un des sesquiterpènes les plus disponibles [223]. Le matériau a été préparé par incorporation directe du cobalt dans la structure, par la méthode hydrothermale. Sa caractérisation suggère que le cobalt introduit dans MCM-41 existe principalement dans un seul site à l'état de Co^{2+} , tandis que les quantités de Co_3O_4 à la surface sont relativement faibles. Ce catalyseur montre une activité catalytique comparable à celle de

Co-MCM-41 préparé par un procédé sol-gel classique. Cependant, la sélectivité est beaucoup plus élevée.

Les performances (activité et sélectivité) de nos différentes séries de catalyseurs ont été évaluées respectivement en ouverture de cycle naphténiq, en choisissant le méthylcyclopentane (MCP) comme molécule modèle et en hydrogénation du dioxyde de carbone (CO_2) à pression atmosphérique. Les résultats seront présentés dans deux parties. La première portera sur l'influence : i) du mode de préparation des catalyseurs (synthèse directe, adsorption et imprégnation avec ajustement de pH), ii) de la teneur en cobalt, iii) du pH de la solution et iv) de la température et de la durée de réduction, sur les propriétés catalytiques des systèmes Co/KIT-6 pour la réaction de conversion du MCP. La seconde partie sera consacrée à l'étude de l'influence du pH de la solution d'imprégnation, sur les propriétés catalytiques des systèmes Co/KIT-6 préparés par imprégnation avec ajustement de pH à forte charge en cobalt dans la réaction d'hydrogénation du CO_2 .

IV.1. Caractérisation

Afin de relier les propriétés catalytiques aux structures des catalyseurs et par conséquent à la méthode de préparation, nous avons caractérisé les catalyseurs synthétisés par différentes techniques physico-chimiques.

IV.1.1. Spectroscopie UV-visible

Les espèces cobalt présentes dans les catalyseurs préparés par synthèse hydrothermale directe, par la méthode d'adsorption et par imprégnation avec ajustement de pH, sont caractérisées en utilisant la technique spectroscopique UV-visible. L'analyse des échantillons a été effectuée en réflexion diffuse sous atmosphère ambiante dans le domaine 200-800 nm.

Les Figures IV.1, IV.2, IV.3 et IV.4 représentent les spectres UV-visible des échantillons préparés par synthèse hydrothermale directe et calcinés à 500°C . Pour tous les échantillons, il a été noté l'absence des deux bandes d'absorption à environ 400 et 700 nm assignées à la présence de Co^{3+} en coordination octaédrique dans la phase spinelle d'oxyde mixte Co_3O_4 . Cependant tous les spectres UV-visible de Co-KIT-6 montrent la présence de trois bandes qui se situent aux environs de 530, 590 et 660 nm. Ceci suggère que le cobalt est en coordination tétraédrique dans le réseau silicique [218,224]. La tripartition du pic est due au couplage spin-orbite [225]. Il est à noter que l'intensité des pics est très faible comparée à celle du catalyseur 1.25 Co/KIT-6 préparé par adsorption. Ce résultat peut s'expliquer par une incorporation plus faible du cobalt dans le réseau silicaté et ceci à cause de la forte acidité du milieu de synthèse.

L'absorbance dans le domaine 500-680 nm est une caractéristique de Co^{2+} dans des sites isolés [226].

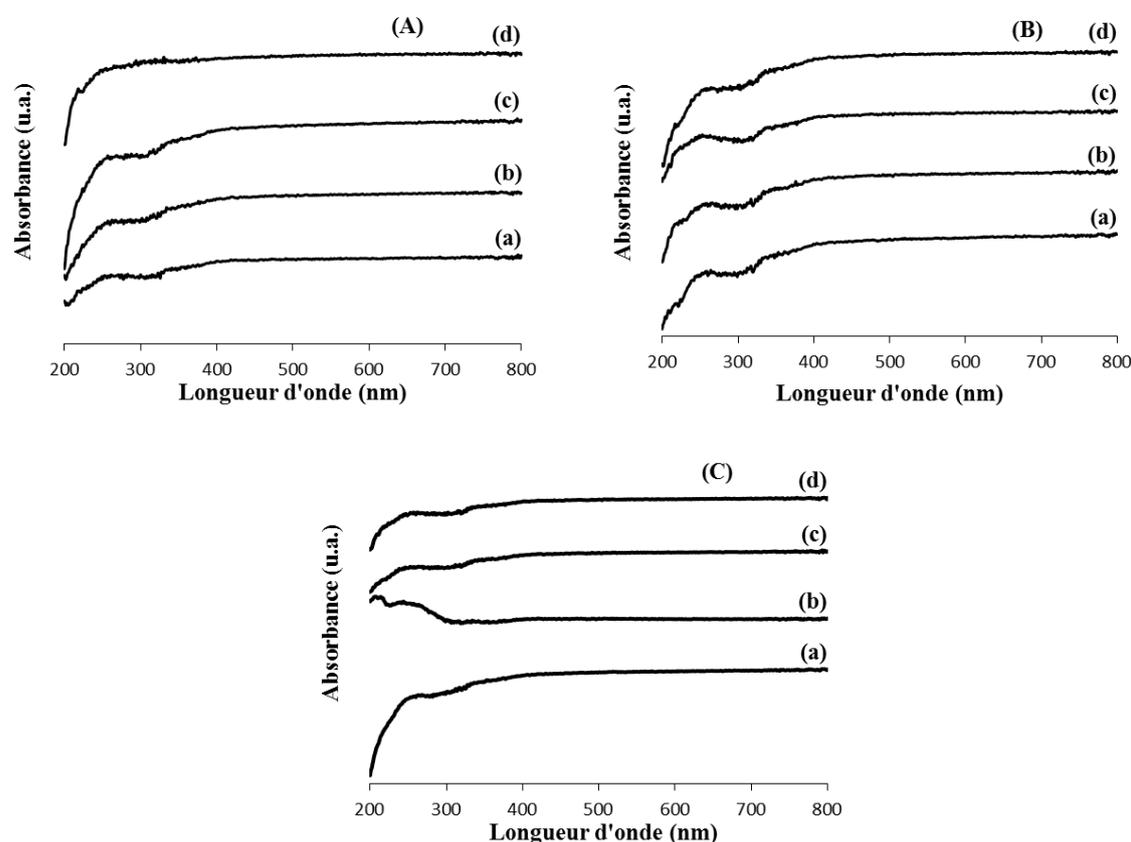


Figure IV.1 : Spectres UV-visible des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) (A), la procédure (2) (B) et la procédure (3) (C) ; Co-KIT-6 (Nt) (a) ; (Ac) (b) ; (Ca) (c) ; (Cl) (d). [Toutes ces notations ont été définies dans le chapitre II].

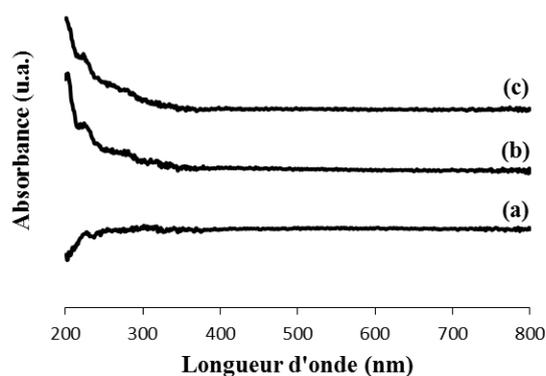


Figure IV.2 : Spectres UV-visible des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (Co-KIT-6 (1-3) (a) ; (1-6) (b) ; (1-10) (c)). [Co-KIT-6 (1-3) signifie que la procédure 1 a été utilisée avec le sel précurseur nitrate et Si/Co =3].

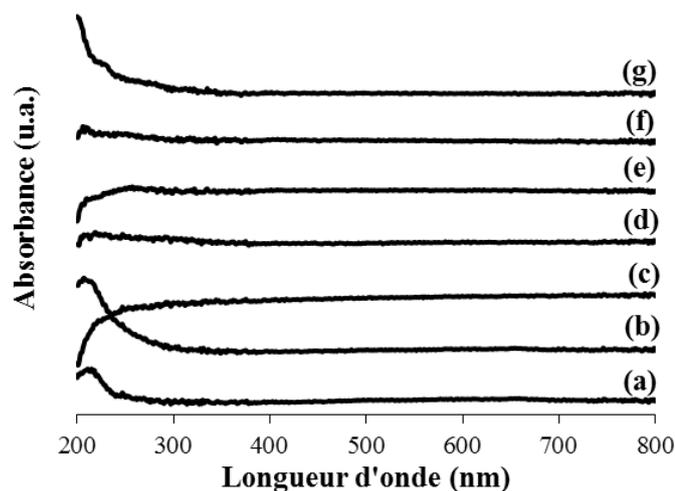


Figure IV.3 : Spectres UV-visible des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (6, 10, 20 et 40) et différentes durées de vieillissement (Co-KIT-6 (6-48h) (a) ; (10-48h) (b) ; (20-48h) (c) ; (40-48h) (d) ; (10-72h) (e) ; (20-72h) (f) ; (40-72h) (g)).

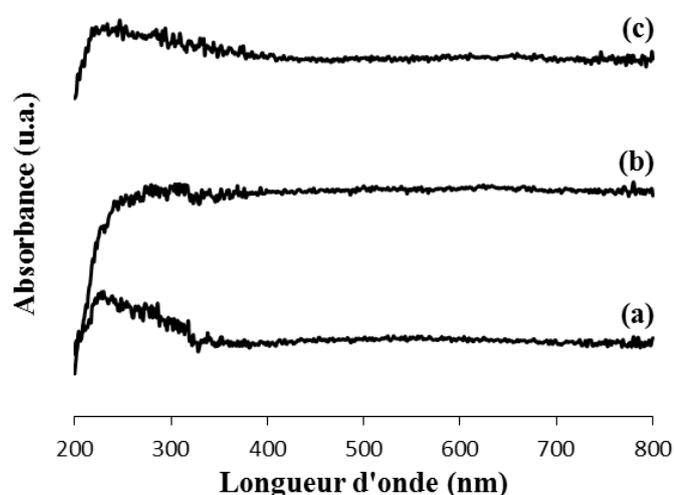


Figure IV.4 : Spectres UV-visible des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (6, 10 et 20), une durée de vieillissement de 72h et une température de 130°C Co-KIT-6 (6-72h-130°C) (a) ; (10-72h-130°C) (b) ; (20-72h-130°C) (c).

La Figure IV.5 représente les spectres UV-visible des échantillons préparés par la méthode d'adsorption et calcinés à 500°C. Pour les trois échantillons (1,25 - 6,25 - 12,5 Co/KIT-6), il a été noté l'absence de la bande d'absorption à environ 420 nm attribuée à la présence d'espèces Co^{3+} en coordination octaédrique dans la phase spinelle d'oxyde mixte Co_3O_4 . Le spectre UV-vis de l'échantillon 1,25 Co/KIT-6 montre trois bandes centrées à 520, 590 et 660 nm assignées à la présence d'espèces Co^{2+} en coordination tétraédrique. Ce triplet est également observé à moindre intensité pour les échantillons 6.5Co/KIT-6 et 12.5Co/KIT-6,

ce qui est une indication de la présence d'espèces tétraédriques Co (II) dans ces échantillons avec une faible teneur en Co. Donc, il n'a été révélé que la présence de Co tétraédrique (III) qui est lié à la surface des matériaux mésoporeux. Nos résultats ont confirmé que pour tous les échantillons, la dispersion de l'oxyde de cobalt à partir du nitrate de cobalt conduit seulement à de larges quantités d'oxyde de cobalt dispersé sous forme de Co^{2+} et aucune particule de Co_3O_4 sur le support KIT-6 n'a été observée. D'habitude, le nitrate de cobalt est converti en Co_3O_4 par calcination sous air à $500\text{ }^\circ\text{C}$, mais dans notre cas, il est converti en CoO sur le KIT-6 par la méthode d'adsorption. Selon la littérature, ceci peut être expliqué en termes de chimie de coordination interfaciale. Lorsque le pH de la solution d'imprégnation est au-dessus du point isoélectrique de la silice (pH = 1 à 2,2), la surface est légèrement chargée négativement. Dans le procédé d'adsorption, le pH de la solution de nitrate de Co était de l'ordre de 5, ce qui indique la présence de groupes SiO^- sur la surface de la silice. Un temps d'agitation suffisamment long (6 heures), suivi d'une filtration et d'un lavage a favorisé la réaction entre la silice chargée négativement et les ions de cobalt. Ceci a empêché l'adsorption excessive de Co^{2+} sur la surface. L'adsorption est donc favorisée et la dispersion de l'oxyde de cobalt peut être améliorée. Ainsi, à faible charge en cobalt, CoO peut être formé en coordination tétraédrique sur la surface et à l'intérieur des pores du KIT-6. Les groupements silanols abondants sur les murs de KIT-6 pourraient stabiliser, dans ce cas, CoO en coordination tétraédrique, au lieu de Co_3O_4 .

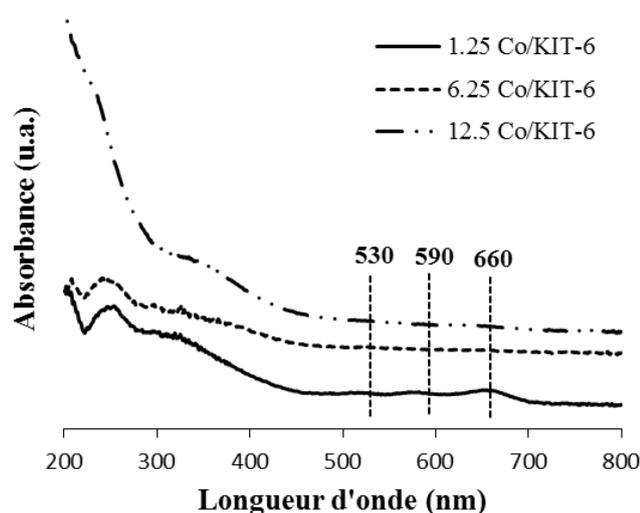


Figure IV.5 : Spectres UV-visible des échantillons Co/KIT-6 préparés par adsorption.

Pour obtenir plus d'informations sur la coordination des ions de cobalt et de leur emplacement dans la matrice du KIT-6, les échantillons, préparés par imprégnation avec

ajustement de pH, calcinés, réduits et ceux après réaction, ont été analysés par spectroscopie UV-visible. Les spectres des échantillons calcinés sont représentés par les Figures IV.6 et IV.7. À l'exception du catalyseur Co/KIT-6 (9-20%NaOH) préparé à pH 9 (Figure IV.7 (a)), tous les échantillons présentent deux larges bandes d'absorption à environ 410 et 740 nm qui peuvent être assignées à l'espèce Co^{3+} dans un environnement octaédrique des nanoparticules de Co_3O_4 . On observe que les intensités de ces bandes d'absorption augmentent avec l'augmentation de la charge en cobalt. La disparition de ces pics a été observée pour les échantillons traités thermiquement sous atmosphère d'hydrogène soit pendant 4h à 200°C soit 4h à 400°C soit après réaction (spectres non représentés). Ceci est dû à la réduction des nanoparticules d'oxydes de cobalt. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Tsoncheva *et al.* sur les catalyseurs Co/KIT-6 et Co/SBA-15 [227] réduits à l' H_2 où l'intensité de ces pics diminue d'une façon significative. Par contre les catalyseurs préparés affichent, en plus, deux pics autour de 475 et 506 nm indiquant la présence de Co(III) dans un environnement octaédrique. Dans la région du visible, les échantillons calcinés Co/KIT-6 (9-20%NaOH), (3-5%) et (5-5%) présentent trois bandes supplémentaires à environ 530, 590 et 650 nm caractéristiques des espèces Co^{2+} en coordination tétraédrique qui appartiennent à deux phases co-existantes telles que les espèces Co_3O_4 cristallisées et un mélange amorphe de différentes espèces contenant du cobalt, qui sont en fortes interactions avec le support de silice. Elles sont attribuées à la transition du champ de ligand ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ (P) observée et signalée pour d'autres structures [221,227,228]. Après calcination, les matériaux supportés à base de cobalt, de couleur rose, passent au noir indiquant que les ions cobalt intégrés dans la matrice de la silice mésoporeuse sont à l'état trivalent avec une géométrie de coordination octaédrique. Ces résultats montrent que les deux sites Co^{+2} et Co^{3+} sont présents dans le KIT-6. Il a été noté que, dans le cas du catalyseur dont le pH de la solution est ajusté à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium Co/KIT-6 (9-20%NaOH), la bande à 740 nm caractéristique de la coordination octaédrique (Co^{3+}), est absente, ce qui indique que cet échantillon est libre de l'espèce Co^{3+} ou en faible quantité.

L'analyse par spectroscopie UV-visible nous a permis de mettre en évidence la présence de la phase Co_3O_4 principalement pour les échantillons dont le pH a été ajusté par l'acide nitrique et l'hydroxyde d'ammonium.

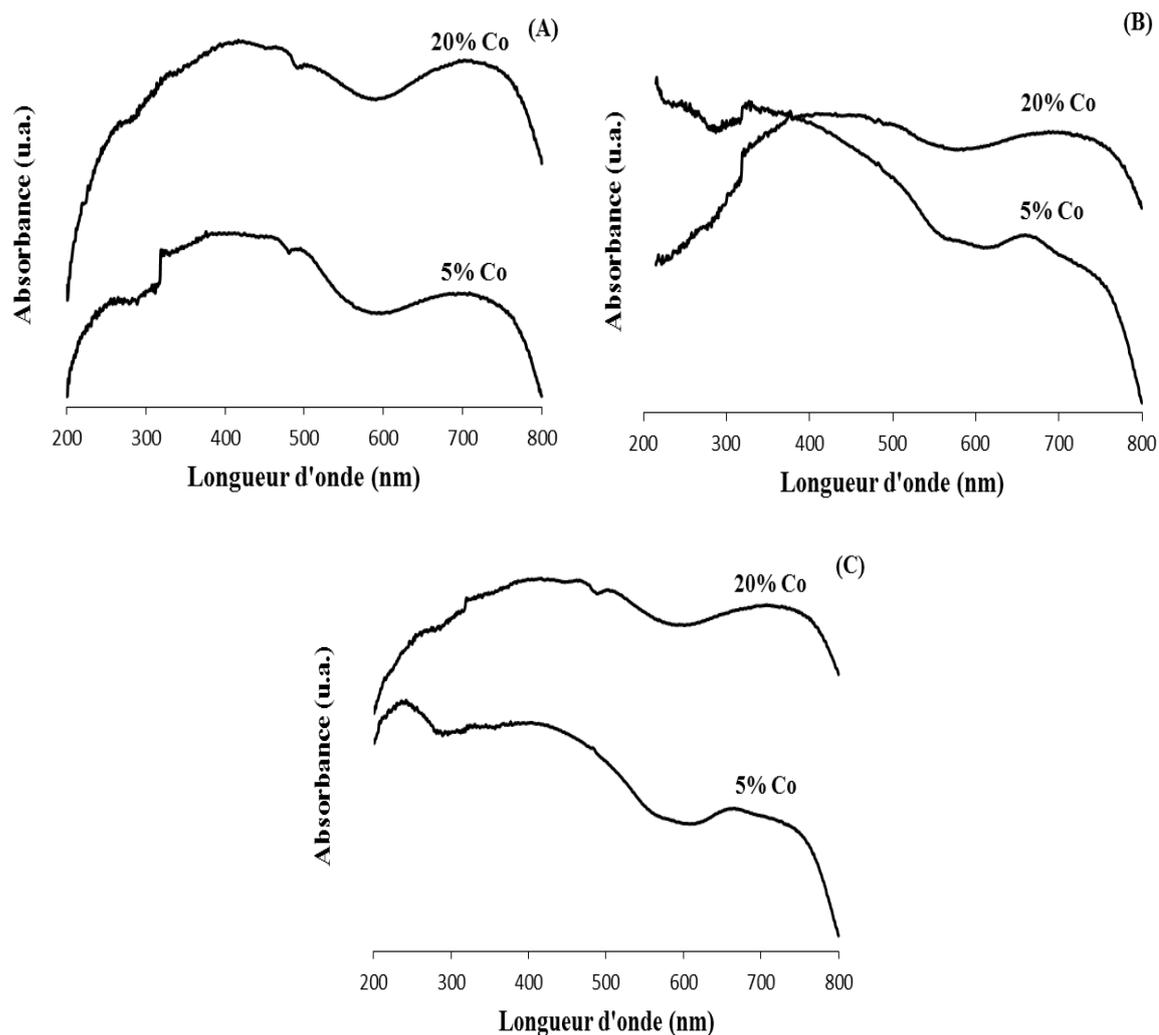


Figure IV.6 : Spectres UV-visible des échantillons préparés en milieu acide Co/KIT-6 à pH=1,5 (A) ; pH=3 (B) et pH=5 (C) calcinés à 500°C.

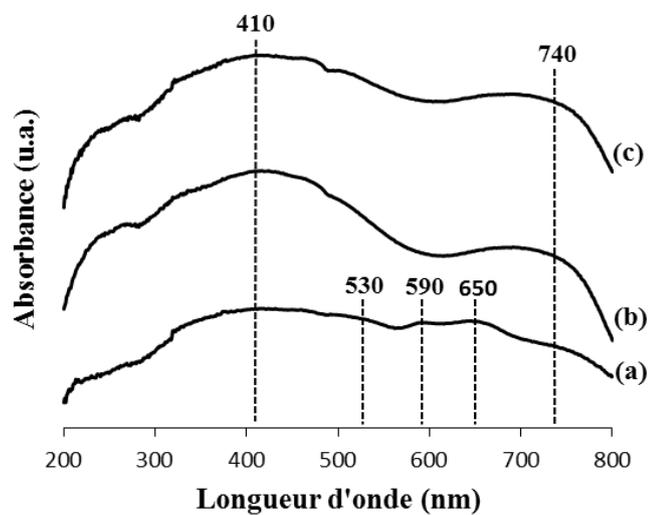


Figure IV.7 : Spectres UV-visible des échantillons préparés à pH basique Co/KIT-6 (9-20% NaOH) (a) ; (9-5%) (b) ; ((9-20%) (c) calcinés à 500°C.

IV.1.2. Réduction en température programmée (TPR)

Les échantillons de cobalt incorporé dans la silice mésoporeuse KIT-6, par la synthèse hydrothermale directe, calcinés à 500°C ne présentent aucun pic de réduction dans la gamme de température étudiée à l'exception de Co-KIT-6 (1-Cl), (1-Ca) et (3-Ac). Cette absence de pics montre l'absence ou la très faible quantité d'oxyde de cobalt incorporé à l'intérieur des pores de silice.

Les résultats TPR obtenus confirment l'hypothèse qu'au moins dans les trois échantillons cités et essentiellement dans le Co-KIT-6 (1-Cl), le cobalt semble être incorporé dans la matrice de la silice ou attaché à la surface par l'intermédiaire de groupes hydroxyle. Ce spectre (Figure IV.8) est constitué d'un large pic, à basse température à 410°C, d'un pic mal défini à 631°C et d'un pic relativement pointu à 726°C.

La largeur du pic à 410 °C peut indiquer l'existence de plusieurs espèces réduites approximativement à la même température [229]. Dans notre cas, d'une part : - les deux étapes consécutives de réduction de Co_3O_4 du réseau, - une basse température de réduction de Co^{+3} en Co^{+2} , et - une température de réduction légèrement plus élevée de Co^{+2} en Co^0 . D'autre part, la faible intensité de ce même pic indique que Co_3O_4 est présent dans cet échantillon en petites quantités et correspond aux résultats observés par Robles-Dutenhefner [223]. Il est important de noter que le pic mal défini observé sur le profil TPR suggère une forte interaction des ions Cobalt avec la matrice de silice.

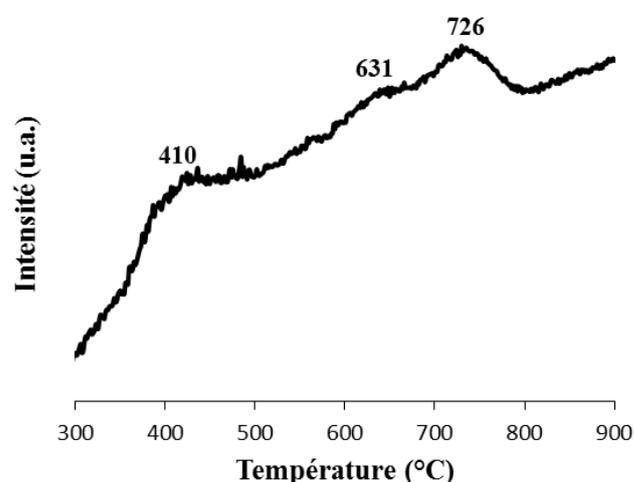


Figure IV.8 : Profil TPR-H₂ de l'échantillon Co-KIT-6 préparé par synthèse directe selon la procédure (1) : Co-KIT-6 (1-Cl).

Les trois catalyseurs à base de cobalt dispersé sur la silice mésoporeuse de type KIT-6, préparés par la méthode d'adsorption, calcinés à 500°C, ne présentent aucun pic de réduction

dans la gamme de température étudiée ce qui indique une faible quantité de cobalt adsorbé sur le support (Figure IV.9). En combinaison avec les résultats de la diffraction des rayons X, il est évident que les composés de cobalt hautement dispersés peuvent exister comme des espèces isolées dans les canaux 3D en interaction avec le support de silice KIT-6.

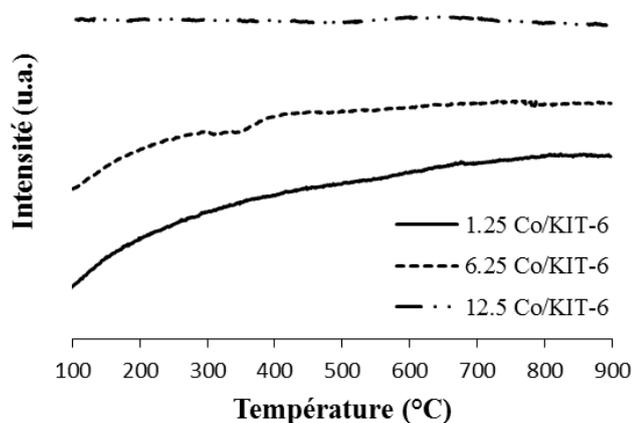


Figure IV.9 : Profils TPR-H₂ des catalyseurs Co/KIT-6 préparés par adsorption.

L'influence du pH sur le comportement de réduction des catalyseurs Co/KIT-6, préparés par imprégnation avec ajustement de pH et calcinés à 500°C a été étudiée. Les profils TPR des catalyseurs sont représentés dans la Figure IV.10. Les matériaux, avec deux charges en cobalt 5 et 20% en poids, préparés en milieu acide, présentent deux pics bien résolus à environ 360-370°C et 390-450°C. Des études menées sur la réductibilité de Co₃O₄ non supportés [230], indiquent que celle-ci se fait principalement en deux étapes consécutives : Co₃O₄ → CoO → Co⁰, les pics de réduction en dessous de 400°C peuvent être affectés à la réduction de Co₃O₄ en CoO et ceux au-dessus de 400°C à la réduction de CoO obtenu dans la première étape, en Co⁰. De ce fait, Cette réduction en deux étapes est également la preuve de la coexistence dans nos catalyseurs de deux sites de cobalt différents. Il a été noté que l'intensité du deuxième pic est proportionnelle à la charge de cobalt. Ceci peut être expliqué par le fait que la position du premier pic n'est pas significativement influencée par la dispersion de Co₃O₄, mais la taille des particules affecte seulement la deuxième étape de réduction du CoO en Co métallique [193,231,232]. Ainsi, les plus grosses particules sont réduites plus facilement, donnant des pics de réduction plus intenses dans la région de 390-450°C par rapport aux plus petites particules.

Les profils TPR des échantillons Co/KIT-6 préparés à pH 9 (9-5%) et (9-20%), sont caractérisés par deux pics à environ 370-390°C et 440-480°C légèrement déplacés vers des températures de réduction plus élevées et une nouvelle zone de réduction à 790°C. Les deux

premiers pics suggèrent la présence en surface d'espèces de Co à différents degrés d'oxydation en interaction avec le support [192] et le troisième signal pourrait être attribué à la réduction de Co_2SiO_4 réductibles seulement à des températures élevées (supérieures à 700°C). Ces silicates de cobalt sont formés par réaction entre le cobalt et l'espèce de silice dissoute dans la solution d'imprégnation basique comme il a été démontré dans les cas du Cobalt déposé dans des conditions légèrement alcalines en utilisant SBA-15 et des silices à grandes surfaces spécifiques. [233,234].

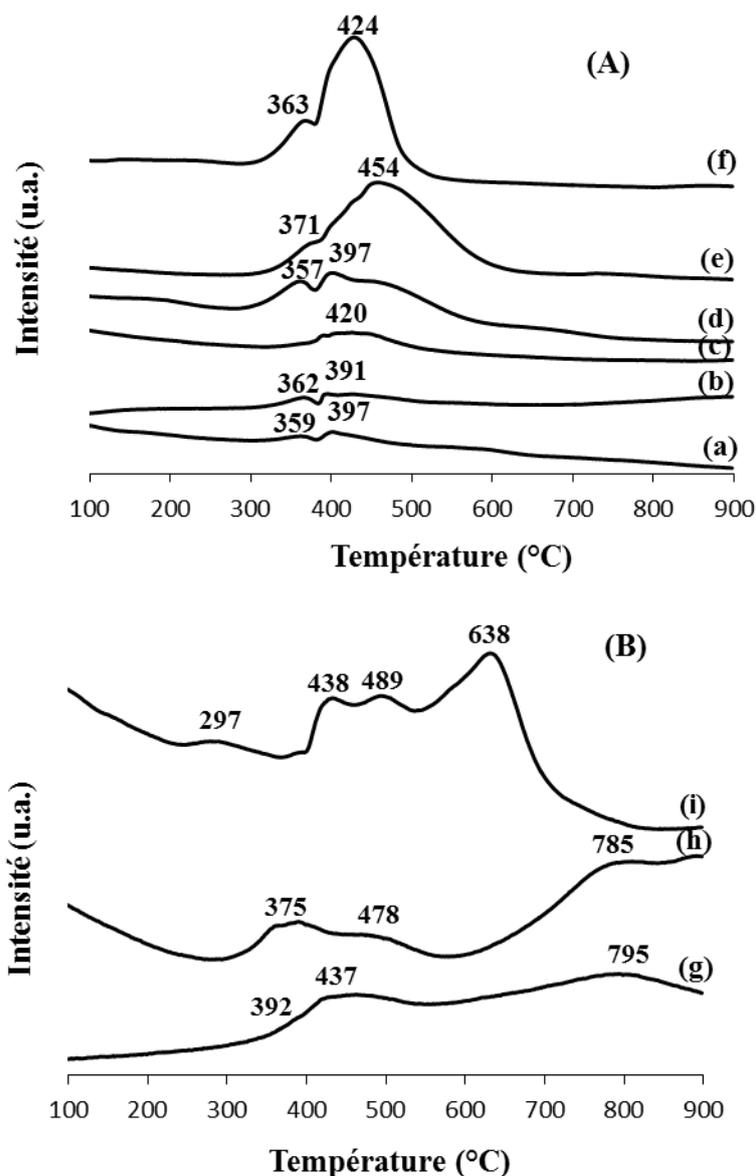


Figure IV.10 : Profils TPR-H₂ des échantillons Co/KIT-6 préparés en **milieu acide (A)** (1.5-5%) (a) ; (5-5%) (b) ; (3-5%) (c) ; (1.5-20%) (d) ; (5-20%) (e) ; (3-20%) (f) et en **milieu basique (B)** (9-5%) (g) ; (9-20%) (h) ; (9-20% NaOH) (i).

Contrairement aux échantillons préparés en milieu acide, celui préparé dans des conditions basiques, en utilisant une solution de NaOH, présente un comportement de réduction

très différent pour la même charge en Co. Outre ces deux principaux pics de réduction à 438°C et 489°C, il y a apparition de deux nouvelles zones de réduction avec des maxima de températures vers 297°C et 638°C. Le pic apparaissant à basse température, à environ 300°C, est généralement attribué à la réduction de plus grosses particules. Cependant, les deux pics situés à 400-500°C peuvent être attribués à la réduction en deux étapes des petites particules de Co_3O_4 , bien dispersées et en forte interaction avec le support et le pic à environ 640°C est attribué à la réduction du Co_2SiO_4 cristallin.

Il est admis que pour les réactions de rupture de liaisons C–C, une forte interaction entre le métal et le support, conditionnée par la méthode de préparation du catalyseur, conduit à une diminution de l'activité du catalyseur. Il est intéressant de constater que l'imprégnation à $\text{pH} = 3-5$ permet d'obtenir une large fraction d'oxyde de cobalt facilement réductible et l'absence de pic de réduction aux températures élevées indique que les interactions entre les espèces de cobalt et les groupes SiOH de la surface sont limitées.

IV.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les Figures IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14 illustrent les spectres de diffraction des rayons X dans la gamme 2θ de 10 à 90°, des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe et calcinés. Seuls les pics de silice non cristalline ont été observés et aucun des pics caractéristiques des oxydes de cobalt n'ont été détectés. Ceci indique que la taille des cristallites d'oxydes de cobalt est en dessous de la limite de détection du DRX (5 nm). Comme il a été montré dans le cas des échantillons Co-KIT-6 (1-Cl), (1-Ca) et (3-Ac) ; où des pics de réduction ont été observés; les espèces d'oxyde de cobalt interagissent fortement avec le support et ne permettent pas la formation de particules de Co métallique ou oxyde suffisamment grandes pour être détectées par diffraction des rayons X [235].

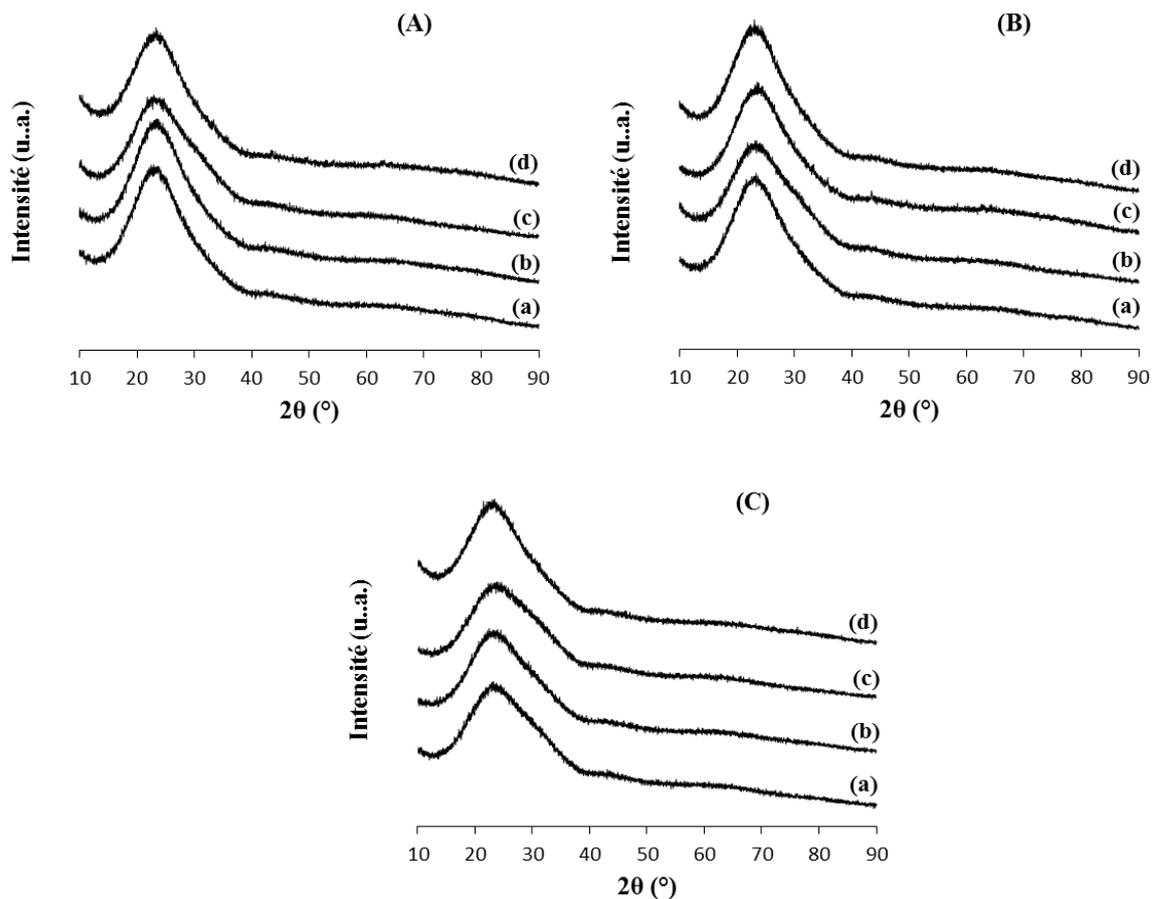


Figure IV.11 : Diffractogrammes aux grands angles des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) (A), la procédure (2) (B) et la procédure (3) (C) ; Co-KIT-6 (Nt) (a) ; (Ac) (b) ; (Ca) (c) ; (Cl) (d).

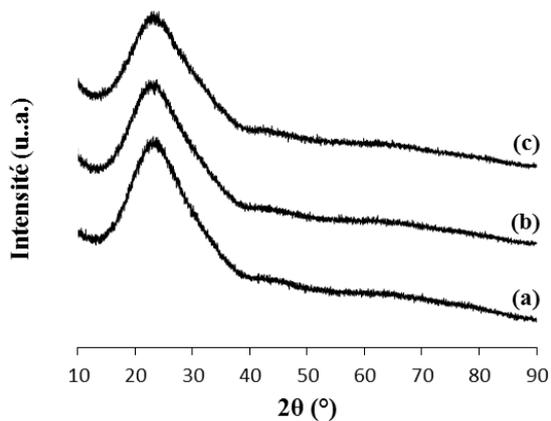


Figure IV.12 : Diffractogrammes aux grands angles des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (Co-KIT-6 (1-3) (a) ; (1-6) (b) ; (1-10) (c))

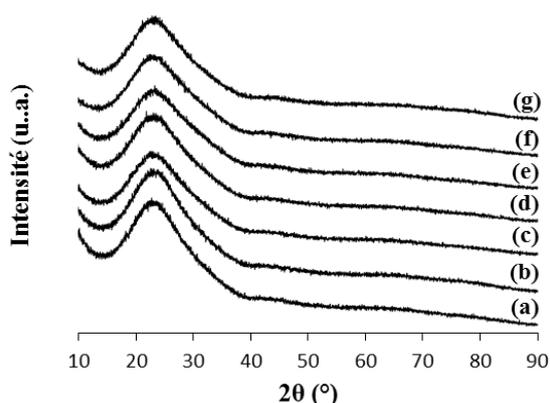


Figure IV.13 : Diffractogrammes aux grands angles des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co et différentes durées de vieillissement (Co-KIT-6 (6-48h) (a) ; (10-48h) (b) ; (20-48h) (c) ; (40-48h) (d) ; (10-72h) (e) ; (20-72h) (f) ; (40-72h) (g)).

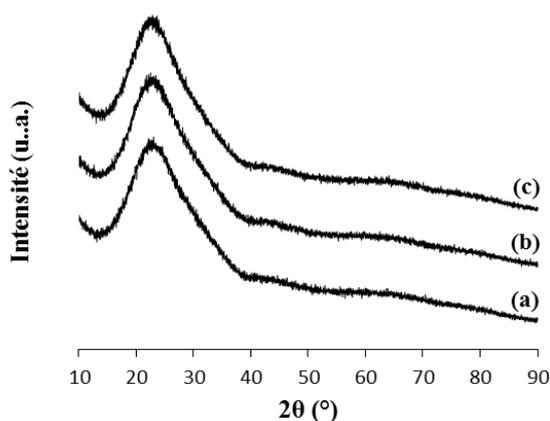


Figure IV.14 : Diffractogrammes aux grands angles des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co, une durée de vieillissement de 72h et une température de 130°C Co-KIT-6 (6-72h-130°C) (a) ; (10-72h-130°C) (b) ; (20-72h-130°C) (c).

La Figure IV.15 montre les diffractogrammes DRX, aux grands angles, des échantillons Co/KIT-6 préparés par le procédé d'adsorption avec différentes charges en Co et après calcination. Les diffractogrammes des matériaux supportés sont très similaires, ils présentent seulement un grand pic large à environ 22° assigné à la silice amorphe. Aucun pic de diffraction, attribué à CoO_x , n'a été observé. Ceci peut être attribué à une faible charge en métal ou à des oxydes de métal amorphe formés [236]. Ces observations laissent aussi supposer que le cobalt incorporé par la méthode d'adsorption est finement dispersé à la surface du KIT-6 sous forme d'espèces d'une taille inférieure à 5 nm, trop petites pour être détectées par DRX et qu'aucune

grosse particule n'est située à l'extérieur des mésopores des catalyseurs. Ainsi l'estimation de la taille moyenne des particules des espèces de cobalt par DRX appliquant l'équation de Debye-Scherrer n'est pas possible.

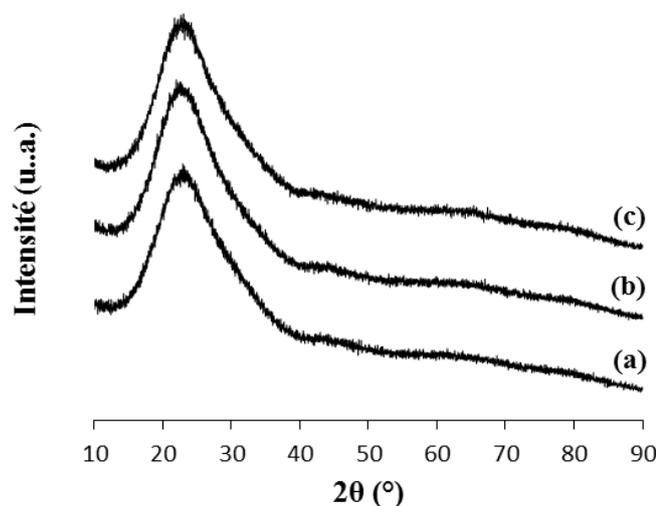


Figure IV.15 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs 1.25Co/KIT-6 (a), 6.25 Co/KIT-6 (b) et 12.5Co/KIT-6 (c) calcinés à 500°C.

L'activité catalytique est déterminée par la nature, la réductibilité, et la dispersion de l'espèce oxyde de cobalt obtenu. Il est donc essentiel, afin de comprendre les comportements catalytiques de nos matériaux, de déterminer par DRX la nature des phases cristallines présentes et la taille de leurs particules qui vont différer, probablement, selon le pH de la solution d'imprégnation. Les diffractogrammes de RX, aux grands angles, enregistrés dans la gamme $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, des échantillons synthétisés par la technique d'imprégnation avec ajustement de pH et deux chargements en cobalt de 5 et 20 % en poids sont donnés par la Figure IV.16.

Les profils DRX, des échantillons faiblement chargés en cobalt, montrent un large pic entre 20° et 30° similaire à celui du support KIT-6 caractéristique de SiO_2 . Tous les échantillons, en plus du large pic caractéristique de la silice amorphe, présentent des pics caractéristiques de la phase spinelle cubique à faces centrées des cristallites Co_3O_4 situées à environ $31,5^\circ$, $36,9^\circ$, $44,8^\circ$, $59,4^\circ$ et $65,3^\circ$. L'intensité des pics a tendance à augmenter avec l'augmentation de la charge en cobalt. Cependant, cette caractéristique de diffraction n'est pas détectée dans les échantillons non calcinés, sauf dans ceux à 20% en Co préparés à $\text{pH} = 9$ en utilisant NaOH ou NH_4OH .

Le calcul de la taille des particules par l'équation de Debye-Scherrer, pour les échantillons préparés à pH acide montre que le diamètre moyen varie entre 9,9 et 12,7 nm (Tableau IV.1), alors qu'il est estimé à 6-7 nm pour les échantillons préparés à pH basique. Ce résultat explique

une meilleure dispersion des particules de cobalt à pH basique. Il est important de mentionner que la dispersion du cobalt a été principalement affectée par le pH de la solution d'imprégnation.

A pH acide le diamètre moyen des particules d'oxydes de cobalt est supérieur au diamètre moyen des pores. Ceci pourrait être expliqué par le fait que les particules sont présentes à la fois à l'intérieur des pores et sur la surface extérieure et / ou, par une hypothèse, de particule sphérique Co_3O_4 [237].

Tableau IV.1: Diamètres moyens des particules de cobalt des catalyseurs préparés à pH acide

Catalyseur Co-KIT-6	d_p (nm)
(1,5-5%)	12,7
(1,5-20%)	9,9
(3-5%)	12,7
(3-20%)	12,7
(5-5%)	11,2
(5-20%)	11,2

L'analyse des diffractogrammes non représentés ici montre qu'aucun pic n'est décelable pour les matériaux synthétisés traités à l'hydrogène à l'exception de Co/Kit-6 (3-20%) réduit à 200 °C où la température de réduction est insuffisante pour réduire la totalité des oxydes et pour Co/Kit-6 (9-20%NaOH) réduit à 400°C où la taille des particules de cobalt est importante. L'absence des pics de diffraction caractéristiques du cobalt, après réduction sous hydrogène des échantillons préparés, suggère que le métal est bien dispersé sur le support KIT-6.

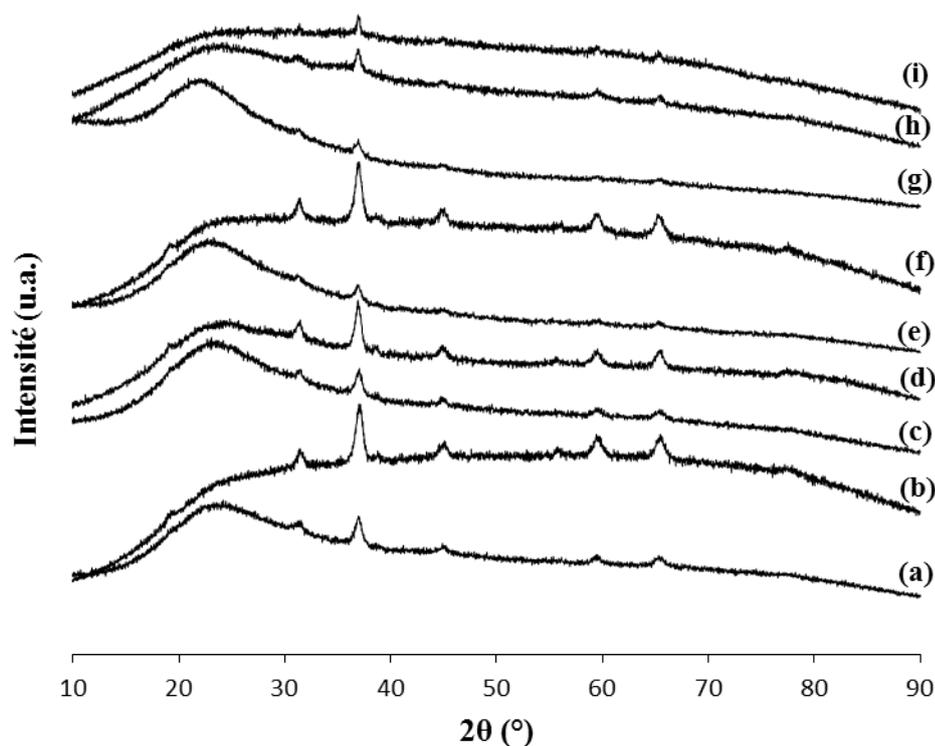


Figure IV.16 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs Co/KIT-6 (x-y%) (1,5-5%) (a) ; (1,5-20%) (b) ; (3-5%) (c) ; (3-20%) (d) ; (5-5%) (e) ; (5-20%) (f) ; (9-5%) (g) ; (9-20%) (h) et (9-20%NaOH) (i) calcinés à 500°C.

IV.1.4. Mesures des surfaces spécifiques par la technique B.E.T. (S_{BET})

Tous les échantillons de cobalt incorporé dans la silice mésoporeuse KIT-6, préparés par synthèse hydrothermale directe, calcinés à 500°C comme le montre les Figures IV.17, IV.18, IV.19 et IV.20 présentent la même allure d'isothermes d'adsorption-désorption de l'azote (-196°C), de type IV, avec une hystérésis de type H_1 montrant ainsi le caractère mésoporeux des solides. Leurs surfaces spécifiques sont comprises entre 600 et 800 $m^2.g^{-1}$ et leurs volumes poreux entre 0,45 et 1,0 $cm^3.g^{-1}$. Les principales caractéristiques texturales des échantillons dont la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre des pores, mesurés par physisorption de N_2 , sont présentées dans le Tableau IV.2.

Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que la procédure (1) conduit aux plus grandes surfaces spécifiques allant jusqu'à 774 $m^2.g^{-1}$ pour Co-KIT-6 (1-Cl).

Les matériaux préparés à 100°C présentent deux tailles de pores distincts dans le domaine mésoporeux. Il a été noté, qu'à l'exception des trois échantillons préparés à 130°C, la majorité présente une distribution BJH bimodale de la taille des pores (non représentée), avec deux maxima ; le plus intense centré à $6,3 \pm 0,3$ nm et le second à $4,1 \pm 0,2$ nm. La présence d'une distribution bimodale peut indiquer que les espèces d'oxyde de cobalt sont formées à l'intérieur

des pores à 6 nm. Ceci suggère que, dans ce cas, il peut y avoir un blocage partiel des pores ou un dépôt de particules d'oxyde de cobalt contre les parois internes de silice et / ou au niveau des ouvertures des pores [238].

Ces mésopores sont formés, autour du noyau hydrophobe, par la partie la plus hydrophobe des copolymères de liaison. Alors que les petits ponts qui traversent les parois de silice sont dus à la pénétration de la partie la plus hydrophile à l'intérieur des parois de silice [239,240]. Il a été rapporté que pour Co_3O_4 [155,241], les silices préparées avec une telle porosité bimodale présentent un double avantage. D'une part, les connexions inorganiques entre nanoparticules formées à l'intérieur des mésopores adjacents sont nécessaires pour obtenir des répliques à trois dimensions stables des réseaux mésostructurés à l'intérieur des grains de silice. D'autre part, les principales propriétés texturales de silice peuvent être facilement modifiées en appliquant des traitements hydrothermaux (vieillessement) pendant la préparation, avant l'élimination du copolymère. En effet, en raison de la forte dépendance thermique de ses propriétés d'hydratation associée à une densification et une restructuration des parois de silice, la température et la durée du traitement hydrothermal modifient à la fois le volume poreux de la silice globale et la distribution de la taille des pores.

L'augmentation de la température de synthèse de 100 à 130°C a conduit à une baisse de la surface spécifique et à une augmentation du volume poreux et du diamètre des pores selon une distribution monomodale. En effet, les meilleurs résultats de porosité sont obtenus lorsque la température de synthèse est élevée ($T=130^\circ\text{C}$). Les solides mésoporeux, à structure cubique, synthétisés dans ces conditions, développent des volumes mésoporeux élevés $V_p=1,03\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour Co/KIT-6 (6-72h-130°C), tandis que la surface spécifique passe de 686 à 528 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ en passant de 100 à 130°C pour l'échantillon Co-KIT-6 (10-72h). Les propriétés texturales des échantillons (6-72h-130°C), (10-72h-130°C) et (20-72h-130°C) préparés à 130°C sont modifiées, comparées à celles des échantillons préparés à 100°C, ce qui montre l'effet de la température du traitement hydrothermal.

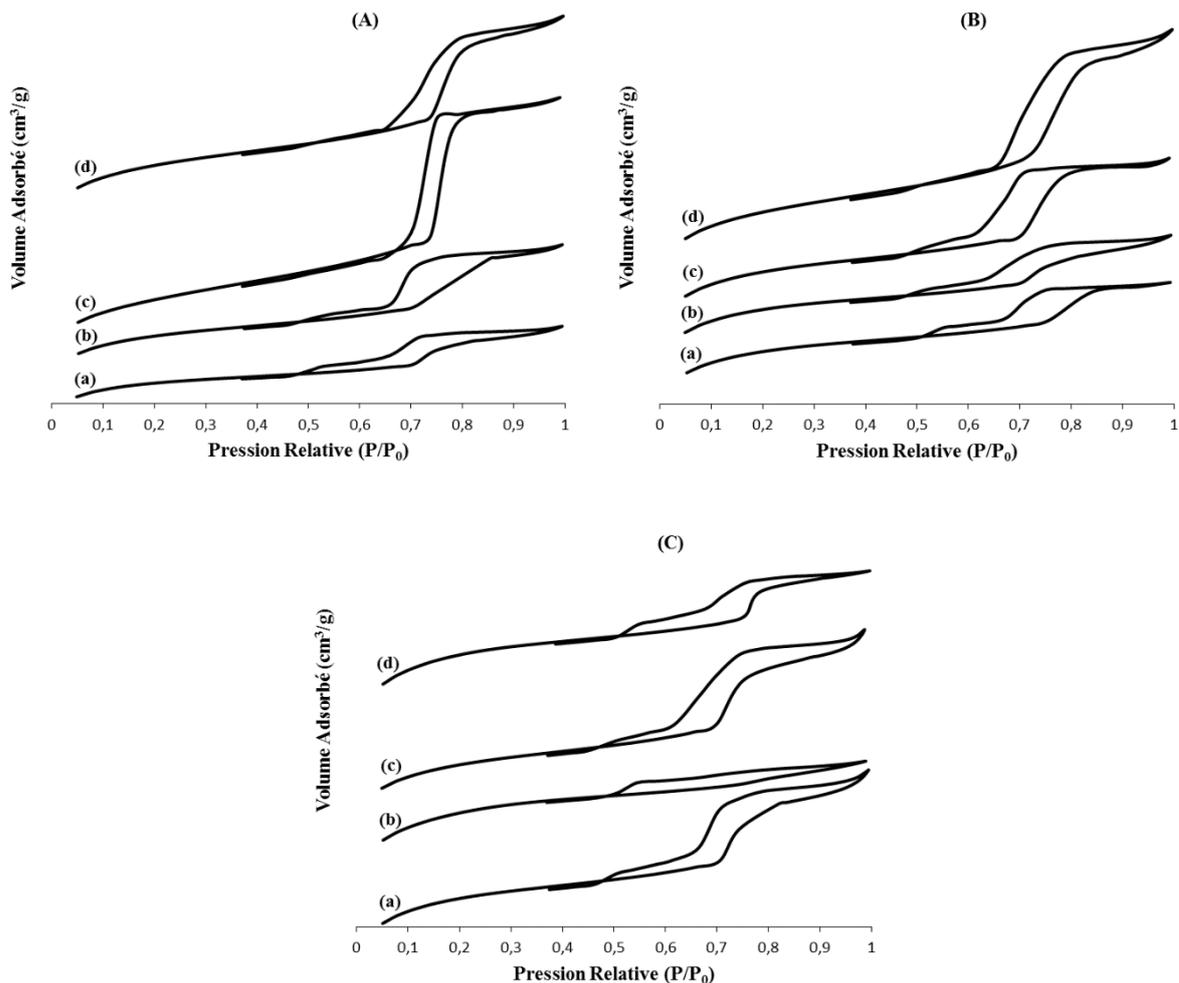


Figure IV.17 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) (A), la procédure (2) (B) et la procédure (3) (C) ; Co-KIT-6 (Nt) (a) ; (Ac) (b) ; (Ca) (c) ; (Cl) (d).

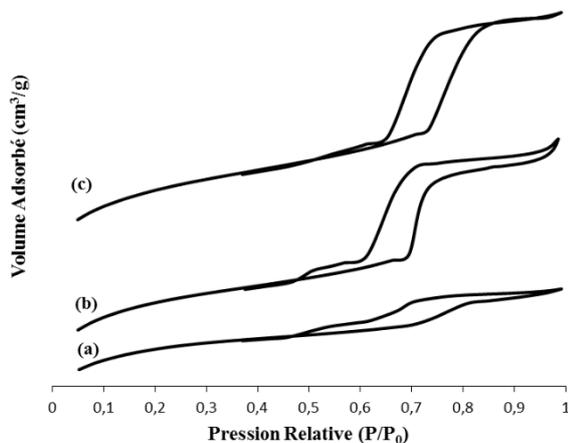


Figure IV.18 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (Co-KIT-6 (1-3) (a) ; (1-6) (b) ; (1-10) (c).

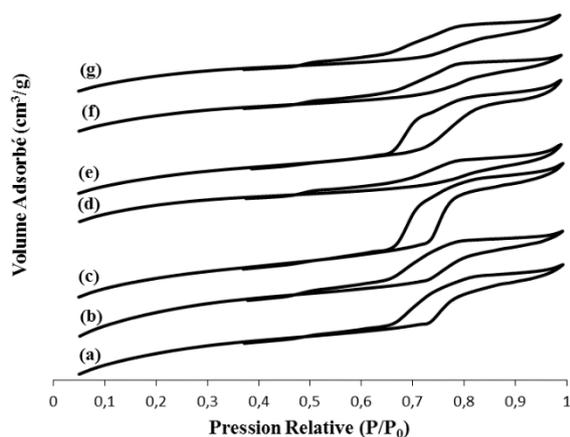


Figure IV.19 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse avec différents rapports Si/Co et différentes durées de vieillissement Co-KIT-6 (6-48h) (a) ; (10-48h) (b) ; (20-48h) (c) ; (40-48h) (d) ; (10-72h) (e) ; (20-72h) (f) ; (40-72h) (g).

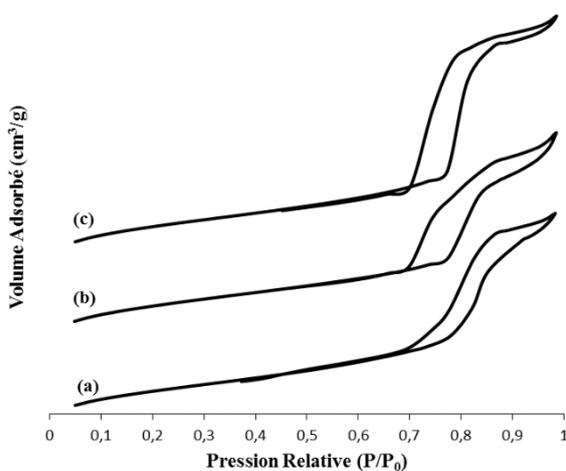


Figure IV.20 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co, une durée de vieillissement de 72h et une température de 130°C Co-KIT-6 (6-72h- 130°C) (a); (10-72h- 130°C) (b) ; (20-72h- 130°C) (c) .

Tableau IV.2 : Caractérisations physico-chimiques des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse hydrothermale directe.

Catalyseur Co-KIT-6	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	d_p (nm)
(1-Cl)	774	0,83	6,5 - 4,0
(1-Ac)	698	0,61	6,6 - 4,0
(1-Nt)	588	0,45	6,6 - 4,0
(1-Ca)	749	0,98	7,7
(2-Cl)	696	0,73	6,6 - 4,0
(2-Ac)	655	0,47	6,0 - 3,9
(2-Nt)	633	0,45	6,8 - 4,4
(2-Ca)	658	0,56	5,9 - 4,0
(3-Cl)	721	0,51	6,8 - 4,3
(3-Ac)	676	0,42	4,3
(3-Nt)	657	0,57	6,6 - 3,9
(3-Ca)	597	0,56	5,8 - 3,9
(1-10)	565	0,40	5,9 - 3,9
(1-6)	692	0,72	6,5 - 3,9
(1-3)	691	0,69	5,8 - 4,0
(40-48h)	724	0,58	6,5 - 4,0
(20-48h)	809	0,85	6,7 - 3,9
(10-48h)	1033	0,81	6,5 - 3,9
(6-48h)	877	0,77	6,6 - 4,0
(40-72h)	634	0,54	6,5 - 4,0
(20-72h)	649	0,54	6,4 - 4,0
(10-72h)	686	0,72	6,6 - 3,9
(6-72h-130°C)	519	1,03	7,6
(10-72h-130°C)	528	0,90	7,5
(20-72h-130°C)	489	0,90	8,7

Les incertitudes sont S_{BET} (m².g⁻¹) \pm 5%; V_p (cm³.g⁻¹) \pm 2%; d_p (nm) \pm 4%.

Les différents échantillons, préparés par adsorption, présentent la même allure d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de type IV (Figure IV.21 (A)). Les isothermes présentent une hystérésis de type 1 et un palier de saturation aux hautes pressions qui correspond à des solides dont les pores possèdent des diamètres compris entre 2,5 et 50 nm. Les principales caractéristiques texturales des échantillons sont présentées dans le Tableau IV.3. D'après les résultats, on note que la surface BET (S_{BET}), le volume poreux (V_p) et le diamètre des pores (d_p) des échantillons sont presque identiques et peu modifiés par rapport au support KIT-6, ce qui montre que cette méthode affecte peu la texture en dépit de l'augmentation de la teneur en cobalt. Cette similarité dans les caractéristiques texturales montre l'absence de blocage des pores du support mésoporeux par le métal.

La Figure IV.21 (B) montre que la distribution BJH de la taille des pores est étroite et monomodale avec un maximum à environ $3,9 \pm 0,1$ nm pour tous les échantillons. Les surfaces

spécifiques élevées, la distribution étroite de la taille des pores et le type d'isotherme N₂ confirment le caractère mésoporeux uniforme et la structure organisée de nos matériaux.

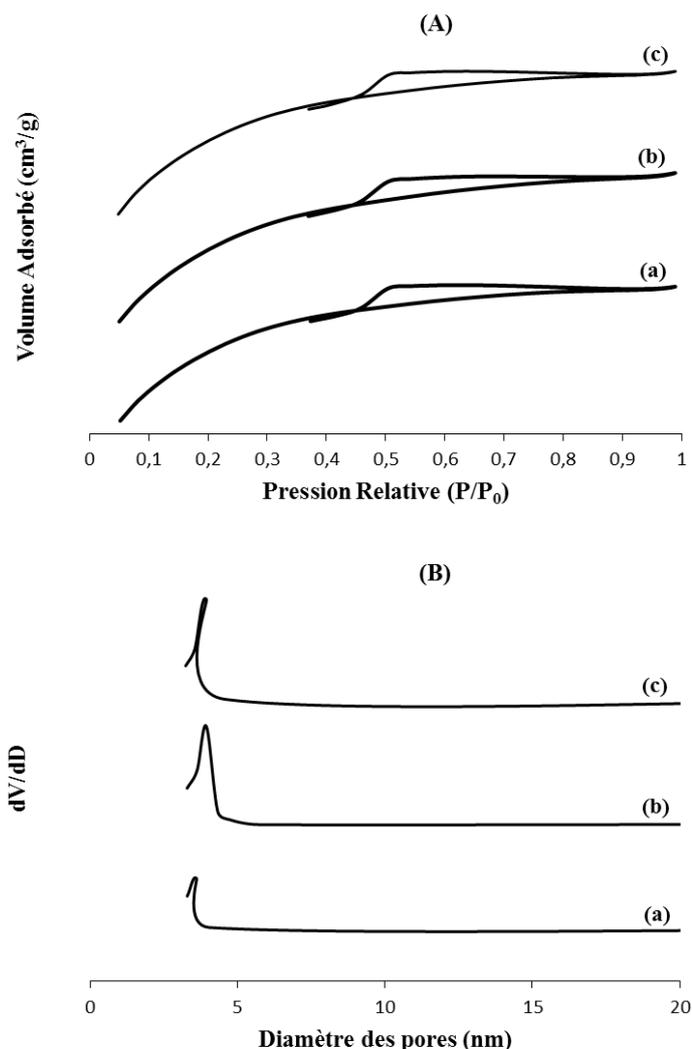


Figure IV.21 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C (A) et distribution de la taille des pores (B) des catalyseurs 12.5Co/KIT-6 (a), 6.25 Co/KIT-6 (b) et 1.25Co/KIT-6 (c) calcinés à 500°C.

Tableau IV.3 : Caractérisations physico-chimiques des échantillons Co/KIT-6 préparés par adsorption.

Catalyseur	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_p (cm ³ .g ⁻¹)	d_p (nm)
1,25 Co/KIT-6	624	0,34	3,9
6,25 Co/KIT-6	596	0,33	4,0
12,5 Co/KIT-6	604	0,33	3,9

Les incertitudes sont identiques à celles du tableau IV.2.

Comme l'allure des isothermes de physisorption révèle les caractéristiques texturales des matériaux étudiés, l'analyse de ces isothermes peut être faite par comparaison avec la

classification de l'IUPAC. La Figure IV.22 montre les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 du support KIT-6 et des catalyseurs Co/KIT-6, préparés par imprégnation avec ajustement de pH et calcinés à 500°C. Les différents échantillons à base de cobalt préparés par imprégnation en milieu acide gardent presque la même allure d'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de type IV que le support KIT-6. Ceci prouve le maintien des caractéristiques structurales de la matrice hôte de silice.

A des pressions relativement élevées $P/P_0 > 0,6$, ces isothermes présentent une forte étape de condensation (boucles hystérésis de type 1), typique des matériaux mésoporeux avec des systèmes uniformes de pores plus ou moins interconnectés, très similaires à d'autres déjà rapportés dans la littérature [112,152]. Le déplacement de la position de cette étape à une pression relative plus élevée indique la présence de pores plus grands, ce qui est plus évident pour le catalyseur Co/KIT-6 (3-20%) avec un diamètre de pores légèrement plus élevé après imprégnation.

Les principales caractéristiques texturales des échantillons, dont la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre moyen des pores, mesurés par physisorption de N_2 , sont présentées dans le Tableau IV.4 Ces matériaux synthétisés présentent une structure mésoporeuse "bicontinue" très ordonnée, des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés ($S_{BET} > 400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; $V_p > 0,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), excepté dans le cas de l'imprégnation en milieu alcalin. A partir de ces résultats, une diminution significative de la surface spécifique a été observée pour les catalyseurs par rapport au support KIT-6 ($754 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), elle dépend du pH de la solution d'imprégnation et de la charge en cobalt. Les volumes poreux diminuent aussi, ceci indique que l'oxyde de cobalt est incorporé à l'intérieur des pores de la silice. Contrairement à la surface et au volume poreux qui ont diminué après addition du cobalt, à l'exception des échantillons 3-20%, 5-5% et 5-20%, le diamètre des pores de tous les matériaux préparés à pH acide demeure pratiquement le même que celui du KIT-6 (6,6 nm). Ceci suggère que la structure mésoporeuse du support a été préservée dans tous les matériaux synthétisés.

Nos résultats corroborent ceux rapportés [190] pour Co/KIT-6 préparés par imprégnation avec une charge en cobalt de 15-25% en poids.

En revanche, la Figure IV.23 montre que nos échantillons ont une distribution de la taille des pores étroite avec un maximum dans la plage 6,2 - 7,7 nm à l'exception des échantillons (9-20%) avec NH_4OH ou $NaOH$. La surface spécifique BET et le volume poreux diminuent donc avec l'augmentation du pH et la charge en cobalt. Ces résultats indiquent que l'imprégnation du cobalt dans la silice mésoporeuse KIT-6 a un impact à la fois sur la surface spécifique et sur le volume poreux du support, comme il a été constaté par Gnanamani *et al.*

[190]. La surface spécifique passe de $599 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour (1,5-5%) à $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour (9-5%) et de $532 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour (1,5-20%) à $179 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour (9-20%) avec une augmentation du pH de 1,5 à 9 respectivement. Elle pourrait être due à la formation de larges particules à l'intérieur des pores. La diminution du volume poreux du Co/KIT-6 (5%) au Co/KIT-6 (20%) est probablement due à l'amélioration de l'irrégularité des mésopores avec l'augmentation de la teneur en Co ou à l'augmentation de l'épaisseur de la paroi provoquée par le dépôt de particules de cobalt sur la surface des échantillons.

Les solides préparés avec un pH 9 montrent une isotherme de forme intermédiaire entre le type III et le type IV sans pallier (capillaire) brusque. Après imprégnation, à la fois la surface spécifique BET totale et le volume de pores diminuent d'une façon assez importante passant de $754 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le KIT-6 à $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour l'échantillon (9-20%NaOH) dont le pH a été ajusté par une solution de NaOH, ce qui montre que le pH de la solution d'imprégnation affecte la texture des matériaux préparés. Cette diminution significative de la surface peut être due à la fois au bouchage des pores de la silice par des cristallites d'oxyde de cobalt et aussi en grande partie liée à l'effet de dissolution du support de silice en présence d'espèces de cobalt en milieu basique. Ceci est en accord avec ce qui a été rapporté dans la littérature [242,243] pour les matériaux mésoporeux de structure hexagonale de type Co/SBA-15 et MCM-41. La plus faible surface est donc obtenue sur le système (9-20%NaOH).

L'imprégnation du KIT-6 par le cobalt en milieu alcalin se traduit donc par une modification considérable de la forme de l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote. Des observations similaires ont été rapportées [242,243] sur l'effet de l'imprégnation avec des solutions de nitrate de cobalt sur la structure des matériaux MCM-41 où l'étape typique à $P/P_0 = 0,3$, caractéristique de la condensation capillaire à l'intérieur des mésopores étroits de la structure mésoporeuse du MCM-41, disparaît. Dans notre cas, les caractéristiques structurales du KIT-6 disparaissent pour les échantillons préparés à pH basique. Alors que l'ordre structural de Co/KIT-6 préparé en milieu acide est conservé. On peut conclure que la méthode avec ajustement de pH par de l'acide nitrique est efficace dans le maintien de la mésostructure très ordonnée, même dans des conditions très acide (pH=1,5).

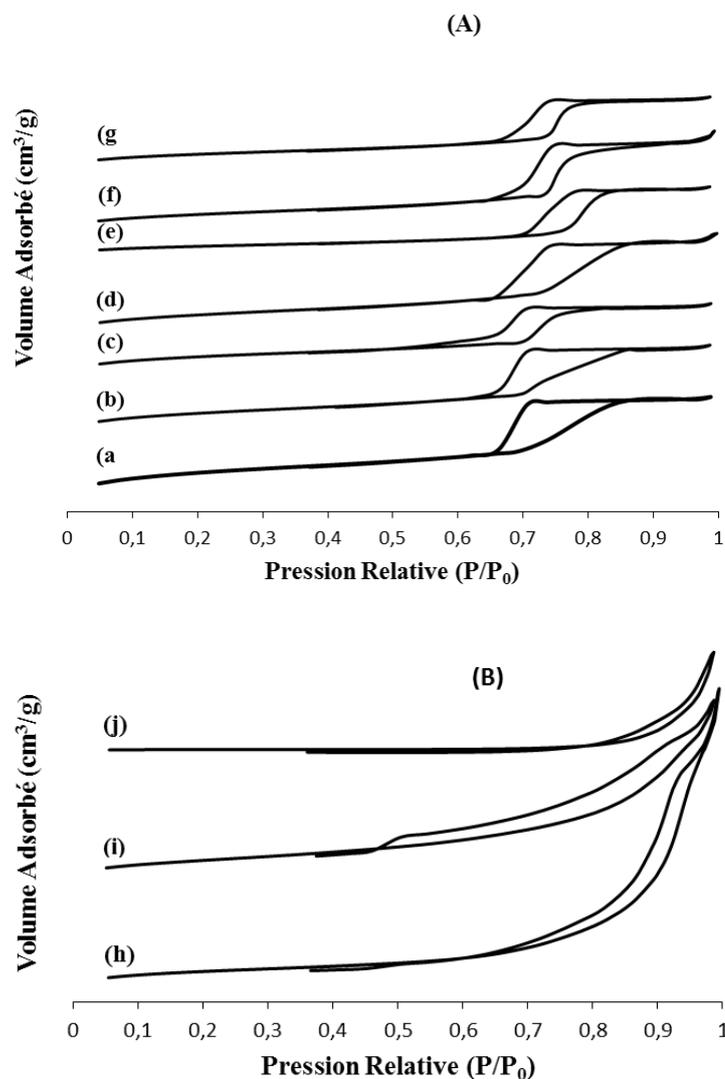


Figure IV.22 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C (A) du support KIT-6 (a) et des échantillons Co/KIT-6 préparés à différents pH (1.5-5%) (b) ; (1.5-20%) (c) ; (3-5%) (d) ; (3-20%) (e) ; (5-5%) (f) ; (5-20%) (g) ; (B) (9-5%) (h) ; (9-20%) (i) et (9-20%NaOH) (j).

Tableau IV.4 : Caractérisations physico-chimiques des échantillons Co/KIT-6 préparés à différents pH.

Catalyseur	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
KIT-6	754	0,90	6,6
1.5-5%	599	0,77	6,7
1.5-20%	532	0,63	6,6
3-5%	541	0,84	6,6
3-20%	257	0,57	7,5
5-5%	444	0,81	7,7
5-20%	402	0,60	7,5
9-5%	150	0,69	6,2
9-20%	179	0,43	3,8
9-20%NaOH	28	0,23	9,4

Les incertitudes sont identiques à celles du tableau IV.2.

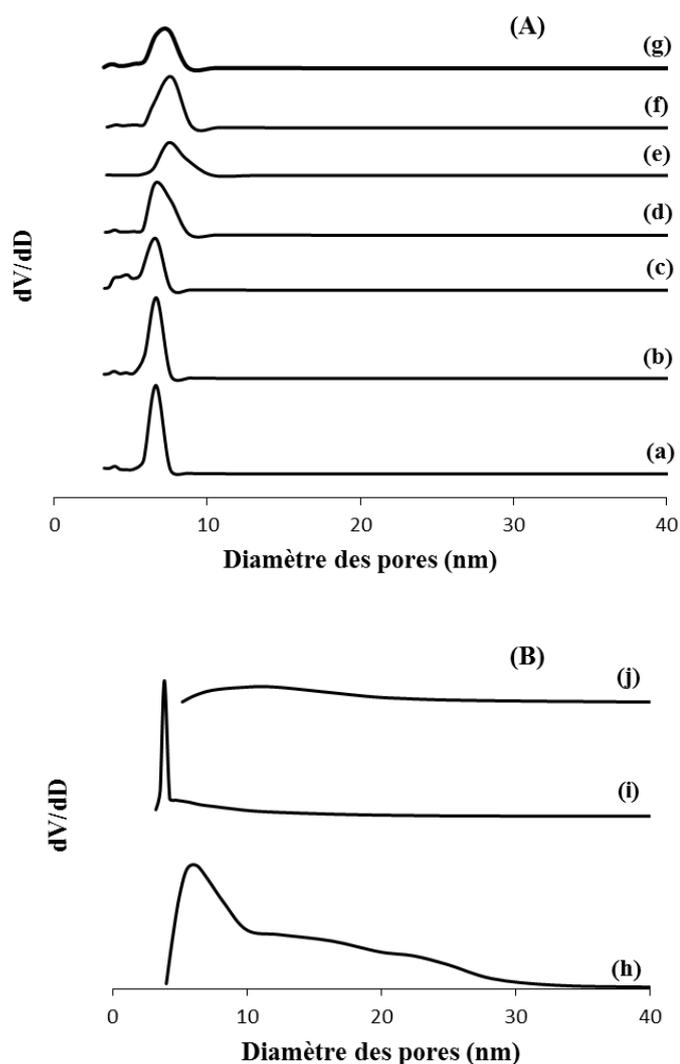


Figure IV.23 : Distributions de la taille des pores (A) du support KIT-6 (a) et des échantillons Co/KIT-6 préparés en **milieu acide** (1.5-5%) (b) ; (1.5-20%) (c) ; (3-5%) (d) ; (3-20%) (e) ; (5-5%) (f) ; (5-20%) (g) ; et en **milieu basique (B)** (9-5%) (h) ; (9-20%) (i) et (9-20% NaOH) (j).

IV.1.5. Spectroscopie Infra-rouge (IR)

Dans la Figure IV.24-A est porté le spectre IR représentatif de tous les catalyseurs préparés par synthèse hydrothermale directe. Son interprétation est donnée pour les spectres de la Figure IV.24-B, car il existe une similitude entre ces ensembles de spectres.

Les spectres IR des échantillons Co/KIT-6 préparés à pH=5 sont présentés dans la Figure IV.24-B. Les vibrations asymétriques d'étirement de Si-O-Si dans le tétraèdre SiO₄ apparaissent vers 1070 cm⁻¹ pour le support KIT-6. Un léger décalage de cette bande a été observé pour les échantillons de KIT-6 modifiés par le cobalt. Ceci montre qu'une partie du cobalt est incorporée, avec succès, dans le réseau mésoporeux et des liaisons Co-O-Si ont été formées. Selon la

littérature [244,245], la bande enregistrée à 960 cm^{-1} peut être associée à la fois à la formation d'une liaison Co-O-Si et à la présence des groupes silanols. Cette bande, pour les échantillons à pH 1,5 et 5, est légèrement plus intense que celle à pH = 3. Comme la teneur en cobalt est la même, on attribue ceci à la présence de particules plus grandes sur la surface externe des pores des catalyseurs à pH de 1,5 et 5. Tous les spectres présentent deux bandes supplémentaires à 660 et 580 cm^{-1} attribuées à la liaison Co-O. L'augmentation de l'intensité de ces deux bandes avec l'augmentation de la teneur en cobalt dans les échantillons Co/KIT-6 indique également la bonne incorporation d'ions cobalt dans le réseau de silice KIT-6.

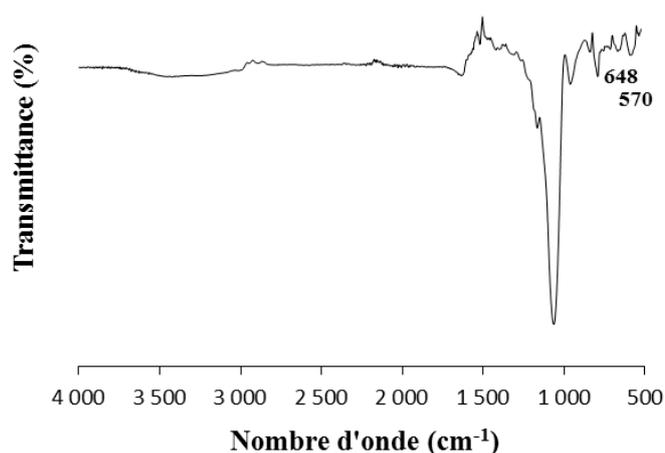


Figure IV.24-A : Spectre IR du catalyseur Co-KIT-6 (1-Cl)

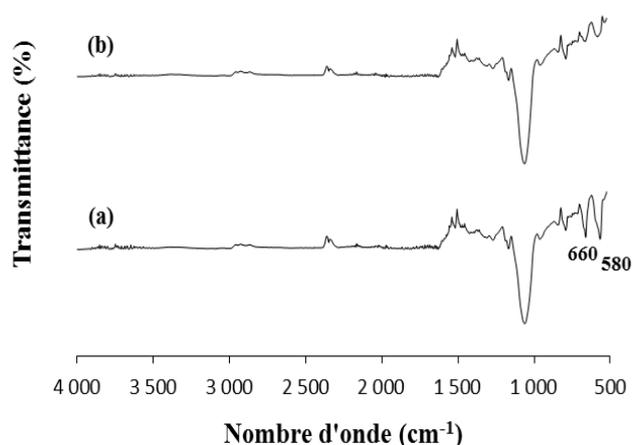


Figure IV.24-B : Spectres IR des catalyseurs Co/KIT-6 (5-20%) (a) et (5-5%) (b).

IV.1.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Pour déterminer la composition de la surface des catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH en milieu acide, des analyses XPS ont été effectuées sur les échantillons calcinés, prétraités ex situ avec de l'hydrogène et aussi après test catalytique (réaction du MCP). Les résultats obtenus avec les trois catalyseurs préparés à pH=1,5 ; 3 et 5 ne diffèrent pas entre eux. Les spectres bruts de la raie 2p du cobalt des échantillons sont présentés dans la Figure IV.25.

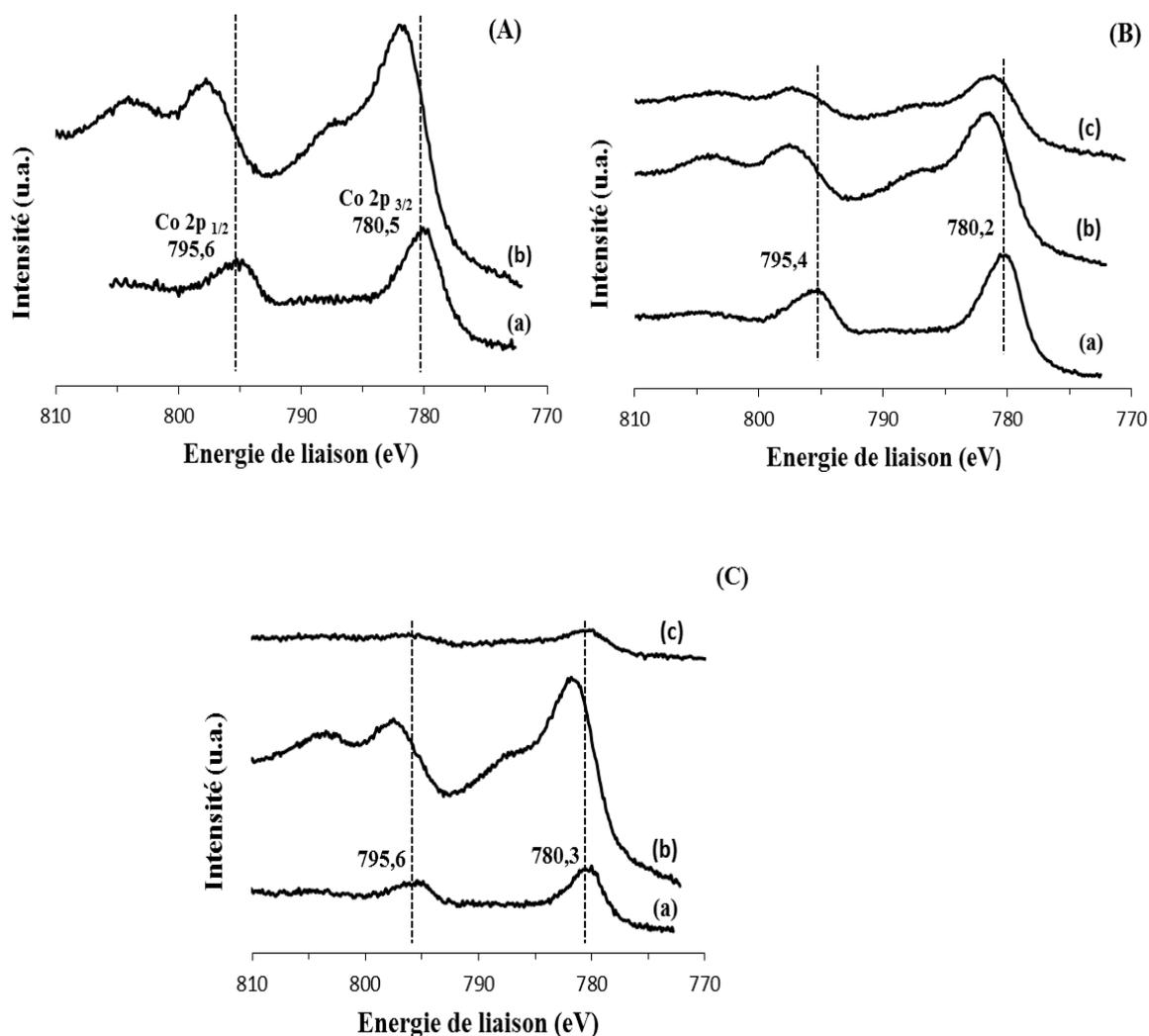


Figure IV.25 : Spectres XPS du niveau d'énergie Co2p des catalyseurs Co/KIT-6 (A) (1.5-20%) calciné à 500°C (a), réduit à 400°C (b) ; (B) (3-20%) calciné à 500°C (a), réduit à 400°C (b), réduit à 400°C après réaction (c) ; (C) (5-20%) calciné à 500°C (a), réduit à 400°C (b), réduit à 400°C après réaction (c).

Les énergies de liaison Co 2p $780,3 \pm 0,2$ eV et O 1s $533 \pm 0,2$ eV, caractéristiques du cobalt (III) oxyde, ont été observées pour tous les échantillons étudiés indépendamment du pH. Cependant, en raison de l'élargissement de la bande Co 2p à environ 782 eV, une faible quantité de Co^{3+} formée, pendant le procédé de calcination sous air, ne peut être exclue. Un épaulement,

à environ 779 eV, a été noté pour les échantillons réduits à 400°C, indiquant la présence du Co métallique. Après test catalytique, une baisse dans les intensités de ces pics est enregistrée, renseignant la transformation de la surface durant la réaction.

Dans le cas du catalyseur Co/KIT-6 (9-20%), calciné à 500°C, réduit à 400°C, dont le pH de la solution d'imprégnation a été ajusté par une solution de NH₄OH, (Figure IV.26), le pic Co2p_{3/2} a été déplacé vers des énergies plus élevées ($E = 782,2$ eV), et l'intensité relative du satellite a légèrement augmenté par rapport aux échantillons préparés en milieu acide. Ces caractéristiques sont une indication de la présence d'espèces Co²⁺ en symétrie octaédrique, comme trouvé dans CoO [246] et peuvent être prises comme une preuve d'une forte interaction de l'espèce "cobalt" avec la surface du support KIT-6 comme observé dans le cas de Co/SBA-15 [192]. Cependant, la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic Co2p_{3/2} a été trouvée plus élevée que si des ions Co²⁺ octaédrique étaient les seules espèces de cobalt formées. Ceci suggère la présence d'un autre composant "Co_x", à faible énergie de liaison, qui pourrait être liée aux espèces Co²⁺/ Co³⁺ dans le spinelle Co₃O₄. La présence d'une quantité importante d'ions Co²⁺, en surface, dans l'échantillon Co/KIT-6 (9-20%) peut être liée à une forte dispersion de la phase d'oxyde de cobalt, ce qui détermine une forte proportion de cobalt dans les petites particules Co₃O₄ en contact intime avec le support KIT-6 comme observé par DRX.

L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la forme et la position des pics XPS. La réponse est cependant difficile à prévoir a priori et on a couramment recours à la comparaison de spectres de l'échantillon inconnu avec des composés de référence. En procédant à la comparaison des spectres des échantillons réduits, préparés en milieu acide, et ceux, préparés en milieu basique, avec leurs homologues calcinés, la forme du signal XPS, dans la région du photopic de cobalt, ressemble beaucoup plus au silicate de cobalt plutôt qu'à l'oxyde Co₃O₄ [247]. En fait, d'après les résultats obtenus par diffraction des rayons X, ces échantillons contiennent aussi des particules d'oxyde. Du fait que l'XPS nous renseigne principalement sur les états de surface, le cobalt à l'intérieur de ces particules n'est pas comptabilisé. Le cobalt sous forme de silicate présente une grande dispersion à la surface, d'où sa contribution importante au signal XPS.

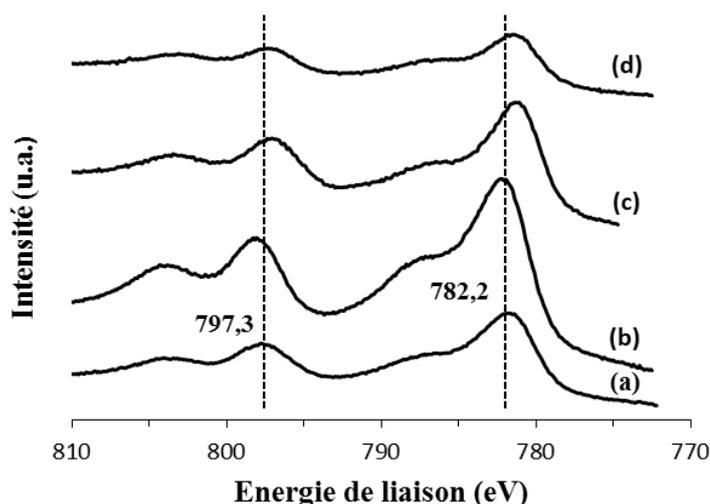


Figure IV.26 : Spectres XPS du niveau d'énergie Co2p des catalyseurs Co/KIT-6 (9-20%) ; calciné à 500°C (a), réduit à 400°C (b) et Co/KIT-6 (9-20%NaOH) calciné à 500°C (c), réduit à 400°C (d).

IV.2. Tests catalytiques

IV.2.1. Réaction du MCP

La réaction du MCP en milieu réducteur sous pression atmosphérique est étudiée dans une gamme de températures allant de 200 à 500°C. La quantité de catalyseur utilisée est de 200 mg. Les catalyseurs ont été testés à l'état brut sans activation et après activation sous H₂. La silice pure KIT-6 n'a montré aucune activité intrinsèque de conversion du MCP, en raison de l'absence de sites acides, qui sont impliqués dans la réaction catalytique.

IV.2.1.1. Catalyseurs Co-KIT-6 préparés par la méthode hydrothermale directe

Nous avons évalué les performances (activité et sélectivité) des échantillons préparés par synthèse directe en ouverture de cycle du MCP dans la gamme de températures 200-500°C. Ces performances sont analysées dans le but de vérifier si l'incorporation directe du cobalt dans la structure du support mésoporeux KIT-6 a été réalisée avec succès vu que les différentes méthodes de caractérisation ne l'ont pas mis en évidence, à l'exception de TPR pour quelques échantillons.

La conversion du MCP, sur les échantillons préparés par synthèse directe selon les trois procédures, est reportée en fonction de la température sur la Figure IV.27. Les résultats obtenus montrent que tous les échantillons sont pratiquement inactifs à une température inférieure à 300°C.

Dans tout le domaine de températures (300-500°C), les résultats ont révélé une activité catalytique modérée pour l'ensemble des catalyseurs. Il faut noter que les meilleures

conversions sont obtenues avec la procédure (1) où le précurseur de cobalt et la source de silice (TEOS) sont ajoutés l'un après l'autre avec 38,7% pour (1-Ac) ; 27,8% pour (1-Ca) ; 19,8% pour (1-Nt) et 5,7% pour (1-Cl) à 500°C. A l'inverse, les catalyseurs préparés selon la procédure (3), où le précurseur de cobalt et le TEOS sont mélangés avant d'être ajoutés au mélange de synthèse, présentent les plus faibles conversions ne dépassant pas 20% à 500°C.

La distribution des produits d'ouverture de cycle (2-MP, 3-MP et n-H) est reportée dans le Tableau IV.5. Nous constatons que tous les catalyseurs sont actifs en ouverture de cycle du MCP avec formation exclusive du n-H sans formation de produits ramifiés d'ouverture. Donc, seule la rupture de la liaison C-C tertiaire-secondaire est observée. Pour une même température, les meilleures sélectivités en ouverture de cycle sont enregistrées pour les échantillons préparés avec le nitrate de cobalt 39,1% pour (1-Nt) à 200°C, 50,6 % pour (2-Nt) à 200°C et 22,0% pour (3-Nt) à 200°C. Il a été observé que la sélectivité en craquage augmente avec la température au détriment de l'ouverture de cycle, confirmant le pouvoir hydrogénolysant important du cobalt. D'un point de vue thermodynamique, l'augmentation de la température favorise les réactions irréversibles de craquage, mais aussi d'aromatisation des naphthènes. Seulement des traces de benzène ont été observées à partir de 350°C pour tous les échantillons à l'exception de Co-KIT-6 (3-Cl) où une sélectivité de 54,1% en benzène a été enregistrée à 500°C.

L'analyse des produits de craquage, issus de la conversion du MCP, montre que parmi les produits de craquage, le pourcentage en C1 est le plus important sur tous les catalyseurs. La rupture de plusieurs liaisons C-C selon un processus répétitif est donc dominante pour tous les catalyseurs avec formation exclusive de C1. Ces résultats suggèrent, même à basse température, que ces catalyseurs de cobalt sont susceptibles de présenter seulement des sites actifs d'une grande aptitude pour la rupture de plusieurs liaisons C-C, responsables de la réaction de craquage. Dans ce cas, ces catalyseurs, préparés par synthèse hydrothermale, favorisent la réaction de déméthylation.

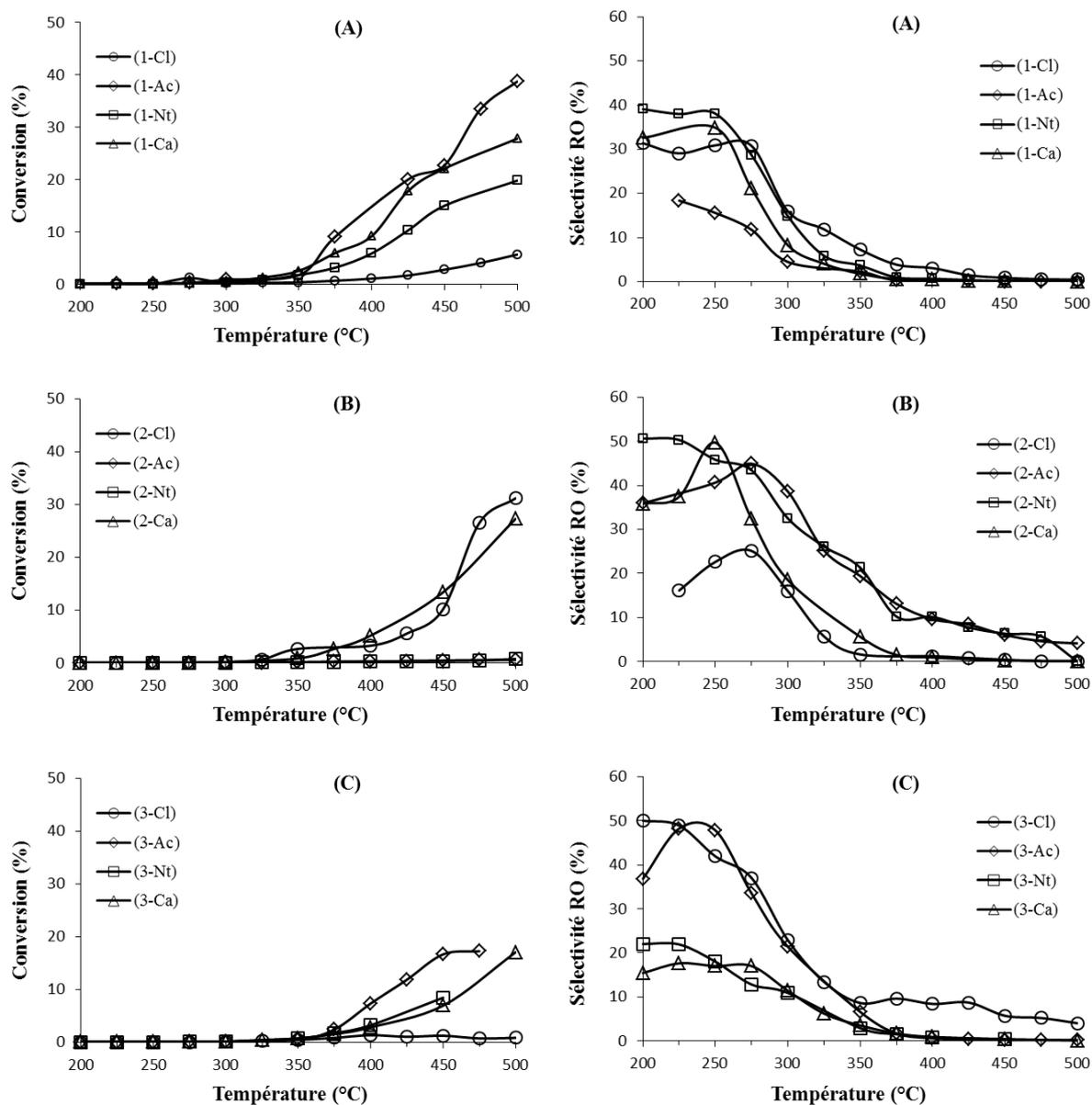


Figure IV.27 : Conversion de MCP et sélectivité en ouverture de cycle (RO : ring opening) des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) (A), la procédure (2) (B) et la procédure (3) (C).

Les valeurs, obtenues de conversion et de sélectivité, sont reportés dans l'annexe I.1. A partir de ces valeurs, nous avons tracé les courbes ci-dessus.

Tableau IV.5 : Distributions des produits en fonction de la température de réaction du MCP sur les catalyseurs Co-KIT-6 préparés par synthèse hydrothermale selon les 3 procédures ; réduits 4h à 400°C.

T (°C)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
Co-KIT-6 (1-Cl)								
200	68,6	0	0	0	0	31,4	0	0
225	70,9	0	0	0	0	29,1	0	0
250	69,1	0	0	0	0	30,9	0	0
275	69,2	0	0	0	0	30,8	0	0
300	84,0	0	0	0	0	16,0	0	0
325	88,1	0	0	0	0	11,9	0	0
350	92,7	0	0	0	0	7,3	0	0
375	96,1	0	0	0	0	3,9	0	0
400	96,0	0	0	0	0	3,0	1,0	0
425	97,4	0	0	0	0	1,5	1,1	0
450	97,5	0	0	0	0	0,9	1,6	0
475	97,5	0	0	0	0	0,7	1,8	0
500	97,4	0	0	0	0	0,4	2,2	0
T (°C) (1-Ac)								
200	89,8	0	0	0	0	10,2	0	0
225	81,6	0	0	0	0	18,4	0	0
250	84,4	0	0	0	0	15,6	0	0
275	88,2	0	0	0	0	11,8	0	0
300	95,5	0	0	0	0	4,5	0	0
325	100,0	0	0	0	0	0,0	0	0
350	97,7	0	0	0	0	2,3	0	0
375	99,6	0	0	0	0	0,4	0	0
400	99,5	0	0	0	0	0,5	0	0
425	99,8	0	0	0	0	0,2	0	0
450	99,9	0	0	0	0	0,1	0	0
475	99,9	0	0	0	0	0,1	0	0
T (°C) (1-Nt)								
200	60,9	0	0	0	0	39,1	0	0
225	62,0	0	0	0	0	38,0	0	0
250	61,9	0	0	0	0	38,1	0	0
275	71,3	0	0	0	0	28,7	0	0
300	85,1	0	0	0	0	14,9	0	0
325	94,1	0	0	0	0	5,9	0	0
350	96,3	0	0	0	0	3,7	0	0
375	99,0	0	0	0	0	1,0	0	0
400	99,3	0	0	0	0	0,7	0	0
425	99,6	0	0	0	0	0,4	0	0
450	99,7	0	0	0	0	0,2	0,1	0
475	99,7	0	0	0	0	0,2	0,1	0
500	99,3	0,1	0	0	0	0,1	0,5	0

T (°C)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
(1-Ca)								
200	67,4	0	0	0	0	32,6	0	0
225	87,3	0	0	0	0	12,7	0	0
250	65,1	0	0	0	0	34,9	0	0
275	78,9	0	0	0	0	21,1	0	0
300	91,7	0	0	0	0	8,3	0	0
325	95,9	0	0	0	0	4,1	0	0
350	98,2	0	0	0	0	1,8	0	0
375	99,4	0	0	0	0	0,6	0	0
400	99,5	0	0	0	0	0,5	0	0
425	99,8	0	0	0	0	0,2	0	0
450	99,7	0	0	0	0	0,2	0,1	0
475	99,7	0	0	0	0	0,2	0,1	0
500	99,4	0	0	0	0	0,1	0,5	0
T (°C)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
(2-Cl)								
200	100,0	0	0	0	0	0	0	0
225	83,9	0	0	0	0	16,1	0	0
250	77,4	0	0	0	0	22,6	0	0
275	74,9	0	0	0	0	25,1	0	0
300	84,0	0	0	0	0	16,0	0	0
325	94,3	0	0	0	0	5,7	0	0
350	97,8	0,6	0	0	0	1,6	0	0
375	99,1	0,2	0	0	0	0,7	0	0
400	98,8	0	0	0	0	1,2	0	0
425	98,9	0,3	0	0	0	0,8	0	0
450	99,3	0,1	0	0	0	0,4	0,2	0
475	99,1	0,7	0	0	0	0,1	0,1	0
500	99,8	0,1	0	0	0	0,1	0	0
T (°C)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
(2-Ac)								
200	64,1	0	0	0	0	35,9	0	0
225	53,1	0	0	0	0	46,9	0	0
250	59,4	0	0	0	0	40,6	0	0
275	55,1	0	0	0	0	44,9	0	0
300	61,4	0	0	0	0	38,6	0	0
325	74,8	0	0	0	0	25,2	0	0
350	80,6	0	0	0	0	19,4	0	0
375	86,9	0	0	0	0	13,1	0	0
400	90,4	0	0	0	0	9,6	0	0
425	91,6	0	0	0	0	8,4	0	0
450	94,0	0	0	0	0	6,0	0	0
475	95,4	0	0	0	0	4,6	0	0
500	95,9	0	0	0	0	4,1	0	0
T (°C)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
(2-Nt)								
200	49,4	0	0	0	0	50,6	0	0
225	49,7	0	0	0	0	50,3	0	0
250	54,2	0	0	0	0	45,8	0	0
275	56,6	0	0	0	0	43,4	0	0
300	67,5	0	0	0	0	32,5	0	0
325	73,9	0	0	0	0	26,1	0	0
350	78,7	0	0	0	0	21,3	0	0
375	89,8	0	0	0	0	10,2	0	0
400	89,9	0	0	0	0	10,1	0	0
425	92,3	0	0	0	0	7,7	0	0
450	93,7	0	0	0	0	6,3	0	0
475	94,3	0	0	0	0	5,7	0	0
500	100,0	0	0	0	0	0	0	0

T (°C)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
(2-Ca)								
200	64,2	0	0	0	0	35,8	0	0
225	62,6	0	0	0	0	37,4	0	0
250	50,3	0	0	0	0	49,7	0	0
275	67,6	0	0	0	0	32,4	0	0
300	81,5	0	0	0	0	18,5	0	0
325	78,0	0	0	0	0	22,0	0	0
350	94,4	0	0	0	0	5,6	0	0
375	95,9	0,5	0	0	0	1,5	2,1	0
400	97,2	0,4	0	0	0	0,9	1,5	0
450	98,8	0	0	0	0	0,2	1,0	0
500	98,6	0,1	0	0	0	0,1	1,2	0
T (°C)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
(3-Cl)								
200	50,0	0	0	0	0	50,0	0	0
225	51,1	0	0	0	0	48,9	0	0
250	58,1	0	0	0	0	41,9	0	0
275	63,0	0	0	0	0	37,0	0	0
300	77,1	0	0	0	0	22,9	0	0
325	86,6	0	0	0	0	13,4	0	0
350	83,9	2,7	0	0	0	8,6	4,8	0
375	71,8	0	0	2,3	1,2	6,1	18,6	0
400	53,4	0	0	2,2	1,3	5,0	38,1	0
425	42,9	0	0	1,8	1,2	5,7	48,4	0
450	27,0	0	0	0,9	0,8	4,0	67,3	0
475	40,2	0	0	0	0	5,2	54,6	0
500	41,9	0	0	0	0	4,0	54,1	0
T (°C)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
(3-Ac)								
200	63,2	0	0	0	0	36,8	0,0	0
225	51,8	0	0	0	0	48,2	0,0	0
250	52,2	0	0	0	0	47,8	0,0	0
275	66,5	0	0	0	0	33,5	0,0	0
300	78,6	0	0	0	0	21,4	0,0	0
325	71,6	0	0	0	0	28,4	0,0	0
350	93,4	0	0	0	0	6,6	0,0	0
375	96,6	0,5	0,4	0	0	1,8	0,7	0
400	97,6	0,3	0,5	0	0	0,6	1,0	0
425	98,5	0,2	0,1	0	0	0,3	0,9	0
450	99,0	0,1	0	0	0	0,2	0,7	0
475	98,6	0,1	0,1	0	0	0,2	1,0	0
500	98,4	0,1	0	0	0	0,2	1,3	0
T (°C)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
(3-Nt)								
200	78,0	0	0	0	0	22,0	0	0
225	78,1	0	0	0	0	21,9	0	0
250	82,0	0	0	0	0	18,0	0	0
275	87,2	0	0	0	0	12,8	0	0
300	89,1	0	0	0	0	10,9	0	0
325	100,0	0	0	0	0	0,0	0	0
350	94,3	0	0	0	0	2,9	2,8	0
375	96,3	0	0	0	0	1,5	2,2	0
400	97,7	0	0	0	0	0,8	1,5	0
450	98,6	0	0	0	0	0,3	1,1	0

T (°C) (3-Ca)	C1%	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %
200	84,6	0	0	0	0	15,4	0	0
225	82,4	0	0	0	0	17,6	0	0
250	83,0	0	0	0	0	17,0	0	0
275	83,0	0	0	0	0	17,0	0	0
300	88,6	0	0	0	0	11,4	0	0
325	93,8	0	0	0	0	6,2	0	0
350	93,8	0	0	0	0	3,5	2,7	0
375	96,3	0	0	0	0	1,7	2,0	0
400	97,8	0	0	0	0	0,9	1,3	0
450	98,0	0,2	0	0	0	0,4	1,4	0
500	96,8	0,3	0	0	0	0,1	2,8	0

C1: méthane; C2: éthane; C3: propane, C4: normal-butane et iso-butane; C5: normal-pentane et iso-pentane; 2-MP: 2 - méthylpentane; 3-MP: 3-méthylpentane; n-H: n-hexane; CH: cyclohexane; Bz: benzène.

Avant les tests catalytiques tous les catalyseurs ont été réduits sous H₂ pendant 4 h à 400°C ; m_{catalyseur} = 200 mg; V_{MCP injecté} = 5 µl.

En raison de la plus grande activité des échantillons préparés selon la procédure (1) et de la meilleure sélectivité en utilisant le nitrate de cobalt comme précurseur de sel, nous avons opté pour cette procédure pour la suite de notre étude.

La conversion du MCP sur les échantillons préparés par synthèse directe selon la procédure (1) en utilisant le nitrate de cobalt avec différents rapports Si/Co et une durée de vieillissement de 24h est reportée en fonction de la température sur la Figure IV.28. Les résultats obtenus montrent que tous les échantillons sont pratiquement inactifs à une température inférieure à 300°C. L'échantillon (1-40) ou (1-Nt) avec Si/Co= 40 s'avère le plus actif après (1-3) et le plus sélectif en ouverture de cycle avec formation exclusive de méthane et des traces de n-hexane à basses températures.

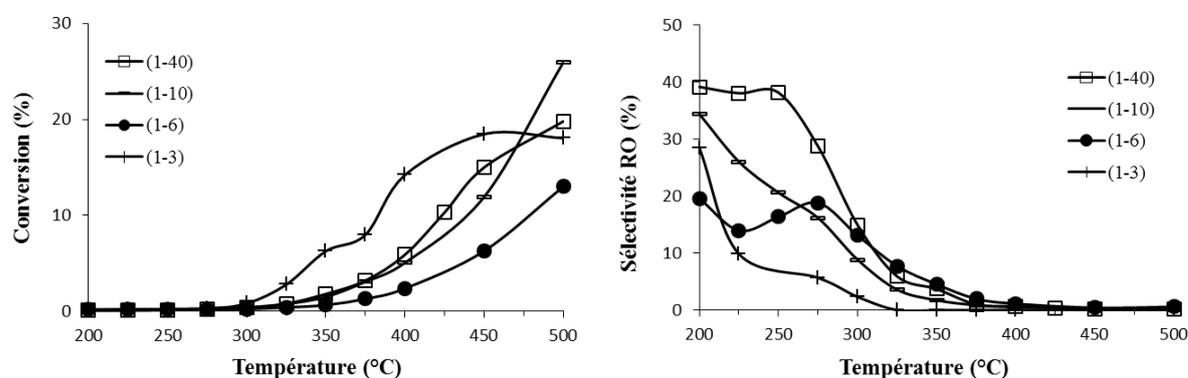


Figure IV.28 : Conversion du MCP et sélectivité en ouverture de cycle des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe selon la procédure (1) avec différents rapports Si/Co (3, 6, 10 et 40) Co-KIT-6 (1-3); (1-6) (1-10) et (1-40).

La conversion du MCP sur les échantillons préparés par synthèse directe selon la procédure (1) en utilisant le nitrate de cobalt avec différents rapports Si/Co et différentes durées de vieillissement (48h et 72h) est reportée en fonction de la température sur la Figure IV.29. Les résultats obtenus montrent que les échantillons préparés avec une durée de vieillissement de 48h sont presque inactifs. Cependant ceux préparés avec une durée de vieillissement de 72h présentent des conversions comparables à ceux de 24h. Finalement aucun effet favorable n'a été observé avec le prolongement de la durée de vieillissement de 24 à 72h.

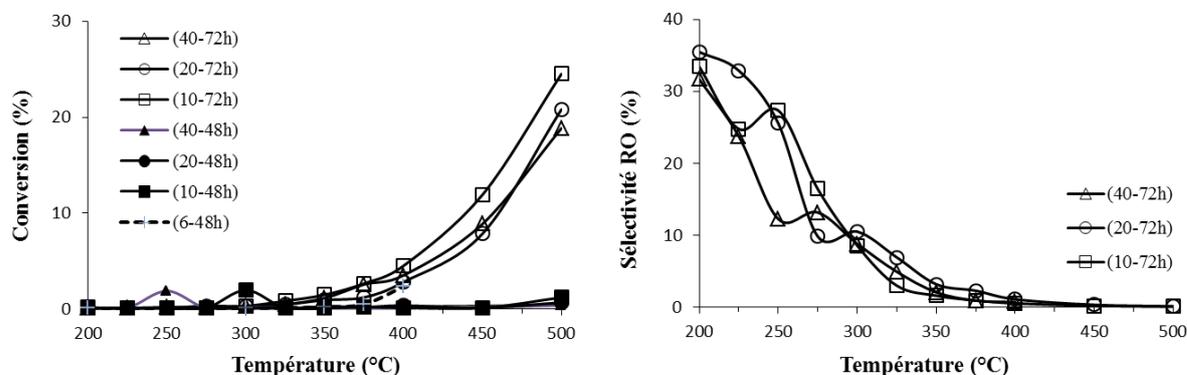


Figure IV.29 Conversion du MCP et sélectivité en ouverture de cycle des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse directe avec différents rapports Si/Co et différentes durées de vieillissement Co-KIT-6 (40-72h) ; (20-72h) ; (10-72h) ; (40-48h) ; (20-48h) ; (10-48h) et (6-48h).

- Les échantillons préparés par synthèse directe selon la procédure (1) en utilisant le nitrate de cobalt avec différents rapports Si/Co, une durée de vieillissement de 72h sous une température de 130°C Co-KIT-6 (6-72h-130°C), (10-72h-130°C) et (20-72h-130°C) sont presque inactifs dans la réaction du MCP où les conversions ne dépassent pas 3%.
- L'échantillon Co-KIT-6 (1-3) synthétisé avec la plus grande quantité de cobalt, le rapport de Si/Co = 3, s'est révélé peu actif avec une conversion ne dépassant pas 18,5% à 500°C. Ceci peut être expliqué par des espèces cobalt emprisonnées dans les pores de la silice dont l'accès est très difficile ou très peu de cobalt est incorporé dans la charpente et qui forme des sites acides très faibles.
- Enfin, il faut préciser que cette méthode directe de préparation ne permet pas d'introduire tout le cobalt, la teneur incorporée reste limitée. Ceci peut être expliqué par la difficulté d'introduire les ions de cobalt dans la structure mésoporeuse à la suite de la dissociation aisée de la liaison Co-O-Si dans des conditions hydrothermiques fortement acides.

IV.2.1.2. Catalyseurs xCo/KIT-6 préparés par adsorption

Les catalyseurs ont été testés à l'état brut sans activation et après activation sous H₂ pendant 4h à 450°C puis 16h à différentes températures. Tous les échantillons Co/KIT-6 préparés par adsorption avec différentes charges en Co sont actifs et commencent à convertir le MCP dès 150°C. Les catalyseurs non réduits et réduits 4h à 450°C présentent des performances catalytiques similaires pour la conversion du MCP (Figure IV.30). Il a été observé une très faible activité catalytique (inférieure à 1%) dans la gamme de 150 à 450°C et la conversion du MCP ne devient significative qu'à partir de 450°C. Elle ne dépasse pas 4%. On constate donc que sans pré-activation, les catalyseurs sont presque inactifs jusqu'à 450°C et au-delà de cette température, la conversion augmente progressivement pour atteindre 4%. Les résultats TPR indiquent que les espèces "oxyde de cobalt" se réduisent autour de 450°C. De ce fait, on peut déduire que nos catalyseurs se réduisent au cours du test sous le flux d'hydrogène et s'activent de cette manière. Ceci explique le comportement identique des catalyseurs activés et non activés.

Ces catalyseurs montrent une sélectivité en ouverture de cycle qui diminue quand la conversion augmente, tandis que la sélectivité en craquage augmente. Des produits d'élargissement de cycle ont été observés pour tous les catalyseurs réduits à 450°C. Aucun produit insaturé n'a été détecté.

Le Tableau IV.6 montre les résultats de la distribution des produits dans la conversion du MCP sur les catalyseurs préparés par la méthode d'adsorption. Ces catalyseurs présentent des distributions de produits voisines. L'ouverture de cycle du MCP a donné lieu seulement à la formation de n-hexane (n-H) à côté des hydrocarbures en C1 et C5 et du benzène (Bz). Dans ces conditions, les sites actifs de Co ne présentent pas l'habilité d'ouvrir le cycle naphénique dans les trois positions endocycliques. L'ouverture se réalise préférentiellement par une rupture des liaisons C-C en position substituée en formant le n-H. La réaction d'élargissement de cycle du MCP en benzène a été catalysée par des sites adduits en déficience électronique, alors que l'ouverture du cycle en n-H est catalysée par des sites métalliques [248].

A des températures élevées 400-500°C (Figure IV.31), la contribution de la réaction d'élargissement de cycle prévaut avec formation exclusive de benzène. La haute sélectivité en élargissement de cycle (80,5% à 450°C pour 12.5Co/KIT) suggère que ces catalyseurs manifestent un caractère acide et que les espèces "Co" en coordination tétraédrique, des nanoparticules d'oxyde de cobalt, ont la capacité de catalyser la réaction de déshydrogénation du MCP.

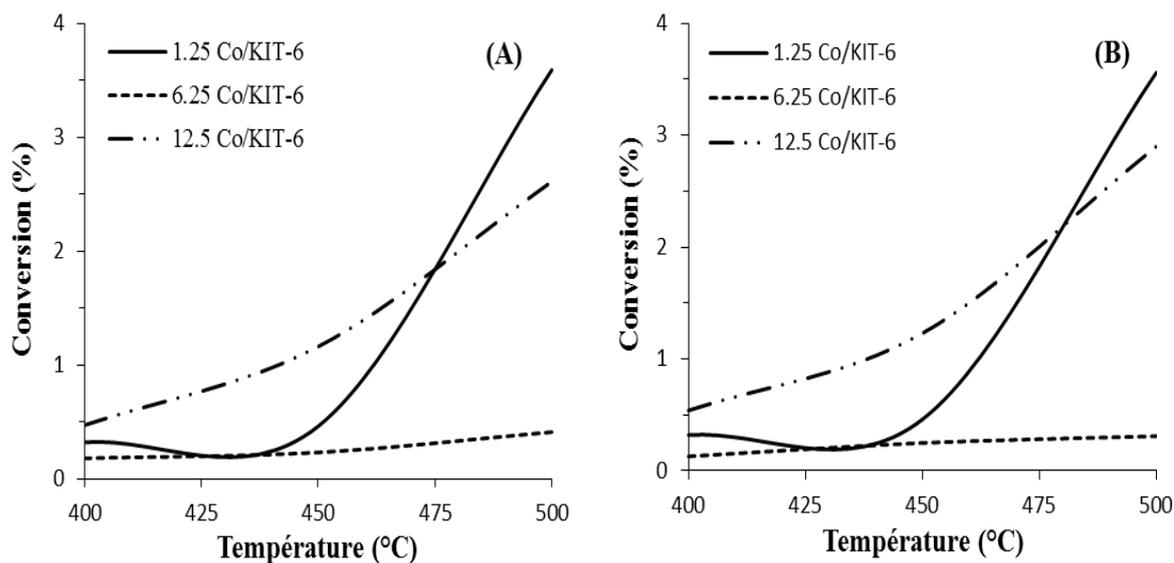


Figure IV.30 : Conversion de MCP en fonction de la température des catalyseurs 1.25Co/KIT-6 (a), 6.25Co/KIT-6 (b), 12.5Co/KIT-6 (c) non réduit (A) et traités 4h sous H₂ à 450°C (B).

Tableau IV.6 : Distributions des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par adsorption ; réduits 4h à 450°C.

Température (°C)	C1%	C5 %	2-MP %	n-H %	Bz %
1,25 Co/KIT-6					
300	17,1	44,9	0	38,0	0
350	30,0	37,9	0	32,0	0
400-450	100,0	0	0	0	0
500	20,9	0	0	0	79,1
6,25 Co/KIT-6					
300	23,9	0	0	36,8	39,4
350	100	0	0	0	0
400	25,7	0	0	44,3	30
450	28,6	0	0	30	41,4
500	16,6	0	0	14,7	68,8
12,5 Co/KIT-6					
200	15,4	31,0	0	26,2	27,4
300	14,9	25,0	0	21,1	39,0
350	14,7	18,9	0	16,0	50,4
400	7,5	8,4	0	7,1	77,1
450	10,5	4,9	0	4,1	80,5
500	16,0	2,5	1,5	2,1	78,0

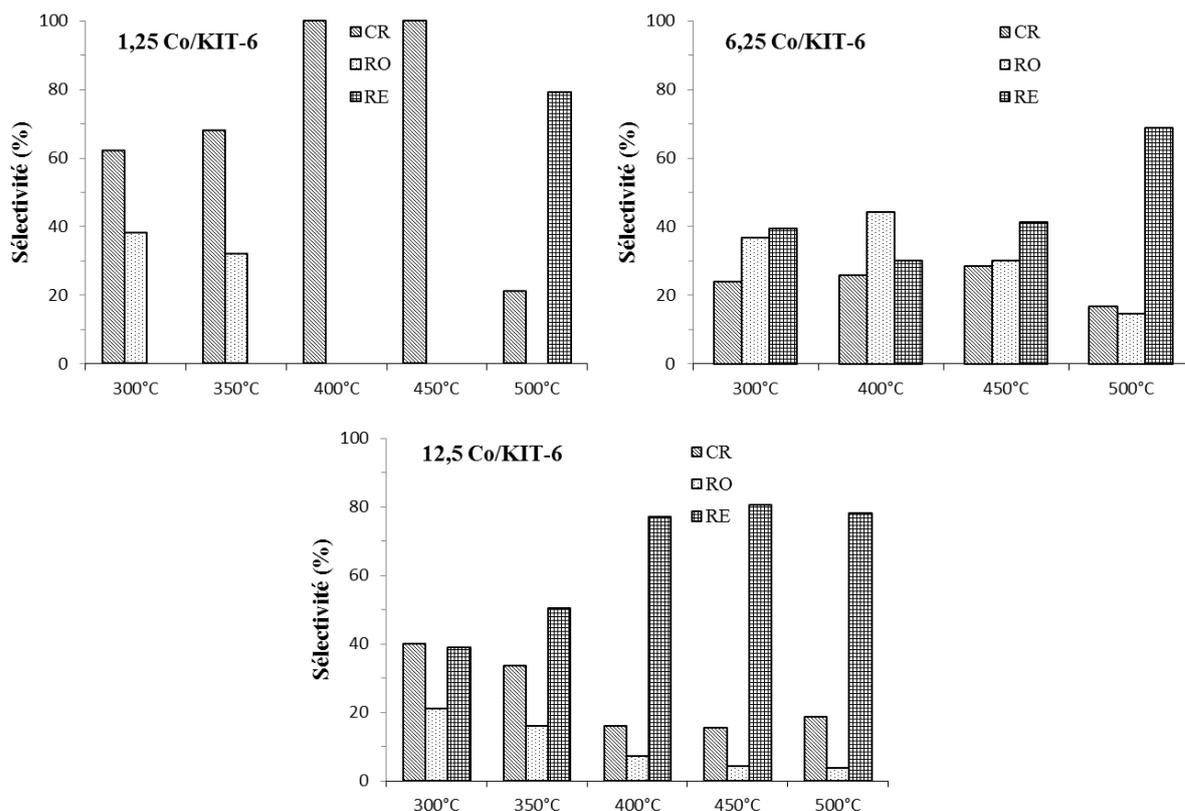


Figure IV.31 : Sélectivités en craquage (CR), en ouverture de cycle (RO), en élargissement de cycle (RE) du MCP sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par adsorption ; traités 4h sous H_2 à 450°C.

Afin d'étudier l'impact de la durée de traitement sous H_2 sur l'activité catalytique en conversion du MCP, le catalyseur le plus actif, le 12.5Co/KIT-6, a été traité sous H_2 plus longtemps, 16h à 450°C. Ainsi nous avons observé (Figure IV.32 (A)) qu'un traitement thermique prolongé sous H_2 conduit à une amélioration de l'activité catalytique passant de 2,9% à 500°C pour une réduction de 4h à une conversion totale de 99,3% à 450°C après une durée de réduction de 16h. On note cependant, dans ces conditions, la disparition des produits d'élargissement de cycle. Les résultats obtenus révèlent donc, qu'une durée de traitement sous H_2 plus longue à 450°C améliore la conversion du MCP et la sélectivité en craquage au détriment de la sélectivité en élargissement de cycle.

La température de réduction a une influence remarquable sur l'activité catalytique. Dans ce contexte, le catalyseur 12,5Co/KIT-6 a été choisi pour étudier l'effet de la température de réduction. Les performances catalytiques de cet échantillon, avec la plus haute teneur en Co, réduit 4h et 16h sous hydrogène à différentes températures, ont été comparées (Figure IV.32).

Le catalyseur réduit 16h à 250°C montre un début d'activité de 1,6% à 300°C avec une sélectivité de 6,9% en ouverture de cycle et de 93,1% en craquage. Cette conversion, la plus basse de toutes, a tendance à augmenter avec la température. Une réduction de 16h à 350°C

augmente d'une façon considérable l'activité catalytique, avec une conversion de 72,6% à 300°C avec une sélectivité de 0.8% en ouverture de cycle et de 99.2% en craquage. A l'inverse, une réduction de 16h à 450°C conduit à une importante perte d'activité sur toute la gamme de température étudiée (conversion de 65,9% à 300°C avec une sélectivité de 2,4% en ouverture et 97,6% en craquage). Ce résultat peut être interprété par l'agglomération de cobalt métallique ou par de fortes interactions de l'espèce cobalt avec le support de silice à température de réduction élevée. La durée de traitement sous H₂ de 16h à 350°C n'a eu aucun impact sur l'amélioration des performances catalytiques du catalyseur fortement chargé en cobalt 12.5Co/KIT-6. On constate qu'une pré-activation du catalyseur 12.5Co/KIT-6 à 450°C pendant 4h semble être optimale. Quelle que soit la température de réaction, l'ordre de la réactivité des catalyseurs dans la conversion du MCP est le suivant :

$$12,5 \text{ Co/KIT-6 (350}^\circ\text{C)} > 12,5 \text{ Co/KIT-6 (450}^\circ\text{C)} > 12,5 \text{ Co/KIT-6 (250}^\circ\text{C)}$$

D'après les résultats obtenus en spectroscopie UV-Visible, les espèces CoO, en coordination tétraédrique formées sur la surface du support, réduites à une température de 350°C, optimisent l'activité du catalyseur.

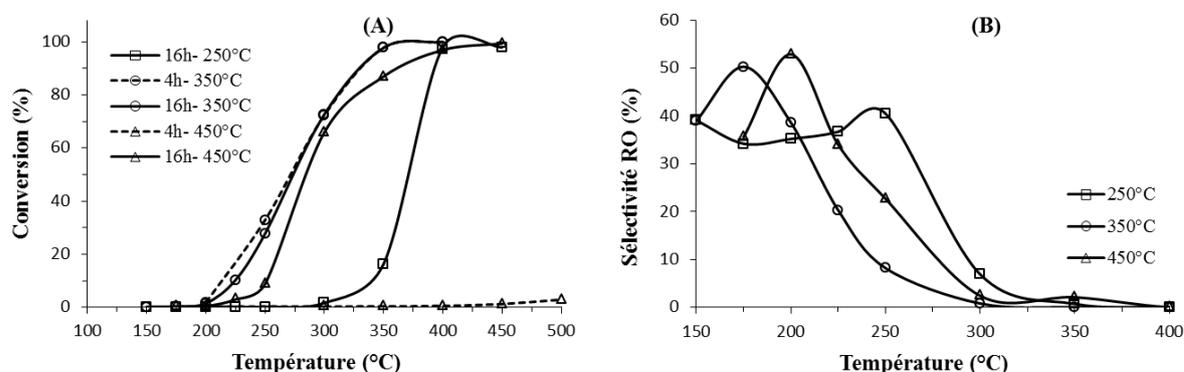


Figure IV.32 : Conversion du MCP (A) et sélectivité en ouverture de cycle (B) du catalyseur 12.5Co/KIT-6 préparé par adsorption ; réduit 16h à diverses températures.

Dans le Tableau IV.7 sont regroupés les résultats de la distribution des produits obtenus avec le catalyseur 12.5Co/KIT-6 réduit sous hydrogène à une température de 250, 350 et 450°C durant 16 h. Le test catalytique effectué à une température de réduction de 250°C a mis en évidence l'absence de produits d'élargissement de cycle. En effet, la non détection de ces produits suggère, dans ces conditions, que la fonction acide est moins activée que la fonction métallique. On note aussi l'absence de C3, C4, 2-MP et 3-MP. Les catalyseurs 12.5Co/KIT-6 ayant subi un traitement thermique sous H₂ à 350 et 450°C ont montré une sélectivité initiale plus importante en ouverture de cycle, qui diminue avec la conversion à une valeur de $S_{RO} = 50,1\%$ à 175°C et une conversion de 0,25% ; et $S_{RO} = 52,9\%$ à 200°C et une conversion

de 0,45% respectivement. Les sites actifs de Co présentent, dans ce cas de figure, une capacité d'ouvrir le cycle naphtéinique dans les trois positions avec formation de 2-MP, 3-MP et n-H avec différentes proportions (2-MP/3-MP \approx 2 et des traces de n-H). Cette hydrogénolyse peut être associée à la contribution de la fonction métallique du cobalt. Ce résultat de distribution des produits d'ouverture de cycle suggère que le catalyseur 12.5Co/KIT-6 adopte un comportement similaire à celui de l'iridium [17,36,192,249].

Tableau IV.7 Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur le catalyseur 12.5 Co/KIT-6 préparé par adsorption ; traité 16h sous H₂ en fonction de la température

T (°C)	C1%	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	2-MP/3-MP	3MP/n-H
réduit à 250°C									
150	14,7	0	0	46,2	0	0	39,1	-	-
175	25,3	0	0	40,5	0	0	34,2	-	-
200	23,2	0	0	41,6	0	0	35,2	-	-
225	19,9	0	0	43,4	0	0	36,7	-	-
250	31,4	0	0	37,2	0	0	31,4	-	-
300	84,9	0	0	8,2	0	0	6,9	-	-
350	98,6	0	0	0,8	0	0	0,7	-	-
400-450	100	0	0	0	0	0	0	-	-
réduit à 350°C									
150	14,9	0	0	46,1	0	0	38,9	-	-
175	18,8	0	0	31,0	24,1	0	26,1	-	-
200	17,4	0,8	18,8	24,4	22,2	11,4	4,9	1,9	2,3*
225	42,2	3,6	20,9	13,1	12,5	6,0	1,8	2,1	3,4*
250	73,3	0,8	11,9	5,6	4,9	2,3	1,0	2,1	2,4*
300	96,7	0	2,0	0,5	0,4	0,2	0,2	2,0	1,0
350- 400	99,9	0	0,1	0	0	0	0	-	-
réduit à 450°C									
175	22,2	0	0	42,2	0	0	35,6	-	-
200	12,8	0	0	34,3	25,4	13,6	13,9	1,9	1,0
225	24,1	3,5	18,9	19,5	20,1	10,3	3,6	2,0	2,9*
250	39,3	5,2	19,1	13,7	13,9	6,7	2,0	2,1	3,3*
300	80,3	6,3	7,7	3,3	2,4	0	0	-	-
350	95,5	0	0	2,4	0	0	2,1	-	-
400- 450	100	0	0	0	0	0	0	-	-

*Les valeurs du rapport 3MP/n-H montrent que le mécanisme d'hydrogénolyse est sélectif.

L'ouverture de cycle du MCP, sur les catalyseurs 12.5Co/KIT-6 réduits à 350 et 450°C, a lieu selon un mécanisme sélectif 2-MP > 3-MP > n-H. Dans ce cas, le cobalt présente l'habilité d'ouvrir le cycle naphtéinique dans les trois positions. L'ouverture se réalise par une rupture endocyclique de la liaison C-C. Cependant ce même catalyseur, 12.5Co/KIT-6 réduit à 250°C,

suit un mécanisme différent avec la formation prépondérante de n-H. Dans ce cas le cobalt présente une prédilection pour la rupture de la liaison C-C tertiaire-secondaire. Ces résultats montrent que le cobalt présente une grande affinité pour la rupture de la liaison C-C dans les positions secondaire-secondaire et tertiaire-secondaire.

IV.2.1.3. Catalyseurs Co/KIT-6 (x-y%) préparés par imprégnation avec ajustement de pH

Nous avons évalué la performance des matériaux mésoporeux à base de cobalt, préparés par imprégnation avec ajustement de pH, en ouverture de cycle naphténique, en choisissant le MCP comme molécule modèle dans la gamme de températures de 150-500 °C avec GHSV de 0,2352 h⁻¹ sous pression atmosphérique d'hydrogène. Avant chaque test catalytique, l'échantillon est activé sous hydrogène, 4h à 400°C. Afin de mettre en évidence l'effet du pH de la solution d'imprégnation, nous allons comparer les performances catalytiques entre elles et à celles de la série de catalyseurs préparés par adsorption.

Contrairement au cas des matériaux mésoporeux à base de cobalt, préparés par la méthode d'adsorption, qui montrent une activité ne dépassant pas 4% après 4h de traitement thermique sous H₂ à 450°C, les matériaux préparés par imprégnation avec ajustement de pH sont beaucoup plus actifs, avec un traitement thermique sous H₂ de 4h à 400°C.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau IV.8 Dans ces conditions, les produits formés dans cette réaction sont : les produits d'ouverture: 2-MP, 3-MP et n-H, produits de craquage : C1-C5 et seulement des traces non significatives de produits d'élargissement de cycle, benzène (BZ) et cyclohexane (CH) à 200-225°C. Aucun hydrocarbure insaturé n'a été détecté. Tous les catalyseurs Co/KIT-6 montrent une activité catalytique à partir de 150°C. Les résultats (Figure IV.33) ont montré que la conversion augmente avec l'augmentation de la charge en cobalt. Cette augmentation de la conversion peut être expliquée par une augmentation de la densité de sites actifs. Lorsque la température augmente, la sélectivité en ouverture de cycle décroît rapidement en faveur des produits de craquage. Comme le montre le Tableau IV.8, à des températures supérieures à 200°C, le craquage est la réaction principale (> 80 % à 225°C). Parmi les produits de craquage, le C1 est le produit prédominant (> 70 % à 250°C).

Tableau IV.8 : Effet du pH et de la température sur les performances catalytiques des systèmes Co/KIT-6 (x-y%) réduits 4h à 400°C dans la conversion du MCP.

T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
Co/KIT-6 (1,5- 5%)				
150	0,2	59,4	40,6	0
175	2,5	33,3	66,7	0
200	34,1	27,7	72,2	0,1
225	80,8	13,3	86,6	0,1
250	97,3	3,6	96,4	0
275	99,6	0,3	99,7	0
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
1,5- 20%				
150	0,9	57,1	42,9	0
175	9,7	47,3	52,7	0
200	75,6	27,2	72,8	0,1
225	99,2	11,9	88,1	0
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
3-5%				
150	0,2	65,0	35,0	0
175	2,5	45,0	55,0	0
200	37,0	38,8	61,1	0,1
225	86,1	18,7	81,1	0,2
250	97,9	3,9	96,1	0
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
3-20%				
150	1,5	61,3	38,7	0
175	35,7	46,6	53,4	0
200	95,7	29,1	70,7	0,2
225	99,9	2,4	97,6	0
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
5-5%				
150	0,3	58,0	42,0	0
175	0,3	55,9	44,1	0
200	2,1	41,5	58,5	0
225	28,2	25,0	75,0	0
250	77,7	8,9	91,1	0,1
275	95,2	1,8	98,2	0,1
300	98,8	0	99,8	0
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
5-20%				
150	1,8	72,1	27,9	0
175	32,8	51,7	48,3	0
200	95,0	28,6	71,3	0,2
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
9-5%				
150	0,2	54,4	45,6	0
175	1,9	34,8	65,2	0
200	20,8	28,8	71,1	0,2
225	75,7	13,4	86,5	0,1
250	97,0	3,1	96,9	0

T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
9-20%				
150	0,3	55,1	44,9	0
175	4,1	37,1	62,9	0
200	39,2	34,4	65,4	0,2
225	89,3	16,0	83,9	0,2
250	99,6	2,3	97,7	0
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
9-20% NaOH				
150	0,1	71,2	28,8	0
175	0,1	72,2	27,8	0
200	0,3	40,6	59,4	0
225	1,0	17,3	82,7	0
250	3,7	6,9	93,1	0
275	10	2,6	97,5	0
300	25,5	0,7	99,3	0
350	58,6	0,1	99,9	0
400	88,6	0	100	0

Les deux catalyseurs Co/KIT-6 (5-5%) et (9-20%NaOH) ne présentent pas une bonne activité dans le domaine de basses températures 150-175°C. Sinon tous les autres catalyseurs sont actifs. Ceci est remarquable et les résultats sont en gras dans le Tableau IV.8.

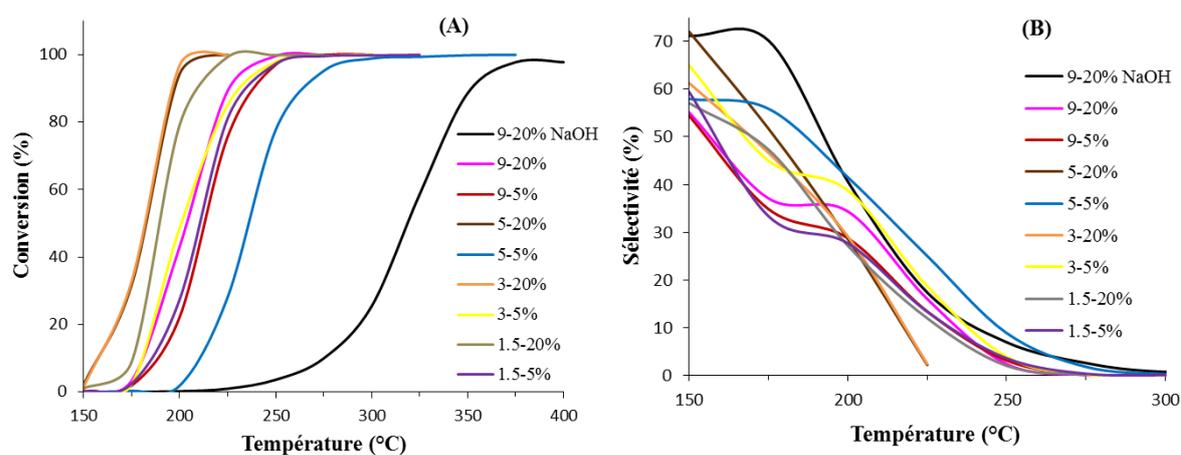


Figure IV.33 : Conversion (A) et sélectivité en ouverture de cycle (B) sur des catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH.

Nous allons surtout focaliser notre attention sur les résultats obtenus à 175°C, car nous allons considérer les distributions comme des distributions initiales où les processus répétitifs n'ont pas lieu.

Tableau IV.9 : Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par imprégnation avec ajustement de pH ; réduits 4h à 400°C.

T (°C)	C1%	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz%	CH%	2-MP/3-MP	3MP/n-H
Co/KIT-6 (1,5-5%)											
150	17,8	0	0	22,7	13,0	0	46,5	0	0	-	0
175	15,1	1,5	17,9	32,2	17,6	11,7	4,0	0	0	1,5	2,9
200	25,7	2,4	20,4	23,7	14,1	12,4	1,2	0	0,1	1,1	10,5
225	49,5	2,3	19,1	15,8	6,8	5,8	0,8	0	0,1	1,2	7,3
250	74,9	3,7	10,9	6,9	1,7	1,5	0,3	0	0	1,2	4,2
275	94,7	0,5	3,2	1,3	0,2	0,1	0	0	0	1,3	3,1
1,5-20%	C1%	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz%	CH%	2-MP/3-MP	3MP/n-H
150	25,1	0	2,5	15,3	21,4	15,7	20,1	0	0	1,4	0,8
175	10,7	0,4	13,3	28,3	24,3	21,0	2,0	0	0	1,2	10,5
200	25,2	2,5	20,3	24,8	13,0	13,3	0,9	0	0,1	1,0	15,0
225	51,3	4,1	17,4	15,2	5,3	6,0	0,7	0	0	0,9	9,1
3-5%	C1%	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz%	CH%	2-MP/3-MP	3MP/n-H
150	16,1	0	0	18,9	16,7	10,9	37,4	0	0	1,5	0,3
175	10,0	1,1	13,4	30,5	23,0	18,3	3,7	0	0	1,3	4,9
200	17,7	2,0	16,9	24,5	18,7	18,2	1,8	0	0,1	1,0	9,8
225	41,0	3,8	18,3	18,1	8,9	8,4	1,4	0	0,2	1,1	6,1
250	71,2	4,5	12,3	8,0	1,9	1,6	0,4	0	0	1,2	3,9
3-20%	C1%	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz%	CH%	2-MP/3-MP	3MP/n-H
150	6,1	0	7,2	25,3	30,5	25,3	5,5	0	0	1,2	4,6
175	12,3	1,5	14,3	25,3	22,3	22,5	1,8	0	0	1,0	12,3
200	28,6	3,2	15,1	23,7	13,2	14,5	1,4	0	0,2	0,9	10,4
225	70,3	5,2	14,5	7,7	1,1	1,0	0,2	0	0	1,1	5,5
5-5%	C1%	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz%	CH%	2-MP/3-MP	3MP/n-H
150	42,0	0	0	0	0	0	58,0	0	0	-	0
175	30,2	0	2,9	11,0	13,7	6,7	35,5	0	0	2,0	0,2
200	17,7	0,9	16,3	23,7	20,9	15,7	4,9	0	0	1,3	3,2
225	32,6	2,6	19,5	20,3	12,9	11,1	0,9	0	0	1,2	12,0
250	59,4	4,2	15,5	12,0	4,6	3,8	0,5	0	0,1	1,2	8,1
275	81,6	4,4	8,0	4,2	0,9	0,7	0,2	0	0	1,3	4,1
300	95,7	0,6	2,5	0,9	0,1	0,1	0	0	0	1,4	2,1
5-20%	C1%	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz%	CH%	2-MP/3-MP	3MP/n-H
150	6,8	0	0	21,1	38,2	32,0	1,8	0	0	1,2	17,6
175	9,6	1,2	12,3	25,2	25,4	24,2	2,1	0	0	1,0	11,3
200	24,5	3,0	19,3	24,4	13,4	13,9	1,2	0	0,2	1,0	11,2
9-5%	C1%	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz%	CH%	2-MP/3-MP	3MP/n-H
150	34,6	0	0	11,0	0	0	54,4	0	0	-	-
175	14,5	1,4	17,2	32,1	16,6	14,2	4,1	0	0	1,2	3,5
200	23,2	2,4	20,2	25,2	13,5	13,9	1,4	0,1	0,1	1,0	10,2
225	51,0	1,2	18,6	15,6	6,2	6,3	0,9	0	0,1	1,0	7,4
250	75,3	4,1	10,9	6,6	1,4	1,3	0,3	0	0	1,1	4,1

Ce qui est très intéressant à noter, c'est que la valeur du rapport 2-MP/3-MP varie de 1 à 2, alors que le rapport 3MP/n-H varie de 3 à 12 (sans tenir compte des résultats obtenus avec le catalyseur (5-5%)). Ceci montre très clairement la grande sensibilité de la réaction de rupture de la liaison C-C secondaire-tertiaire.

L'échantillon Co/KIT-6 (9-20% NaOH) préparé en milieu basique en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium présente, comme le montre la Figure IV.34, une très faible conversion de MCP de 0,1 % à 150 °C, soit trois fois moins que la conversion obtenue par (9-20%) préparé par NH₄OH à la même température et l'écart ne cesse de s'accroître avec l'augmentation de la température. La performance catalytique de Co/KIT-6 (9-20%) atteint un maximum de conversion 100% à 300°C, alors que pour Co/KIT-6(9-20% NaOH) on n'enregistre que 25% de conversion dans les mêmes conditions de réaction. Donc à 400°C le catalyseur Co/KIT-6(9-20%NaOH) est moins réactif, il ne peut convertir que seulement 1/4 de la quantité convertie par le (9-20%). Ceci pourrait être expliqué par la différence dans l'environnement de coordination du métal dans les deux catalyseurs. La faible activité du (9-20% NaOH) observée est probablement attribuée aux espèces Co₂SiO₄ cristallines formées par réaction entre le cobalt et l'espèce de silice dissoute en milieu basique provoquant une diminution du nombre de sites actifs et la formation d'une fraction importante d'espèces d'oxyde de cobalt amorphe située à l'extérieur du réseau mésoporeux. Une autre hypothèse pouvant expliquer cette faible activité pourrait être due à la présence de sodium dans l'environnement du Co, ce qui bloquerait l'activité des ions Co²⁺ et Co³⁺. Alors que l'activité plus élevée de Co/KIT-6 (9-20% NH₄OH) est affectée à son espace cubique en trois dimensions et à la charge élevée en Co³⁺ octaédrique dans la matrice mésoporeuse produisant un grand nombre de sites acides sur la surface des pores accessibles à la conversion du MCP. Ajoutant que pour l'échantillon (9-20% NaOH), les faibles surfaces spécifiques de 28 m².g⁻¹ et le volume poreux de 0,23 cm³.g⁻¹ empêchent la diffusion des grosses molécules dans la surface interne, contrairement au cas de l'échantillon (9-20%) où la surface est plus grande, 179 m².g⁻¹, et un volume poreux de 0,43 cm³.g⁻¹ facilitant la diffusion.

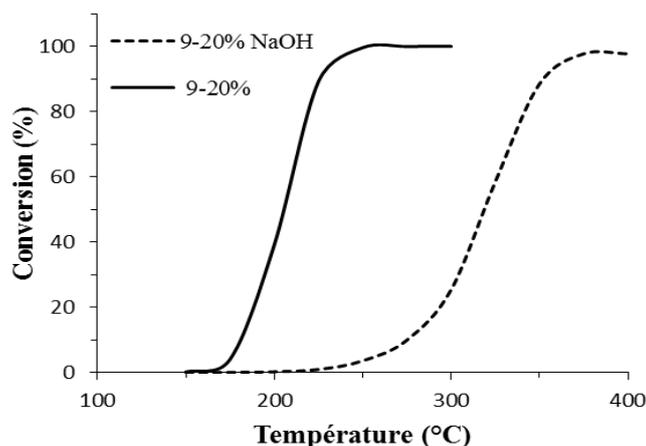


Figure IV.34 : Conversion du MCP sur les catalyseurs préparés par imprégnation en milieu basique en fonction de la température de réaction.

Les résultats de la conversion du MCP et de la sélectivité des échantillons préparés à pH basique, présentés dans le Tableau IV.10, montrent qu'initialement l'ouverture de cycle du MCP est la réaction principale et est en compétition avec les réactions de craquage. Les catalyseurs Co/KIT-6 (9-20%) et Co/KIT-6 (9-20% NaOH) présentent des sélectivités similaires en ouverture de cycle et en craquage. Cependant pour le Co/KIT-6 (9-20% NaOH), on note l'absence des produits d'élargissement de cycle et le seul produit d'ouverture de cycle formé est le n-H et celui de craquage est le C1. Des traces de C4, C5 et 2-MP sont formées avec ce catalyseur entre 225-275°C. Pour Co/KIT-6 (9-20%), les produits d'ouverture de cycle sont les 2-MP, 3-MP et n-H selon l'ordre 2-MP \approx 3-MP > n-H. Ceci indique que les sites de cobalt incorporés dans la matrice de KIT-6 en milieu basique sont aussi actifs dans l'ouverture de cycle du MCP dès 150°C. Comme produit d'élargissement de cycle, on enregistre seulement des traces de CH.

Tableau IV.10 : Conversion du MCP, Sélectivités et distribution des produits de la réaction des catalyseurs Co/KIT-6 (9-20%) et (9-20% NaOH) en fonction de la température de réaction.

Température (°C)	150		200		225	
	(9-20%)	(9-20%NaOH)	(9-20%)	(9-20%NaOH)	(9-20%)	(9-20%NaOH)
Conversion α (%)	0,3	0,1	39,2	0,3	89,3	1,0
Distribution de produits d'ouverture de cycle						
2-MP %	11,2	0	16,5	0	7,8	4,8
3-MP %	10,5	0	16,1	0	7,2	0
n-H %	33,4	71,2	1,8	40,6	1,1	12,5
Sélectivité S_{RO} %	55,1	71,2	34,4	40,6	16,0	17,3
Distribution de produits de craquage						
	0					
C1 %	14,1	28,8	19,6	59,4	42,6	69,8
C3 %	0	0	2,2	0	4,1	0
C4 %	0	0	18,2	0	19,4	8,6
C5 %	30,8	0	25,4	0	17,7	4,3
Sélectivité S_{CR} %	44,9	28,8	65,4	59,4	83,8	82,7
Distribution de produits d'élargissement de cycle						
Bz %	0	0	0	0	0	0
CH %	0	0	0,2	0	0,2	0
Sélectivité S_{RE} %	0	0	0,2	0	0,2	0

Il est intéressant de noter que les plus faibles activités catalytiques dans la série Co/KIT-6 sont observées pour le (9-20% NaOH). Ainsi l'augmentation du pH de la solution d'imprégnation permet de faciliter le chargement d'une plus grande quantité de composés de cobalt, mais conduit à la formation de la phase de silicate de cobalt, qui possède une activité catalytique plus faible. A la même température de réaction, l'activité du MCP augmente selon l'ordre : Co/KIT-6 (9-20% NaOH) < Co/KIT-6 (5-5%) < Co/KIT-6 (9-5%) < Co/KIT-6 (1,5-5%) < Co/KIT-6 (9-20%) < Co/KIT-6 (3-5%) < Co/KIT-6 (1,5-20%) < Co/KIT-6 (3-20%) \approx Co/KIT-6 (5-20 %).

a- Effet de la température de réduction

Avant d'effectuer la réaction avec le MCP, il est nécessaire d'avoir du cobalt à l'état métallique. Il est donc important de réduire le catalyseur avant de tester ses performances catalytiques. En plus de la température de réduction de 400°C, choisie d'après les résultats obtenus en TPR, on a testé nos échantillons à une autre température de réduction de 200°C (phase de cobalt partiellement réduite) et d'évaluer leurs performances catalytiques. Ainsi, l'effet de la variation de la température de réduction a été étudiée sur les catalyseurs préparés à pH=3 Co/KIT-6 (3-5%) et (3-20%). Pour cela, les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions que précédemment mais à la même température de réaction qui est de 200°C pour étudier à la fois leurs stabilités.

Comme le montre le Tableau IV.11, l'activité du système à plus forte teneur en cobalt Co/KIT-6 (3-20%) est nettement améliorée, la conversion passe de 11,4% à 95,7% en augmentant la température de réduction de 200 à 400°C. Tandis qu'aucun changement significatif n'a été observé sur les sélectivités en ouverture de cycle et en craquage $S_{RO}= 28\%$; $S_{CR}=72\%$; $S_{RE}= 0\%$ pour la réduction à 200°C et $S_{RO}= 29,6\%$; $S_{CR}= 70,2\%$; $S_{RE}= 0,2\%$ pour la réduction à 400°C. Comme pour le Co/KIT-6 (3-20%), le système à plus faible teneur en cobalt Co/KIT-6 (3-5%) présente le même comportement. Ceci indique que seule l'activité intrinsèque du site catalytiquement actif change avec la température de réduction. Il est à noter que l'activité reste stable et qu'aucune désactivation en fonction du temps n'a été observée pour ces systèmes réduits 4h à 200°C et testés plusieurs fois à 200°C.

b- Effet de la durée de réduction

Les systèmes Co/KIT-6 (3-20%) réduit 4h à 200°C et celui réduit 16h à 200°C sont testés à 200°C (Tableau IV.11).

Ces systèmes conduisent à des conversions et des sélectivités (S_{RO} , S_{CR} et S_{RE}) comparables à même température de réaction, ceci montre clairement que la durée de réduction n'a aucun effet bénéfique à la fois sur l'activité des espèces cobalt en conversion du MCP et sur la sélectivité en produits d'ouverture de cycle. Aucune modification notable de la conversion, ni des sélectivités n'a été enregistrée. L'activité catalytique et la distribution des produits de conversion du MCP du catalyseur Co/Kit-6 (3-20%), ne semblent pas être très sensibles à la variation de la durée de réduction de 4 à 16h. Ainsi, la conversion varie entre 11,4 et 14,6% et les sélectivités en produits d'ouverture de cycle entre 12,7 et 13,3% pour le 2-MP, entre 13,5 et 13,2% pour le 3-MP et entre 1,8 et 1,7% pour le n-H. le C1 reste le produit majoritaire, sa sélectivité varie entre 30,6 et 30,4%. Il est à noter que la durée de réduction ne semble pas affecter les propriétés catalytiques de Co/Kit-6 (3-20%).

Tableau IV.11 : Conversion du MCP à 200°C et distribution des produits de la réaction des catalyseurs Co/KIT-6 (3-5%) et (3-20%) en fonction de la température de réduction et de la durée de réduction.

Catalyseur	3-5%		3-20%		
	4h -200°C	4h - 400°C	4h -200°C	16h - 200°C	4h - 400°C
Conversion α (%)	2,9	37	11,4	14,6	95,7
Distribution de produits d'ouverture de cycle					
2-MP %	17,5	18,7	12,7	13,3	13,2
3-MP%	17,7	18,2	13,5	13,2	14,5
n-H %	4,2	1,9	1,8	1,7	1,4
Sélectivité S_{RO} (%)	39,4	38,8	28	28,2	29,1
Distribution de produits de craquage					
C1 %	25	17,7	30,6	30,4	28,6
C3 %	0	2	3,3	3,2	3,3
C4 %	13,8	16,9	18,4	18,4	15,1
C5 %	21,8	24,5	19,7	19,8	23,7
Sélectivité S_{CR} (%)	60,6	61,1	72	71,8	70,7
Distribution de produits d'élargissement de cycle					
Bz %	0	0	0	0	0
CH %	0	0,1	0	0	0,2
Sélectivité S_{RE} (%)	0	0,1	0	0	0,2

c- Effet du pH

L'effet du pH de la solution d'imprégnation sur l'activité et la sélectivité envers la réaction MCP/H₂ a été évalué pour les catalyseurs Co/KIT-6. Les résultats de cette étude ont révélé que l'activité catalytique la plus élevée est observée pour les échantillons préparés à un pH de 3 et 5 avec une plus grande charge en cobalt de 20%. Pour le catalyseur Co/KIT-6 (5-20%) par exemple, nous rapportons une sélectivité en ouverture de cycle de 28,6% à 200°C pour une conversion de 95 %. Ceci est probablement dû à la présence de particules de Co₃O₄ facilement réductibles et finement dispersées, plus actives dans la conversion du MCP. Les catalyseurs Co/KIT-6, à faible charge en cobalt, montrent une activité catalytique nettement inférieure. Ceci pourrait être à la fois dû à la présence de particules d'oxyde de cobalt amorphes, qui sont en forte interaction avec le support de silice et/ou à la formation de particules Co₃O₄ type spinelle qui se trouvent enterrées dans les murs de la matrice mésoporeuse KIT-6 et sont incapables de

participer à la réaction catalytique. Cette incorporation profonde des particules pourrait conduire à une plus faible concentration efficace de sites actifs dans ce matériau, d'où une diminution de l'activité. Les catalyseurs les plus sélectifs en ouverture de cycle sont ceux préparés toujours à pH 3 et 5 mais avec la petite charge en cobalt.

L'ouverture de cycle produite sur les catalyseurs préparés en milieu acide et ceux préparés à pH= 9 ajusté par l'hydroxyde d'ammonium, conduit principalement aux 2-MP, 3-MP et moins de n-H. Alors que, dans le cas de l'échantillon à pH= 9, ajusté par NaOH, il affiche une préférence pour la rupture de la liaison C-C du carbone tertiaire du MCP, comme montré par une sélectivité élevée en n-H en particulier à 150-175°C. Cependant ce même catalyseur Co/KIT-6 (9-20% NaOH) montre une activité catalytique inférieure à 1,0 % dans cette même gamme de température, seule une plus petite fraction de 2-MP (4,8% à 225°C) est enregistrée. Ces résultats suggèrent fortement que les entités isolées Co^{2+} en coordination tétraédrique sur ces échantillons sont responsables de la rupture des liaisons endocycliques C-C du MCP entre les atomes de carbone secondaire-tertiaire.

Des études ont été entreprises avec des systèmes catalytiques Pt-Co afin de voir le comportement du cobalt dans un environnement avec le platine. Des catalyseurs Pt/NaY, Co/NaY, Pt-Co/NaY ont été préparés par échange d'ions sur un support zéolithique NaY pour la réaction d'ouverture de cycle du MCP. Il a été montré, par Garin *et al.* [40], qu'à 550K, Pt/NaY est 1,5 fois plus actif que Pt₁₀Co_{1,5}/NaY est 2 fois plus actif que Pt₁₀Co_{2,5}/NaY ; tandis que Co/Al₂O₃ est 10 fois moins actif que les échantillons Pt-Co/NaY et Co/NaY est presque inactif dans cette réaction. La sélectivité en ouverture de cycle n'a pas atteint 100% sur les catalyseurs supportés sur NaY, tandis que la sélectivité en ouverture de cycle sur Co/Al₂O₃ est de 0,2%. La valeur du rapport des sélectivités $r = 3\text{-MP}/n\text{-H}$, approche 0,6 pour tous les catalyseurs supportés sur NaY. Ceci correspond à l'ouverture de cycle d'une façon statistique où $r = 0,5$.

Bien que les conversions du MCP obtenues soient relativement faibles par comparaison à celles des catalyseurs à base de métaux nobles [59,250], ces résultats obtenus à partir des catalyseurs Co/KIT-6 en milieu réducteur sont très appropriés pour générer des produits d'ouverture de cycle par rupture des liaisons C-C dans les trois positions du cycle avec des activités et des sélectivités en ouverture de cycle plus importantes que celles obtenues avec les catalyseurs précédemment cités Co/NaY et Co/Al₂O₃. A l'exception du (Co/KIT-6 NaOH) qui ne génère que du n-H, tous les catalyseurs conduisent donc aux trois produits 2-MP, 3-MP et n-H avec des rapports 2-MP/3-MP variant entre 0.9 et 2 et 3-MP/n-H variable avec la température de réaction.

Dans certains cas, l'ouverture de cycle du MCP ne résulte ni d'un mécanisme «sélectif» ni d'un mécanisme «non-sélectif», produisant anormalement des quantités élevées de n-H ou de 3-MP par rapport aux rapports statistiques. Ces mécanismes «partiellement sélectifs» en compétition avec les mécanismes sélectif et non-sélectif se sont produits sur des catalyseurs tels que 10% Pt/Al₂O₃ à grande charge en Pt et à haute température [18], ou Pt/zéolithe [37,38,251]. Nous constatons que le catalyseur (9-20% NaOH), contrairement aux autres, suit ce mécanisme partiellement sélectif avec formation exclusive de n-H.

A faible conversion, le rapport i-C₄/n-C₄ est supérieur à 1 montrant que la quantité d'i-C₄ formée est plus importante que celle du n-C₄ et qu'il y a un processus répétitif. En ce qui concerne la réaction de craquage, la déméthylation au niveau d'un carbone primaire-carbone secondaire est favorisée par rapport à celle d'un carbone primaire-carbone tertiaire. Le cobalt a la capacité de former des métallocarbènes de surface responsables du craquage (Figure IV.35). Ceci a été mis en évidence par Gault [18] pour les métaux du groupe VIII tels que le nickel ou le cobalt. Un grand excès de méthane a lieu par rapport aux modes de rupture plus simples (C₅+C₁, C₂+C₄), montrant clairement que plusieurs ruptures consécutives de liaison C-C se produisent avant la désorption. Une liaison multiple avec le métal peut donc être possible avec ces métaux, ce qui entraîne une dégradation complète en une seule espèce de carbone (CH_x), qui ensuite se désorbe sous forme de méthane.

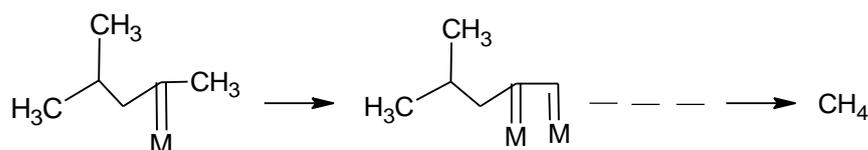


Figure IV.35 : Formation de métallocarbènes de surface et du CH₄ (g).

Nous avons étudié, l'effet du pH, de la température et de la durée de réduction, la charge en cobalt et l'utilisation d'hydroxyde de sodium (NaOH) sur l'incorporation d'ions cobalt pour former la mésostructure de matériaux Co/KIT-6. Une analyse de l'activité dans la réaction du MCP a été conduite.

- L'ensemble des résultats catalytiques obtenu avec la série de catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH met en évidence l'importance du pH de la solution d'imprégnation et la quantité de cobalt déposée sur les performances catalytiques des matériaux. Il a été trouvé que le pH= 3-5 permet d'augmenter l'activité catalytique, mais également la sélectivité en produits d'ouverture de cycle, tandis que l'utilisation de NaOH favorise la sélectivité en n-H et en C₁.

- A l'exception du catalyseur (9-20% NaOH), le rapport 2-MP/3-MP varie entre 0,9 et 2 mais semble indifférent au pH de la solution d'imprégnation et de la charge en cobalt.
- La sélectivité en ouverture de cycle varie dans le sens inverse de l'activité. Les catalyseurs les plus actifs (3-20%) et (5-20%) étant les moins sélectifs. Par contre les catalyseurs (5-5%) et (9-20% NaOH) qui sont les moins actifs sont les plus sélectifs $S_{RO} > 70\%$. La sélectivité est tout de même plus importante quand on compare ces catalyseurs à ceux préparés par la méthode d'adsorption et par la synthèse directe. Ceci montre bien que le mode de préparation a une influence très importante sur la sélectivité en ouverture de cycle.
- Seulement des traces de CH sont formées aux alentours de 200-225°C, montrant que la formation de produits cycliques est défavorisée. Contrairement aux échantillons préparés par adsorption où la réaction d'élargissement de cycle prévaut avec formation exclusive de Bz à 400-500°C.

IV.2.2. Etude cinétique de la réaction du MCP

Les énergies d'activation apparentes de la conversion du MCP sur les catalyseurs préparés par adsorption, comme le montre le Tableau IV.12, sont comprises entre 17 et 40 kcal.mol⁻¹ suivant la charge en cobalt, la température et la durée de réduction. Les échantillons 12.5Co/KIT-6 non réduits ou réduits 4h à 350°C et 450°C affichent presque la même valeur d'énergie d'activation de 18 ± 1 kcal.mol⁻¹ proche de celles trouvées pour Rh/SiO₂ (18 kcal/mol) et Rh/NaY (neutre) (20 kcal/mol) [28]. Alors qu'en présence de 12.5Co/KIT-6 réduits respectivement 16h à 250, 350 et 450°C, on remarque que les valeurs des énergies d'activation sont sensiblement plus élevées ($28 \pm 1,5$ kcal.mol⁻¹) et, dans l'ensemble, en bon accord avec les valeurs observées pour d'autres systèmes tels que 0,5% Ir/Al₂O₃ (26,5 kcal.mol⁻¹), 0,5% Pt/TiO₂ (29,5 kcal.mol⁻¹), 0,5% Pt-Ir/MoO₂ (27,5 kcal.mol⁻¹). Ceci nous amène à penser que la valeur de l'énergie d'activation est affectée par la durée du prétraitement.

Il apparaît que l'énergie d'activation est maximale pour l'échantillon à faible teneur en cobalt 1.25Co/KIT-6 (40 kcal.mol⁻¹) et diminue avec l'augmentation de la charge ce qui laisse croire à un changement d'étape limitante du mécanisme réactionnel.

Tableau IV.12 : Facteur de fréquence A (s⁻¹) et énergie d'activation E_a (kcal.mol⁻¹) mesurée sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par adsorption dans la conversion du MCP.

Catalyseur	Réduction	A (s ⁻¹)	E _a (kcal.mol ⁻¹) ± 5%	T _{déb} (°C)
1.25Co/KIT-6	4h-450°C	1,2 10 ⁺¹⁰	40	350
12.5Co/KIT-6	Sans réduction	6,5	17	400
	16h-250°C	2,0 10 ⁺⁷	29	250
	4h-350°C	5,2 10 ⁺⁵	20	200
	16h-350°C	4,2 10 ⁺⁹	29	175
	4h-450°C	3,9 10 ⁺¹	18	400
	16h-450°C	1,9 10 ⁺⁸	27	200

Nous avons vu dans la partie expérimentale que la constante de vitesse k pourrait s'écrire :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \text{ selon la formule d'Arrhénius}$$

A: facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence (s⁻¹)

E_a: Energie d'activation apparente (kcal.mol⁻¹)

R : constante des gaz parfaits.

Des études et des analyses de données ont montré qu'il existe un phénomène de compensation entre le logarithme du facteur de fréquence et l'énergie apparente d'activation

$$\ln A = m E_a + c$$

Cette relation linéaire est fréquemment observée quand la même réaction a lieu sur différents catalyseurs ou quand diverses réactions ont lieu sur le même catalyseur [252].

Nous allons voir si un effet de compensation est observé pour le système 12.5Co/KIT-6 réduit à différentes températures.

Sur la Figure IV.36, nous avons tracer Ln A = f (E_a). Nous voyons qu'un tel effet est présent, ce qui montre que nos résultats sont cohérents entre eux et qu'une même réaction a lieu en phase adsorbée sur nos systèmes catalytiques ; les espèces intermédiaires peuvent être plus ou moins déshydrogénées.

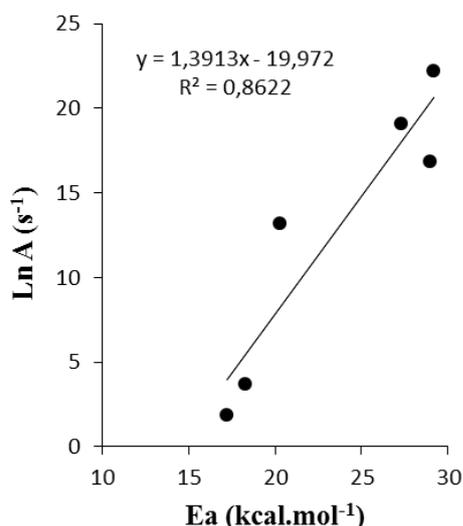


Figure IV.36 : Effet de compensation du catalyseur 12.5Co/KIT-6 préparé par adsorption ; réduit à différentes températures dans la conversion du MCP.

Les valeurs des énergies apparentes d'activation, des catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH, ont été déterminées par les pentes des droites de la Figure IV.37. L'énergie apparente d'activation est de $35 \pm 1,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ pour les catalyseurs (3-5%, 3-20%, 1,5-5%, 1,5-20%, 5-5% et 9-5%), de 32 kcal.mol^{-1} pour (5-20%), de 39 kcal.mol^{-1} pour (9-20%) et de seulement 23 kcal.mol^{-1} pour (9-20%NaOH). cette différence dans les énergies d'activation peut être expliquée par la coexistence simultanée de mécanismes distincts.

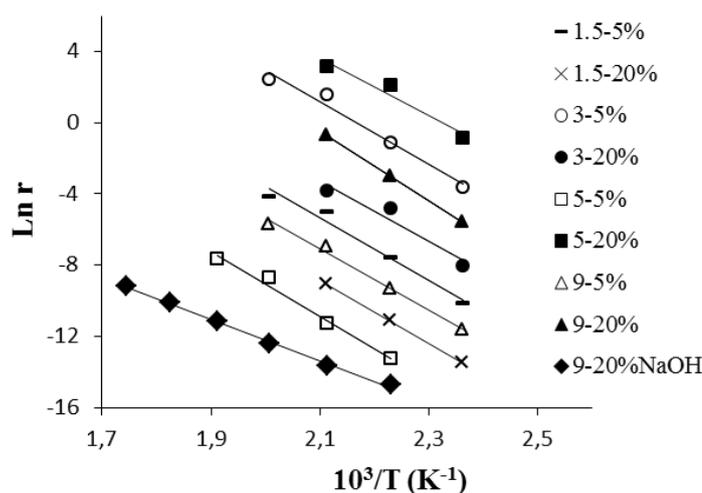


Figure IV.37 : Déterminations graphiques des énergies d'activation apparentes des catalyseurs Co/KIT-6 préparés par imprégnation avec ajustement de pH ; réduits 4h à 400°C, dans la conversion du MCP.

On observe une énergie d'activation constante (Tableau IV.13) ; l'activité est donc uniquement déterminée par le ln A, terme lié au nombre d'ensembles contenant la « bonne »

quantité d'atomes actifs (très probablement entre quatre et six) [253,254], l'activité intrinsèque de chaque ensemble étant affecté par le type d'atomes environnants. Ceci explique que pour ce type de catalyseurs il n'y a pas d'effet de compensation (Figure IV.38).

Tableau IV.13 Facteur de fréquence et énergie d'activation mesurés sur les catalyseurs Co/KIT-6 préparés par imprégnation avec ajustement de pH ; réduits 4h à 400°C, dans la conversion du MCP.

Catalyseur	A (s ⁻¹)	E _a (kcal.mol ⁻¹) ± 5%	T _{déb} (°C)
1,5-5%	4,3 10 ⁺¹³	35	150
1,5-20%	2,2 10 ⁺¹²	35,5	150
3-5%	4,9 10 ⁺¹⁶	35,5	150
3-20%	7,5 10 ⁺¹³	33,5	150
5-5%	6,6 10 ⁺¹¹	36,0	175
5-20%	1,5 10 ⁺¹⁶	32,0	150
9-5%	3,2 10 ⁺¹²	34,0	150
9-20%	3,9 10 ⁺¹⁷	39,0	150
9-20%NaOH	6,1 10 ⁺⁰⁴	23,0	175

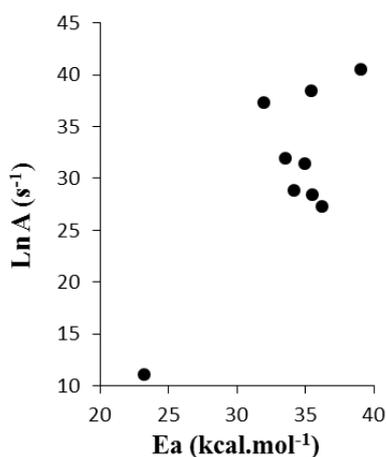


Figure IV.38 : LnA en fonction de E_a des catalyseurs Co/KIT-6 (x-y%) préparés par imprégnation avec ajustement de pH ; réduits 4h à 400°C dans la conversion du MCP.

IV.2.3. Réaction d'hydrogénation du CO₂ en méthane

Parmi les catalyseurs, préparés par imprégnation avec ajustement de pH, étudiés en conversion du MCP en milieu réducteur, ceux à haute teneur en cobalt, présentent les meilleures performances catalytiques. Il nous a donc semblé intéressant d'orienter nos recherches vers une autre réaction modèle et d'évaluer les performances catalytiques de ces systèmes en hydrogénation du CO₂ à pression atmosphérique. Cette réaction est exothermique et spontanée à température ambiante. Les conditions générales de réaction sont alors les suivantes : une pression totale de 1bar, un rapport molaire H₂/CO₂/N₂ = 40/10/50, un débit total de réactif de 100 mL.min⁻¹ et une température de réaction comprise entre 250 et 500°C. L'azote est utilisé dans cette réaction comme étalon interne et comme diluant. Avant chaque test, le solide (50 mg) subit un prétraitement *in situ* de 2h sous débit d'hydrogène de 30 mL.min⁻¹ à 400°C avec une rampe de 5°C.min⁻¹.

L'hydrogénation du CO₂ est réalisée tout d'abord à 250°C, puis la température est augmentée par palier de 50°C jusqu'à 500°C. Les résultats obtenus sont illustrés par la Figures IV.39 (A) et (B) où sont présentées les conversions de CO₂ et les sélectivités en CH₄ des systèmes Co/KIT-6 (1,5-20%), (3-5%), (3-20%), (5-20%), (9-20%) et (9-20 NaOH). Il est à noter que pour tous les catalyseurs étudiés, CH₄ et CO sont les seuls produits de réaction observés dans le gaz de sortie et H₂O non quantifiée.

Il ressort des résultats obtenus que tous les systèmes sont actifs en hydrogénation du CO₂ et que l'activité catalytique et la sélectivité en CH₄ dépendent de la température de réaction. Pour une même valeur de température de réaction, la conversion du CO₂ et la sélectivité en CH₄ augmentent dans l'ordre suivant : 3-5% ≈ 9-20% NaOH < 3-20% < 9-20% < 1,5-20% < 5-20%. Les systèmes catalytiques 1,5-20% et 5-20% se révèlent donc les plus performants. Dans ce cas, il est intéressant de noter que les catalyseurs les plus actifs sont ceux à grandes surfaces spécifiques 1,5-20% (532 m².g⁻¹), 5-20% (402 m².g⁻¹). Les meilleures activités et sélectivités pourraient être attribuées aussi à la présence de plus petites particules de cobalt sur le support de silice mésoporeuse, c'est à dire à la bonne dispersion des particules de 1,5-20% (9,9 nm) et 5-20% (11,2 nm) et à la réductibilité élevée du système 5-20% révélées par les résultats DRX et TPR.

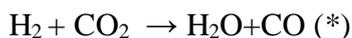
Les systèmes 1,5-20% et 5-20% affichent des conversions initiales à 250°C de 15,6 et 25,5%; elles augmentent jusqu'à 83,7% à 450°C et 88,4% à 400°C respectivement, ensuite stagnent ou diminuent légèrement au-delà de 400-450°C dû à la barrière thermodynamique. Leurs sélectivités initiales en CH₄ est autour de 84%. Dans la gamme 250-350°C, les courbes de sélectivité sont superposables, les sélectivités augmentent avec la conversion jusqu'à

atteindre un maximum de 92,2% (conversion de 77,8%) à 350°C pour 1.5-20% et 94,8% (conversion de 88,4%) à 400°C pour 5-20%. De 400 à 500°C, la sélectivité décroît avec formation principale du sous-produit CO.

Pour le catalyseur (9-20%NaOH) l'activité ne cesse d'augmenter avec la température atteignant un maximum de 66,8% à 500°C, alors que la sélectivité ne dépassant pas 11% à 300°C décroît avec la température jusqu'à 400°C puis stagne à 4-5%. De tous les systèmes, (9-20%NaOH) et (3-5%) se rapprochent en terme de conversion et leurs activités catalytiques sont les plus faibles, cependant un gain de sélectivité est apporté par (3-5%) le long de l'intervalle de température étudié avec un maximum de 53,7% enregistré à 400°C. La faible performance de (9-20%NaOH) n'est pas surprenante vu qu'au cours de la préparation du catalyseur une phase amorphe de silicates de cobalt se forme et qu'en plus il y a des ions Na⁺ présents. Les impuretés (Cl⁻, Na⁺, NO₃⁻...) peuvent empêcher l'adsorption des réactifs en occupant une partie des sites actifs ou alors renforcer (ou affaiblir) les liaisons chimiques entre le catalyseur et les espèces chimiques (réactifs, intermédiaires ou produits) adsorbées.

La conversion du CO₂ du système (9-20%) semble être sensible à l'augmentation de la température de réaction d'une valeur de 8,1% à 250°C passe à 70,6% à 400°C, cependant la sélectivité en CH₄ est pratiquement constante dans l'intervalle de température 250-400°C et vaut 70% où elle diminue par la suite. Dans cette même gamme de température, le système (9-20%) se révèle plus performant que (3-20%) et au-delà de 400°C, les deux catalyseurs présentent des courbes de conversion superposables. Quant au profil de sélectivité en méthane de 3-20%, il est complètement différent, la sélectivité augmente pour atteindre un maximum de 85,3% à 450°C puis décroît.

Les produits obtenus CH₄ et CO indiquent que l'hydrogénation du CO₂ sur ces catalyseurs a eu lieu par l'intermédiaire d'un mécanisme réactionnel consécutif comme représenté dans les équations (*) et (**) en passant d'abord par la réaction (RWGS) où CO₂ est converti en CO suivie d'une hydrogénation de CO en méthane.



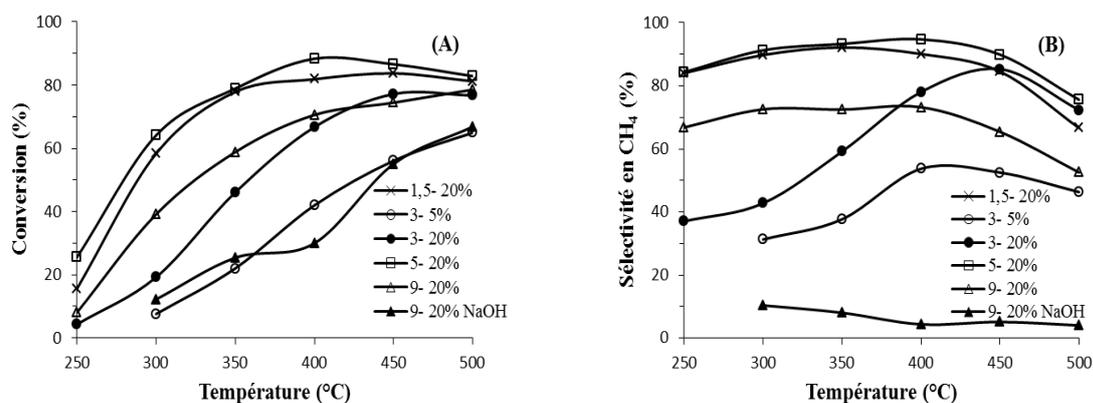


Figure IV.39 : Conversion de CO₂ (A) et sélectivité en CH₄ (B) en fonction de la température sur les catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH.

Les valeurs, obtenues de conversion de CO₂ et de sélectivité en CH₄, sont reportés dans l'annexe I.2. A partir de ces valeurs, nous avons tracé les courbes ci-dessus.

Afin de comprendre nos résultats, nous allons analyser quelques données issues de la littérature où les sélectivités en CH₄ sont proches de celle que l'on a obtenue pour le système (5-20%) avec 94,8% de CH₄.

Park *et al.* [255] ont étudié le système bimétallique Pd–Mg/SiO₂ préparé par microémulsion inverse dans la méthanation du CO₂ à pression atmosphérique entre 25 et 450°C et traité sous H₂ à 450°C en utilisant un rapport de CO₂/H₂=1/4 ($m_{\text{cat}}= 100 \text{ mg}$ et flux= 10,2 mL.min⁻¹ mélangé à 2 mL.min⁻¹ d'Ar). Ce système à 6.2wt% en Pd et 3.2wt% en Mg, formé d'agrégats de palladium très dispersés montre une conversion à 450°C de 59,2% et une sélectivité en CH₄ de 95,3%. Il se révèle performant comparé au système similaire sans Mg ayant une activité seulement pour la réduction du CO₂ en CO et celui de Mg/SiO₂ qui est presque inactif ce qui montre un effet de synergie entre Pd et Mg/SiO₂. Cette méthode de préparation offre un plus grand contact entre les nanoparticules de Pd et l'oxyde de Mg et génère de meilleures conversion et sélectivité comparées au même catalyseur préparé par imprégnation qui enregistre seulement une conversion de 40,0 % et une sélectivité de 76,2% à 450°C. La stabilité et la performance suivies pendant plus de 9h sous flux, ne montrent aucune modification significative ni de la conversion ni de la sélectivité. A titre de comparaison, ce système offre une sélectivité en CH₄ à 450°C presque identique à celle obtenue par (5-20%) à 400°C mais une conversion beaucoup moindre.

Zhu *et al.* [256] ont amélioré les performances catalytiques des nanotubes d'oxydes de cobalt en les dopant de ruthénium. Les systèmes ont été examinés dans une gamme de température de 200-420°C avec un facteur de flux_{total}/masse_{cat} de 8,3 mL.g⁻¹.s⁻¹, un rapport CO₂/H₂=1/4 et une pression de 1bar. Co₃O₄ et (Co_{0,95}Ru_{0,05})₃O₄ sont actifs dans la conversion

du CO₂, cependant une différence a été notée quant aux températures de début de conversion qui sont de 300 et 220°C respectivement. Pour le catalyseur dopé de Ru, la sélectivité en CH₄ est de 92,6% à 220°C et passe à 98,0% à 260°C. Cette valeur de sélectivité demeure élevée jusqu'à 420°C. Pour Co₃O₄ pur, la sélectivité est de 0 à 260°C et augmente à 50% à 300°C, mais reste inférieure à la sélectivité en CH₄ pour le système dopé de Ru à 300°C. Il a été noté que les meilleures performances sont obtenues à 340°C pour (Co_{0.95}Ru_{0.05})₃O₄ avec une conversion de 30,4% et une sélectivité en CH₄ de 98,7%. Dans l'intervalle de température 200-340°C, la sélectivité pour la production de CH₄ et l'activité du catalyseur à base de cobalt dopé de Ru sont améliorées par la formation d'un film ultra-mince bimétallique Co-Ru à la surface, contrairement à celles du catalyseur au cobalt. Une comparaison effectuée avec notre meilleur système montre que (5-20%) est plus actif et légèrement moins sélectif avec un plus grand apport énergétique.

Janlamool *et al.* [257] ont étudié des catalyseurs chargés à 20% de cobalt par imprégnation sur différents supports (SSP "spherical silica particle", MCM-41, TiSSP and TiMCM) pour la méthanation du CO₂ à pression atmosphérique. Il a été trouvé qu'après calcination des catalyseurs, Ti se présente sous forme d'anatase (TiO₂). L'introduction du Ti joue un rôle important dans les propriétés des catalyseurs à base de cobalt, il facilite la réduction des espèces oxydes de cobalt en forte interaction avec le support, empêche la formation des silicates, inhibe la réaction RWGS conduisant à une diminution de la sélectivité en CO et améliore la stabilité du catalyseur. Les meilleures performances catalytiques sont obtenues avec le composite Co/TiMCM. Il affiche à 220°C une conversion de 35% et une sélectivité en CH₄ de 94,9%. Une légère modification (35 à 34% de conversion après 6h de réaction) est enregistrée. Ces tests ont été réalisés dans des conditions incomparables aux nôtres en termes de composition molaire de réactifs de $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Ar} = 2/20/8$ équivalent à un rapport de $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/10$. Donc aucune comparaison ne pourra être effectuée.

- En ce qui concerne l'influence des différents modes de préparation, il a été montré que les catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH présentent d'une façon générale une meilleure activité : - en conversion du MCP et - en sélectivité d'ouverture de cycle du MCP comparativement à ceux préparés par adsorption et synthèse directe. Ces différences peuvent être interprétées par des structures électroniques différentes et par conséquent l'état de surface des catalyseurs n'est pas le même.
- L'incorporation de cobalt dans le réseau de la silice, par substitution isomorphe, a été confirmée par une expérience TPR effectuée entre la température ambiante et 900°C sous

5% H₂/Ar. Il y a réduction à basse température (à environ 400°C) suggérant la présence d'oxyde de cobalt pour les échantillons Co-KIT-6 (1-Cl), (1-Ca) et (3-Ac).

- A travers la méthode de synthèse directe ou substitution isomorphe, nous avons réussi à synthétiser des matériaux à porosité bimodale, en utilisant un seul système de tensioactif.
- Nous avons mis en évidence l'effet déterminant du pH de la solution d'imprégnation sur les propriétés du cobalt dans l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane. Parmi la série de catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH, le système Co/KIT-6 (5-20%) se révèle le plus prometteur, il a affiché d'excellentes performances catalytiques dans la réaction d'hydrogénation de CO₂ en méthane. Une conversion de 88% à 400°C avec une sélectivité en CH₄ de 95% sont enregistrées. Elles sont relativement élevées comparées à celles obtenues sur différents systèmes rapportés dans la littérature.
- L'analyse par TPR a montré que le système Co/KIT-6 (5-20%), présente une meilleure réductibilité que les autres solides. Les meilleures performances catalytiques du système Co/KIT-6 (5-20%) dans la réaction d'hydrogénation du CO₂ sont attribuées à la réductibilité importante des oxydes de cobalt dans cet échantillon.

CHAPITRE V

EFFET DE L'AJOUT DES ALCALINO-TERREUX SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES DE Co/KIT-6 EN REFORMAGE DU MCP/H₂ ET EN HYDROGENATION DE CO₂

CHAPITRE V : EFFET DE L'AJOUT DES ALCALINO-TERREUX SUR LES PROPRIETES CATALYTIQUES DE Co/KIT-6 EN REFORMAGE DU MCP/H₂ ET EN HYDROGENATION DE CO₂

L'ouverture sélective de cycle naphténiq (Selective Ring Opening) est un procédé permettant la rupture des liaisons endocycliques C-C en conduisant à la formation de structures moins condensées et d'alcanes à chaînes ouvertes caractérisés par une densité nettement plus faible et des indices de cétane plus élevés que ceux de la molécule de départ [258]. La réaction d'ouverture de cycle est réalisée dans le but d'augmenter l'indice de cétane du carburant Diesel afin d'améliorer le rendement du moteur en consommant moins de carburant et par conséquent en émettant moins de gaz nuisibles à l'environnement.

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'ouverture sélective de cycles naphténiq monosubstitués en C5 et C6 en raison de leur importance dans l'industrie pétrolière comme déjà mentionnée. Ces molécules cycliques ont été utilisées comme sonde dans la réactivité des surfaces catalytiques synthétisées. Les catalyseurs mentionnés par la littérature pour ce type de réaction sont, généralement, à base de métaux nobles déposés sur différents supports jouant le rôle de dispersant. Ces catalyseurs ont été étudiés de manière intensive et des mécanismes réactionnels ont été établis. Il en ressort que les catalyseurs à base de métaux nobles présentent des activités et des sélectivités élevées en conversion du MCP. Leurs inconvénients majeurs résident dans la sensibilité de ces métaux à l'empoisonnement nécessitant une étape supplémentaire de régénération, à laquelle s'ajoutent l'inéluctable prix élevé et la disponibilité limitée.

La conversion du MCP en milieu réducteur sur les catalyseurs à base de platine conduit à la formation des produits d'ouverture (2-MP, 3-MP, n-H) selon un mécanisme non sélectif, mais l'inconvénient est que la conversion est très faible. A l'heure actuelle, dans l'industrie pétrochimique, les catalyseurs à base d'iridium sont reconnus comme les plus actifs, mais leur inconvénient réside dans leur incapacité à former du n-hexane (le produit avec l'indice de cétane le plus élevé) et ils ne forment seulement que le 2-MP et le 3-MP selon un mécanisme dit sélectif. Par conséquent, il est nécessaire de développer des systèmes catalytiques efficaces, moins coûteux, à base de métaux non-nobles présentant des performances comparables à celles des métaux précieux en tenant compte du rôle important joué par les conditions expérimentales (température de réaction, température et durée de la réduction du système catalytique, pression d'hydrogène,...).

En plus de la sélection d'un métal actif moins coûteux ou d'un promoteur pour les catalyseurs supportés, le choix d'un support avec une surface spécifique élevée pour disperser

la phase métallique sur la surface est un facteur principal pour améliorer la performance catalytique. S'il n'a pas lui-même d'activité catalytique propre, son rôle est de présenter convenablement les agents catalytiques, il apporte au catalyseur fini sa morphologie, sa texture et sa résistance mécanique [259]. En raison de leur coût élevé, le métal noble doit être dispersé sur un support de grande surface spécifique. Divers matériaux acide, neutre, basique, oxyde et zéolithes ont été testés tels que Al_2O_3 [45,260-263], SiO_2 [264-266], MgO [267], CeO_2 [268], MoO_2 [248], TiO_2 [269] et zéolithes [23,270-274] comme supports de catalyseurs mono et bimétalliques à base de métaux nobles (Ir, Pt, Pd, Ru et Rh) dans la conversion du MCP. Ces catalyseurs à base de métaux nobles déposés sur divers supports convertissent avec succès le MCP en un mélange d'alcane en C_6 .

Un intérêt considérable est suscité à l'égard des supports catalytiques, à porosité contrôlée, avec des parois plus épaisses et une stabilité thermique plus élevée comme les matériaux mésoporeux. Les matériaux à symétrie cubique comme le KIT-6 devraient être supérieurs aux structures mésoporeuses avec des canaux à une ou deux dimensions en raison d'une meilleure dispersion de la phase active et d'une diffusion rapide des réactifs et des produits au cours de la réaction dans des mésopores interconnectés à trois dimensions [196]. Ainsi, des études ont été menées récemment sur la recherche de matériaux de substitution des métaux nobles, en l'occurrence sur ces matériaux mésoporeux préparés par autoassemblage moléculaire, avec des oxydes métalliques. Il a été rapporté que les catalyseurs Fe/KIT-6, Mo/KIT-6 et Mo-Fe/KIT-6 [10], Fe/TUD-1 [275], Mn/MCM-48 et WMn/MCM-48 [11], sont de bons candidats substituants pour cette réaction. Il a été trouvé que dans les catalyseurs Fe/Kit-6 et Mo-Fe/KIT-6, seuls les ions Fe très dispersés en coordination tétraédrique et les nanoparticules de FeO_x sont responsables de la rupture des liaisons endocycliques $\text{C}_{\text{II}}-\text{C}_{\text{II}}$ et $\text{C}_{\text{II}}-\text{C}_{\text{III}}$.

Jusqu'à présent, aucune étude sur la conversion du MCP par des catalyseurs à base de cobalt imprégnés sur la silice KIT-6 avec une symétrie $Ia3d$ et des pores cylindriques à deux réseaux interconnectés ramifiés, n'a été rapportée. Cependant Garin *et al.* ont étudié l'ouverture de cycle du MCP sur des catalyseurs à base de cobalt préparés par échange d'ions sur un support zéolitique [40]. Il a été rapporté que Co/NaY est 10 fois plus actif que l'échantillon Co/ Al_2O_3 qui est presque inactif dans cette réaction. La sélectivité en ouverture de cycle sur Co/ Al_2O_3 est de 0,2%. En tenant compte de la taille des particules, l'isomérisation est prédominante sur l'échantillon Co/NaY, alors que le craquage est la réaction principale sur Co/ Al_2O_3 . Le comportement exceptionnel du catalyseur Co/NaY peut être dû à la présence de petites particules de cobalt entourées par des ions Co^{2+} . Dans le but de développer des systèmes

catalytiques moins coûteux et efficaces en utilisant des métaux non nobles, Fecheté *et al.* [188] ont testé les catalyseurs Mn/MCM-48, Co/MCM-48 et CoMn/MCM-48 dans cette même réaction.

Les promoteurs sont des substances qui parfois ne possèdent aucun pouvoir catalytique intrinsèque, mais ajoutés en petite quantité à des catalyseurs, améliorent ses propriétés telles que l'activité (faciliter la réaction souhaitée), la sélectivité (supprimer les processus indésirables), la dispersion ou la stabilité. Cet effet est dû aux interactions électroniques existantes entre le dopant et les sites actifs qui modifient de ce fait leur effet chimique sur la substance catalytique. Ils peuvent être inertes, présents dans le catalyseur sous forme de petites cristallites qui empêchent le frittage des particules de la phase catalytique active, ce qui empêche la réduction de la surface active au cours de la catalyse (stabilisation de la phase active sous une forme microcristalline). Comme ils peuvent entraîner des changements dans les structures cristallines ou électroniques d'une phase active et créer ainsi de nouveaux sites plus actifs.

Il existe donc des opportunités potentielles pour les catalyseurs basiques peu coûteux et facilement accessibles, tels que les oxydes alcalino-terreux et les oxydes d'alcalins supportés sur oxydes d'alcalino-terreux. Ce type de catalyseurs a trouvé une grande application dans une variété de réactions organiques telles que l'isomérisation, la formation de liaison carbone-carbone et carbone-oxygène, et les réactions de transfert d'hydrogène comme rapporté récemment par Corma *et al.* [276].

Les métaux alcalino-terreux font partie aussi des éléments considérés en tant que promoteurs potentiels pour les catalyseurs de réduction des NO_x à base de métaux nobles tels que le platine. L'addition de baryum augmente l'activité de la réduction à haute température par rapport au Pt/Al₂O₃ seul [277].

Beaucoup de travaux ont été réalisés sur l'effet d'ajout d'alcalino-terreux sur les propriétés des catalyseurs supportés à base de fer dans la réaction de Fischer-Tropsch (FT). M. Luo, B.H. Davis [278] ont prouvé par l'addition de (Ba, Ca, Mg) au catalyseur de Fe améliore nettement les activités catalytiques de FT en supprimant l'activité de la réaction du gaz à l'eau (WGS).

Il a été rapporté que l'addition de 0,5% en poids de Mg et Ca sur Co/Al₂O₃ [279] dans la synthèse de FT améliore la réductibilité de l'oxyde de cobalt en réduisant la formation des espèces « aluminates de cobalt ». L'interaction entre l'oxyde de cobalt et le support promu a été réduite et des particules plus grandes d'oxyde de cobalt ont été formées sur la surface. Une corrélation positive entre la basicité et la taille des particules a été observée. En outre, la

conversion de CO et la sélectivité en C5+ se sont révélées être aussi influencées par l'addition de promoteurs. Une dispersion améliorée, fournissant des sites abondants catalytiquement actifs, a été observée sur les catalyseurs promus. L'addition de Ca, sur le catalyseur à base de cobalt, a largement amélioré la sélectivité en produits « diesel », cependant ce catalyseur a conduit à une plus grande quantité de méthane.

De même, Niemelä *et al.* [280] ont révélé que l'association de MgO au catalyseur Co/SiO₂, dans la réactivité à l'égard du gaz de synthèse, diminue à la fois le degré de réduction et augmente la dispersion de la phase métallique. L'activité du catalyseur et la formation de produits sont liées à la fois à l'ordre d'imprégnation et au rapport molaire de Mg/Co dans la masse. Ainsi, l'association de MgO a été efficace pour l'amélioration de l'activité du catalyseur. La formation de CO₂ a été supprimée par l'ajout de quantités croissantes de magnésium en raison de la modification chimique des nouveaux sites actifs créés par la promotion de Mg. La présence de MgO sur la surface facilite probablement la formation des espèces « formiates », qui seront par la suite hydrogénées en méthanol. Dans une autre étude [281], ces mêmes auteurs ont montré que les effets de promotion sont moins. L'étude des surfaces de catalyseurs modèles constitués d'un film de cobalt partiellement recouvert de magnésium suggère que le magnésium favorise la dissociation de CO et la croissance de chaîne, qui ne sont, cependant, pas observées dans les catalyseurs supportés.

L'effet promoteur des métaux alcalino-terreux pour les catalyseurs à base de cobalt supporté sur silice, préparés à partir d'octacarbonyle dicobalt [Co₂(CO)₈] [282] améliore la formation d'alcools dans l'hydrogénation du CO selon l'ordre: Mg < Ca < Sr < Ba. Il a été montré par des études FT-IR in situ à haute pression que la formation d'alcools peut être liée à la présence d'espèces de CO pontés sur la surface des catalyseurs.

Par ailleurs des études sur la réduction catalytique sélective sont réalisées pour l'élimination de NO avec du propane sur CoZSM-5 à différentes charges en Co [283]. Il a été trouvé que la modification du CoZSM-5 à forte charge en Co, avec les cations métalliques alcalino-terreux, apporte un meilleur équilibre dans l'activation entre le propane et le NO et donc améliore l'activité globale de la réaction.

Gluhoi *et al.* [284] ont établi pour les catalyseurs Au/Al₂O₃ une relation directe entre la performance catalytique et la taille moyenne des particules d'or, en présence d'oxydes métalliques d'alcalino-terreux dans l'oxydation du propane. Ces mêmes auteurs [285] ont constaté des effets promoteurs importants de ces catalyseurs par l'ajout d'alcalins et d'alcalino-terreux qui inhibent la croissance de très petites particules d'or au cours de la préparation et de la réaction l'oxydation du CO. L'activité catalytique de Au/Al₂O₃ dans cette réaction est

considérablement améliorée par l'addition de BaO et une conversion totale de CO en CO₂ est obtenue dès la température ambiante.

Il a été trouvé que dans l'oxydation totale du propène [286], les catalyseurs Au/Al₂O₃, promus par Mg et Ba ayant des particules d'or très petites, sont beaucoup plus actifs que les catalyseurs d'or non promus. L'énergie d'activation apparente des deux systèmes catalytiques promus et non promus montre que les additifs MgO et BaO ne sont pas directement responsables de l'activité catalytique ; ils laissent supposer que leur rôle est d'augmenter la concentration des sites actifs d'Au. Le meilleur effet est obtenu avec la promotion de BaO.

Zazhigalov *et al.* [287] ont étudié l'influence des promoteurs Mg, Ca et Ba pour la réaction d'oxydation du butane. Il a été montré que l'introduction de ces éléments alcalino-terreux, à différentes concentrations, peut facilement donner des électrons à la structure présente, en l'occurrence le phosphate de vanadyle, entraînant une variation des propriétés acido-basiques et de la mobilité de l'oxygène à la surface du catalyseur. Il a été trouvé que ces catalyseurs promus sont caractérisés par une forte activité dans l'oxydation du butane et par une grande sélectivité dans la formation d'anhydride maléique. Tout ceci nécessite un réglage fin d'une part de la basicité des atomes d'oxygène de surface pour accélérer l'activation du butane et d'autre part de l'acidité de la surface pour fixer le temps de séjour approprié de la réaction.

L'association de MgO au catalyseur à base de cobalt dans la réaction de reformage de CH₄ par CO₂ [288], permet de réduire notablement le dépôt de carbone en fixant certaines espèces CO₂ adsorbées à la surface contribuant ainsi à la stabilité du catalyseur.

La technique de dopage ou d'addition d'un second métal comme les alcalino-terreux à fort pouvoir réducteur, est une méthode intéressante pour modifier les propriétés initiales et améliorer la performance d'un catalyseur métallique supporté.

L'objectif de ce chapitre consiste en la synthèse et la modification de solides mésoporeux afin de les rendre actifs, sélectifs et stables dans la réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane et dans l'hydrogénation du CO₂ en méthane. Les catalyseurs solides préparés, sont de types mésoporeux basiques, pour lesquels les éléments imprégnés sont choisis parmi les éléments alcalinoterreux (Mg, Ca, Sr et Ba). Dans ce sens, nous voulons élucider l'influence de leur basicité sur l'activité du cobalt supporté sur un mésoporeux KIT-6 dans la conversion du MCP sous hydrogène à pression atmosphérique après réduction à 250°C et 400°C. Une attention particulière est portée sur l'influence de l'interaction électronique entre le métal et le support et le rôle de la basicité (Mg < Ca < Sr < Ba) dans la réaction de conversion du MCP, sur les activités et les distributions des produits. Le béryllium (Be), qui fait partie de la même famille, n'a pas été utilisé en raison de sa toxicité.

V.1. Caractérisation

Afin de pouvoir comparer les performances catalytiques des différents échantillons préparés, il est nécessaire de les caractériser au niveau morphologique, structural et textural. Nous avons effectué différentes analyses physico-chimiques : spectroscopie UV-visible, réduction à température programmée (TPR), diffraction des rayons X (DRX), mesure des surfaces spécifiques (BET et isotherme d'adsorption d'azote), analyse thermogravimétrique (ATG) et analyse de surface (XPS).

V.1.1. Spectroscopie UV-visible

La nature et l'environnement de coordination du cobalt incorporé dans la structure KIT-6 en présence d'alcalino-terreux ont été étudiés par spectroscopie UV-vis. L'analyse des spectres UV-vis regroupés dans la Figure V.1 a révélé l'apparition, pour l'ensemble des catalyseurs, d'une bande dans la région UV à environ 240 nm, correspondante au transfert de charge de l'oxygène au métal reflétant l'interaction entre les ions Co^{2+} et la silice mésoporeuse KIT-6 [289-291]. A l'exception de Co-Mg/KIT-6, tous les échantillons, montrent deux bandes d'absorption dans la région du visible situées autour de 410 et 710 nm. Ces deux larges bandes peuvent être attribuées aux transitions énergétiques de type d-d des ions Co^{3+} en coordination octaédrique ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ et aux ions Co^{2+} en coordination tétraédrique ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ dans la phase spinelle bien ordonnée d'oxyde mixte Co_3O_4 ($\equiv \text{Co}^{2+}(\text{Co}^{3+})_2\text{O}_4$) [224,292-297] respectivement, indiquant que Co_3O_4 est la phase dominante dans la silice KIT-6 modifiée de Co. En outre, l'absence de la bande d'absorption à 410 nm pour Co-Mg/KIT-6 indique l'absence des espèces Co^{3+} dans la charpente mésoporeuse [238,298]. Des bandes plus intenses à 410 et 710 nm ont été observées pour l'échantillon Co-Sr/KIT-6. Nous pouvons donc conclure que Co_3O_4 est la phase dominante et se produit en forte concentration en présence de strontium. La Figure V.1 montre également que, pour les échantillons Co/KIT-6 et Co-Ca/KIT-6, une bande est apparue aux alentours de 660 nm, indiquant la présence d'une coordination tétraédrique de Co^{2+} . Un épaulement de faible intensité à environ 475 nm est observé et ceci pour tous les échantillons. Il est attribué à la transition énergétique élevée ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ des spins élevés d'ions Co^{2+} dans un environnement octaédrique typique des espèces CoO. Ces espèces de CoO sont présentées sous forme de nanoparticules CoO agrégées qui peuvent résulter de la distorsion de la charpente ou de l'exclusion partielle de Co^{2+} du réseau vers les sites extra-réseau lors de la calcination [299-301]. Ainsi, les spectres indiquent la formation de particules Co_3O_4 avec différents degrés de dispersion, en interaction avec le support. Plus d'informations sur leur distribution sera obtenue par des mesures de TPR.

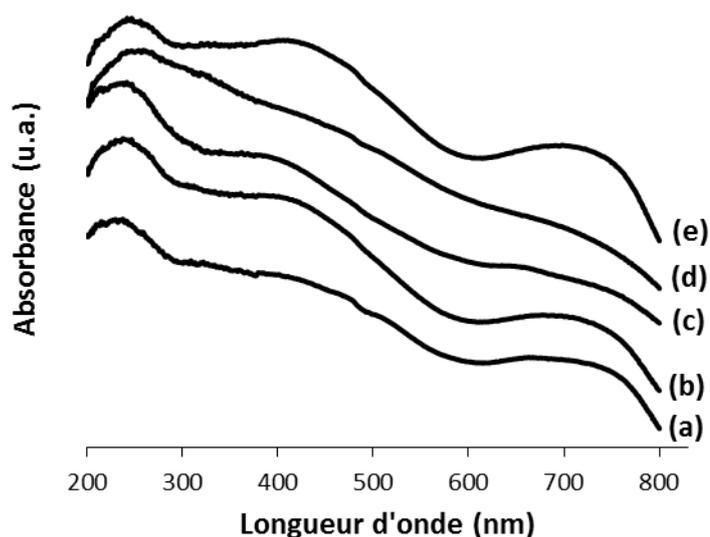


Figure V.1 : Spectres UV-Visible des catalyseurs calcinés à 500°C Co/KIT-6 (a) ; Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e).

V.1.2. Réduction en température programmée (TPR)

En vue de déterminer la réductibilité des catalyseurs bimétalliques, les différents échantillons, calcinés à 500°C, ont été analysés par H₂-TPR. La réduction de l'oxyde de cobalt sur un support se fait généralement en deux étapes [302,303]. La réduction de grosses particules cristallines d'espèces « amorphe » d'oxyde de cobalt tels que Co₃O₄ se fait à basse température et la réduction des espèces d'oxyde de cobalt de surface, qui interagissent avec le support (silicate de cobalt, aluminat de cobalt), a lieu à une température plus élevée.

Les échantillons Co-Mg/KIT-6 et Co-Sr/KIT-6 présentent des profils TPR pratiquement semblables (Figure V.2) avec la présence de deux principaux pics de réduction à basses températures proches les uns des autres avec des maxima à environ 348, 400 et 367, 378°C, respectivement. Le premier pic peut être attribué à la réduction de Co₃O₄ en CoO, et le second à la réduction ultérieure de CoO à Co⁰ [232,304,305]. Dans le cas de Co-Sr/KIT-6, un épaulement à 332°C est observé, il peut être attribué à une décomposition partielle du nitrate de cobalt [306-308]. Néanmoins, aucune phase silicate de cobalt n'a été détectée pour ces deux échantillons.

Quant au catalyseur Co-Ca/KIT-6, le profil de réduction présente quelques différences par rapport à ceux de Co-Mg/KIT-6 et Co-Sr/KIT-6, il a été observé que le processus de réduction de Co₃O₄ devient difficile. Le premier pic, correspondant à la réduction de Co₃O₄ en CoO, en se déplaçant vers une température plus élevée, se confond avec le second correspondant à la réduction de CoO en Co⁰. Ils apparaissent en un seul et unique pic large à

environ 390°C, caractéristique de la réduction des phases oxydes Co_3O_4 et CoO . En outre, pour ce même échantillon, un autre pic de réduction large et intense est visible dans la gamme de températures 800-900°C indiquant la présence de silicates de cobalt (Co_2SiO_4) difficilement réductibles, formés suite à une interaction “espèce de cobalt – support” trop forte. Il est connu qu’un catalyseur est difficile à réduire quand une très forte interaction existe entre les espèces métalliques et le support ; une interaction modérément forte favorise la dispersion et évite le frittage des espèces métalliques, conduisant, par conséquent, à une forte activité et une bonne stabilité.

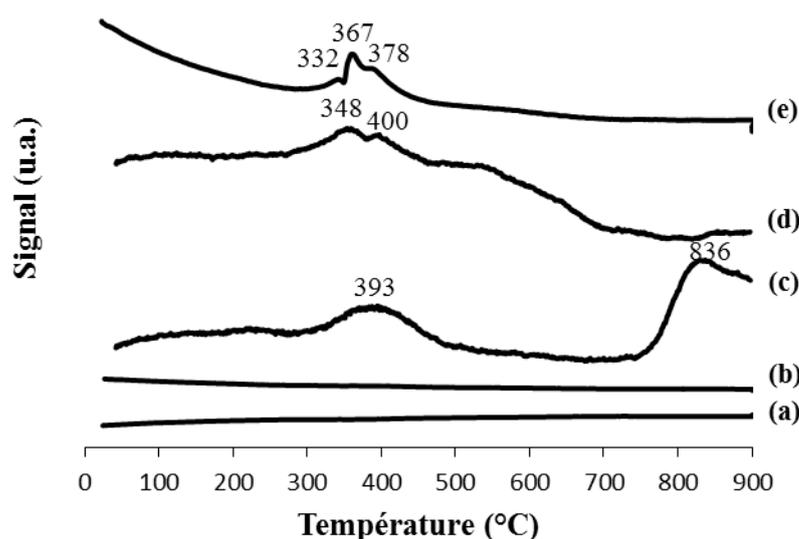


Figure V.2 : Profils TPR- H_2 des catalyseurs calcinés à 500°C Co/KIT-6 (a) ; Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e). Rampe de chauffage 10°C.mn⁻¹ ; 5% H_2/Ar .

V.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les Figures V.3 et V.4 montrent les spectres DRX aux grands angles des échantillons calcinés M/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) comparés avec le support de silice mésoporeuse KIT-6. Comme le montre les figures, tous les échantillons bimétalliques présentent un large pic aux alentours de 22° correspondant au pic typique d'un matériau silicique amorphe. A l'exception de l'échantillon Co-Sr/KIT-6 qui présente un pic de faible intensité à 37° caractéristique de la phase spinelle Co_3O_4 , les autres échantillons Co-M/KIT-6 calcinés avec une charge de 5% en Co et 5% en métal alcalino-terreux ne présentent aucune réflexion. Ceci suggère une forte dispersion des espèces Co en présence d'alcalino-terreux qui peut être liée à la présence d'interactions suffisamment fortes facilitant la redistribution des

espèces imprégnées au cours de l'étape de séchage. Donc pour une structure 3D (KIT-6) avec des mésopores cylindriques interconnectés, la formation d'espèces spinelles Co_3O_4 dispersées de manière homogène, en présence d'alcalino-terreux, semble être facilitée dans ce type de silices mésoporeuses avec des pores de plus de 6 nm.

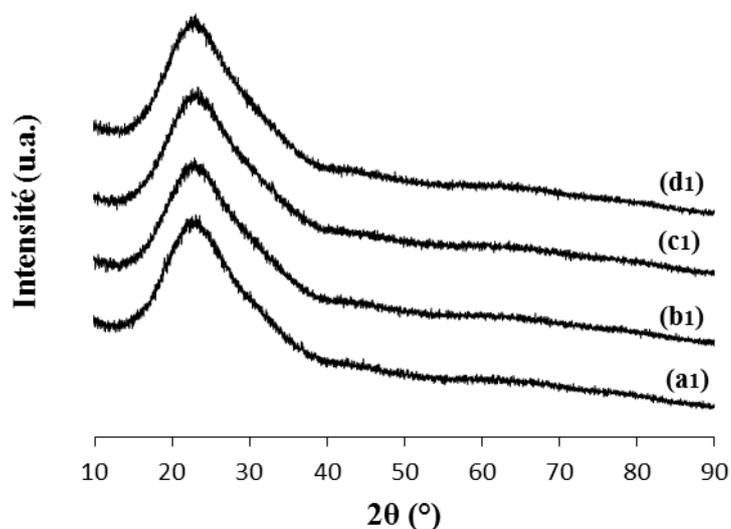


Figure V.3 : Diffractogrammes aux larges angles des catalyseurs monométalliques Ba/KIT-6 (a1) ; Ca/KIT-6 (b1) ; Mg/KIT-6 (c1) ; Sr/KIT-6 (d1).

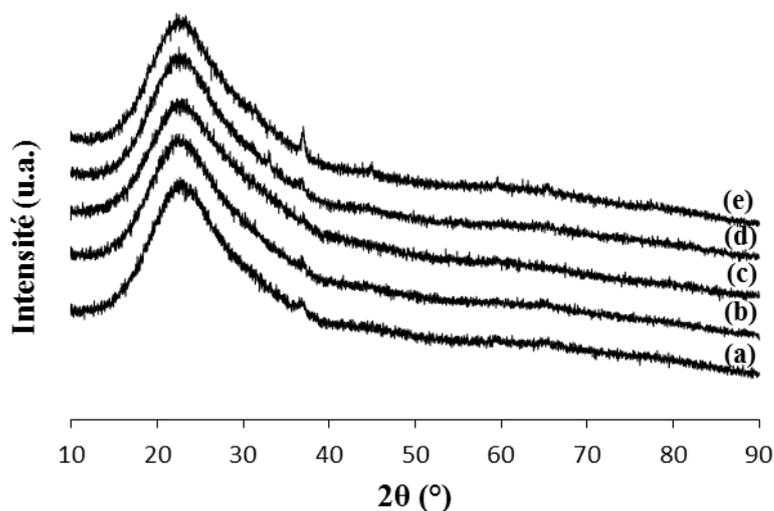


Figure V.4 : Diffractogrammes aux larges angles des catalyseurs Co/KIT-6 (%) (a) ; Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e).

V.1.4. Mesures des surfaces spécifiques par la technique B.E.T. (S_{BET})

Afin d'avoir plus d'informations sur les surfaces et les porosités des catalyseurs métalliques supportés M/KIT-6 et M-Co/KIT-6 (M: métal alcalino-terreux), des données de physisorption du diazote ont été recueillies à -196°C . Les Figures V.5 et V.7 montrent les

isothermes d'adsorption-désorption du support calciné de silice mésoporeuse KIT-6 en comparaison avec les échantillons M/KIT-6 et M-Co/KIT-6. Tous les échantillons présentent des isothermes de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux selon l'IUPAC [309] avec une boucle d'hystérésis de type H1 et une étape de condensation capillaire tranchante dans la plage P/P_0 de 0,6 à 0,8 caractéristique d'une distribution étroite des grands mésopores (taille de pores uniforme pour tous les échantillons).

Les données texturales (surface spécifique S_{BET} , volume poreux V_p , diamètre moyen des pores d_p) sont présentées dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 : Propriétés structurales et texturales du support des catalyseurs mono et bimétalliques.

Catalyseur	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	d_p (nm)
KIT-6	780,5	0,77	6,7
Monométallique			
Mg/KIT-6	470,4	0,79	7,8
Ca/KIT-6	324,8	0,74	8,6
Sr/KIT-6	386,3	0,78	8,4
Ba/KIT-6	422,0	0,80	8,1
Bimétallique			
Co-Mg/KIT-6	228,1	0,71	9,8
Co-Ca/KIT-6	227,8	0,62	9,8
Co-Sr/KIT-6	237,4	0,68	10,3
Co-Ba/KIT-6	241,6	0,67	9,8

Une diminution importante de la surface spécifique (S_{BET}) est observée lorsque le métal alcalino-terreux et le cobalt sont incorporés dans le support. Les catalyseurs bimétalliques possèdent des surfaces spécifiques relativement proches (entre 227,8 et 241,6 $m^2 \cdot g^{-1}$) avec un volume poreux qui varie entre 0,62 et 0,71 $cm^3 \cdot g^{-1}$. L'analyse de ces résultats montre que la double imprégnation du support KIT-6 par le métal alcalino-terreux et par le cobalt diminue sa surface spécifique de 2/3. La diminution de la surface spécifique BET après introduction du cobalt est donc plus prononcée, ce qui peut être attribué à la grande ampleur de localisation de l'oxyde de cobalt à l'intérieur des pores de silice. Quant au volume poreux, il est plus ou moins constant après introduction du métal alcalino-terreux, mais diminue après incorporation du

cobalt (Tableau V.1). Ceci montre que les nanoparticules d'oxyde de cobalt sont dispersées d'une façon uniforme probablement dans les canaux des pores.

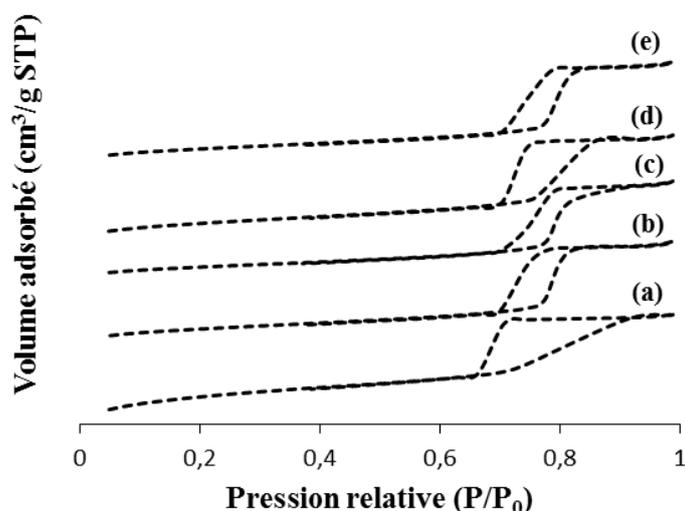


Figure V.5 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C du support KIT-6 (a) et des catalyseurs monométalliques Ba/KIT-6 (b) ; Ca/KIT-6 (c) ; Mg/KIT-6 (d) ; Sr/KIT-6 (e).

Aucun changement n'a été détecté dans la nature de l'isotherme ou dans la forme de la boucle d'hystérésis indiquant que la structure des pores du support est conservée après le dépôt du promoteur et du cobalt et après traitement thermique. Mais la hauteur de la boucle d'hystérésis a légèrement diminué après le dépôt du Co par rapport à celle des catalyseurs monométalliques en raison de la diminution du volume des pores, attestant encore une fois qu'une part du métal occupe une partie du volume poreux.

On enregistre, pour les catalyseurs monométalliques, une distribution de la taille de pores étroite représentée sur la Figure V.6 avec une valeur moyenne de diamètre des pores de 8 nm, calculée à partir de l'isotherme d'adsorption à l'aide de la méthode BJH. En revanche, cette distribution montre une augmentation de diamètre moyen des pores à 10 nm avec l'introduction du cobalt (Figure V.8). Les valeurs du diamètre moyen des pores des échantillons dépassent largement celles du support et des monométalliques. Ceci suggère qu'une partie des particules d'oxyde formé est située sur la surface externe du support KIT-6 et forme de grosses particules avec les vides spatiaux (pores) entre eux. Ou ceci peut-être expliqué par le fait que les matériaux soient calcinés deux fois après chaque introduction de métal.

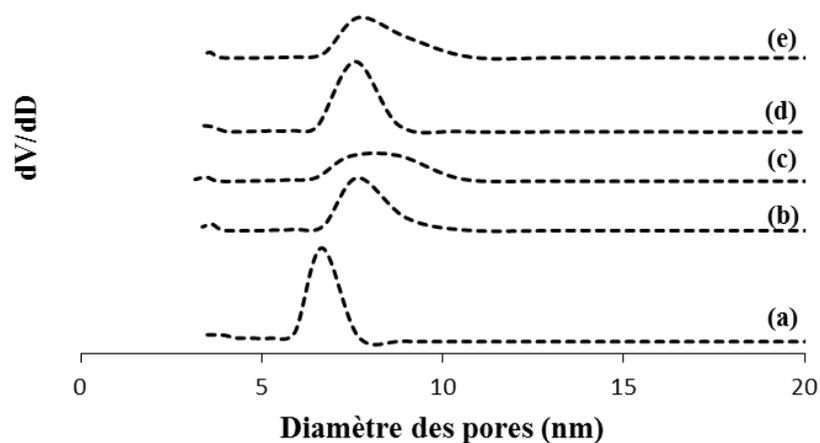


Figure V.6 : Distribution de la taille des pores du support KIT-6 (a) et des catalyseurs monométalliques Ba/KIT-6 (b) ; Ca/KIT-6 (c) ; Mg/KIT-6 (d) ; Sr/KIT-6 (e).

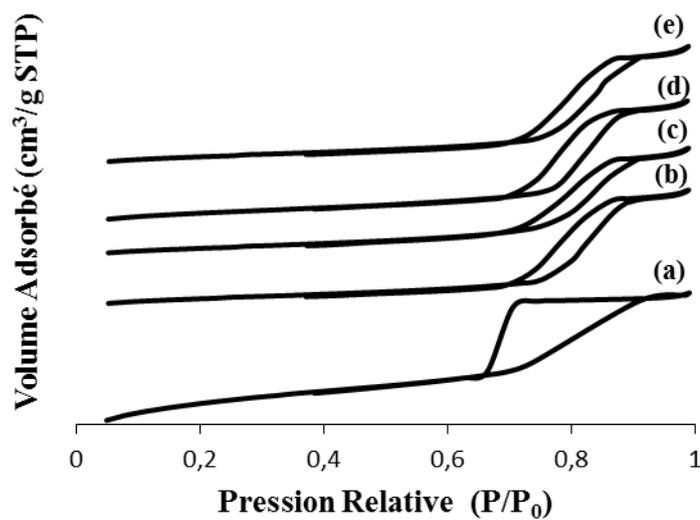


Figure V.7 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C du support KIT-6 (a) et des catalyseurs bimétalliques Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e).

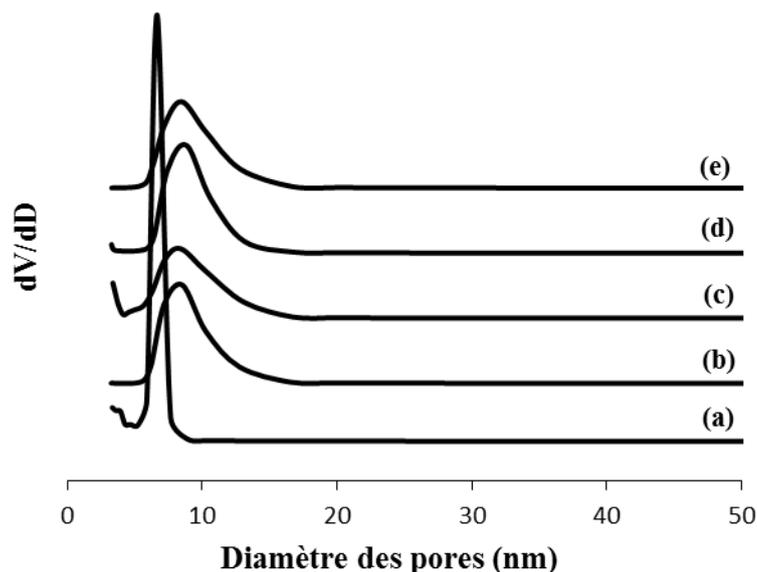


Figure V.8 : Distribution de la taille des pores du support KIT-6 (a) et des catalyseurs bimétalliques Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Ca/KIT-6 (c) ; Co-Mg/KIT-6 (d) ; Co-Sr/KIT-6 (e).

V.1.5. Analyse thermique ATG- ATD

Les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique sont représentés sur la Figure V.9. A l'exception de Co-Ba/KIT-6, des profils ATG similaires sont obtenus pour l'ensemble des matériaux avec l'apparition de trois régions distinctes. La première perte de masse (entre 0.2% et 3.0% massique selon les matériaux) est observée entre la température ambiante et 150°C. Elle correspond à la perte de molécules d'eau physisorbées à la surface (désorption physique de l'eau). Une deuxième perte de masse, aussi douce, intervient entre 150°C et 350°C selon les échantillons, celle-ci est attribuée à la dégradation des espèces organiques résiduelles. Cette décomposition, ayant lieu à des températures relativement élevées, révèle que les catalyseurs synthétisés possèdent une très grande stabilité thermique. Enfin, la dernière perte de masse, progressive jusqu'à 800 °C, constituant 2-3%, représente la perte par déshydroxylation, reflétant le relargage de l'eau générée par condensation de deux silanols pour former un pont tendu siloxane. Les profils des dérivées se ressemblent aussi, avec une légère différence pour Co-Ba/KIT-6 où deux maximums apparaissent nettement, un à 355°C et l'autre à 527°C.

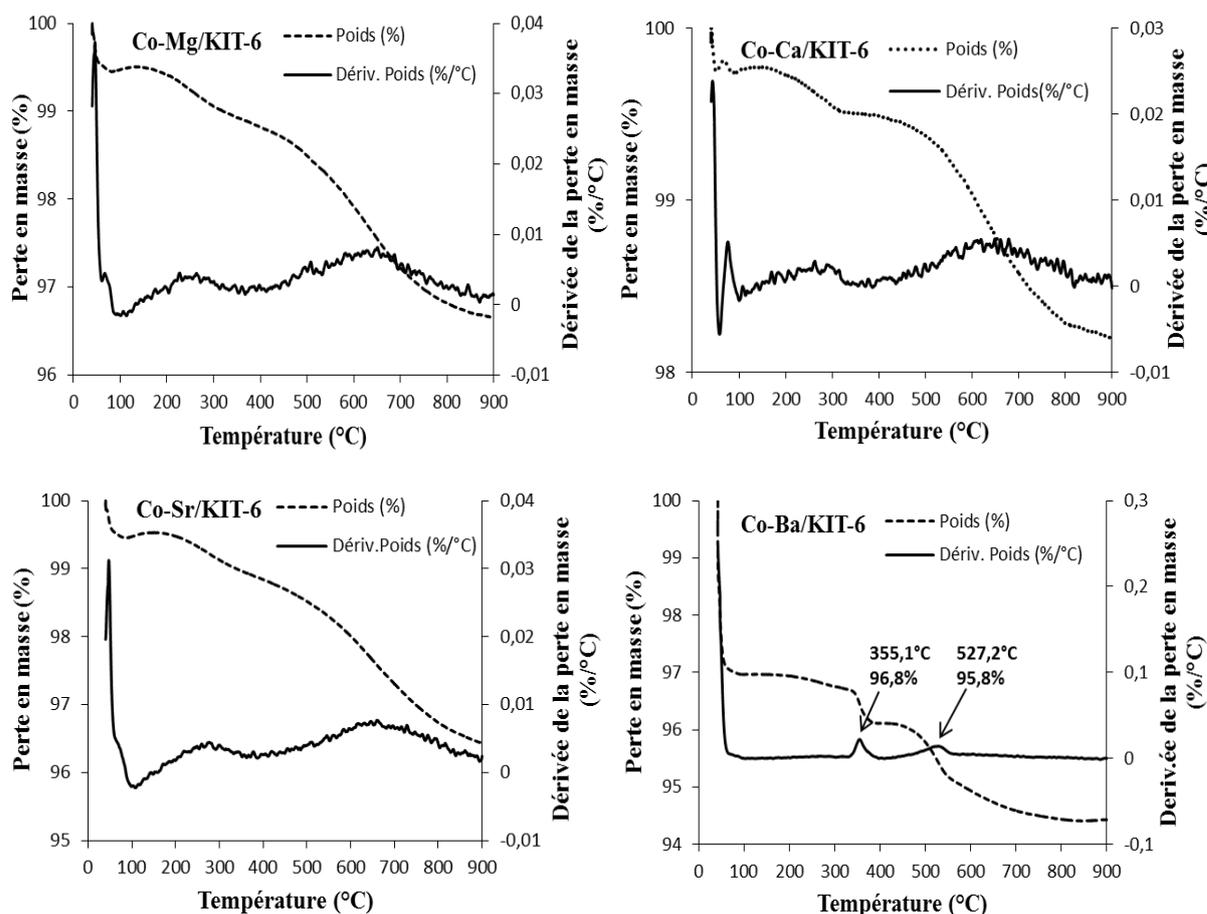


Figure V.9 : ATG – Evolution des pertes en masse et des dérivées des pertes en masse des différents catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés à 500°C (10°C/min ; sous air, débit : 25ml/min).

V.1.6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Des analyses XPS ont été réalisées sur les échantillons Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés à 500°C et ceux réduits 4h à 400°C. Les spectres complets montrent la présence attendue des éléments C, O, Si, Co et alcalino-terreux. Les spectres obtenus, sont étalonnés par rapport au pic référence du carbone C1s à 285 eV. L'étude a été focalisée sur l'élément cobalt. Comme il a été mentionné dans la littérature, la transition Co2p se divise en deux pics, 2p_{3/2} et 2p_{1/2} et permet de quantifier le taux de cobalt et son état d'oxydation en surface. Le rapport de la surface des pics entre 2p_{3/2} et 2p_{1/2} est théoriquement de 3/1. Sans oublier de préciser que l'attribution des différents signaux dans la région du Co 2p du niveau de base, est une tâche difficile en raison de la proximité des valeurs d'énergie de liaison correspondantes aux espèces Co²⁺ et Co³⁺, et aussi à la dépendance de l'énergie de liaison de chaque état d'oxydation à l'environnement chimique de l'ion métallique.

Les spectres XPS du cobalt (Co 2p) des différents catalyseurs sont présentés par la Figure V.10. On remarque les pics correspondants aux niveaux 2p_{3/2} et 2p_{1/2}, ainsi que leur satellite

respectif. L'analyse du spectre XPS de l'échantillon Co/KIT-6 calciné montre un signal asymétrique à 780,4 eV, avec une plus grande intensité. Ceci peut être attribué : i)- aux espèces Co^{2+} dans un environnement oxydé et ii)- l'élargissement de la bande Co $2p_{3/2}$ à environ 782 eV n'exclue pas la présence de petites quantités de Co^{3+} formés au cours du traitement thermique sous air. La séparation spin-orbite Co $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ de 15,3 eV, confirme la présence des ions mixtes Co^{2+} et Co^{3+} . Ceci est en bon accord avec la valeur de 15 eV rapportée pour nos espèces Co_3O_4 [310], tandis que le satellite de faible intensité, situé entre Co $2p_{3/2}$ et Co $2p_{1/2}$, indique que les ions Co sont présents dans un agencement partiel de mailles de type spinelle.

Le signal Co $2p_{3/2}$ des catalyseurs Co-Sr/KIT-6, Co-Mg/KIT-6 et Co-Ba/KIT-6 calcinés apparaît à plus haute énergie (781,5 ; 781,2 et 781,7 eV) que celui de Co/KIT-6. La séparation du doublet $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ a légèrement augmenté pour ces mêmes catalyseurs, 15,6 eV pour Co-Mg/KIT-6 et Co-Ba/KIT-6 et 15,8 eV pour Co-Sr/KIT-6. Ces valeurs, comprises entre 15 eV pour Co_3O_4 et 15,9 eV pour CoO sont en assez bon accord avec la valeur de 15,5 eV rapportée pour les espèces Co^{2+} [311]. L'intensité relative du satellite de « shake-up » a légèrement augmenté par rapport à Co/KIT-6. Ces caractéristiques sont indicatives de la présence de Co^{2+} en symétrie octaédrique ; espèces que l'on trouve dans CoO [246], et peuvent être considérées comme la preuve d'une forte interaction de l'espèce de cobalt avec la surface du support KIT-6.

Pour Co-Ca/KIT-6, on note que la forme du spectre XPS de cobalt est différente des autres, elle ressemble clairement à celle du silicate de cobalt plus qu'à celle de l'oxyde Co_3O_4 . L'intensité relative des deux pics, ainsi que leur satellite, est légèrement supérieure aux autres, ceci montre que le cobalt, sous forme de silicate, présente une grande dispersion à la surface d'où sa contribution importante au signal XPS [247]. La présence de silicate de cobalt dans cet échantillon a déjà été prouvée précédemment par l'analyse TPR. Ces résultats suggèrent que la majorité des espèces de cobalt de surface de ce catalyseur se présentent sous forme de Co^{2+} en forte interaction avec le support KIT-6 ; probablement sous la forme d'une phase de silicate de cobalt. On élimine ainsi la présence de grandes quantités de particules nanométriques Co_3O_4 non détectables par DRX.

Etant donné que les résultats de ces deux séries calcinées et réduites ne diffèrent pas entre eux. Les spectres obtenus, pour la série d'échantillons réduits à 400°C, sont présentés dans la Figure V.10 (B). L'énergie de liaison du Co $2p_{3/2}$ est de $781,6 \pm 0,4$ eV et la séparation spin-orbite Co $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ de $15,7 \pm 0,1$ eV, caractéristique de Co_3O_4 . Ces valeurs ont été observées pour tous les échantillons, à l'exception de Co-Ca/KIT-6 où le signal du silicate de cobalt prédomine. Aucun signal de Co métallique n'a été détecté même pour les échantillons réduits

à 400°C et la seule indication de la réduction est la baisse des intensités des pics après exposition sous hydrogène.

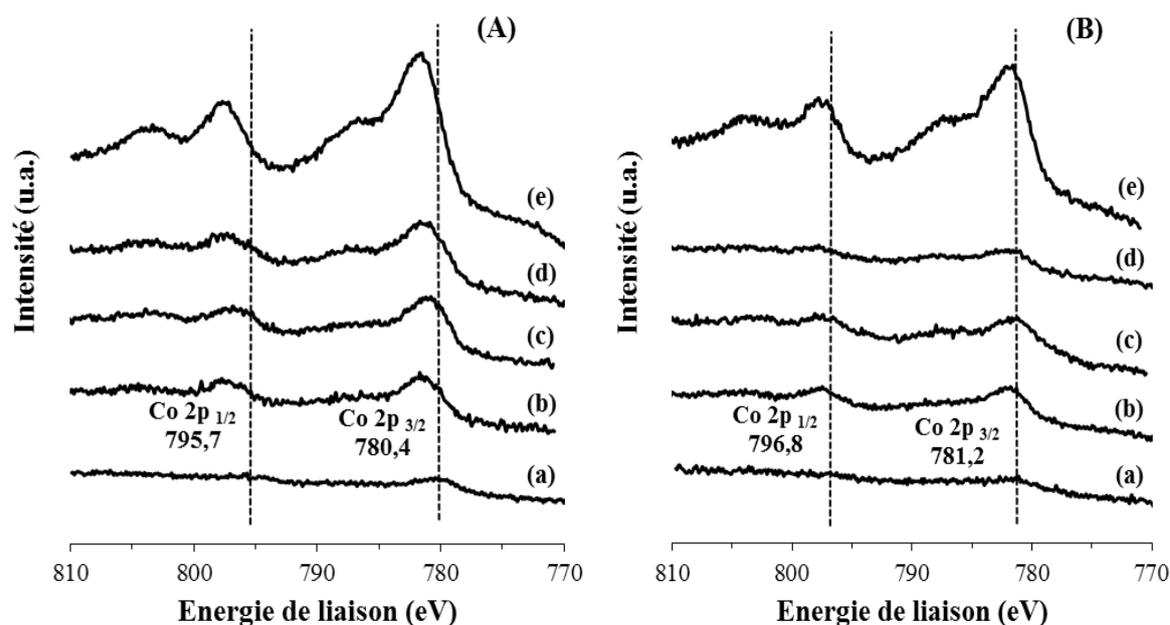


Figure V.10 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Co2p des catalyseurs calcinés à 500°C (A) et réduits à 400°C (B) Co/KIT-6 (a) ; Co-Ba/KIT-6 (b) ; Co-Mg/KIT-6 (c) ; Co-Sr/KIT-6 (d) et Co-Ca/KIT-6 (e).

Tableau V.2 : Energies de liaison des niveaux Co 2p_{3/2} et Co 2p_{1/2} des catalyseurs calcinés et réduits

Catalyseur	Energie de liaison Co 2p _{3/2} (eV)		Energie de liaison Co 2p _{1/2} (eV)	
	calciné	réduit	Calciné	réduit
Co/Kit-6	780,4	781,2	795,7	796,8
Co-Ba/KIT-6	781,7	781,8	797,3	797,5
Co-Mg/KIT-6	781,2	781,9	796,8	797,5
Co-Sr/KIT-6	781,5	782,0	797,3	797,8
CoCa/KIT-6	781,8	782,0	797,7	797,9

V.2. Tests catalytiques

V.2.1. Réaction du MCP

Pour mieux comprendre l'effet de l'ajout d'alcalino-terreux au catalyseur Co/KIT-6, le contrôle de la réactivité des catalyseurs monométalliques basiques, dans les mêmes conditions que leurs homologues bimétalliques, nous a semblé important. Le comportement catalytique

des matériaux imprégnés de magnésium, calcium, strontium et baryum a donc été étudié pour être comparé avec celui des solides à base de cobalt promus par ces mêmes métaux.

Les catalyseurs monométalliques basiques Mg/KIT-6, Ca/KIT-6, Sr/KIT-6 et Ba/KIT-6 ont été testés dans la conversion du MCP en milieu réducteur à pression atmosphérique dans la gamme de températures 350-500°C. Les tests ont été réalisés dans un réacteur en quartz à lit fixe où une masse de 0.2g de catalyseur est déposée et réduite in situ sous flux d'hydrogène de 40 ml.mn⁻¹ pendant 4h à 400°C. Les différents produits de réaction observés sont présentés dans le Tableau V.3. Aucun produit de la réaction n'a été détecté sous nos conditions expérimentales à des températures inférieures à 350°C et aucune oléfine n'a été observée dans la plage de températures étudiée. Les résultats catalytiques obtenus ont montré que la conversion, inférieure à 2% à 350°C pour l'ensemble des catalyseurs, augmente avec la température de réaction pour atteindre des valeurs maximales ne dépassant pas 55% à 500°C. Tous les échantillons réduits à 400°C présentent la même distribution de produits.

La Figure V.11 présente l'évolution de la conversion du MCP en fonction de la température pour la série de catalyseurs monométalliques M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba). Cette figure montre que le catalyseur Ca/KIT-6 conduit à l'activité catalytique la plus élevée, légèrement plus actif que Ba/KIT-6 et Sr/KIT-6 et deux fois plus actif que Mg/KIT-6. Les résultats obtenus montrent qu'à 500°C, la conversion totale suit la séquence Ca/KIT-6 (54,4%) > Ba/KIT-6 (44,9%) > Sr/KIT-6 (42,9%) > Mg/KIT-6 (27,4%) avec la même teneur en métal de 5% en poids et dans des conditions de réaction identiques. Cependant la sélectivité en ouverture de cycle, en présence des catalyseurs imprégnés d'alcalino-terreux, est faible puisqu'elle n'est à 350°C que de 15,5% pour le strontium, 11,8% pour le calcium, 9,8% pour le baryum et de 4,7 % pour le magnésium. Le catalyseur Sr/KIT-6 n'est donc pas le plus actif mais, semble être le plus sélectif de tous en ouverture de cycle, sous nos conditions expérimentales, alors que Mg/KIT-6 l'est pour l'élargissement de cycle.

Les produits d'ouverture de cycle sont constitués majoritairement de n-H. L'absence de 3-MP et la formation seulement de traces de 2-MP ont été attribuées à la difficulté des divers sites acido-basiques, situés sur les catalyseurs mésoporeux, à rompre les liaisons de carbones non substitués. On observe une diminution de la sélectivité en n-H avec la température, caractéristique commune de tous les échantillons. Cependant, les conversions sont nettement meilleures que celles observées pour les sites actifs de W incorporés par substitution isomorphe dans MCM-48 [187], pour lequel aucun produit d'ouverture de cycle n'a été observé dans les mêmes conditions. Il en est de même pour les catalyseurs Fe/KIT-6 préparés par le procédé solide-solide actif à basses températures où les produits de craquage prédominent [12].

Tableau V.3 : Distribution des produits formés et sélectivité dans la conversion du MCP sur les catalyseurs monométalliques M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) en fonction de la température de réaction.

Ba/KIT	T (°C)	α (%)	C1 (%)	C3 (%)	C4 (%)	C5 (%)	2-MP (%)	3-MP (%)	n-H (%)	Bz (%)	CH (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
avant réduction	400	10,4	83,0	0	4,0	0,8	0,2	0	2,1	9,9	0	2,3	87,8	9,9
Réduit 4h à 400°C	250	0,9	100	0	0	0	0	0	0,0	0	0	0	100	0
	350	1,8	48,8	4,4	7,3	0,0	2,1	0	7,6	29,7	0	9,8	60,5	29,7
	400	7,8	77,4	0,7	4,8	0,8	0,7	0	2,4	13,2	0	3,0	83,7	13,2
	450	23,4	83,8	0	2,1	0,3	0	0	0,8	13,1	0	0,8	86,1	13,1
	500	44,9	75,1	0	1,0	0	0	0	0,3	23,7	0	0,3	76,0	23,7
Ca/KIT	T (°C)	α (%)	C1 (%)	C3 (%)	C4 (%)	C5 (%)	2-MP (%)	3-MP (%)	n-H (%)	Bz (%)	CH (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
avant réduction	400	11,2	84,9	0,0	3,7	0,9	0,4	0,0	2,2	7,8	0	2,6	89,5	7,8
Réduit 4h à 400°C	250	0,1	22,3	0	0	0	0	0	77,7	0	0	77,7	22,3	0
	350	1,7	49,8	4,7	8,3	0,0	2,6	0	9,3	25,4	0	11,8	62,8	25,4
	400	9,3	88,2	0,6	4,9	1,1	0,8	0	2,6	1,8	0	3,4	94,8	1,8
	450	28,4	86,1	0	1,6	0,2	0	0	0,5	11,5	0	0,5	87,9	11,5
	500	54,4	79,8	0	0,6	0	0	0	0,2	19,3	0	0,2	80,4	19,3
Mg/KIT	T (°C)	α (%)	C1 (%)	C3 (%)	C4 (%)	C5 (%)	2-MP (%)	3-MP (%)	n-H (%)	Bz (%)	CH (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
Avant réduction	400	11,3	85,0	0	3,8	0,6	0,5	0	1,9	8,3	0	2,4	89,3	8,3
Réduit 4h à 400°C	250	1,2	100	0	0,0	0	0	0	0	0	0	0	100	0
	350	2,1	57,8	0	0,0	0	0	0	4,7	37,5	0	4,7	57,8	37,5
	400	6,6	75,7	0	0,0	0	0,5	0	2,2	21,6	0	2,7	75,7	21,6
	450	18,5	76,7	0	4,9	0,4	0,3	0	0,5	17,2	0	0,8	82,0	17,2
	500	27,4	66,8	0	1,8	0,2	0	0	0,6	30,7	0	0,6	68,7	30,7
Sr/KIT	T (°C)	α (%)	C1 (%)	C3 (%)	C4 (%)	C5 (%)	2-MP (%)	3-MP (%)	n-H (%)	Bz (%)	CH (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
Avant réduction	400	5,7	78,6	0	3,8	2,7	0	0	4,1	10,9	0	4,1	85,0	10,9
Réduit 4h à 400°C	250	0,1	20,8	0	0	0	0	0	79,2	0	0	79,2	20,8	0
	350	1,1	47,4	4,1	5,2	0	0	0	15,5	27,8	0	15,5	56,7	27,8
	400	5,9	79,9	0	4,2	0	0	0	4,7	11,2	0	4,7	84,2	11,2
	450	16,6	91,5	0	2,5	0	0	0	0,8	5,2	0	0,8	94,0	5,2
	500	42,9	83,9	0	1,0	0	0	0	0,3	14,8	0	0,3	84,9	14,8

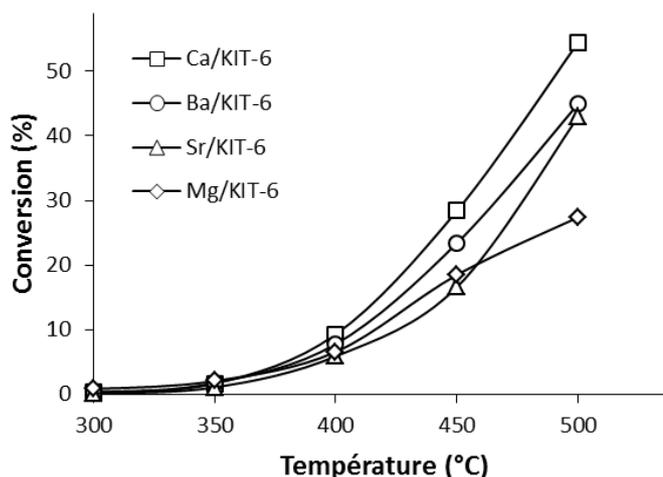


Figure V.11 : Conversion du MCP sur les catalyseurs monométalliques M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) en fonction de la température de réaction.

Les résultats montrent que le craquage est la réaction principale. En considérant que nous sommes à distribution initiale pour des conversions totales inférieures à 2%. La quantité de C1 formée mesure l'importance des processus répétitifs et nous remarquons que cette contribution est voisine de $51\% \pm 6\%$ pour tous les systèmes étudiés. Les produits de craquage en C1-C2 sont prédominants avec des traces de C3-C5, indiquant la présence d'une forte adsorption et qu'une situation duale a lieu entre les sites métalliques et acides. On note donc que la réaction de craquage est dominante, mais non exclusive.

En règle générale, les principaux produits formés dans la réaction d'élargissement de cycle du MCP sont le benzène et le cyclohexane, mais dans nos conditions, seul le benzène a été détecté et ce quel que soit l'élément alcalino-terreux imprégné sur le mésoporeux silicique. L'augmentation de la température, jusqu'à 450°C , favorise le craquage et une diminution de la formation de benzène et des produits d'ouverture de cycle est observée. L'accroissement de la température de réaction jusqu'à 500°C conduit à l'accroissement de la sélectivité en élargissement de cycle (benzène) au détriment de la sélectivité en craquage. Ceci est en accord avec le fait que l'aromatization est thermodynamiquement favorisée à haute température. Ces résultats mettent en évidence la fonction acide des catalyseurs mésoporeux, indiquant que les sites de métal alcalino-terreux, imprégnés sur le support KIT-6, sont actifs dans la réaction de déshydrogénation avec formation exclusive de benzène, quelles que soient les propriétés structurales et texturales des catalyseurs. Ceci montre que la fonction acide (active qu'à plus haute température) commence à s'activer dans cette gamme de température $450\text{-}500^{\circ}\text{C}$ au dépend de la fonction métallique.

Selon de nombreux auteurs, l'acidité est à l'origine des réactions d'élargissement de cycle dans la conversion du MCP, menant à la formation de benzène et du cyclohexane. La formation du produit d'élargissement de cycle (benzène) révèle que nos échantillons testés présentent des sites acides. Il semble donc que l'imprégnation de la silice mésoporeuse par un alcalino-terreux ne permette pas d'obtenir un matériau suffisamment basique mais plus tôt acido-basique. Ceci nous a permis d'identifier les propriétés acido-basiques de surface. Le caractère acide de ces éléments favorise l'élargissement de cycle. Le caractère basique peut faciliter l'arrachement des protons (fonction déshydrogénante) conduisant à la formation du benzène.

Ensuite notre étude a consisté à préparer des catalyseurs bimétalliques en déposant le cobalt sur le métal alcalino-terreux, par une nouvelle méthode de préparation qui a été détaillée auparavant dans le chapitre II, dans le but d'empoisonner sélectivement les sites métalliques du catalyseur Co/KIT-6 responsables des réactions secondaires d'hydrogénolyse (craquage répétitif). Ces catalyseurs calcinés et réduits à 250°C et 400°C ont été testés dans la réaction de conversion du MCP en milieu réducteur dans la gamme de températures 200-400°C. La Figure V.12, représente la conversion totale du MCP sur les catalyseurs bimétalliques en fonction de la température de réaction. Cette Figure montre que l'activité de ces catalyseurs dépend beaucoup de l'élément basique imprégné et que la conversion augmente fortement avec la température. La même tendance a été observée pour la sélectivité en craquage.

Les produits formés sur les catalyseurs monométallique Co/KIT-6 et bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) correspondent à la réaction désirée d'ouverture de cycle avec l'obtention de 2-méthylpentane (2-MP), 3-méthylpentane (3-MP) et n-hexane (n-H) ; ce qui n'était pas le cas des catalyseurs monométalliques alcalino-terreux ; et à la réaction de craquage (C1-C5), qui sont présentées dans les Tableaux V.3 et V.4.

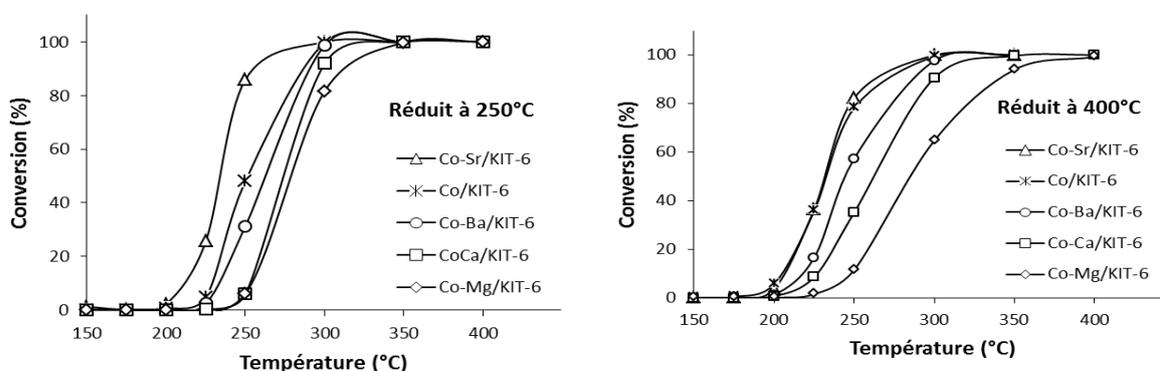


Figure V.12 : Conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) réduits 3h à 250°C et à 400°C en fonction de la température de réaction.

Nous pouvons remarquer dans le Tableau V.3 que les catalyseurs monométalliques Ba/KIT-6 et Mg/KIT-6 présentent 100% de C1 à 250°C et quand la température augmente le pourcentage de C1 diminue, ceci tendrait à montrer que le processus d'adsorption est très fort sur ces deux alcalino-terreux. Par contre sur Ca et Sr et aussi Co, quand la température augmente le pourcentage de C1 augmente, la variation est très prononcée sur Ca et Sr. A ce stade nous pouvons penser que les chaleurs d'adsorption sont plus faibles sur Ca et Sr que sur Ba et Mg car les processus répétitifs évoluent différemment.

Par ailleurs on note que l'ensemble des catalyseurs bimétalliques est inactif pour la réaction d'élargissement de cycle quelles que soient les températures de réduction et de réaction. Ce qui suggère que les sites actifs de cobalt seul ou dopés d'alcalino-terreux ne possèdent aucune aptitude pour cette réaction ; l'aptitude des alcalino-terreux seuls a été supprimée en présence du cobalt.

Pour tous les catalyseurs réduits sous hydrogène à 250°C, l'activité augmente avec la température. A une température de réaction de 250°C, les conversions (performances catalytiques) évoluent dans l'ordre suivant : Co-Sr/KIT-6 (86%) > Co/KIT-6 (48,1%) > Co-Ba/KIT-6 (31,3%) > Co-Ca/KIT-6 (5,9%) \approx Co-Mg/KIT-6 (6,2%). Donc, après un traitement réducteur à 250°C, une amélioration importante de l'activité est induite par l'addition de sites de Sr au Co/KIT-6. Selon cette nouvelle méthode de préparation, on obtient des conversions de l'ordre de 86% à 250°C contre 48% pour le Co/KIT-6 à la même température. Ce qui signifie que l'addition de Sr a un effet positif sur le catalyseur Co/KIT-6 pour la conversion du MCP. Il faut noter que l'on n'a observé aucune liaison Sr-Co formée au cours de la procédure d'imprégnation du strontium, comme en témoignent les études spectroscopiques (XPS). Dans cette situation, la réaction catalytique du MCP sert de sonde afin d'obtenir des informations concernant des interactions possibles entre les atomes des deux composants (Sr-Co). En revanche, le baryum, calcium et magnésium réduisent l'activité du cobalt pour la conversion du MCP; mais la baisse est significativement plus faible pour Ba (activité de 31%) que pour Mg et Ca (des conversions comparables pour une même température environ 6%) pour une même charge en poids de métal. Cette diminution de l'activité peut être attribuée au blocage physique des sites de cobalt.

Concernant les produits de la réaction, l'évolution des produits de craquage en fonction de la conversion pour la série de catalyseurs bimétalliques est représentée par la Figure V.13. Les résultats obtenus montrent que le calcium et le magnésium, dans les catalyseurs bimétalliques, font augmenter l'activité en hydrogénolyse par rapport au cobalt seul et à

moindre degré le baryum. A l'inverse, nous constatons que le catalyseur Co-Sr/KIT-6 présente des pourcentages plus faibles, que le cobalt seul, en produits secondaires d'hydrogénolyse.

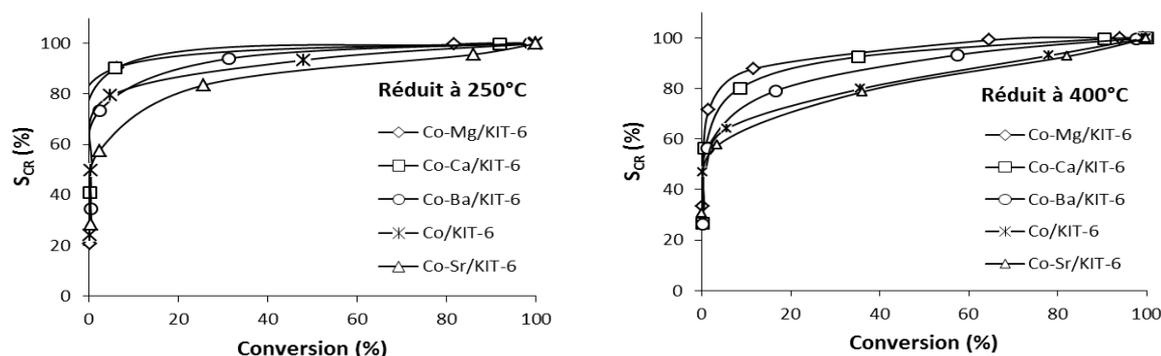


Figure V.13 : Sélectivité % en produits de craquage obtenus sur les catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) réduits 3h à 250°C et à 400°C en fonction de la conversion du MCP.

Les sélectivités en ouverture de cycle du MCP de ces échantillons réduits à 250°C évoluent dans le même sens que les performances catalytiques. Le catalyseur dopé par le strontium conduit à l'activité la plus élevée et aussi à la sélectivité en ouverture de cycle la plus élevée ; il présente des pourcentages en produits secondaires d'hydrogénolyse les plus faibles. Des valeurs de sélectivité (satisfaisantes) sont obtenues, mais à faibles conversions du MCP, (une sélectivité de 72% pour une conversion de 0,3% à 175°C pour le catalyseur Co-Sr/KIT-6 réduit 3h à 250°C). Le magnésium et le calcium étant les moins actifs et les moins sélectifs.

En outre, l'influence de la température de réduction sur l'activité catalytique des catalyseurs monométallique Co/KIT-6 et bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) a été étudiée dans la conversion du MCP. Il a été observé que la conversion augmente avec l'augmentation de la température de réduction à 400°C à l'exception de Co-Sr/KIT-6 où aucune amélioration n'a été observée. On note donc que la présence de cations divalents Sr^{2+} , dans le catalyseur Co/KIT-6 réduit à 400°C, augmente légèrement la sélectivité en ouverture de cycle sans pour autant augmenter la performance catalytique.

L'utilisation de strontium, comme promoteur métallique et la silice mésoporeuse nano structurée KIT-6 comme support, améliore donc l'activité du catalyseur Co supporté dans la conversion du MCP à faible température de réduction de 250°C. Par ailleurs, la différence dans les propriétés texturales et morphologiques des catalyseurs semble avoir une influence sur les performances catalytiques vu que les conversions et la sélectivité en produits d'ouverture de cycle sont différentes. La différence de comportement catalytique des systèmes étudiés semble être liée entre autre à la taille des pores qui ne limite pas la diffusion des réactifs (légèrement

plus grande pour Co-Sr/KIT-6 [10,3 nm] comparée à celles des autres catalyseurs [9,8 nm] et combiné probablement à la présence de grosses particules d'oxyde de cobalt à la surface de l'échantillon Co-Sr/KIT-6 (comme le montre le diffractogramme de la Figure V.4 (e) qui favoriseraient la rupture des liaisons C-C.

À l'exception du strontium, l'introduction d'alcalino-terreux sur le catalyseur Co/KIT-6 par cette méthode provoque une diminution de l'activité du cobalt en conversion du MCP. En ce qui concerne la distribution des produits d'ouverture de cycle (Figure V.14), les catalyseurs Co-Ba/KIT-6 et Co-Sr/KIT-6 présentent une distribution comparable à celle du monométallique à base de cobalt, en revanche, les catalyseurs Co-Ca/KIT-6 et Co-Mg/KIT-6 présentent une distribution des produits d'ouverture de cycle différente.

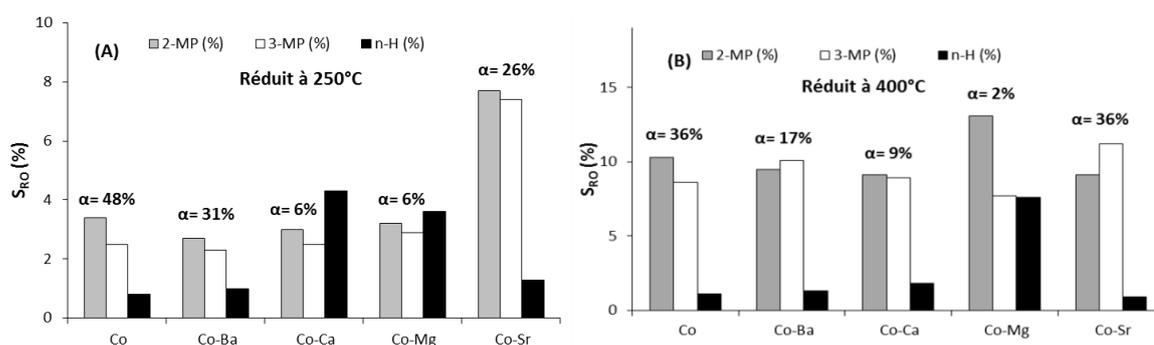


Figure V.14 : Distribution des produits d'ouverture de cycle et conversion du MCP obtenus sur les catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) réduits 3h à 250°C (A) et à 400°C (B).

le Co pouvant se "comparer" au Pd en milieu réducteur, on prend comme exemple la synergie en Pd et Ca ou Mg, en introduisant l'adduit qui est le produit d'une réaction d'addition entre deux unités moléculaires distinctes donnant un produit unique qui contient tous les atomes initiaux mais liés différemment entre eux. Les résultats d'une étude [23] montrent que les cations Ca^{2+} pré-échangés dans la zéolithe Y augmentent la concentration des adduits $[\text{M}, \text{H}]^+$ par conséquent, améliorent la vitesse et la stabilité du catalyseur pour l'élargissement de cycle de MCP, tout en diminuant la vitesse d'ouverture de cycle de MCP. La présence de cations divalents Ca^{2+} améliore également la déficience en électrons de palladium, probablement en raison de la polarisation par des ions Ca^{2+} à travers les fenêtres de la cage. Il a été montré que la formation des adduits $[\text{Pd}, \text{H}]^+$ en supercages [312] est favorisée par le blocage des canaux de petite taille avec des ions moins réductibles, à haute densité de charge comme Ca^{2+} ou Mg^{2+} .

Tableau V.4 : Distribution des produits formés et sélectivité dans la conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba).

Co/KIT	T (°C)	α (%)	C1 %	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	2MP/3MP	3MP/n-H	iC4/nC4	iC5/nC5	S _{RO} (%)	S _{CR} (%)
Réd 3h à 250°C	150	0,1	20,8	0	0	0	0	0	79,2	-	-	-	-	79,2	20,8
	175	0,1	19,4	0	0	4,7	6,3	5,2	64,4	1,2	0,1	-	-	75,9	24,1
	200	0,5	23,0	0	9,8	16,9	15,9	13,7	20,7	1,2	0,7	-	-	50,3	49,7
	225	4,8	43,0	3,1	17,6	15,7	9,3	7,2	4,2	1,3	1,7	1,2	2,3	20,7	79,3
	250	48,1	74,1	0,8	10,1	8,3	3,4	2,5	0,8	1,4	3,1	0,6	1,4	6,6	93,4
	300	99,8	98,6	0	1,1	0,3	0	0	0	1,5	1,2	0,2	1,1	0,1	99,9
	350	100	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100
Réd 3h à 400°C	150	0,1	22,1	0	0	0	0	0	77,9	-	-	-	-	77,9	22,1
	175	0,5	13,1	0	8,2	25,6	20,5	16,3	16,3	1,3	1,0	-	-	53,2	46,8
	200	5,8	17,4	2,0	18,2	26,7	17,7	15,3	2,6	1,2	5,8	1,6	5,6	35,7	64,3
	225	35,8	37,3	3,3	20,2	19,1	10,3	8,6	1,1	1,2	7,7	1,2	2,7	20,1	79,9
	250	78,2	70,3	1,1	11,8	9,8	3,6	2,8	0,6	1,3	4,6	0,5	1,5	6,9	93,1
	300	99,3	98,2	0	1,3	0,4	0	0	0	1,5	1,2	0,2	1,1	0,1	99,9
	350	100	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100

CoBa/KIT	T (°C)	α (%)	C1 %	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	2MP/3MP	3MP/n-H	iC4/nC4	iC5/nC5	S _{RO} (%)	S _{CR} (%)
réd 3h à 250°C	150	0,1	26,9	0	0	0	0	0	73,1	-	-	-	-	73,1	26,9
	175	0,1	22,4	0	0	0	0	0	77,6	-	-	-	-	77,6	22,4
	200	0,3	20,7	0	0	13,7	13,5	13,9	38,1	1,0	0,4	-	-	65,5	34,5
	225	2,4	40,5	1,7	13,9	17,4	9,9	9,2	7,4	1,1	1,3	1,1	2,8	26,5	73,5
	250	31,3	71,3	3,6	11,1	8,0	2,7	2,3	1,0	1,2	2,2	0,6	1,5	6,0	94,0
	300	98,7	98,3	0	1,3	0,4	0	0	0	-	-	-	1,0	0	100
	350	100	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100
Réd 3h à 400°C	150	0,1	21,1	0	0	0	0	0	78,9	-	-	-	-	78,9	21,1
	175	0,2	19,3	0	0	7,0	8,1	6,6	59,0	1,2	0,1	-	-	73,7	26,3
	200	1,3	16,2	0	16,1	24,2	17,2	18,6	7,7	0,9	2,4	2,6	7,9	43,5	56,5
	225	16,6	35,2	3,1	20,9	19,9	9,5	10,1	1,3	0,9	7,5	1,3	3,7	20,9	79,1
	250	57,4	69,3	1,1	12,8	10,1	3,2	3,0	0,5	1,1	5,8	0,4	2,0	6,7	93,3
	300	97,6	97,4	0	1,8	0,6	0,1	0	0,1	1,5	0,8	0,1	1,1	0,2	99,8
	350	99,9	99,9	0	0,1	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100

CoCa/KIT	T (°C)	α (%)	C1 %	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	2MP/3MP	3MP/n-H	iC4/nC4	iC5/nC5	S _{ro} (%)	S _{cr} (%)
réd 3h_250°C	150	0,1	17,9	0	0	0	0	0	82,1	-	-	-	-	82,1	17,9
	175	0,1	18,5	0	0	0	0	0	81,5	-	-	-	-	81,5	18,5
	200	0,1	21,5	0	0	0	0	0	78,5	-	-	-	-	78,5	21,5
	225	0,2	32,8	0,0	4,0	4,0	3,2	2,2	53,9	1,5	0	1,1		59,2	40,8
	250	5,9	70,0	1,2	10,6	8,6	3,0	2,5	4,3	1,2	0,6	0,6	1,6	9,7	90,3
	300	91,9	98,2	0	1,2	0,5	0,1	0	0,1	1,7	0,5	0,1	0,9	0,2	99,8
	350	99,9	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100
	400	100	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100
réd 3h_400°C	150	0,1	25,2	0	0	0	0	0	74,8	-	-	-	-	74,8	25,2
	175	0,1	26,5	0	0	0	0	0	73,5	-	-	-	-	73,5	26,5
	200	0,7	19,0	0	16,2	21,1	15,3	15,1	13,3	1,0	1,1	-	-	43,6	56,4
	225	8,6	36,2	3,2	21,2	19,6	9,1	8,9	1,8	1,0	5,0	1,7		19,8	80,2
	250	35,2	67,6	1,2	13,3	10,6	3,5	3,1	0,8	1,1	4,0	0,3	3,6	7,4	92,6
	300	90,5	97,1	0	1,9	0,7	0,1	0,1	0,1	1,6	0,6	0	1,9	0,3	99,7
	350	99,6	99,9	0	0,1	0	0	0	0	-	-	-	1,0	0	100
	400	100	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100

CoMg/KIT	T (°C)	α (%)	C1 %	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	2MP/3MP	3MP/n-H	iC4/nC4	iC5/nC5	S _{ro} (%)	S _{cr} (%)
réd 3h_250°C	150	0,1	21,0	0	0	0	0	0	79,0	-	-	-	-	79,0	21,0
	175	0,1	20,5	0	0	0	0	0	79,5	-	-	-	-	79,5	20,5
	200	0,1	20,6	0	0	0	0	0	79,4	-	-	-	-	79,4	20,6
	250	6,2	68,0	1,1	11,7	9,6	3,2	2,9	3,6	1,1	0,8	0,5	2,1	9,7	90,3
	300	81,6	96,9	0	1,8	0,8	0,2	0,1	0,1	1,7	0,7	0,2	0,9	0,4	99,6
	350	99,8	99,9	0	0,1	0	0	0	0	-	-	0,0	1,2	0	100
	400	100	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100
	réd 3h_400°C	150	0,1	22,3	0	0	0	0	0	77,7	-	-	-	-	77,7
175		0,1	24,8	0	0	0	0	0	75,2	-	-	-	-	75,2	24,8
200		0,2	24,1	0	0	9,2	10,3	4,7	51,7	2,2	0,1	-	-	66,7	33,3
225		1,6	32,2	2,7	18,7	17,9	13,1	7,7	7,6	1,7	1,0	1,3	3,4	28,4	71,6
250		11,6	57,6	1,0	16,6	12,6	6,6	4,0	1,6	1,6	2,5	0,8	1,8	12,2	87,8
300		64,7	93,8	0,6	3,2	1,6	0,4	0,2	0,3	1,9	0,8	0,2	1,0	0,8	99,2
350		93,9	99,7	0	0,2	0,1	0	0	0	-	-	-	1,0	0	100
400		99,2	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100
400	100	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100	

CoSr/KIT	T (°C)	α (%)	C1 %	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	2MP/3MP	3MP/n-H	iC4/nC4	iC5/nC5	S _{ro} (%)	S _{cr} (%)
réd 3h_250°C	150	1,2	20,4	0	0	0	0	0	79,6	-	-	-	-	79,6	20,4
	175	0,3	14,5	0	0	13,8	19,3	20,7	31,7	0,9	0,7	-	-	71,7	28,3
	200	2,3	22,3	0,0	15,4	19,9	15,6	21,2	5,6	0,7	3,8	1,7		42,4	57,6
	225	25,7	47,2	4,0	17,2	15,2	7,7	7,4	1,3	1,0	5,6	0,8	2,1	16,5	83,5
	250	86,0	77,2	2,2	9,5	6,7	2,2	1,7	0,5	1,3	3,5	0,4	1,2	4,4	95,6
	300	100	99,5	0	0,5	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100
réd 3h_400°C	150	0,1	20,5	0	0	0	0	0	79,5	-	-	-	-	79,5	20,5
	175	0,3	14,8	0	0	16,1	18,6	19,0	31,6	1,0	0,6	-	-	69,2	30,8
	200	3,7	14,5	1,6	16,0	25,6	17,4	21,6	3,3	0,8	6,6	2,4	7,1	42,3	57,7
	225	36,4	34,1	3,2	20,7	20,8	9,1	11,2	0,9	0,8	12,1	1,3	3,9	21,2	78,8
	250	82,4	69,6	1,3	10,4	11,4	3,2	3,5	0,5	0,9	7,4	0,0	2,0	7,2	92,8
	300	99,8	98,2	0	1,4	0,4	0	0	0	1,3	1,0	0,1	1,2	0,1	99,9
	350	100	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100
	400	99,2	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100
	400	100	100	0	0	0	0	0	0	-	-	-	-	0	100

V.2.2. Etude cinétique de la réaction de MCP

La loi expérimentale d'Arrhenius, détaillée dans le chapitre II, permet de calculer l'énergie apparente d'activation de la réaction sur la base des données de la réactivité en fonction de la température. Les graphes d'Arrhenius (Figure V.15) représentent le logarithme népérien de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température, pour les différents catalyseurs réduits 3h à 250°C et 400°C. L'énergie d'activation apparente est déduite de la pente de ces courbes. Les coefficients de corrélation sont généralement compris entre 0,94 et 0,99.

Afin de comparer l'activité spécifique des différents catalyseurs entre eux, il est judicieux de calculer la vitesse de formation des produits rapportés au nombre de sites actifs (TOF). Les paramètres cinétiques tels que l'énergie apparente d'activation, et les valeurs de (TOF) des catalyseurs Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) pour la réaction du MCP ont été déterminés à partir des données expérimentales obtenues entre 150 et 300°C. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau V.5.

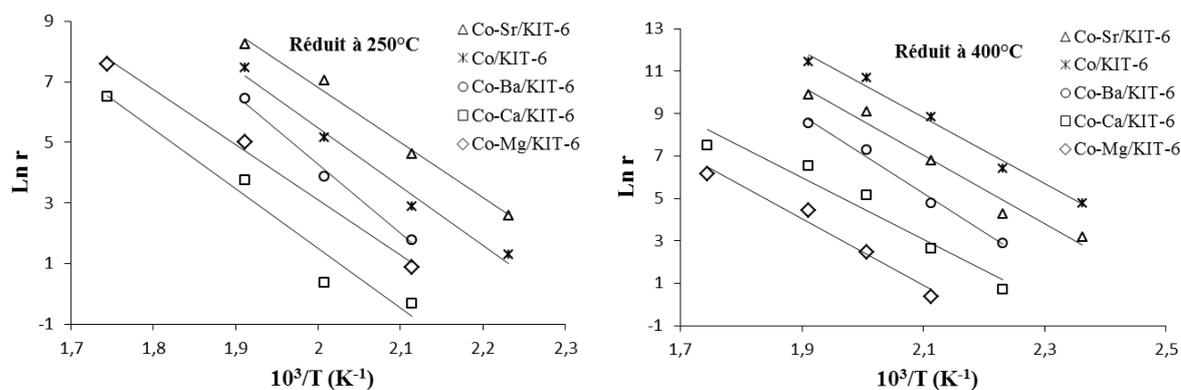


Figure V.15 : Déterminations graphiques des énergies d'activation apparentes des catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) réduits 3h à 250°C et à 400°C dans la réaction d'ouverture du MCP.

Tableau V.5 : Facteurs de fréquence et énergies d'activation mesurés sur les différents catalyseurs bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) dans l'ouverture du MCP, ($T_{\text{déb.}}$ est la température à laquelle la réaction commence).

Catalyseur	$T_{\text{réduction}}$ (°C)	A (s^{-1})	E_a ($kcal.mol^{-1}$)	$T_{\text{déb}}$ (°C)
Co-Sr/KIT-6	250	$7,5 \cdot 10^{11}$	36,5	175
	400	$1,3 \cdot 10^{10}$	32,3	150
Co/KIT-6	250	$4,0 \cdot 10^{12}$	38,8	175
	400	$9,1 \cdot 10^9$	31,3	150
Co-Ba/KIT-6	250	$1,9 \cdot 10^{15}$	45,9	200
	400	$6,9 \cdot 10^{11}$	36,7	175
Co-Ca/KIT-6	250	$3,1 \cdot 10^{11}$	39,5	200
	400	$8,0 \cdot 10^7$	29,2	175
Co-Mg/KIT-6	250	$1,7 \cdot 10^{10}$	36,5	200
	400	$1,9 \cdot 10^8$	31,4	200

Les valeurs des énergies apparentes d'activation E_a et des facteurs pré-exponentiels A obtenues sont plus ou moins modifiées par la température de prétraitement de réduction (voir Tableau ci-dessus). L'énergie d'activation des échantillons réduits 3h à 400°C apparaît inférieure à celle des mêmes échantillons réduits 3h à 250°C. On peut expliquer cela, dans un premier temps, par l'augmentation du nombre de sites actifs, et peut être par une interaction directe du cobalt entre l'élément alcalino-terreux et/ou le support.

Nous avons obtenu des droites parallèles, sans rupture de pentes, des graphes d'Arrhenius et toutes les valeurs d'énergie sont largement supérieures à 10-15 $kcal.mol^{-1}$ (supérieures aux valeurs obtenues pour un régime de diffusion important). Sur cette base, on peut avancer que les valeurs des énergies d'activation, pour la réaction de MCP, résultent de l'acte chimique, sans intervention des phénomènes de diffusion dans les pores. Les énergies apparente d'activation de la réaction du MCP, calculées pour les catalyseurs Co-Sr/KIT-6, Co-Mg/KIT-6

et Co/KIT6 sont proches les unes des autres ($34 - 35 \pm 3 \text{ kcal.mol}^{-1}$) aux deux températures de réduction. On a déjà noté que le dopage réalisé par le strontium induit une augmentation de la conversion et que la température de réduction ne modifie pas de façon notable la nature des sites actifs de ces catalyseurs, mais plutôt leur nombre. Par contre, les deux catalyseurs Co-Ca/KIT-6 et Co-Ba/KIT-6 présentent une énergie d'activation plus élevée par rapport à celle de l'échantillon non dopé Co/KIT-6 et l'influence de la température de réduction est plus importante. La température de réduction change, dans ce cas, la nature des sites actifs car l'énergie d'activation varie de façon importante (10 kcal.mol^{-1}). Il est également très probable que le mécanisme réactionnel sur ces deux catalyseurs soit différent pour les deux températures de réduction. Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que celles trouvées par Susu *et al.* [262] pour Pt/Al₂O₃ estimées à 32 kcal.mol^{-1} et inférieures à celles trouvées par Zhuang *et al.* [266] qui sont de l'ordre de 52 kcal.mol^{-1} pour Pt/SiO₂ à 6.3 wt%. Les résultats de cette étude ont montré que la vitesse d'ouverture de cycle du MCP est contrôlée par la rupture de la liaison C-C car l'ordre de réaction par rapport à la pression du MCP est inférieur à l'unité et l'énergie d'activation apparente observée est supérieure à celle requise pour l'hydrogénation et la déshydrogénation des alcanes sur un catalyseur de platine. Susu *et al.* [262] ont trouvé une énergie apparente d'activation pour la conversion du MCP plus faible sur le catalyseur bimétallique PtRe/Al₂O₃ estimée à 23 kcal.mol^{-1} que sur le monométallique Pt/Al₂O₃ (32 kcal.mol^{-1}). Ceci est une indication que la réaction sur le catalyseur bimétallique suit un autre chemin avec une barrière d'énergie basse pour l'étape de contrôle de la vitesse.

Cependant, comme souligné par plusieurs auteurs [313,314], lorsque le logarithme du facteur pré-exponentiel est tracé en fonction de l'énergie d'activation pour chaque produit individuel, tous les points se situent sur une seule ligne droite, ce qui indique qu'un effet de compensation est actif. Pour cette série de catalyseurs utilisés dans la conversion du MCP, il est clair, sur la Figure V.16, qu'aux grandes valeurs d'énergie d'activation (enthalpie du complexe activé ΔH^\ddagger) sont associées les grandes valeurs du facteur pré exponentiel (entropie du complexe ΔS^\ddagger).

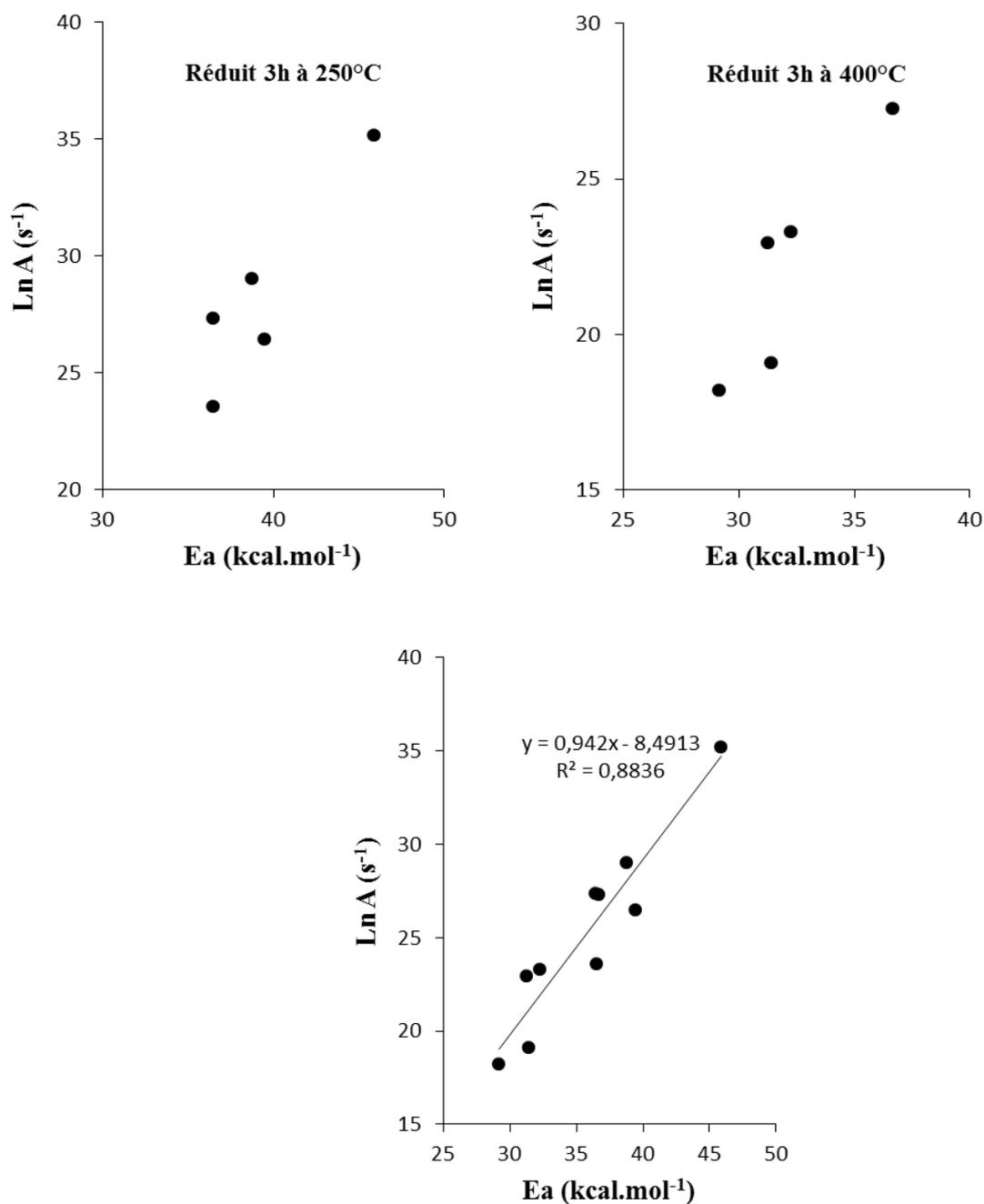


Figure V.16 : Effet de compensation pour la conversion du MCP sur les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba).

Les points de $\ln A = f(E_a)$ se trouvent à peu près sur la même ligne, ce qui suggère une compensation pour une perte de liberté dans l'état de transition par une enthalpie réduite. Ceci reflète que le mécanisme doit être le même pour tous les catalyseurs à l'exception du Co-Ca/KIT-6 et Co-Ba/KIT-6 et indépendant du prétraitement (réduction) ou de la température de réaction et que les sites actifs sont identiques.

V.2.3. Réaction d'hydrogénation du CO₂ en méthane

Afin d'étudier l'effet des alcalino-terreux sur les performances catalytiques des matériaux synthétisés, l'hydrogénation de CO₂ a été réalisée sur les catalyseurs monométallique Co/KIT-6 et bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés 4h à 500°C. L'effet de la température de réaction sur les conversions de CO₂ et les sélectivités en CH₄ a été étudié dans les conditions de méthanation avec un rapport H₂/CO₂/N₂ = 40/10/50 pour un flux total de 100 mL.min⁻¹ et à pression atmosphérique. Le solide a été réduit *in situ* pendant 2 h à 400°C avec une rampe de 5°.min⁻¹ et un débit d'hydrogène de 30 mL.min⁻¹. La masse de catalyseur utilisé est de 50 mg. Les résultats sont représentés sur la Figure V.17. Pour tous les catalyseurs étudiés, à l'exception du CH₄ et CO, aucun autre produit n'a été observé dans le flux sortant.

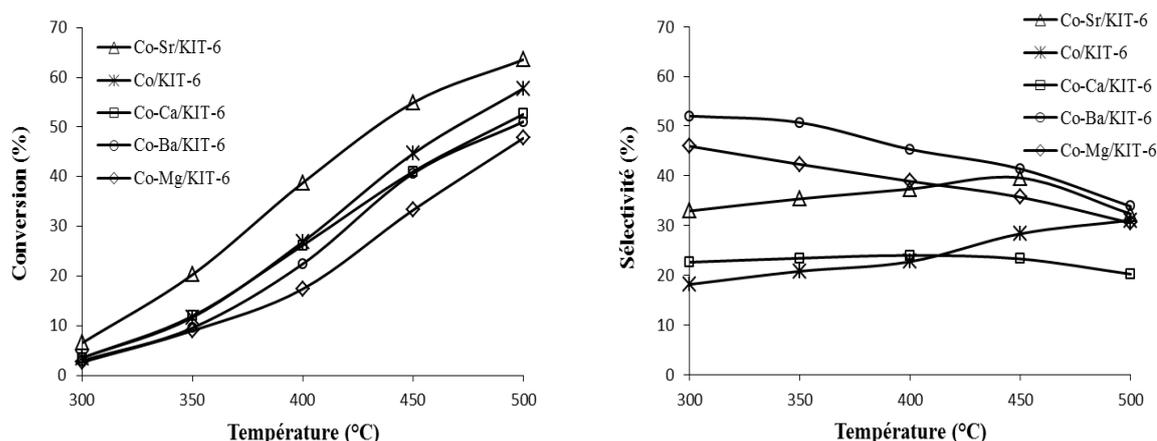


Figure V.17 : Conversion de CO₂ et sélectivité en CH₄ en fonction de la température sur les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés à 500°C.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité en hydrogénation de CO₂ dépend fortement de l'élément alcalino-terreux et de la température. A basses températures (< 300°C), les catalyseurs sont faiblement actifs et l'augmentation de la température de réaction de 300°C à 500°C améliore la performance catalytique. A des températures plus élevées, une différence est observée entre les performances des catalyseurs dopés et non dopés par les alcalino-terreux. Les plus faibles conversions sont obtenues avec le catalyseur Co-Mg/KIT-6. Le Catalyseur Co-Sr/KIT-6 présente la meilleure performance dans la gamme de température étudiée, et la conversion de CO₂ varie de 6,5% à 300°C à 63,6% à 500°C. A 300°C, le catalyseur Co-Sr/KIT-6 présente une conversion de CO₂ de 6,5%. Le Co/KIT-6 sans Sr et les autres catalyseurs sont « limités » à environ la moitié (3,5%). Ainsi, il est clair que la présence de strontium a une influence importante sur la conversion de CO₂. Par exemple, à 450°C, la conversion de CO₂ et la sélectivité en CH₄ de Co-Sr/KIT-6 sont de 54,9% et 39,6%, respectivement; alors que sur Co/KIT-6 elles sont seulement de 44,6% et 28,3%,

respectivement. Parallèlement, la sélectivité en CH_4 ne dépasse jamais 52% pour tous les catalyseurs et ce quelle que soit la température de réaction.

Une augmentation de la température de réaction conduit à une amélioration de la conversion de CO_2 pour tous les catalyseurs. En outre, l'évolution de la sélectivité avec la température change d'un catalyseur à un autre. Par exemple, pour Co-Ba/KIT-6 et Co-Mg/KIT-6 les sélectivités diminuent avec l'augmentation de la température. Elles passent de 52 et 46% à 300°C à 33,8 et 30,5% à 500°C respectivement. Un comportement inverse est observé pour Co/KIT-6 où les sélectivités en méthane augmentent avec la température en passant de 18,1% à 300°C à 31% à 500°C. Cependant, la sélectivité de Co-Sr/KIT-6 augmente de 32,9 jusqu'à 39,6% à 450°C, puis décroît pour atteindre 32,3% à 500°C. Ceci peut s'expliquer par le fait que la méthanation de CO_2 , réaction fortement exothermique, devient défavorable au-dessus de 450-500°C tandis que la formation de CO légèrement endothermique devient favorable. En effet, la sélectivité en CH_4 augmente avec la température, mais reste faible comparée à celle obtenue sur des systèmes catalytiques à base de Nickel [104,106,315,316]. Pour Co-Ca/KIT-6, une stabilité des valeurs de sélectivité est observée dans la gamme de température 300-450°C. A l'exception de Co-Ca/KIT-6, la sélectivité en CH_4 à 500°C de tous les catalyseurs, converge vers une valeur se situant entre 30 et 34%. Apparemment le catalyseur Co-Mg/KIT-6, le moins actif, présente une sélectivité meilleure après celle de Co-Ba/KIT-6.

Dans le but d'étudier le phénomène de frittage de ces systèmes catalytiques, appliqués à la réaction d'hydrogénation de CO_2 , des analyses DRX ont été effectuées sur des échantillons après test catalytique. Pour l'ensemble des catalyseurs, aucun grossissement des particules de cobalt n'a été observé.

Les performances catalytiques des matériaux synthétisés sont ensuite testées à 400°C sous différentes pressions allant 1 à 9 bar. Les évolutions de la conversion de CO_2 et de la sélectivité en CH_4 en fonction de la pression sont données par la Figure V.18.

Lors de l'étude réalisée dans une gamme de température de 300 à 500°C sous pression atmosphérique avec un retour à 400°C, une baisse d'activité sur les catalyseurs à base de cobalt supportés sur KIT-6 dopés d'éléments alcalino-terreux Ba, Ca et Sr a pu être observée (Tableau V.6). Ce phénomène de désactivation peut résulter du blocage des sites actifs par une couche d'espèces adsorbées sur la surface catalytique ou par la formation de CO qui peut empoisonner les catalyseurs. Cependant pour les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-Mg/KIT-6 l'activité est stable et donc aucune désactivation n'a été enregistrée.

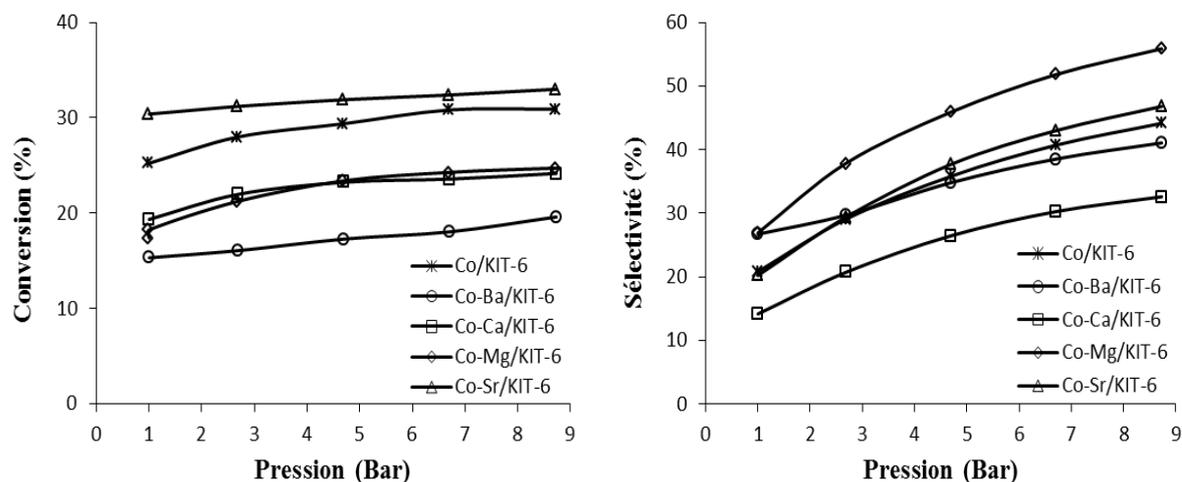


Figure V.18 : Conversion de CO₂ et sélectivité en CH₄ en fonction de la pression sur les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés à 500°C et testés à 400°C.

Le passage de 1bar à 9 bar entraîne une légère amélioration de l'activité. La conversion passe de 30,4% à 1bar à 33,0% à 9 bar pour Co-Sr/KIT-6, de 25,2% à 1bar à 30,9% à 9 bar pour Co/KIT-6 et de 18,3% à 1bar à 24,7% à 9 bar pour Co-Mg/KIT-6. Pour tous les catalyseurs, ce gain ne dépasse pas 35% pour 8 bar supplémentaires. La mise sous pression n'entraîne donc qu'un faible gain supplémentaire de performance en hydrogénation du CO₂ mais ceci montre la présence d'un ordre global légèrement positif pour cette réaction.

Par contre, la sélectivité en méthane augmente avec la hausse de pression, elle passe du simple au double. Pour Co/KIT-6 et Co-Sr/KIT-6, elle est de 20,8% et 20,2% à 1bar et atteint 44,2% et 46,8 % à 9 bar respectivement. On peut donc noter que la pression favorise la formation de CH₄ aux dépens de CO.

La relation entre le logarithme de conversion de CO₂ (α_{CO_2}) et l'inverse de la température a été représentée par la Figure V.19. Les valeurs des énergies d'activation de la réaction pour les différents échantillons ont été obtenues en calculant la pente à partir de la ligne de tendance. Comme le montre la Figure V.19, les valeurs des énergies d'activation diminuent dans l'ordre de Co-Ba/KIT-6 (11,0 kcal.mol⁻¹) \approx Co-Mg/KIT-6 (10,9 kcal.mol⁻¹) > Co/KIT-6 (10,3 kcal.mol⁻¹) > Co-Ca/KIT-6 (9,6 kcal.mol⁻¹) > Co-Sr/KIT-6 (7,4 kcal.mol⁻¹). La diminution des valeurs des énergies d'activation indique la diminution des barrières d'énergie. Par conséquent, la vitesse de réaction augmente et les flux de réactifs ont été plus facilement convertis en méthane.

Tableau V.6 : Conversion de CO₂ et sélectivité en CH₄ en fonction de la pression sur les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) calcinés à 500°C réduits 2h à 400°C et testés à 400°C.

Catalyseurs	P (bar)	α (%)	S_{CH_4} (%)
Co-Mg/KIT-6	1	17,4	38,9
	1	18,3	26,9
	3	21,2	37,8
	5	23,4	45,9
	7	24,3	51,8
	9	24,7	55,9
Co-Sr/KIT-6	1	38,8	37,4
	1	30,4	20,2
	3	31,2	29,4
	5	31,9	37,7
	7	32,4	43
	9	33	46,8
Co-Ca/KIT-6	1	26,2	24,0
	1	19,4	14,2
	3	22,0	20,7
	5	23,3	26,5
	7	23,6	30,3
	9	24,2	32,6
Co-Ba/KIT-6	1	22,5	45,3
	1	15,3	26,7
	3	16,1	29,7
	5	17,3	34,8
	7	18,1	38,5
	9	19,6	41,1
Co 5%/KIT-6	1	26,9	22,7
	1	25,2	20,8
	3	28,0	29,1
	5	29,4	35,8
	7	30,8	40,7
	9	30,9	44,2

Les énergies d'activation apparentes de formation du méthane, déterminées sur nos catalyseurs, sont aussi largement inférieures à celles obtenues par Garbarino *et al.* [70] pour les catalyseurs Ni/Al₂O₃, qui sont de 18 kcal.mol⁻¹. Des études antérieures ont rapportés pour cette même réaction des énergies d'activation apparentes de 21 kcal.mol⁻¹ pour Ni/SiO₂ [317] et 25 kcal.mol⁻¹ pour Ni/ γ -alumine [318]. Cependant, nos valeurs d'énergie d'activation apparentes sont proches de celles obtenues sur Ni/ZrO₂-Al₂O₃ de 13,1-18,4 kcal.mol⁻¹ [101], NiO/kieselguhr réduit de 13,1 kcal.mol⁻¹ [319] et Ni/Cr₂O₃ de 13,9 kcal.mol⁻¹ [134].

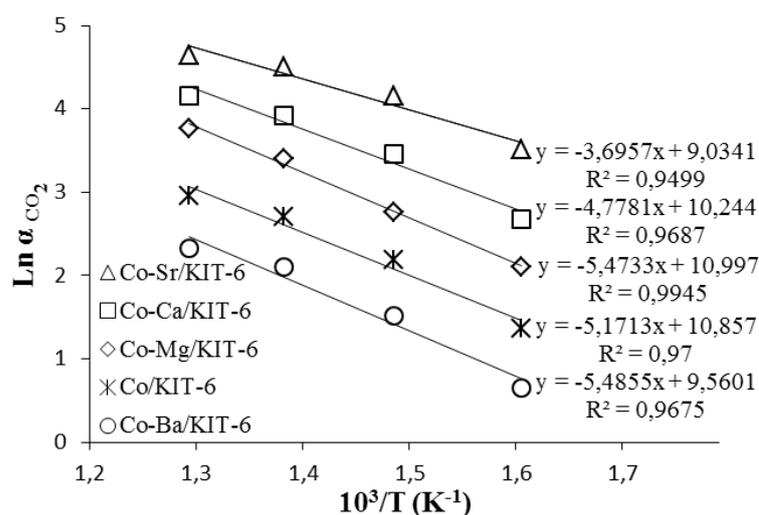


Figure V.19 : Déterminations graphiques des énergies d'activation apparentes pour les catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) dans la réaction d'hydrogénation du CO₂ en méthane.

- Cette étude a consisté en la synthèse et la modification de solides mésoporeux afin de les rendre actifs, sélectifs et stables dans la conversion du MCP. Ces modifications se sont faites par une nouvelle méthode de préparation en introduisant des éléments alcalino-terreux. Les résultats obtenus ont permis de mettre en exergue la dépendance entre la nature du métal alcalino-terreux introduit dans le matériau mésoporeux à base de cobalt et l'activité des catalyseurs, notamment le taux de conversion du MCP et la sélectivité en ouverture de cycle.
- Les catalyseurs Co/KIT-6, imprégnés par les différents éléments alcalino-terreux, sont très actifs pour la réaction du MCP (100% de conversion à environ 300-350°C) comparés aux KIT-6 imprégné uniquement d'alcalino-terreux, mais toujours très peu sélectifs pour l'ouverture de cycle.
- Les résultats obtenus montrent que l'addition de Sr au Co/KIT-6 améliore à la fois l'activité par site à basse température de réduction de 250°C et la sélectivité à une température de réduction de 400°C. Donc le plus performant étant le catalyseur imprégné par le strontium.
- La taille des pores des matériaux mésoporeux préparés semble avoir un impact sur les performances catalytiques.
- La diminution considérable des performances catalytiques de Co-Mg/KIT-6 en comparaison au catalyseur monométallique Co/KIT-6 peut être expliquée par le fait que la surface du solide est moins riche en cobalt comme cela a été confirmé par l'absence ou la très faible intensité des deux bandes d'absorption dans la région du visible à 410 et 710 nm attribuées aux ions Co³⁺ en coordination octaédrique et aux ions Co²⁺ en coordination tétraédrique dans

la phase Co_3O_4 . Ceci indique que cette phase spinelle bien ordonnée d'oxyde mixte Co_3O_4 est en faible proportion dans la silice KIT-6 modifiée du Co en présence de Mg.

- On a noté une réductibilité plus difficile du catalyseur Co-Ca/KIT-6 liée aux températures de réduction de Co_3O_4 et CoO déplacées vers des valeurs élevées et à la présence de silicates de cobalt a été confirmée par la perte en activité. Les résultats des tests catalytiques permettent donc de conclure que les performances catalytiques représentent également un autre moyen de caractérisation du catalyseur.
- La faible activité acide de ces catalyseurs est démontrée par l'absence de formation de benzène.
- En analysant les données des valeurs des énergies d'activation pour la conversion du MCP, on peut conclure que, pour les catalyseurs Co-Sr/KIT-6, Co-Mg/KIT-6 et Co/KIT-6, que la nature des centres actifs n'est pas affectée par le traitement de réduction.
- L'activité relativement faible des catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) dans l'hydrogénation de CO_2 est attribuée à la faible teneur en cobalt métallique sur la surface du support, à la forte interaction métal-support induite lors de la préparation et / ou à la procédure de prétraitement.
- La mise sous pression n'est pas très bénéfique, puisque le passage de 1 bar à 9 bar n'améliore que très peu les performances de ces catalyseurs en hydrogénation du CO_2 .
- Le catalyseur Co-Sr/KIT-6, dans notre travail, se révèle être le meilleur catalyseur pour la conversion du MCP en milieu réducteur et aussi dans l'hydrogénation du CO_2 . Ce catalyseur bimétallique facilite donc la rupture de la liaison C-C du cycle naphénique et la liaison C=O du dioxyde de carbone.

CHAPITRE VI

CATALYSEURS MESOPOREUX MONOMETALLIQUES ET BIMETALLIQUES A BASE DE COBALT ET IRIDIUM

CHAPITRE VI: CATALYSEURS MESOPOREUX MONOMETALLIQUES ET BIMETALLIQUES A BASE DE COBALT ET IRIDIUM

Le cobalt, dont le coût est relativement élevé, doit être déposé sur un support approprié afin d'étendre sa surface effective par unité de masse et obtenir une bonne dispersion des particules de métal. La grande surface spécifique, la taille élevée et la régularité des pores des silices mésoporeuses KIT-6 en font d'excellents candidats. Ne présentant pas de sites catalytiquement actifs, hormis les silanols de surface Si-OH à faible acidité par rapport aux zéolithes, il est donc impératif d'introduire une phase active souvent constituée de métaux tels que le cobalt au sein du réseau silicaté soit par substitution isomorphique soit par imprégnation ou greffage. Afin de développer des catalyseurs efficaces pour la conversion du MCP et l'hydrogénation du CO₂ en méthane, il est important d'utiliser un support sur lequel le cobalt doit être bien dispersé. Le KIT-6 à grande surface spécifique et volume poreux semble être avantageux pour la dispersion de Co et doit présenter une activité catalytique.

Les particules de Co, de faible taille, sont difficilement réductibles du fait de leur dispersion et de la forte interaction métal/support. Il a été montré par de nombreuses études que l'addition d'un métal noble (Ru, Rh, Pt et Pd) à une phase active favorise sa réduction. Ces derniers ont un impact sur la structure et la dispersion du cobalt sur le support. Le métal promoteur est généralement introduit par co-imprégnation ou imprégnation successive. Ces métaux nobles sont connus pour former des particules bimétalliques, des alliages et de faible fraction d'oxydes mixtes très peu réductibles. Ils influent sur la réduction de particules d'oxyde de cobalt, l'amélioration de la dispersion du cobalt, l'inhibition de la désactivation du catalyseur, la création de sites actifs par activation à l'hydrogène et l'amélioration de l'activité des sites de surface intrinsèques.

VI.1. Caractérisation

Diverses techniques ont été employées pour caractériser les catalyseurs mésoporeux monométalliques et bimétalliques à base de cobalt et iridium (Co x) et (Ir-Co x) préparés par imprégnation à l'acétone (voir chapitre II).

VI.1.1. Réduction en température programmée (TPR)

Afin d'élucider les effets de promotion du métal noble, l'iridium, l'état de réductibilité des catalyseurs d'oxyde de cobalt, promus et non promus, a été étudié par réduction en température programmée (TPR) dans une plage de températures allant de l'ambiante à 900°C à raison de 10°C mn⁻¹. Les profils TPR des différents catalyseurs sont présentés sur la Figure VI.1. Les catalyseurs à base de cobalt, non promus, calcinés à 400°C, présentent deux pics de

consommation d' H_2 qui peuvent correspondre à la réduction, bien connue, en deux étapes du Co_3O_4 en cobalt métallique [320,321]. Un premier pic large, avec deux crêtes proche l'une de l'autre, centré à $420^\circ C$ avec un épaulement à $431^\circ C$ dans le cas du catalyseur (Co 10) et à $361^\circ C$ et un épaulement à $374^\circ C$ pour (Co 30) correspond à la réduction en premier lieu du $Co_3O_4 \rightarrow CoO$. Le deuxième pic de réduction, à faible intensité, situé à $540^\circ C$ pour le catalyseur (Co 10) et à $574^\circ C$ pour (Co 30), peut être attribué à $CoO \rightarrow Co^0$. L'intensité relative du premier pic de réduction augmente avec la charge en Co ce qui suggère un degré élevé de réduction de Co_3O_4 à CoO avec l'augmentation du diamètre moyen des particules Co_3O_4 [192]. Outre ces deux principaux pics de réduction, un autre pic à basse température a été observé à $374^\circ C$ pour (Co 10) et $324^\circ C$ pour (Co 30) qui peut être attribué aux espèces résiduelles non-cristallines $CoO(OH)$ différentes de Co_3O_4 comme rapporté par Enache *et al.* [322] ou à la décomposition en présence d'hydrogène du précurseur nitrate de cobalt résiduel [307]. Il a été rapporté par Borg *et al.* [308] que des températures de calcination, supérieures à $450^\circ C$, sont nécessaires pour décomposer complètement le nitrate de cobalt supporté. A des températures de calcination inférieures, tel dans notre cas ($400^\circ C$), une quantité de nitrate reste dans l'échantillon calciné qui se décomposera plus tard en présence d'hydrogène.

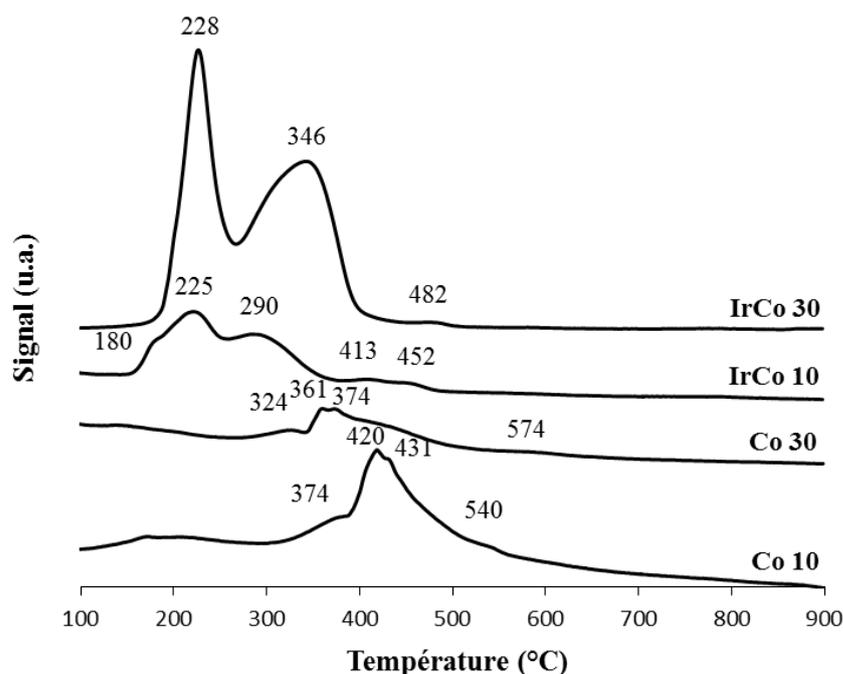


Figure VI.1 : Profils TPR- H_2 des catalyseurs calcinés à $400^\circ C$. Rampe de chauffage $10^\circ C.mn^{-1}$; 5% H_2/Ar .

Aucun pic n'a été observé à des températures supérieures à $600^\circ C$ généralement liés à la réduction des oxydes de cobalt mixtes à peine réductibles tels que les silicates de cobalt [323].

Les profils TPR des catalyseurs monométalliques à base de cobalt, synthétisés par imprégnation à l'acétone, présentent donc des pics à des températures très proches des valeurs rapportées dans la littérature [324] pour des catalyseurs Co/SiO₂ contenant 10wt.% de Co (5wt.% de nitrate de cobalt et 5wt.% d'acétate de cobalt) préparés par imprégnation et calcinés à 450°C.

Les profils TPR des catalyseurs promus, montrent deux pics bien prononcés, situés à 225 °C et 290°C dans le cas du (IrCo 10) et à 228°C et 346°C dans le cas du (IrCo 30). Ces deux pics sont décalés vers les basses températures par rapport aux catalyseurs non promus. Ils sont plus larges, plus intenses et bien distincts ; ce qui signifie que la consommation d'H₂ est élevée et les espèces de cobalt formées pourraient être bien dispersées à la surface du support. On note que le système (IrCo 10) est réduit à partir de 225°C voire à 150°C de moins que le système non promu. Cette position des pics a permis de conclure que les catalyseurs dopés de métal noble Ir (Ir-Co 10) et (Ir-Co 30) présentent donc des profils TPR nettement différents de ceux avec seulement le cobalt comme phase active (Co 10) et (Co 30). Ceci indique que nous avons formé un bi-métallique Co-Ir et que la réduction des espèces cobalt en forte interaction avec le support est également favorisée par la présence d'iridium. L'effet promoteur de certains métaux [172,325-327] sur la réductibilité des oxydes de cobalt a été rapporté par d'autres auteurs. Par exemple, Pt, Ru et Re augmentent la réductibilité de CoO_x, bien que ce phénomène ne soit pas accompagné par une bonne dispersion des particules CoO_x.

Par ailleurs, le catalyseur (IrCo10) montre un épaulement à 180°C lié à la présence d'Ir, car Co₃O₄ supporté, en l'absence de métal noble est réduit à des températures élevées. Ce pic peut être attribué à la réduction du cobalt présent autour des métaux nobles [328]. Ceci suggère l'existence d'un contact étroit entre l'iridium et le cobalt sur la surface du catalyseur, comme cela avait déjà été proposé pour d'autres catalyseurs bimétalliques, Co-métal noble [329-331]. Quant au pic à des températures supérieures à 450°C, il peut être dû à la réduction d'une fraction de cobalt présente encore dans le catalyseur en tant que CoO.

Quant au profil de réduction du catalyseur (IrCo30), il ne montre aucun pic à basse température < 200°C, probablement dû à une réduction partielle de l'iridium lors de la calcination, car les oxydes des métaux nobles sont instables, ou bien à sa réduction simultanée avec une fraction de cobalt qui apparaît sous un seul pic avec une très forte intensité à 228°C. Ce qui signifie que la réduction de l'Ir (IV) se fait simultanément à celle du cobalt. Ceci a été observé pour les catalyseurs Co-Ir supporté sur des silices mésoporeuses dopées au zirconium [332,333].

Ainsi, dans les oxydes mixtes, la température de réduction se déplace vers des valeurs plus basses suggérant que la réduction de Co_3O_4 est favorisée par la présence d'iridium. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions cobalt et iridium sont au voisinage l'un de l'autre et influencent la réductibilité des phases spinelle de cobalt. Toutefois, la formation de cluster d'oxyde spinelle Co_3O_4 , de plus faible taille, en présence de l'iridium peut également, dans certains cas, [333] être responsable de cette meilleure réductibilité des espèces cobalt, ce qui n'est pas le cas pour nos catalyseurs, voir le Tableau VI.2 sur la taille des particules. Il a été montré que l'Ir est un promoteur efficace pour faciliter la seconde étape de réduction de l'oxyde de cobalt, de CoO à Co^0 sans pour autant disperser les oxydes de cobalt.

Tableau VI.1 : Quantités d' H_2 adsorbé par les catalyseurs calcinés.

Catalyseur	H_2 adsorbé ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)
Co 10	14,67
Co 30	41,55
IrCo 10	13,37
IrCo 30	66,20

Les quantités d' H_2 consommées, exprimées en cm^3 d' H_2 par gramme de catalyseur, lors de la TPR (représentées par les aires sous les pics de réduction déterminées par intégration) des différents catalyseurs sont regroupées dans le Tableau VI.1. D'un point de vue quantitatif, en présence d'iridium, la réductibilité paraît toutefois plus grande dans le cas du catalyseur fortement chargé en Co ($66,20 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Après addition d'Ir au matériau Co/KIT-6 à 30%, on observe une augmentation de la consommation d'hydrogène qui pourrait résulter d'une diminution des interactions avec le support et pourrait indiquer une augmentation du nombre de sites actifs réductibles à la surface du catalyseur.

VI.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les catalyseurs mentionnés ci-dessus sont analysés par DRX et les diffractogrammes aux grands angles, des catalyseurs mono et bimétalliques après calcination à 400°C et réduction sous hydrogène 4h à 500°C , sont présentés par la Figure VI.2.

Les diffractogrammes des catalyseurs mono et bimétalliques calcinés (Figure VI.2 (A)) avant réduction et réaction montrent des raies typiques de la phase Co_3O_4 situés à $31,5^\circ$; $36,8^\circ$; $44,6^\circ$; $59,5^\circ$ et $65,4^\circ$ correspondant aux indices de Miller (220), (311), (400), (511) et (440). Toutefois, les spectres DRX indiquent l'absence de raies attribuées à l'iridium pour les catalyseurs promus.

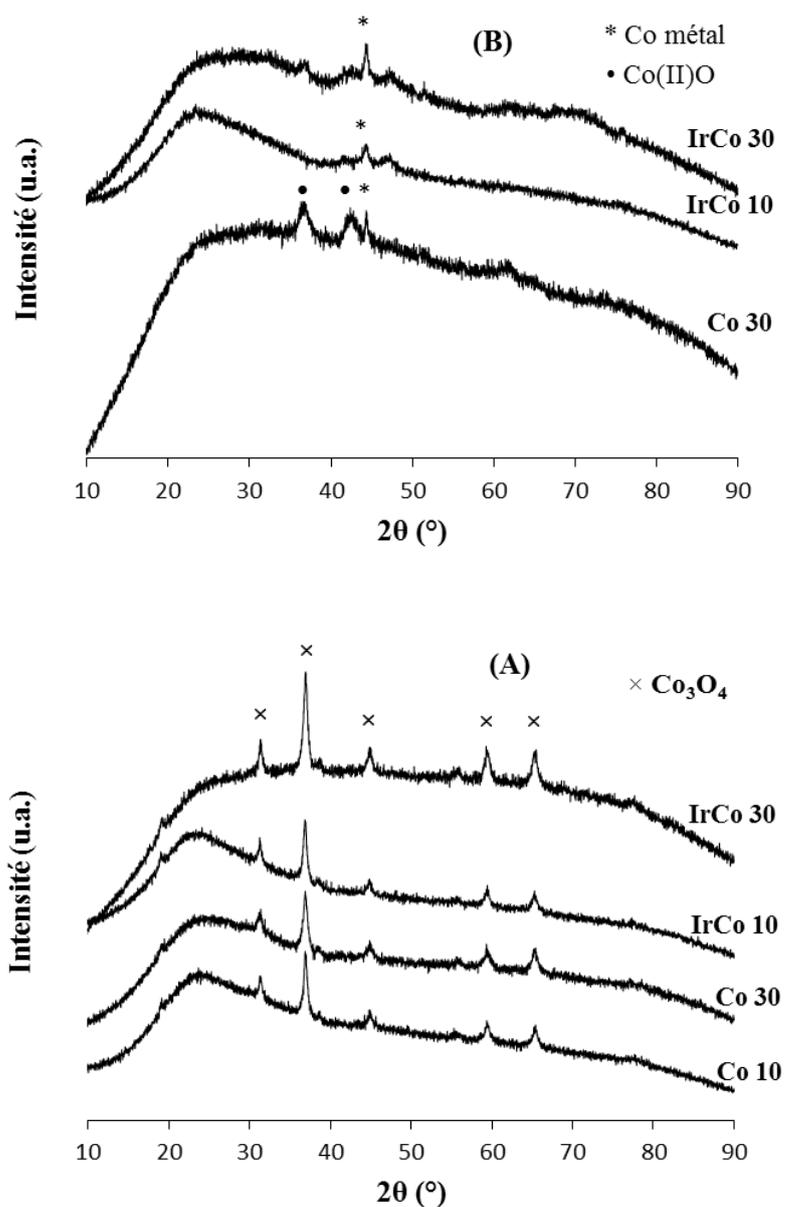


Figure VI.2 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs monométalliques et bimétalliques calcinés à 400°C (A) et réduits à 500°C (B).

Les tailles moyennes des particules, calculées à partir des spectres DRX par l'équation de Debye-Scherrer, sont données dans le Tableau VI.2. Il est intéressant de noter que l'ensemble des catalyseurs présente une taille de particules dans la gamme 8-18 nm.

Tableau VI.2 : Taille moyenne des particules des matériaux calcinés.

Catalyseur	Diamètre des particules d_p (nm)				
	Non calciné	Calciné 400°C	Calciné 500°C	Calciné 400°C réduit 200°C	Calciné 400°C réduit 500°C
Co 10	-	15,2	-	8,1	-
Co30	-	12,0	-	7,4	11,7
IrCo 10	14,3	14,3	15,9	-	17,7
IrCo 30	13,9	13,6	13,7	-	17,7

La taille moyenne des cristallites Co_3O_4 , dans la série sans promoteur (Co_x , $x = 10, 30$) montre une dépendance nette de la charge de cobalt, de plus petites particules se forment à des charges plus élevées. Ainsi, à 30% en poids de Co, le diamètre moyen est de 12 nm et il est de 15,2 nm pour l'échantillon chargé de 10% en poids de Co. A forte charge en métal, une partie du cobalt s'incorpore dans la structure. La présence de Co, simultanément à l'intérieur et à la surface de la structure, crée une forte interaction entre le support et la phase active à sa surface, réduisant la mobilité des particules de Co en surface et diminuant ainsi la tendance de ces particules à s'agglomérer lors de la calcination. De ce fait une incorporation de faible quantité de Co dans le catalyseur (Co 10) expliquerait la formation de grosses particules de Co_3O_4 et une surface spécifique plus faible par rapport au matériau mésoporeux KIT-6. L'addition d'iridium provoque un léger élargissement des raies Co_3O_4 indiquant une taille des particules de cobalt plus petite pour le catalyseur bimétallique à faible charge en cobalt que son homologue monométallique passant de 15,2 à 14,3 nm; or une augmentation de la taille des cristallites est notée lors de l'addition du métal noble sur le catalyseur à forte charge en Co (de 12 à 13,6 nm). Il semble que l'iridium disperse mieux le cobalt dans le catalyseur faiblement chargé (10% en poids).

Il a été noté que le métal est mieux dispersé sur les catalyseurs fortement chargés réduits à 200 °C que ceux réduits à 500°C. Ceci est en accord avec la dispersion qui diminue lorsque la température de réduction et la teneur en métal augmentent et qui s'explique par l'effet de frittage, qui est inévitable à haute température de réduction.

Toutefois, après réduction des catalyseurs sous hydrogène à 500°C (4 h), les profils DRX (Figure VI.2 B) changent de manière significative. Les raies de réflexion de structures de type spinelle disparaissent et un pic étroit à $44,3^\circ$ fournit la preuve que des particules de cobalt métallique sont formées. Comme on l'a déjà vu par H_2 -TPR, il y a des espèces oxydes,

présentes, qui ont besoin d'une température supérieure à 500°C pour être réduite. Leur réduction complète n'est pas possible dans les conditions de réduction choisies. Cela explique pourquoi, dans l'échantillon (Co30) réduit, en plus de la raie caractéristique du cobalt métallique, deux petits pics sont observés à 36.48° et 42.5° attribués à l'oxyde de cobalt (II). La taille des particules de ce même catalyseur réduit à 200°C est diminuée de presque la moitié (7,4 nm). Tandis que, pour les catalyseurs bimétalliques réduits, la taille des particules de Co, calculée à partir de l'équation de Debye-Scherrer (Tableau VI.2) se trouve plus élevée que pour les catalyseurs calcinés correspondants. Ce phénomène peut être attribué au fait que l'Ir, ajouté aux catalyseurs, a une capacité de réduction plus élevée ou l'Ir induit l'agglomération de Co au cours de la réduction.

Il est bon à signaler que l'erreur faite sur la taille des particules de Co₃O₄ des échantillons réduits est plus importante ($\pm 10\%$), de par la faible intensité des raies, que celle faite sur les particules des échantillons calcinés ($\pm 5\%$).

Après réaction, les profils DRX (non représentés) sont modifiés et on note l'absence des raies caractéristiques de Co₃O₄. Le diamètre moyen des cristallites Co₃O₄ dépasse largement le diamètre des pores du support KIT-6 (environ 6,6 nm tel que déterminé à partir de l'isotherme adsorption/désorption d'azote) ce qui indique que les plus grosses particules Co₃O₄ sont situées à la surface externe du support KIT-6.

VI.1.3. Mesures des surfaces spécifiques par la technique B.E.T. (S_{BET})

A l'aide de la technique BET, les isothermes d'adsorption et désorption d'azote à la température de l'azote liquide (77 K) sont représentées sur la Figure VI.3. Ces isothermes ont permis d'obtenir la surface spécifique (S_{BET} en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), le volume poreux (V_p en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et le diamètre des mésopores de D_{BJH} (d_p en nm). Les isothermes obtenues sont de type IV mettant en évidence la mésoporosité de ces structures et présentant une hystérésis de type H2 selon la classification donnée par l'IUPAC montrant que les matériaux possèdent des pores de taille uniforme (hystérésis bien définie).

Les propriétés texturales de ces matériaux mésoporeux sont rassemblées dans le Tableau VI.3. En effet, pour tous les catalyseurs, les surfaces spécifiques sont plus faibles après imprégnation du matériau mésoporeux KIT-6 par le nitrate de cobalt et diminuent lorsque la charge en métal augmente. Cette diminution est compatible avec l'incorporation du métal dans la structure mésoporeuse de la silice. Le volume poreux suit la même tendance que la surface spécifique. Il diminue, depuis la silice pure, dû à la présence des espèces de cobalt au sein des pores. Les nanoparticules occupent le volume poreux ce qui explique la diminution de V_p . Des

effets similaires sur la surface spécifique BET et le volume poreux ont été précédemment reportés [332].

Tableau VI.3 : Propriétés texturales du support et des matériaux calcinés à 400°C.

Catalyseur	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	d_p (nm)
KIT-6	754,3	0,9	6,6
Co 10	619,3	0,76	6,6
Co 30	417	0,48	6,6
IrCo 10	494,1	0,70	6,9
IrCo 30	351,7	0,46	6,9

La distribution en taille de pores, déterminée par la méthode BJH, à partir de la branche de désorption des isothermes de sorption d'azote, du support KIT-6 et des différents matériaux synthétisés à base de cobalt et cobalt-iridium, est représentée par la Figure VI.4. Tous les catalyseurs présentent une seule distribution en taille de pores. L'analyse de la répartition poreuse des catalyseurs monométalliques à base de cobalt montre des diamètres de pores voisins à ceux du support (6,6 nm), tandis que ceux des catalyseurs bimétalliques dopés d'Ir sont légèrement supérieurs (6,9 nm). Ce résultat peut être expliqué par le fait que les catalyseurs bimétalliques ont subi un deuxième traitement thermique (calcination).

Une aire de surface spécifique BET relativement élevée a été observée même pour les échantillons IrCo. Nous avons donc conclu que des catalyseurs mésoporeux bien organisés à grande surface peuvent être obtenus en utilisant le procédé par imprégnation. Dans tous les échantillons aucun blocage des pores n'apparaît et les espèces de cobalt sont situées dans la matrice ou sur la surface interne des canaux de pores de la silice mésoporeuse. On conclut que la taille des pores du support au départ joue un rôle important dans la dispersion des particules de cobalt pour l'activité catalytique. La porosité élevée du support telle que le KIT-6 limite ainsi les phénomènes de bouchage des pores même lorsque la charge du cobalt est importante et permet ainsi une meilleure accessibilité de la phase active, à la phase gazeuse permettant d'obtenir une activité plus importante.

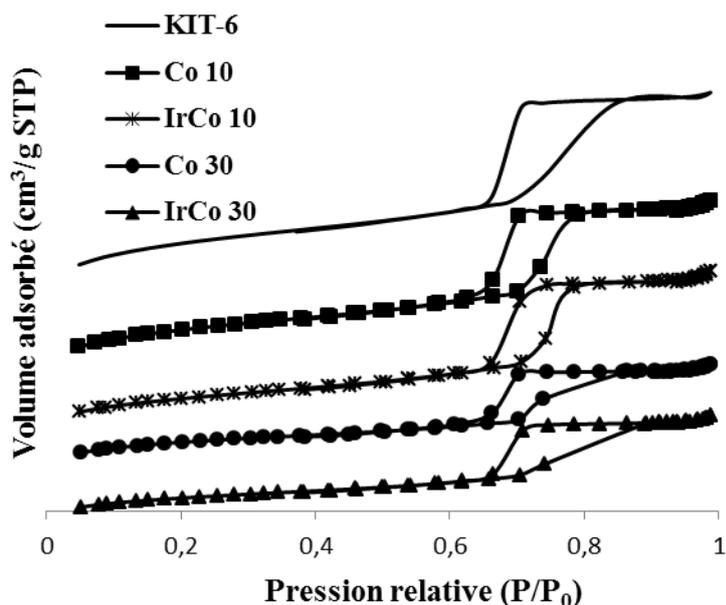


Figure VI.3 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C des catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C .

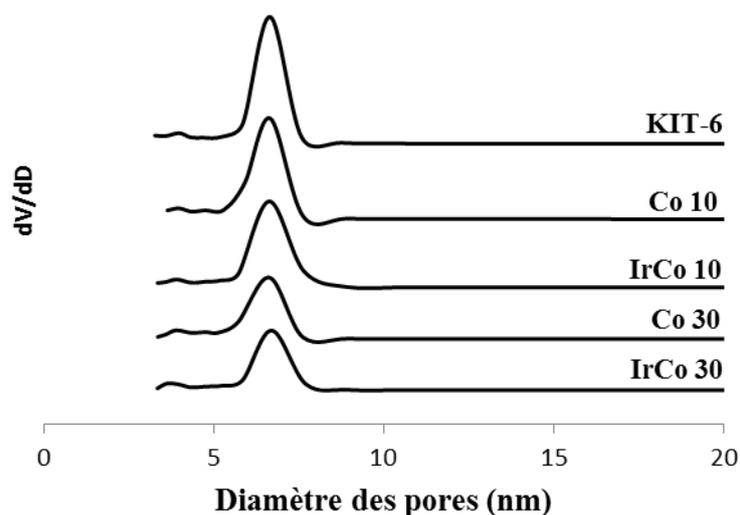


Figure VI.4 : Distribution de la taille des pores des catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C .

VI.1.4. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Afin de connaître la composition en surface pouvant nous aider à comprendre et à comparer les performances catalytiques de nos matériaux dans la réaction du MCP, les catalyseurs ont été analysés par XPS. La référence pour tous les spectres a été l'orbitale 1s du carbone, dont l'énergie est fixée à 285 eV. Le traitement des données brutes a été réalisé par

soustraction d'une ligne de base et la déconvolution des pics par l'utilisation d'une fonction mixte Gaussienne/Laurentzienne (30% :70%). La Figure VI.5 illustre les spectres XPS du cobalt (Co 2p) des catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C.

Les spectres des catalyseurs monométalliques sont presque identiques, comme on s'y attendait, parce que le même précurseur a été employé en ne modifiant seulement que la concentration. Cependant on constate que l'intensité relative des bandes, caractéristiques de Co, augmente avec la charge en cobalt, comme indiqué dans le Tableau VI.4 suggérant la présence d'une importante fraction de cobalt à la surface des catalyseurs.

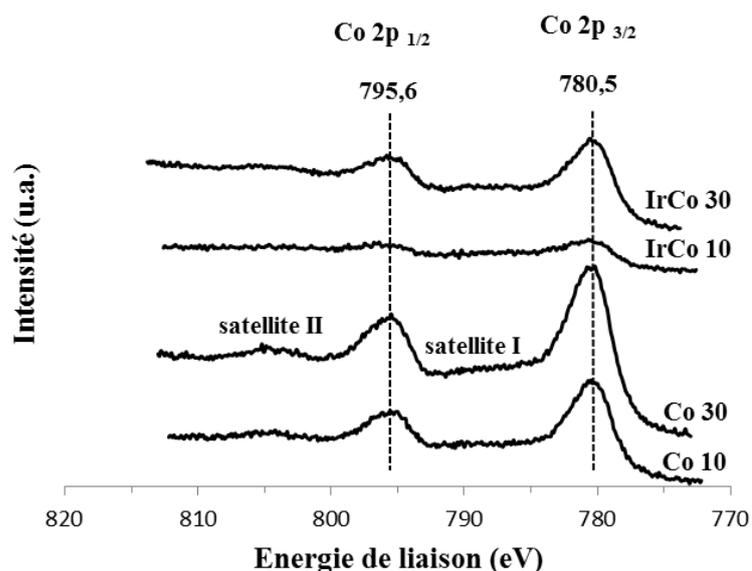


Figure VI.5 : Spectres XPS des niveaux d'énergie Co2p des catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C.

On observe, dans tous les catalyseurs, les deux principaux pics de Co correspondant aux niveaux $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$, le premier se situe aux alentours de $780,5 \pm 0,1$ eV et le deuxième à $795,6 \pm 0,1$ eV respectivement ainsi que leurs satellites respectifs. Le pic à 780,5 eV peut être dû à la présence de Co_3O_4 (780,0eV).

La technique XPS est un outil utile pour identifier l'état d'oxydation des oxydes métalliques dispersés. Elle a été largement utilisée pour déterminer la présence de Co^{2+} ou Co_3O_4 sur des catalyseurs supportés à base de cobalt [334,335]. En raison de la faible différence d'énergie de liaison et l'élargissement du pic principal $\text{Co } 2p_{3/2}$, la coopération par sa position seule, s'est avérée peu fiable pour détecter la présence sans équivoque de Co^{2+} ou Co^{3+} . Il a été rapporté dans la littérature que la séparation de ce signal, de son doublet, à savoir $\text{Co } 2p_{1/2}$, est

indicative d'une formation d'oxyde spécifique [310]. Si la valeur de séparation spin-orbite $\text{Co } 2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ des espèces cobalt est de 15,0 eV, les résultats signalent la formation de Co_3O_4 , alors que si la valeur est de 15,9 eV, c'est CoO qui se forme. Dans notre cas, la séparation est de $\Delta E = 15,1 \pm 0,2$ eV pour tous les échantillons, ce qui est plus proche d'un signal de Co_3O_4 . Toutefois, la possibilité de formation de faibles quantités de CoO ne peut être écartée.

Nous avons aussi analysé l'échantillon monométallique fortement chargé en cobalt Co_{30} après l'avoir réduit 4h à 200°C et 500°C et après test catalytique (Figure VI.6). Après réduction, les énergies de liaison de $\text{Co } 2p_{3/2}$ ont été décalées vers des énergies plus hautes de 780,5 eV à 781,2 eV et les énergies de liaison de $\text{Co } 2p_{1/2}$, de 795,6 eV à 796,6 eV pour l'échantillon réduit à 200°C et de 795,6 eV à 796,9 eV pour celui réduit à 500°C . Ce pic de haute énergie, à $781,2 \pm 0,1$ eV, avec une fonction satellite assez large dans la gamme de 785 à 787 eV peut être attribué à Co(II) comme le montre l'analyse DRX dans le cas du catalyseur Co_{30} réduit à 500°C .

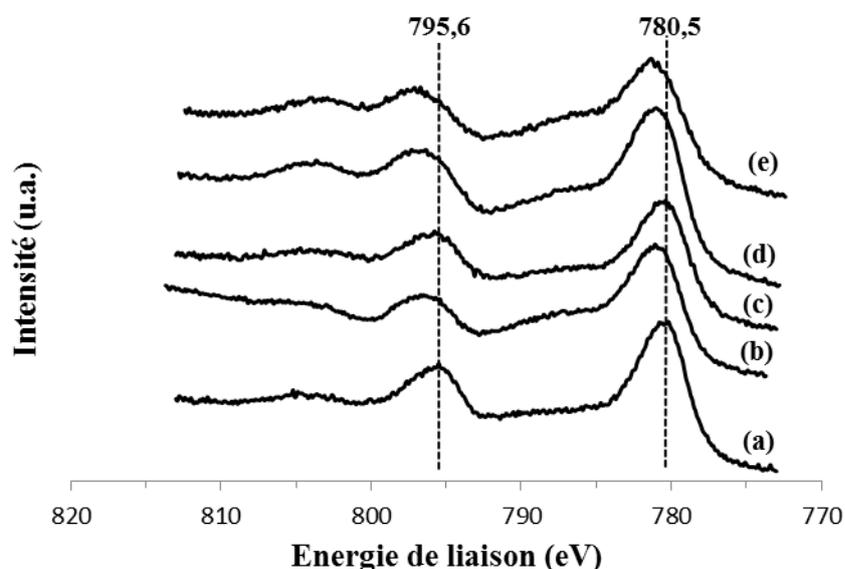


Figure VI.6 Spectres XPS des niveaux d'énergie $\text{Co}2p$ du catalyseur ($\text{Co } 30$) calciné à 400°C (a), réduit à 200°C (b), réduit à 200°C après réaction (c), réduit à 500°C (d) et réduit à 500°C après réaction.

Comme l'iridium est ajouté aux catalyseurs $\text{Co}/\text{KIT-6}$ (Figure VI.7), aucun décalage de la bande $2p_{3/2}$ n'est observé. Par ailleurs, l'intensité du satellite situé à 787 eV (caractéristique de la présence de $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ dans le Co_3O_4) [336,337] a diminué. La séparation du doublet $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ a légèrement augmenté avec l'introduction de l'iridium dans le catalyseur fortement chargé en cobalt passant de 15,1 à 15,3eV. Cette valeur est comprise entre 15 eV pour Co_3O_4 et 15,9 eV pour CoO et est en assez bon accord avec la valeur de 15,5 eV rapportée pour des

espèces Co^{2+} [311]. Toutes ces caractéristiques semblent indiquer la présence de deux espèces Co_3O_4 et Co^{2+} dispersées sur le support pour IrCo30. Par conséquent, il semble que la présence d'ions iridium, dans le catalyseur à forte charge en cobalt, pourrait empêcher l'oxydation de Co^{2+} pour former le spinelle de cobalt au cours de la calcination.

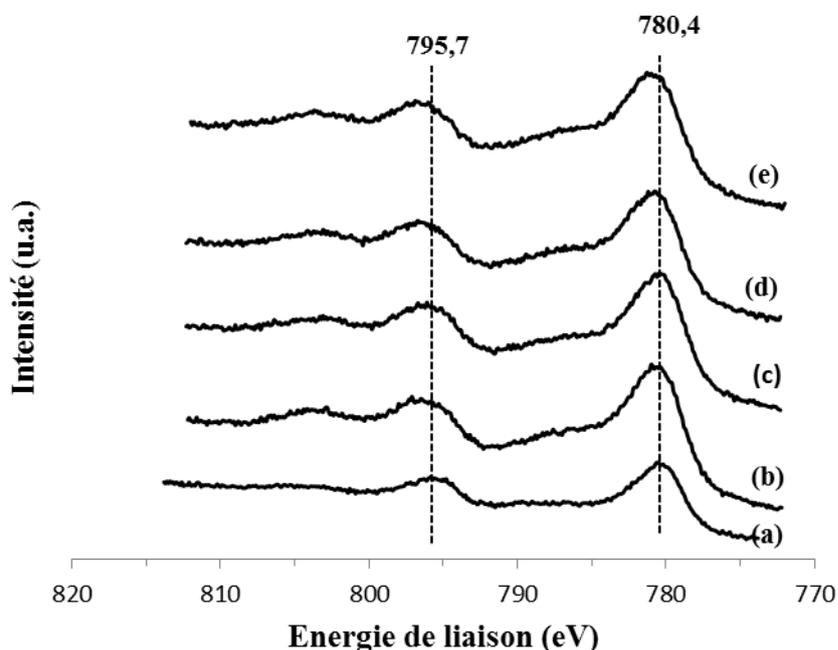


Figure VI.7 Spectres XPS des niveaux d'énergie $\text{Co}2p$ du catalyseur (IrCo 30) calciné à 400°C (a), réduit à 200°C (b), réduit à 200°C après réaction (c), réduit à 500°C (d) et réduit à 500°C après réaction.

Les données les plus intéressantes des spectres XPS sont indiquées dans le Tableau VI.4. Les rapports Co/Si et Co/Ir ont été calculés à partir des intensités des spectres de photoélectrons intégrés de $\text{Si } 2p$, $\text{Co } 2p$ et $\text{Ir } 4f$. Une diminution du rapport Co/Si a été observée avec l'introduction de l'iridium. Ceci peut être expliqué probablement par un recouvrement partiel des particules de cobalt par les particules d'iridium au cours de la seconde étape de l'imprégnation successive.

Tableau VI.4 : Composition en pourcentage (%) des atomes en surface des catalyseurs calcinés à 400°C.

Catalyseur	Pourcentage (%)					Rapport atomique		Energie de liaison (eV)	
	C	Co	O	Si	Ir	Co/Si	Co/Ir	Co2p _{3/2}	ΔCo2p
Energie de liaison (eV) Co 2p _{3/2}									
Co ₂ SiO ₄	781,9								
Co ₃ O ₄	780								
Co 10	0,3	0,08	97,08	2,54	-	0,031	-	780,4	15,3
Co 30	0,38	0,15	97,02	2,46	-	0,061	-	780,5	15,1
IrCo10	0,35	0,02	97,05	2,54	0,04	0,008	0,50	780,6	15,0
IrCo30	0,35	0,04	97,11	2,45	0,04	0,016	1,00	780,4	15,3

La Figure VI.8 montre les résultats d'analyse XPS de l'iridium (4f) de l'échantillon IrCo30 calciné, réduit à 200°C, réduit à 200°C après test, réduit à 500°C et réduit à 500°C après test. Pour les échantillons réduits et après test, le décalage des bandes vers des énergies plus basses se concrétise par l'apparition de deux pics de deux niveaux d'énergie sous un seul et unique pic large.

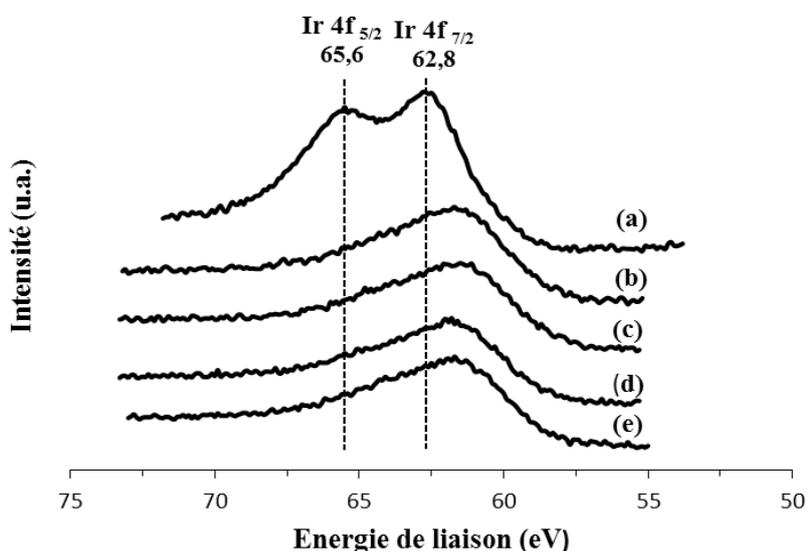


Figure VI.8 Spectres XPS des niveaux d'énergie Ir 4f du catalyseur (IrCo 30) calciné à 400°C (a), réduit à 200°C (b), réduit à 200°C après réaction (c), réduit à 500°C (d) et réduit à 500°C après réaction.

Les signaux complexes du niveau Co 2p des échantillons Co30 et IrCo30 calcinés à 400°C ont été décomposés en six composantes (Figure VI.9). Six pics à 780, 783, 787, 795, 797, et 804 eV sont observés pour les deux échantillons calcinés, ils sont affectés à Co 2p_{3/2} (Co^{II} et Co^{III}), Co 2p_{3/2} (Co^{II} du silicate de cobalt ou CoO), satellite I, Co 2p_{1/2} (Co^{II} et Co^{III}), Co 2p_{1/2}

(Co^{II} du silicate de cobalt ou CoO) et satellite II respectivement pour les espèces Co présents dans les catalyseurs.

Le doublet 4f de l'iridium a été déconvolué par ajustement numérique en quatre contributions, deux pour 4f_{5/2} et deux pour 4f_{7/2} (Figure VI.10). D'après la littérature, l'énergie du niveau 4f_{7/2} d'Ir métallique est de 60-61 eV pour le catalyseur Ir/SiO₂ [338], alors que pour l'oxyde d'iridium, elle est plus élevée. La Figure VI.10 affiche la déconvolution du spectre XPS du niveau Ir 4f de l'échantillon IrCo30 qui est recouvert par un signal Co 3p et qui a été pris en compte dans l'étude de ce spectre. En plus de la bande à 60,7eV, résultat de l'interférence du signal Co 3p, il y a deux autres contributions: un doublet dont le pic principal est à 63,7eV caractéristique d'IrO₂, et un autre d'intensité très faible avec 4f_{7/2} à 62,6eV attribué à l'iridium métallique. Un léger décalage aux énergies de liaison plus élevées a été observé pour notre échantillon IrCo30 en comparaison avec les résultats rapportés par d'autres auteurs [332,333]. Il a néanmoins été suggéré, comme déjà mentionné, qu'une interaction forte entre le cobalt et le support KIT-6 (SMSI : Strong Metal Support Interaction) suite à l'addition du métal noble pourrait être à l'origine de ce décalage.

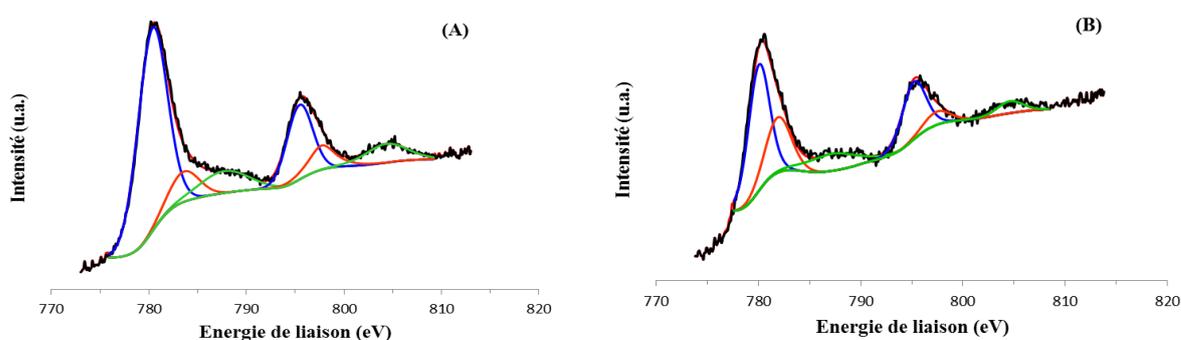


Figure VI.9 : Exemples de déconvolution de spectres de Co2p des catalyseurs Co30 (A) et IrCo30 calcinés à 400°C (B).

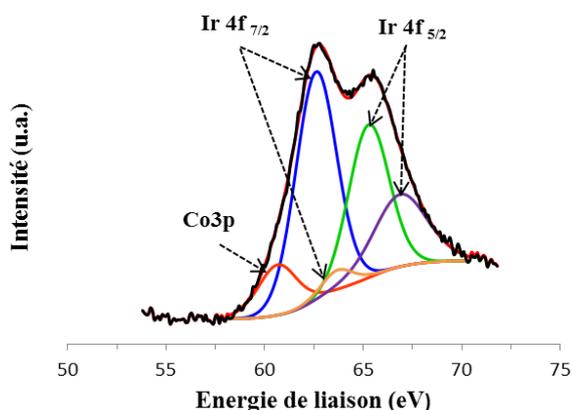


Figure VI.10 : Exemple de déconvolution de spectre d'Ir 4f du catalyseur IrCo30 calciné à 400°C.

Les résultats de ce tableau sont obtenus à partir des déconvolutions ci-dessus.

Co10		Co30		IrCo30	
Energie de liaison (eV)	%	Energie de liaison (eV)	%	Energie de liaison (eV)	%
780,47	54,57	780,44	52,59	780,41	63,48
785,14	7,94	783,75	8,07	783,89	6,75
789,27	5,74	787,05	9,31	787,94	4,41
795,4	19,36	795,5	16,73	795,41	19,68
796,97	5,89	798,03	6,25	797,82	3,14
804,7	6,50	804,61	7,04	804,73	2,54

VI.2. Tests catalytiques

VI.2.1. Réaction du MCP

Les catalyseurs des oxydes mésoporeux ont été récemment considérés comme une alternative des catalyseurs de métaux nobles et représentent un challenge scientifique, économique et écologique. Dans cette partie, les matériaux mésoporeux, à organisation cubique Co/KIT-6 noté Cox et Ir-Co/KIT-6 noté IrCox ont été identifiés comme de nouveaux systèmes catalytiques pour la conversion du MCP. Les résultats rapportés par Moreno-Tost *et al.* [333], pour les catalyseurs bimétalliques Co-Ir sur de la silice mésoporeuse dopée de zirconium, montrent qu'ils sont de bons catalyseurs pour la réduction sélective de NO par l'ammoniac en présence d'excès d'oxygène à faible température de réaction. Donc ces matériaux mésoporeux offrent d'excellents résultats en milieu oxydant et nous allons étudier ces catalyseurs dans un milieu réducteur dont la chimie est jusqu'à présent inconnue. Les catalyseurs monométalliques et bimétalliques ayant des teneurs en Co variables avec les mêmes charges en Ir ont été évalués en fonction de la température de réaction dans l'intervalle de températures 150 - 450°C. Comme observé avec les catalyseurs de métaux nobles testés dans les mêmes conditions, les éventuels produits formés lors de la conversion ont mis en évidence trois principales réactions : - l'ouverture de cycle conduisant au n-hexane (n-H), 2-méthylpentane (2-MP) et 3-méthylpentane (3-MP) - l'élargissement de cycle avec la formation de cyclohexane (CH) et de benzène (Bz) - et le craquage conduisant au méthane, éthane, propane, butane, iso-butane, propane, iso-pentane (C1-C5). Aucun produit insaturé (oléfine) n'a été détecté dans notre cas vu le fort pouvoir hydrogénant de nos catalyseurs.

VI.2.1.1. Catalyseurs monométalliques

Dans un premier temps, nous avons étudié l'activité catalytique et la variation de sélectivité des systèmes monométalliques Co10 et Co30 dans la conversion du MCP. La réaction a été effectuée sous pression atmosphérique comme décrit précédemment.

Afin d'optimiser la réaction du MCP, une activation des catalyseurs sous hydrogène est réalisée permettant d'accéder à une phase intermédiaire ou uniquement métallique, sans interaction avec le support de silice et sans formation de silicate de cobalt. Nous allons d'abord étudier l'effet de la température de réduction sur les propriétés catalytiques (activité, sélectivité et stabilité), puis dans un deuxième temps nous nous intéresserons à l'influence de la charge en cobalt. Après que les sites de Co aient été imprégnés au KIT-6 avec deux charges en cobalt de 10 et 30 wt.%, les deux catalyseurs Co10 et Co30 ont montré des activités catalytiques considérables pour la conversion du MCP.

a- Influence de la température de réduction

Les catalyseurs Co30 sont réduits *in situ*, à différentes températures, pendant 2h puis 4h sous un flux d'hydrogène de 40 ml.mn⁻¹ et ils sont testés aux mêmes températures de réduction plusieurs fois afin de s'assurer de leur stabilité.

Les résultats obtenus (Tableau IV.5) montrent que le catalyseur Co30 ne présente aucune activité catalytique à 150°C. C'est à partir de 200°C qu'il peut convertir le MCP.

Tableau VI.5 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur monométallique **Co30** réduit à 200, 225 et 250°C en fonction de la durée de réduction.

T (°C)	Temps de réduction (h)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
Co30					
200	2	61,1	30,7	69,3	0
	4	60,7	28,3	71,6	0,2
	12	52,0	28,4	71,4	0,2
225	2	98,9	7,1	92,9	0
	4	99,3	6,2	93,8	0
250	2	100	0,3	99,7	0
	4	100	0	100	0

L'accroissement de la température de réduction et de la réaction conduit d'une manière significative à l'augmentation de la conversion totale de MCP passant de 61,1% à 200°C à 98,9% à 225°C. Donc, le traitement thermique sous hydrogène au-delà de 200°C modifie nettement l'activité catalytique. L'augmentation de la température se traduit aussi par l'augmentation de la sélectivité en produits de craquage au détriment de la sélectivité en

produits d'ouverture de cycle. La réaction d'ouverture de cycle est donc supprimée en totalité à 250°C. Le pourcentage en produits de craquage augmente au fur et à mesure que la température augmente mettant en évidence le caractère exclusif du cobalt conduisant totalement au craquage extensif avec la formation majoritaire en C1, ce qui signifie que la réaction de déméthylation est favorisée.

Ce tableau est exprimé ci-dessous par le graphe de la Figure IV.11.

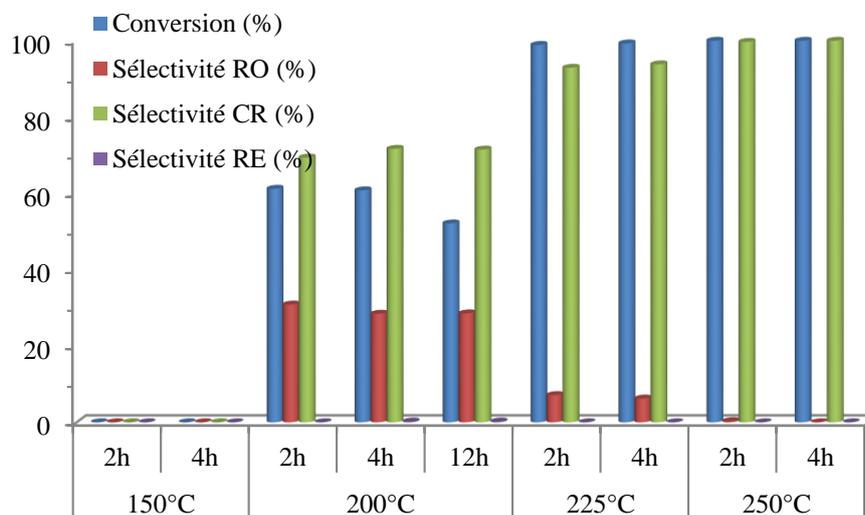


Figure VI.11 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur monométallique **Co30** réduit à 200, 225 et 250°C en fonction de la durée de réduction.

L'ouverture de cycle du MCP se produit en trois positions avec la formation de trois produits 2-MP, 3-MP et n-H dans des proportions différentes (Tableau IV.6). En outre, des traces de produits issus de la réaction d'élargissement de cycle sont formées, notamment le CH, seulement dans le cas du catalyseur réduit et testé à 200°C. Pour le catalyseur réduit et testé à 250°C. Seuls les produits craquage ont été observés, principalement le C1. Ces résultats impliquent une rupture successive de la liaison C-C et quelle que soit la durée de réduction, les valeurs de sélectivités en C1 sont de 94,5%. Le rapport d'hydrogénolyse exprimé par 3-MP/n-H pour le catalyseur réduit à 200°C et 225°C est relativement grand suggérant que la formation de ces produits ne se fait pas d'une manière statistique et que le mécanisme d'ouverture de cycle est sélectif.

Nous remarquons que l'activité des catalyseurs réduits 2h et 4h à 200°C est supérieure à celle du catalyseur réduit 12h à la même température. Ceci montre qu'un temps de réduction assez long peut provoquer des interactions métal-support beaucoup plus fortes, entraînant même, à faible température de réduction, une inhibition de certains sites actifs.

Tableau VI.6 : Distribution des produits en fonction de la durée de réduction dans la conversion du MCP sur le catalyseur monométallique **Co30** réduit à 200°C, 225 et 250°C.

T (°C)	Temps de Réduction (h)	C1 %	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP%	3-MP%	n-H %	Bz %	CH%	3-MP/nH
Co30											
200	2	29,1	3,8	17,1	19,3	11,9	17,0	1,8	0	0,0	9,4
	4	29,6	3,8	18,5	19,7	12,3	14,2	1,7	0	0,2	8,4
	12	29,9	3,7	18,5	19,3	12,0	14,6	1,9	0	0,2	7,7
225	2	61,8	4,8	15,0	11,3	3,3	3,2	0,6	0	0	5,3
	4	63,6	4,9	14,9	10,5	2,9	2,7	0,5	0	0	5,4
250	2	94,5	0,7	3,9	0,8	0	0	0	0	0	-
	4	94,5	0,7	3,9	0,8	0	0	0	0	0	-

La température de réduction a une influence sur l'activité catalytique. Plus la température de réduction est élevée et la charge en cobalt importante, plus il y a de cobalt réduit en surface. L'enrichissement de la surface par des sites de cobalt très actifs permet de comprendre l'accroissement de l'activité. Le catalyseur le plus sélectif en produits d'ouverture de cycle est celui réduit 2h ou 4h à 200°C.

Ce même catalyseur Co30 a été réduit à 300°C, 400°C et 500°C et testé dans une plage de températures de 150-225°C. Nous constatons que l'accroissement de la température de réduction à 300°C (Tableau VI.7) favorise l'activité catalytique passant de 60,7% à 200°C pour le catalyseur réduit à 200°C à 97,7% pour celui réduit à 300°C où la conversion est presque totale. Par contre, la sélectivité en produits d'ouverture de cycle a légèrement baissée passant de 28,3% à 24,1%.

Tableau VI.7 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur monométallique **Co30** réduit 4h à 300, 400 et 500°C en fonction de la température de réaction.

T _{réd} (°C)	T (°C)	α (%)	S _{RO} (%)	S _{CR} (%)	S _{RE} (%)
Co30					
300	150	2,3	73,4	26,6	0
	200	97,7	24,1	75,9	0
	225	100	1,2	98,8	0
400	150	2,6	67,2	32,8	0
	200	97,6	24,2	75,7	0,1
	225	100	1,9	98,1	0
500	150	1,7	70,6	29,4	0
	200	94,8	32,2	67,8	0
	225	100	2,8	97,2	0

Ce tableau est exprimé ci-dessous par le graphe de la Figure VI.12.

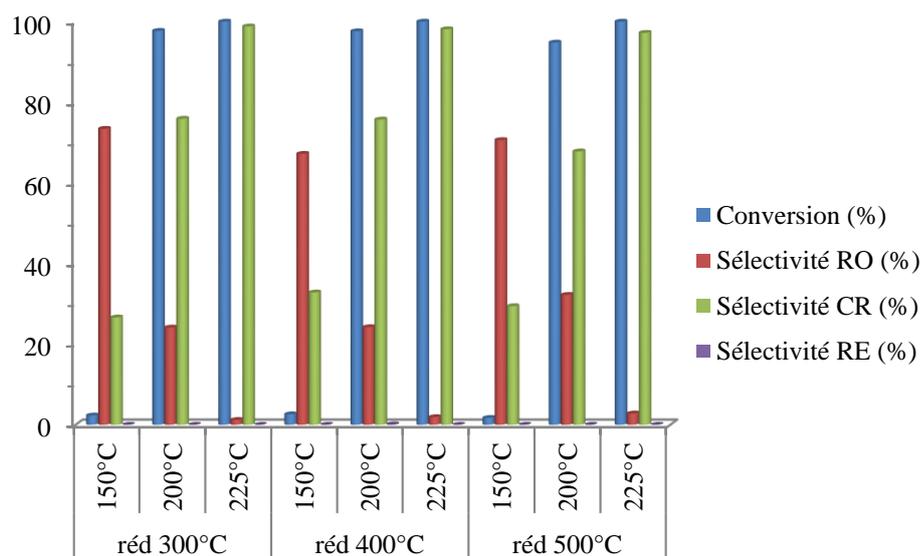


Figure VI.12 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur monométallique **Co30** réduit 4h à 300, 400 et 500°C en fonction de la température de réaction.

Il semble qu'un traitement thermique, sous hydrogène, à des températures plus élevées que 300°C (400 et 500°C) n'améliore pas la sélectivité en produits d'ouverture de cycle comme le montre le Tableau VI.8. Même à ces températures les oxydes de cobalt ne sont pas totalement réduits. Il a été montré, par analyse TPR, que même une réduction à 450°C pendant plus de 12h n'est pas suffisante pour réduire tout le cobalt.

Le catalyseur Co30 réduit à 200°C donne la meilleure sélectivité en produits d'ouverture de cycle. Il a été sélectionné pour la suite de notre étude.

Tableau VI.8 : Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur le catalyseur monométallique **Co30** réduit à 300°C, 400 et 500°C.

T _{réd} (°C)	T (°C)	C1 %	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H%	CH %	3-MP/n-H
Co30 300	150	3,3	0,0	3,2	20,1	38,5	30,7	4,3	0	7,1
	200	26,9	3,5	21,1	24,3	11,8	11,3	1,0	0	11,3
	225	73,1	4,8	14,5	6,3	0,6	0,5	0,1	0	5
400	150	4,1	0,0	4,4	24,3	35,1	28,5	3,7	0	7,7
	200	25,1	3,7	21,5	25,5	11,4	11,8	1,0	0,1	11,8
	225	68,7	5,7	16,3	7,4	1,0	0,9	0,0	0	-
500	150	5,9	0,0	0,0	23,4	34,4	30,4	5,9	0	5,2
	200	20,1	3,2	19,2	25,3	14,1	16,8	1,3	0	12,9
	225	60,9	7,0	19,0	10,2	1,3	1,3	0,2	0	6,5

En conclusion, il apparaît que le traitement de réduction sous hydrogène de tous les catalyseurs entre 200 et 500°C est favorable à l'activité catalytique. La question persistante dans les conditions utilisées ici est la relation entre la structure de la surface du catalyseur et l'activité du catalyseur présentée par cette surface. Ces résultats confirment ceux obtenus par la caractérisation physico-chimique des catalyseurs de Co, qui présentent une aire de surface spécifique élevée avec des sites de Co présents sur la surface du catalyseur. Les sites de Co sont constitués d'espèces Co^{2+} et Co^{3+} dans la matrice mésoporeuse.

Pris ensemble, les résultats de cette étude ont révélé, comme déjà mentionné avant, qu'une différence d'activité à 200°C entre le catalyseur réduit à 200°C et ceux réduits à 300, 400 et 500°C est observée tout en conservant la distribution en différentes familles de produits. Cependant, au fur et à mesure que la température de réaction augmente les proportions en 2-MP et 3-MP se rapprochent.

b- Influence de la charge en cobalt

Dans le Tableau VI.9, nous avons porté les valeurs de la conversion totale α (%), les sélectivités en produits d'ouverture de cycle S_{RO} (%), de craquage S_{CR} (%) et d'élargissement de cycle S_{RE} (%) obtenues sur les catalyseurs Co30 et Co10 réduits 2h et 4h à 200°C. Les principaux résultats obtenus montrent que la conversion du MCP augmente avec l'augmentation de la teneur en cobalt. La meilleure activité en conversion du MCP a été observée avec l'échantillon Co30, fortement chargé en cobalt avec $\alpha = 61,1\%$ après seulement 2h de réduction, alors que Co10 ne peut convertir que 13,5% de MCP dans les mêmes conditions. En revanche, les sélectivités en différents produits formés (craquage, ouverture, et élargissement de cycle) sont presque identiques.

Tableau VI.9 : Conversion totale et sélectivités des catalyseurs monométalliques réduits à 200°C en fonction de la durée de réduction.

Catalyseur $T_{\text{réd}} (\text{°C})$	Durée de réduction (h)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
Co30 200	2	61,1	30,7	69,3	0
	4	60,7	28,3	71,6	0,2
	12	52,0	28,4	71,4	0,2
Co10 200	2	13,5	29,2	70,8	0
	4	46,7	34,1	65,9	0

Ce tableau est exprimé ci-dessous par le graphe de la Figure IV.13.

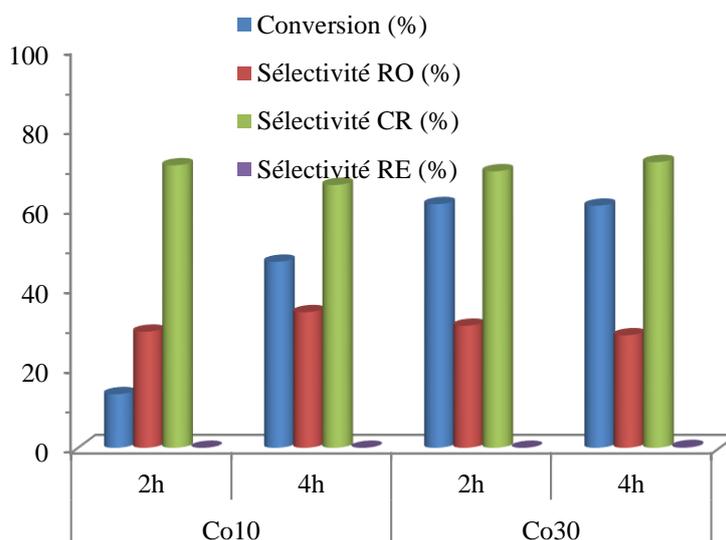


Figure VI.13 : Conversion totale et sélectivités des catalyseurs monométalliques réduits à 200°C en fonction de la durée de réduction.

Le Tableau VI.10 montre les différentes valeurs de sélectivité des groupes de produits obtenus lors de la conversion du MCP en fonction de la durée de réduction des échantillons Co30 et Co10 réduits 4h à 200°C. Les produits d'ouverture de cycle 2-MP et 3-MP sont prédominants avec des rapports 2-MP/3-MP et 3-MP/n-H de 0,9 et 8,4 pour Co30 et 0,8 et 10,6 respectivement pour Co10. Ces produits sont formés par ouverture préférentielle de cycle au niveau des liaisons C-C secondaires-secondaires non substituées. Il est important de souligner qu'aucun produit d'élargissement de cycle n'a été observé pour le catalyseur Co10. Les produits d'élargissement de cycle formés sur Co30 réduit 4h et 12h à 200°C sont des traces de cyclohexane (0,2%). Tandis qu'on note l'absence d'aromatisation (benzène) dont la formation est favorisée à des températures beaucoup plus élevées.

L'activité catalytique diminue lorsque la charge en cobalt diminue, ce qui montre que dans le cas du catalyseur faiblement chargé en cobalt, le nombre de sites actifs n'est pas élevé. La diminution de l'activité des échantillons faiblement chargés en cobalt peut être attribuée au comportement de faible capacité des sites de cobalt du catalyseur Co10 à dissocier les liaisons C-C ou par le fait que le nombre de sites actifs n'est pas élevé ou par la dispersion qui est le caractère le plus important pour un catalyseur. En effet, le catalyseur Co10 n'a pas une bonne dispersion, les particules de cobalt du catalyseur Co30 calciné à 400°C sont de 12,0 nm contre 15,2 nm pour le catalyseur Co10. Cette diminution de la dispersion du catalyseur peut mener à la désactivation du catalyseur par perte de sites actifs par rapport à la quantité de métal déposé initialement sur le support KIT-6. Par ailleurs, l'utilisation de ce type de catalyseur se montre

prometteuse en conversion du MCP en milieu réducteur à température relativement basse de 200°C.

Tableau VI.10 : Distribution des produits en fonction de la durée de réduction dans la conversion du MCP sur les catalyseurs monométalliques réduits à 200°C.

Catalyseur T _{réd} (°C)	Durée de réduction (h)	Produits de craquage				Ouverture de cycle			Elargissement de cycle			
		C1 %	C3 %	C4 %	C5 %	2-MP %	3-MP %	n-H %	Bz %	CH %	2-MP/ 3-MP	3MP/ n-H
Co30 200	2	29,1	3,8	17,1	19,3	11,9	17,0	1,8	0	0	0,7	9,4
	4	29,6	3,8	18,5	19,7	12,3	14,2	1,7	0	0,2	0,9	8,4
	12	29,9	3,7	18,5	19,3	12,0	14,6	1,9	0	0,2	0,8	7,7
Co10 200	2	31,4	4,4	14,8	20,3	12,2	15,1	1,8	0	0	0,8	8,4
	4	28,4	3,6	13,0	20,9	14,3	18,1	1,7	0	0	0,8	10,6

VI.2.1.2. Catalyseurs bimétalliques

Avant les tests catalytiques, trois traitements ont été appliqués aux échantillons pour mieux comprendre le comportement catalytique de ces systèmes mésoporeux bimétalliques IrCo10 et IrCo30:

- (1) on a testé les catalyseurs après qu'ils aient été séchés à 100°C (non calcinés) et traités thermiquement sous atmosphère d'hydrogène pendant 4 h à 200 et 500°C,
- (2) après qu'ils aient été calcinés à 400°C et un traitement thermique sous atmosphère d'hydrogène pendant 4 h à 200 et 500°C et
- (3) après qu'ils aient été calcinés à 500°C et traités thermiquement sous hydrogène 4h à 500°C.

Le potentiel catalytique de IrCo10 et IrCo30 est représenté par la Figure IV.14 en fonction de la température de réaction. La réaction catalytique du MCP sert de sonde chimique pour obtenir des informations concernant les interactions possibles entre les atomes des deux composants (Co-Ir) et venir confirmer nos résultats obtenus par TPR.

a- IrCo non calcinés

Les échantillons IrCo sont séchés à 100 °C et traités thermiquement sous hydrogène 4h à 200 et 500°C. Les catalyseurs ont été testés entre 150 et 450°C. Les sites de Co, en présence d'Ir, sont inactifs à des températures inférieures à 175-250°C pour l'échantillon IrCo30 et inférieures à 200-300°C pour l'échantillon IrCo10. Ces résultats sont en opposition avec ceux obtenus avec les monométalliques qui sont actifs dès 150°C. Les résultats portés dans les Tableaux VI.11 et VI.12 ainsi que ceux de la Figure VI.14 montrent une augmentation de la conversion en fonction de la température de réaction. Les valeurs de la conversion varient entre 0,6% à 250°C et 100 % à 450°C pour IrCo30 réduit à 200°C et entre 0,9 % à 175°C et 100% à 300°C lorsqu'il est réduit à 500°C. Pour IrCo10 réduit à 200°C les conversions varient entre

1,2% à 300°C et 100% à 450°C et entre 2,2% à 200°C et 99,9% à 350°C à une réduction de 500°C. Ainsi, les échantillons réduits à basse température 200°C sont moins actifs que ceux réduits à 500°C. Les oléfines n'ont pas été observées parmi les produits, dans la plage de températures étudiée. Les trois produits d'ouverture 2-MP, 3-MP et n-H sont formés dans des proportions différentes (Tableau VI.13 et VI.14) ce qui indique la capacité des sites actifs à rompre la liaison endocyclique C-C. Comme on le voit à travers les résultats, parmi les produits d'ouverture, le 2-MP est le produit principal, puis le 3-MP. Ce résultat indique que les espèces actives catalysent principalement la rupture C-C des atomes de carbone secondaire-secondaire non substitués. En outre, des produits dérivés de la réaction d'élargissement de cycle sont formés, à basse température de réduction 200°C, c'est le benzène qui se forme entre 300-400°C. Sur les sites de déshydrogénation, présents sur le support et à haute température de réduction ce sont des traces de cyclohexane qui sont détectées entre 200-250°C. La diminution de la sélectivité en ouverture de cycle à températures élevées et conversions élevées est associée au craquage des produits d'ouverture de cycle par les multiples ruptures des liaisons C-C.

b- IrCo calcinés à 400 et 500°C

Après que les sites d'Ir aient été ajoutés au Co/KIT-6 par procédé d'imprégnation, les catalyseurs calcinés à 400°C montrent une diminution de l'activité catalytique comparée à celle des monométalliques. Ceci signifie que l'addition d'Ir a un effet négatif sur les catalyseurs Co/KIT-6 pour la conversion du MCP. Il a été noté que la conversion totale à 200°C pour l'échantillon Co30 réduit à 500°C est de 94,8% et une sélectivité en ouverture de cycle de 32,2% contre une conversion de 17,7% et une sélectivité de 46,3% pour l'échantillon IrCo30. L'ajout du "promoteur" iridium sur les catalyseurs Co/KIT-6 a diminué donc d'environ 80%, à 200°C, l'activité catalytique du MCP de l'échantillon à 30 wt.% en cobalt et d'environ 99% pour celui à 10 wt.% en cobalt réduit à 200°C. Quant à la sélectivité une nette augmentation a été observée.

A basse température de réduction à 200°C, les échantillons non calcinés ne sont pas actifs à 250-300°C alors que ceux calcinés à 400°C le sont à partir de 175-225°C. Une calcination à 400°C, améliore la conversion d'IrCo30 de 0,6% à 93,3% à 250°C pour une température de réduction de 200°C. Pour l'IrCo10, réduit à 200°C, α passe de 1,2% à 81,1% à 300°C. Ce comportement peut être attribué à la forte dispersion de Co sur le mur de la structure interne des pores résultant en une augmentation du nombre de sites actifs accessibles aux molécules de MCP. Dans ces conditions, le rôle principal de la calcination est la redistribution des espèces actives d'oxydes de cobalt sur la surface du catalyseur et dans les pores des solides mésoporeux

IrCo/KIT-6. Le traitement de calcination aide à la formation de catalyseurs IrCo ayant une plus grande dispersion et donc une amélioration de l'accessibilité des sites actifs.

Dans les mêmes conditions de calcination et de réduction, les catalyseurs bimétalliques fortement chargés en cobalt sont plus actifs que les faiblement chargés. A forte charge en cobalt et à une réduction de 500°C, la température de calcination n'a aucun effet sur l'activité catalytique, comme le montre la Figure VI.14, L'échantillon non calciné, calciné à 400°C et celui calciné à 500°C présentent presque les mêmes valeurs de conversion et de sélectivité en ouverture de cycle dans la gamme de températures de 150 à 300°C. La conversion est totale à 300°C avec 100% de craquage exclusivement de C1.

Tableau VI.11 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur bimétallique **IrCo10** en fonction de la température de réaction.

T _{calc} (°C)	T _{réd} (°C)	T (°C)	α (%)	S _{RO} (%)	S _{CR} (%)	S _{RE} (%)
IrCo10						
non calciné	200	300	1,2	46,0	43,3	10,7
		350	57,8	18,7	76,3	5,0
		400	99,5	0,2	98,1	1,7
		450	100	0,0	100,0	0
non calciné	500	200	2,2	42,5	57,5	0
		225	26,4	23,1	76,7	0,2
		250	72,8	10,1	89,8	0,1
		275	93,1	2,8	97,2	0,1
		300	98,3	0,7	99,3	0
		325	99,6	0,2	99,8	0
		350	99,9	0	100	0
500	500	200	1,4	43,1	56,9	0
		225	17,9	22,8	77,2	0
		250	62,0	9,3	90,6	0,1
		275	85,7	3,0	96,9	0,2
		300	94,3	0,8	99,1	0,1
		350	99,2	0	100	0
		400	99,9	0	100	0
400	200	225	5,4	61,7	37,6	0,7
		250	30,3	39,7	59,6	0,7
		275	66,3	20,6	78,7	0,7
		300	81,1	9,7	89,3	1,1
		350	86,2	1,9	95,3	2,9
		400	92,8	0,3	97,2	2,5
400	500	175	0,8	59,1	40,9	0
		200	14,7	38,9	60,8	0,3
		225	80,6	18,8	81,0	0,2
		250	98,9	4,5	95,5	0,1
		275	99,9	0,5	99,5	0
		300	100	0	100	0

Tableau VI.12 : Conversion totale et sélectivités du catalyseur bimétallique **IrCo30** en fonction de la température de réaction.

T _{calc} (°C)	T _{red} (°C)	T (°C)	α (%)	S _{RO} (%)	S _{CR} (%)	S _{RE} (%)
IrCo30						
Non calciné	200	250	0,6	63,9	36,1	0,0
		300	6,2	64,5	33,1	2,4
		350	67,9	10,3	85,0	4,6
		400	99,4	0,1	98,9	1,0
		450	100	0	100	0
Non calciné	500	175	0,9	74,4	25,6	0,0
		200	12,0	48,3	51,1	0,5
		225	78,5	23,7	76,0	0,3
		250	98,4	6,3	93,6	0,1
		275	99,8	0,7	99,3	0
		300	100	0,1	99,9	0
500	500	175	0,9	65,4	34,6	0
		200	17,7	46,3	53,1	0,6
		225	88,8	22,4	77,4	0,2
		250	99,6	4,7	95,2	0
		275	100	0,3	99,7	0
400	200	175	0,3	80,1	19,9	0
		200	5,3	59,3	39,7	1,0
		225	20,7	49,7	49,3	1,0
		250	93,3	15,4	84,4	0,2
		275	97,4	7,4	92,5	0,2
		300	99,8	0,9	99,1	0
		350	100	0	100	0
400	500	175	0,9	71,9	28,1	0
		200	13,6	48,0	51,4	0,6
		225	81,7	23,1	76,6	0,3
		250	98,6	6,1	93,9	0,1
		275	99,9	0,6	99,4	0
		300	100	0	100	0

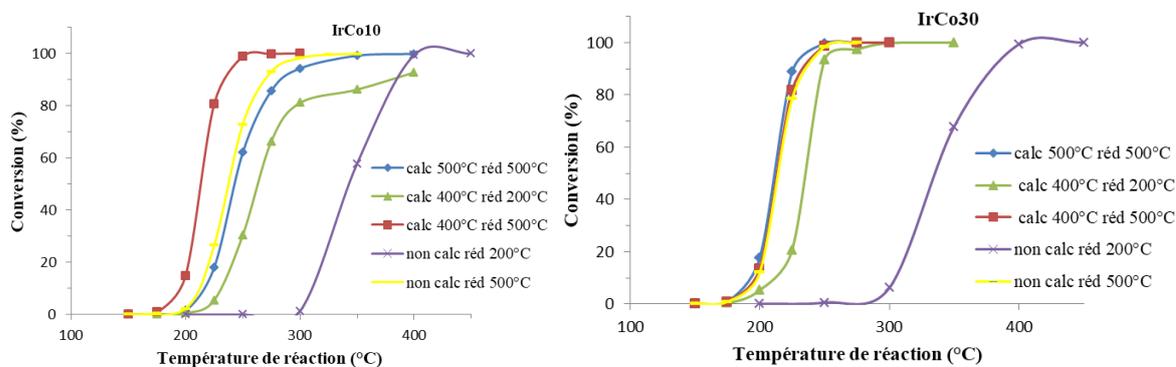


Figure VI.14 : Conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques IrCo10 et IrCo30.

Tableau VI.13 : Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques **IrCo10**.

T _{calc} (°C)	T _{réd} (°C)	T(°C)	Produits de craquage				Ouverture de cycle			Elargissement de cycle		
			C1%	C3%	C4%	C5%	2MP%	3MP%	nH%	Bz%	CH%	3MP/nH
500	500	200	20,3	0	15,4	21,2	27,9	8,1	7,1	0	0	1,1
		225	41,6	0,7	17,5	17,4	15,6	6,1	1,1	0	0	5,5
		250	68,2	0,8	11,3	10,2	5,8	3,1	0,4	0	0,1	7,8
		275	85,5	0,7	6,0	4,7	1,7	1,0	0,2	0,1	0	5,0
		300	94,8	0,4	2,6	1,4	0,4	0,3	0,1	0	0	3,0
		350	99,6	0	0,3	0,1	0	0	0	0	0	-
		400	100	0	0	0	0	0	0	0	0	-
400	200	225	8,2	1,9	9,5	18,0	41,3	18,4	2,0	0	0,7	9,2
		250	21,7	4,1	14,6	19,2	26,0	12,6	1,2	0,1	0,6	10,5
		275	44,1	5,7	14,5	14,4	12,8	6,9	0,9	0,5	0,2	7,7
		300	63,7	5,8	11,1	8,7	5,7	3,3	0,6	1,0	0,1	5,5
		350	88,7	0,0	4,1	2,4	1,0	0,6	0,3	2,9	0	2,0
		400	96,3	0,0	0,7	0,3	0,1	0,1	0,1	2,5	0	1,0
400	500	175	11,2	0,0	9,2	20,4	33,4	15,1	10,6	0	0	1,4
		200	16,7	1,8	17,7	24,6	23,4	14,0	1,5	0	0,3	9,3
		225	41,8	1,0	19,5	18,8	10,5	7,6	0,7	0	0,2	10,9
		250	73,7	1,3	11,7	8,8	2,3	1,9	0,3	0	0,1	6,3
		275	92,5	0,9	4,4	1,8	0,2	0,2	0	0	0	-
		300	99,1	0	0,8	0,2	0	0	0	0	0	-
non calc	200	300	43,3	0	0	0	23,4	13,2	9,5	10,7	0	1,4
		350	55,4	5,1	9,6	6,3	9,9	4,8	4,1	5,0	0	1,2
		400	96,1	0	1,8	0,3	0,1	0,1	0	1,7	0	-
		450	100	0	0	0	0	0	0	0	0	-
non calc	500	200	19,9	0	16,2	21,5	27,2	10,2	5,1	0	0	2,0
		225	40,1	0,5	18,1	17,9	14,9	7,3	0,9	0	0,2	8,1
		250	65,7	0,8	11,9	11,4	6,0	3,6	0,4	0	0,1	9,0
		275	85,2	0,8	6,6	4,5	1,5	1,0	0,2	0	0,1	5,0
		300	94,8	0,4	2,7	1,3	0,4	0,2	0,1	0	0	2,0
		325	98,7	0	0,8	0,3	0,1	0	0	0	0	-

Tableau VI.14 : Distribution des produits en fonction de la température dans la conversion du MCP sur les catalyseurs bimétalliques **IrCo30**.

T _{calc} (°C)	T _{red} (°C)	T(°C)	Produits de craquage				Ouverture de cycle			Elargissement de cycle			
			C1%	C3%	C4%	C5%	2MP%	3MP%	nH%	Bz%	CH%	3MP/nH	
IrCo30													
500	500	175	9,1	0	6,5	19,0	40,8	15,8	8,8	0	0	1,8	
		200	12,6	1,5	14,2	24,8	30,1	14,8	1,4	0	0	10,6	
		225	33,0	3,2	20,0	21,2	12,9	8,8	0,7	0	0	12,6	
		250	64,8	4,6	15,5	10,3	2,3	2,2	0,2	0	0	11	
		275	93,1	0,8	4,3	1,5	0,1	0,1	0	0	0	0	
	400	200	175	9,4	0	0	10,5	45,5	16,7	17,9	0	0	0,9
			200	8,8	1,3	10,0	19,6	43,6	13,8	2,0	0	1,0	6,9
			225	13,6	2,6	13,0	20,1	35,3	13,2	1,3	0	1,0	10,2
			250	50,5	4,6	15,7	13,6	10,3	4,7	0,5	0	0,2	9,4
			275	73,2	1,6	9,8	8,0	4,5	2,5	0,4	0	0,1	6,3
		500	300	94,1	0	3,3	1,7	0,5	0,3	0,1	0	0	3,0
			350	99,8	0	0,2	0	0	0	0	0	0	-
			175	8,4	0	4,9	14,9	46,1	14,7	11,1	0	0	1,3
			200	13,3	1,7	13,5	22,9	33,8	12,7	1,5	0	0,6	8,5
			225	35,2	3,2	18,8	19,4	14,9	7,5	0,7	0	0,3	10,7
Non calciné	200	250	19,0	17,1	0,0	0,0	31,4	18,4	14,1	0	0	-	
		300	11,8	3,6	7,0	10,7	37,4	20,8	6,3	2,4	0	3,3	
		350	71,2	1,3	7,1	5,5	5,4	3,4	1,5	4,6	0	2,3	
		400	97,7	0	0,9	0,2	0,1	0,0	0,0	1,0	0	-	
		450	100	0	0	0	0	0	0	0	0	-	
Non calciné	500	175	25,6	0	0	0	54,8	19,6	0	0	0	-	
		200	13,7	1,7	13,5	22,2	33,1	13,5	1,7	0	0,5	7,9	
		225	35,4	3,1	18,3	19,2	14,9	8,1	0,7	0	0,3	11,6	
		250	70,6	1,2	12,0	9,9	3,4	2,5	0,3	0	0,1	8,3	
		275	92,3	0,6	4,4	2,0	0,4	0,3	0,1	0	0	3	
300	99,0	0	0,7	0,2	0	0	0	0	0	-			

L'ordre de la réactivité est

IrCo30 (calc 400°C et red 500°C) \approx IrCo30 (calc 500°C et red 500°C) \approx IrCo30 (non calc et red 500°C) > IrCo30 (calc 400°C et red 200°C) > IrCo30 (non calc et red 200°C)

Les catalyseurs faiblement chargés en cobalt IrCo10 non calcinés sont légèrement plus actifs que ceux calcinés à 500°C et moins actifs que ceux calcinés à 400°C. Ce comportement est probablement attribué à la forte dispersion des sites actifs sur la structure des pores internes à une température de calcination de 400°C, ainsi résultant en une augmentation du nombre de sites actifs accessibles aux molécules de MCP. Ceci a été confirmé par DRX où le diamètre moyen des particules d'IrCo10 calciné à 400°C (14,6 nm) est plus petit que celui calciné à 500°C (16,0 nm).

Le catalyseur le plus actif pour la conversion du MCP est IrCo30 (calc 400°C et réd 500°C). A 200 °C, il convertit 13,6 % de MCP dans l'ouverture de cycle ($S_{RO} = 48\%$), le craquage ($S_{CR} = 51,4\%$) et l'élargissement de cycle ($S_{RE} = 0,6\%$).

L'étude de la conversion du méthylcyclopentane (MCP) sur les catalyseurs bimétalliques IrCo/KIT-6 en comparaison avec les monométalliques dans la plage de températures de 150 à 450 °C a mené aux résultats suivants :

- Le catalyseur Co30 calciné à 400°C et réduit à 500°C présente une conversion à 200°C de 94,8% ($S_{RO} = 32,2\%$ et $S_{CR} = 67,8\%$) contre une conversion pour IrCo30 de 13,6% ($S_{RO} = 48\%$, $S_{CR} = 51,4\%$ et $S_{RE} = 0,6\%$). Les catalyseurs bimétalliques génèrent donc des traces de produits d'élargissement de cycle.
- Les deux séries de catalyseurs mono et bimétalliques ouvrent le cycle par la liaison carbone secondaire-carbone secondaire via le mécanisme sélectif avec une distribution non statistique et un rapport d'hydrogénolyse 2-MP/3-MP et 3-MP/n-H de 0,9 et 8,4 pour Co30 réduit à 200°C et de 3,2 et 6,9 respectivement pour IrCo30 réduit à 200°C, montrant la prédominance du 2-MP et aussi du 3-MP dans les produits de réaction obtenus avec le catalyseur bimétallique.
- La conversion est totale à 225°C pour Co30 et à 300°C pour les IrCo30 calcinés à 400°C et réduits à 500°C avec 100% de craquage exclusivement des produits C1. Cette propriété de rupture multiple de liaison C-C de ces catalyseurs peut être liée à des réactions qui se produisent sur des sites métalliques.
- La présence de la réaction d'élargissement de cycle est liée à l'existence de sites acides sur la phase active du catalyseur. Ceci est principalement le cas pour les bimétalliques non calcinés réduits à 200°C.
- A haute température, le C1 est le produit dominant quel que soit le catalyseur mono ou bimétallique, ce qui indique que les hautes températures favorisent la formation de méthane. Ce comportement est attribué à la formation possible de structures métalliques qui favorisent la réaction de craquage.
- Bien qu'à la fois les catalyseurs monométalliques et bimétalliques montrent des activités relativement élevées, l'activité des catalyseurs bimétalliques se trouve inférieure à celle des monométalliques dans les mêmes conditions. Cette différence d'activité peut être expliquée par des interactions différentes entre la phase active et le support, avec des effets de nature électronique et/ou géométrique.

- Contrairement aux résultats attendus, aucun effet de synergie, permettant d'améliorer l'activité ainsi que la sélectivité en produits d'ouverture de cycle, n'a été obtenu lors de l'utilisation de l'iridium. Donc l'ajout de l'iridium limite l'ouverture de cycle du MCP par le recouvrement des espèces iridium par le cobalt en inhibant l'adsorption et l'activation de l'hydrogène.
- L'utilisation de l'iridium, comme promoteur, sur les catalyseurs à base de cobalt supportés sur un support mésoporeux tel que KIT-6 ne permet pas d'améliorer l'activité catalytique.

VI.2.2. Réaction d'hydrogénation du CO₂ en méthane

Les catalyseurs monométalliques Co10 et Co30 et bimétalliques IrCo10 et IrCo30, calcinés à 400°C, ont été testés pour leur activité vers l'élimination du CO₂ par la réaction de méthanation, à différentes pressions. Ceci a été réalisé en utilisant un réacteur à lit fixe, à écoulement descendant, chargé avec 50 mg de catalyseur. Le mélange réactionnel gazeux H₂/CO₂/N₂, de rapport molaire 40/10/50, passe en continu à travers le catalyseur. La température varie, par étapes, entre 350 et 500°C. Les échantillons de catalyseur ont été réduits à 400°C, sous un débit d'hydrogène de 30 ml.mn⁻¹ pendant 2h, suivi d'un refroidissement sous un flux d'H₂ jusqu'à la température de 350°C.

La Figure VI.15 montre l'évolution de l'activité et de la sélectivité de nos catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation catalytique du CO₂ en méthane, à pression atmosphérique, en fonction de la température. La présence de CO a été détectée, ce qui indique que la réaction RWGS se produit sur ces catalyseurs. L'hydrogénation du CO₂ sur tous les catalyseurs examinés a donné lieu à la formation du méthane comme produit principal, en dehors de l'eau comme sous-produit. Donc pour tous les catalyseurs, pas d'autres produits à l'exception de CH₄ et CO ont été observés dans le gaz de sortie.

Le Tableau VI.15 révèle que la conversion du CO₂ et la sélectivité en CH₄ de ces catalyseurs sont affectés par la teneur en cobalt. En augmentant la charge de Co de 10 à 30% en poids, l'activité des catalyseurs augmente, par contre la sélectivité diminue. Mais augmenter davantage la teneur en cobalt, en conséquences, avoir une plus grande dimension de cristallites et une plus faible surface du catalyseur entraîneraient une diminution de la conversion du CO₂. L'augmentation de la conversion peut être expliquée par un plus grand nombre de sites actifs de surface formés avec l'augmentation de la charge de cobalt en mesure de convertir plus de CO₂.

La conversion augmente avec la température de réaction de 350 à 450°C. Cependant, elle commence à diminuer au-delà de 450°C. Il est généralement observé que la conversion du CO₂

diminue à des températures très élevées à cause de la réaction RWGS. Aux basses températures, CH_4 et H_2O sont les produits principaux. Lorsque la température augmente au-dessus de 450°C , la formation du sous-produit CO par la réaction RWGS se produit et domine au-dessus de 550°C . De plus l'augmentation de la température est défavorable car la méthanation de CO_2 est fortement exothermique, et fonctionner en dessous de 300°C est nécessaire pour un rendement élevé en CH_4 sous 1 atm.

Il a été constaté, pour toutes les températures à l'exception de 400°C , que les catalyseurs bimétalliques promus révèlent une plus grande conversion de CO_2 comparés à leurs homologues monométalliques avec la même charge en Co et préparés selon la même méthode. Par exemple, le catalyseur Co30 sans Ir présente une conversion de CO_2 de 69,2% à 450°C . Cependant, avec l'ajout de l'Ir, la conversion du CO_2 augmente et correspond à 81,3%. Les sélectivités en CH_4 , dans le gaz de sortie, ont diminué avec l'ajout de l'Ir. La sélectivité en CH_4 à 450°C passe de 90,8% pour Co30 à 85,5% pour IrCo30 et de 68,1% pour Co10 à 58,5% pour IrCo10 à 500°C .

Les courbes de conversion et de sélectivité du catalyseur Co10 et celles de la sélectivité de IrCo10, possèdent une allure particulière, elles diminuent pour atteindre un minimum à 450°C et augmentent alors avec une hausse supplémentaire de température.

Les catalyseurs mono et bimétallique à 10% en Co montrent une conversion similaire à une température de 400°C de 47,2 et 43,9% respectivement en raison de l'approche de l'équilibre de la réaction. Le rendement thermodynamique à cette température est de 97,5%. Il en est de même des catalyseurs mono et bimétallique, plus chargés, à 30% en Co, où des conversions proches de 64,7 et 61,7% respectivement à 400°C ont été enregistrées.

Le meilleur catalyseur, en termes de conversion, est le catalyseur bimétallique à forte charge en Co, le IrCo30, avec une conversion du CO_2 de 81,3% à 450°C et une sélectivité en CH_4 de 85,5%. Le catalyseur le plus sélectif est le monométallique à forte charge en Co, le Co30, avec une sélectivité en CH_4 de 93,6% à 400°C pour une conversion de 64,7%. Notons que la meilleure performance obtenue avec le catalyseur Co/KIT-6 (5-20%) préparé par imprégnation avec ajustement de pH (Chapitre III) affiche une conversion de 88% à 400°C avec une sélectivité en CH_4 de 95%.

La sélectivité en CH_4 augmente avec la température, mais reste faibles comparés à celle obtenus sur des systèmes catalytiques à base de Nickel [68,100,106].

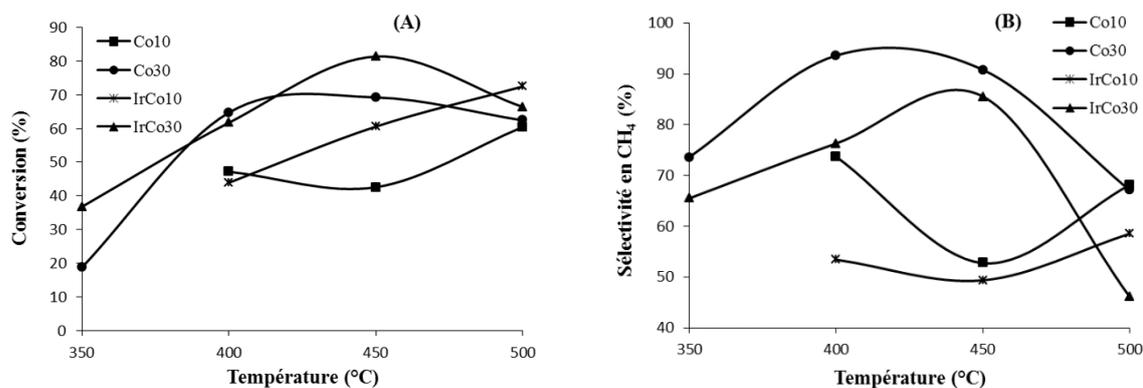


Figure VI.15 : Conversion de CO₂ (A) et sélectivité en CH₄ (B) en fonction de la température, sur les catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C.

Tableau VI.15 : Conversion de CO₂ et sélectivité en CH₄ en fonction de la température sur les catalyseurs mono et bimétalliques calcinés à 400°C.

T (°C)	α %	S _{CH₄} %	T (°C)	α %	S _{CH₄} %
Co10			Co30		
400	47,2	73,7	350	18,8	73,6
450	42,6	52,8	400	64,7	93,6
500	60,4	68,1	450	69,2	90,8
			500	62,4	67,1
IrCo10			IrCo30		
400	43,9	53,4	350	36,8	65,5
450	60,53	49,4	400	61,7	76,3
500	72,43	58,5	450	81,3	85,5
			500	66,4	46,1

L'effet de la pression sur les performances catalytiques a aussi été analysé. Les performances catalytiques des quatre catalyseurs mono et bimétalliques Co10, Co30, IrCo10 et IrCo30 sont testées sous différentes pressions allant 1 à 9 bar. Les résultats sont présentés par les Figures VI.16, VI.17, VI.18 et VI.19.

Pour le catalyseur Co10, à 400°C, la conversion est de 47,2% sous 1 bar et augmente légèrement avec la pression jusqu'à 49,5% à 5 bar ; puis diminue. Le passage de 1 à 5 bar n'entraîne qu'un faible gain supplémentaire de conversion. Toutefois, la sélectivité passe de 73,7% (1 bar) à 81,4% (5 bar) puis 83,2% (9 bar) à une température de 400°C.

La conversion de CO₂ du catalyseur Co10 à 450°C est de 42,6% à 1 bar. Elle augmente progressivement jusqu'à une valeur de 60,5% à 9 bar. La sélectivité en CH₄ à 450°C est de 52,8% à 1 bar. Lorsque la pression est augmentée de 3, 5, 7 à 9 bar, la sélectivité est

progressivement et linéairement améliorée pour atteindre 82,7% à 9 bar. Ainsi, à une température de réaction de 450°C, le passage de 1 à 9 bar a permis une amélioration importante des performances catalytiques de l'ordre de 42%.

La vitesse d'une réaction peut s'écrire : $r \sim k (P_T)^{n_T} \Rightarrow \ln r = n_T \ln P_T + Cte$ quand la température est constante, où P_T est la pression totale et n_T est l'ordre total de la réaction.

Nous remarquons que la conversion du système Co10 à 500°C est de 60,4% à 1 bar ; croît légèrement avec la pression, atteint un maximum de 67,2% à 7 bar, puis décroît. La sélectivité en CH₄ suit le même parcours que la conversion ; elle est de 68,1% à pression atmosphérique, augmente jusqu'à 79,7% sous une pression de 7 bar, puis diminue.

Le tableau suivant est exprimé ci-dessous par le graphe de la Figure VI.16.

Conversion de CO₂ (α %) et sélectivité en CH₄ S_{CH_4} % en fonction de la pression sur le catalyseur monométallique **Co10** ; réduit à 400°C.

P (bar)	Ln P	α %	Ln α	S_{CH_4} %
400°C				
1		47,2	3,85	73,7
3		49,2	3,90	78,2
5		49,5	3,90	81,4
7		46,9	3,85	82,5
9		45,5	3,82	83,2
450°C				
1	0	42,6	3,75	52,8
3	1,099	44,2	3,79	60,1
5	1,609	47,0	3,85	68
7	1,946	49,5	3,90	74,7
9	2,197	60,5	4,10	82,7
500°C				
1		60,4	4,10	68,1
3		62,8	4,14	73,0
5		64,5	4,17	77,2
7		67,2	4,21	79,7
9		61,9	4,13	77,8

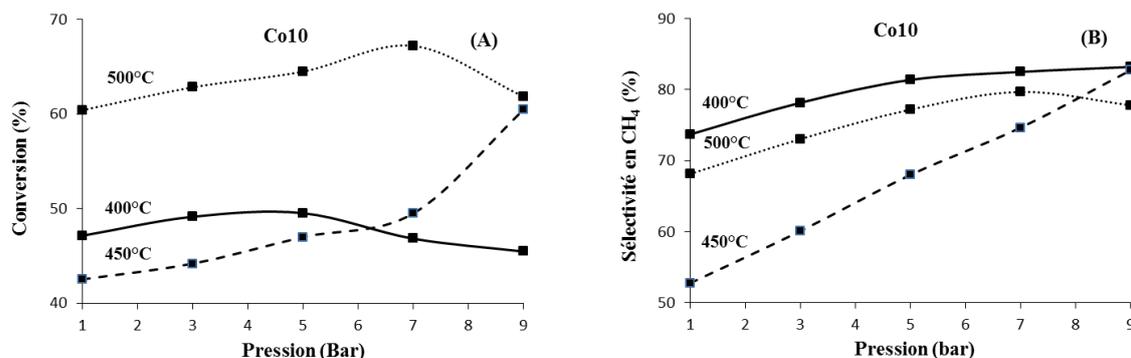


Figure VI.16 : Conversion de CO_2 (A) et sélectivité en CH_4 (B) en fonction de la pression sur le catalyseur monométallique **Co10**; réduit à 400°C .

Sur la Figure VI.16 on voit qu'à 400°C , toute variation de la pression totale ne modifie pas la conversion. On peut en déduire que l'ordre total n_T avec $n_T = n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}_2} \sim 0$.

Par contre on observe un ordre $n_T > 0$ lorsque la réaction a lieu à 450°C et 500°C . L'ordre obtenu a une valeur faible de $n_T = 0,06 \pm 0,01$.

On considère que l'ordre ~ 0 . Ceci signifie que le CO_2 s'adsorbe assez fortement à la surface du catalyseur, ce qui fait qu'une variation de pression ne provoque que très peu de variation d'activité.

la Figure VI.17 montre, en fonction de la pression, les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 obtenues avec le catalyseur IrCo10, réduit à 400°C . On observe que la mise sous pression du catalyseur IrCo10 améliore l'activité catalytique. Cela dérive de la loi de Le Chatelier, qui énonce qu'un système en équilibre soumis à une modification (concentration, température, pression) évolue de manière à contrecarrer la modification imposée de manière à se réajuster à un nouvel état d'équilibre. Dans notre cas, si la pression augmente, le système tendra à diminuer la pression, c'est-à-dire : diminuer le nombre de moles gazeuses de la réaction de méthanation du CO_2 ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), soit favoriser la réaction directe, vers la formation, des produits CH_4 et H_2O .

Une nette différence de conversion est observée entre 400 et 500°C . La conversion à 400°C passe de $43,9\%$ (1 bar) à $64,6\%$ (7 bar) avec une augmentation d'environ 47% puis diminue. Alors que la conversion à 500°C augmente de $72,4\%$ (1 bar) à $79,8\%$ (7 bar) avec une hausse de seulement 10% puis diminue. Les courbes de conversions à 400 et 500°C convergent à 9 bar vers une même valeur de 78% . Concernant la sélectivité en CH_4 du catalyseur IrCo10, nous remarquons que celle-ci augmente avec une hausse de pression, comme observé précédemment avec le monométallique Co10. La courbe de conversion à 450°C adopte un comportement intermédiaire avec une conversion de $60,5\%$ à 1 bar et augmente légèrement

avec la pression pour atteindre 64% à 7 bar. Cette courbe se croise avec la courbe à 400°C et continue à augmenter, mais cette fois-ci brutalement jusqu'à 78% à 9 bar.

A 400 et 500°C, les sélectivités de IrCo10 varient de 53,4 (1 bar) à 77,1% (9 bar) soit une hausse de l'ordre 44% et de 58,5% (1 bar) à 68% (7 bar) soit une hausse d'environ 16% respectivement. A 450°C, la sélectivité passe de 49,4% à 84% entre 1 et 9 bar d'une façon linéaire, ce qui correspond à un gain de sélectivité de 70%. Au-delà de 7 bar, la sélectivité à 450°C se démarque de celles observées à 400 et 500°C.

On conclut que l'utilisation du matériau Co10 dopé par le métal noble Ir, le IrCo10, sous quelques bar de pression a engendré une amélioration de ses performances catalytiques. On note que l'utilisation d'une pression de 7 bar semble être optimale.

Le tableau suivant est exprimé ci-dessous par le graphe de la Figure VI.17.

Conversion de CO₂ (α %) et sélectivité en CH₄ S_{CH_4} % en fonction de la pression sur le catalyseur monométallique **IrCo10** ; réduit à 400°C.

P (bar)	α %	Ln α	S_{CH_4} %	ordre n_T
400°C				
1	43,9	3,78	53,4	
3	54,1	3,99	65,6	
5	58,4	4,07	73,3	$n_T \sim 0,2$
7	64,6	4,17	76,0	
9	63,6	4,15	77,1	
450°C				
1	60,5	4,10	49,4	
3	63,4	4,15	58,8	
5	63,1	4,14	66,0	$n_T \sim 0,1$
7	64,3	4,16	73,7	
9	78,0	4,36	84,0	
500°C				
1	72,4	4,28	58,5	
3	74,2	4,31	64,9	
5	73,6	4,30	66,3	$n_T \sim 0,05$
7	79,8	4,38	68,0	
9	78,2	4,36	67,0	

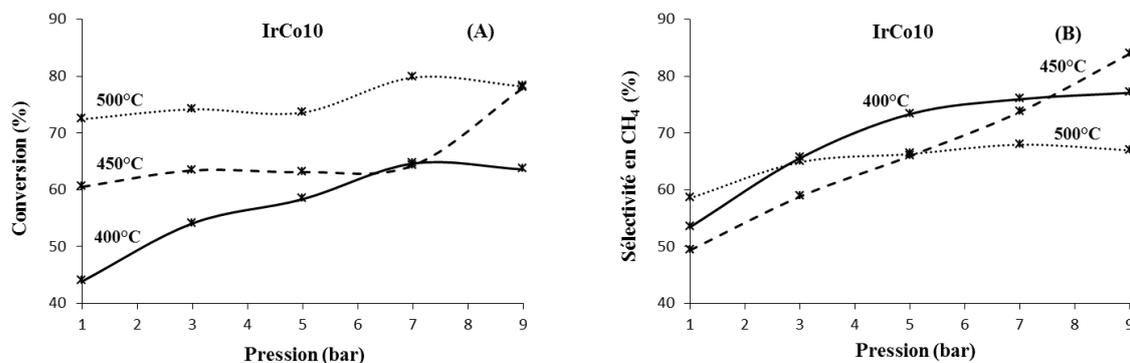


Figure VI.17 : Conversion de CO₂ (A) et sélectivité en CH₄ (B) en fonction de la pression sur le catalyseur bimétallique **IrCo10**; réduit à 400°C.

Il est à signaler que l'ordre global trouvé pour le catalyseur IrCo10 est faible, mais un peu plus élevé qu'avec **Co10**.

Le tableau suivant est exprimé ci-dessous par le graphe de la Figure VI.18.

Conversion de CO₂ (α %) et sélectivité en CH₄ S_{CH_4} % en fonction de la pression sur le catalyseur monométallique **Co30** ; réduit à 400°C.

P (bar)	α %	Ln α	S_{CH_4} %	ordre n_T
350°C				
1	18,8	2,93	73,6	En supprimant la 1 ^{ère} et la dernière manipulation $n_T \sim 0,10 \pm 0,05$
3	19,9	2,99	80,7	
5	20,8	3,03	86,2	
7	22,1	3,10	90,1	
9	29,2	3,37	92,5	
400°C				
1	64,7		93,6	Ici α est constante quelle que soit la pression, donc $n_T \sim 0$
3	66,3		94,8	
5	62,0		93,7	
7	61,6		94,3	
9	63,5		94,6	
450°C				
1	69,2		90,8	Ici α est constante quelle que soit la pression, donc $n_T \sim 0$
3	72,9		93,0	
5	75,9		94,3	
7	76,2		94,5	
9	71,6		93,5	
500°C				
1	62,4	4,13	67,1	En supprimant la 1 ^{ère} et la dernière manipulation $n_T \sim 0,18 \pm 0,05$
3	62,9	4,14	73,7	
5	66,9	4,20	81,2	
7	74,4	4,31	87,6	
9	81,8	4,40	95,1	

Les performances catalytiques du catalyseur **Co30** en fonction de la pression sont représentées par la Figure VI.18. En augmentant la pression la conversion de CO₂ et la sélectivité en CH₄ du système Co30 ont été très peu modifiées à 400 et 450°C. A 350°C, la conversion est passée de 18,8% (1 bar) avec une sélectivité de 73,6% à 29,2% (9 bar) avec une sélectivité de 92,6%. Une nette amélioration est observée pour la sélectivité à 500°C où elle passe de 67,1% (1 bar) à 95,1% (9 bar).

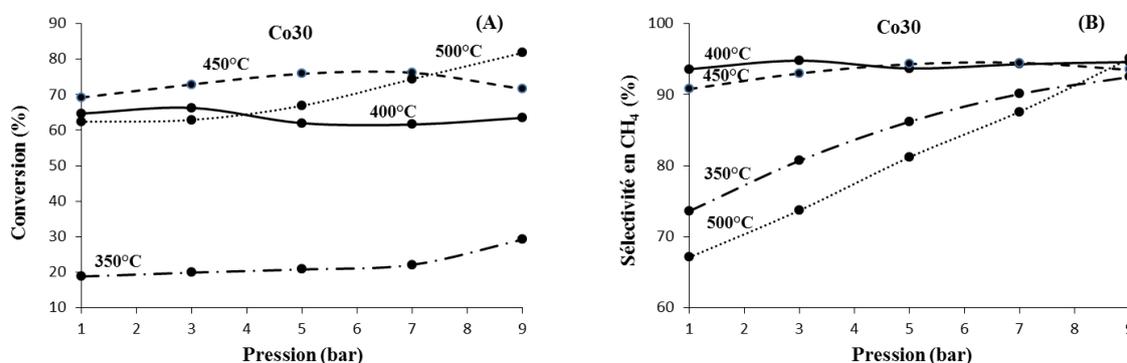


Figure VI.18 : Conversion de CO₂ (A) et sélectivité en CH₄ (B) en fonction de la pression sur le catalyseur monométallique **Co30**; réduit à 400°C.

La valeur des ordres est un peu plus élevée. En catalyse hétérogène en général les valeurs des ordres sont : 0 ; 0,5 et 1.

Les performances catalytiques du catalyseur IrCo30 ont été testées sous différentes pressions variant de 1 à 9 bar. Les résultats sont présentés dans la Figure VI.19. L'augmentation de la pression améliore l'activité et la sélectivité du matériau atteignant des valeurs maximales à 9 bar pour les différentes températures. La mise sous pression n'améliore les performances catalytiques de IrCo30 à 450°C, que de seulement 6%.

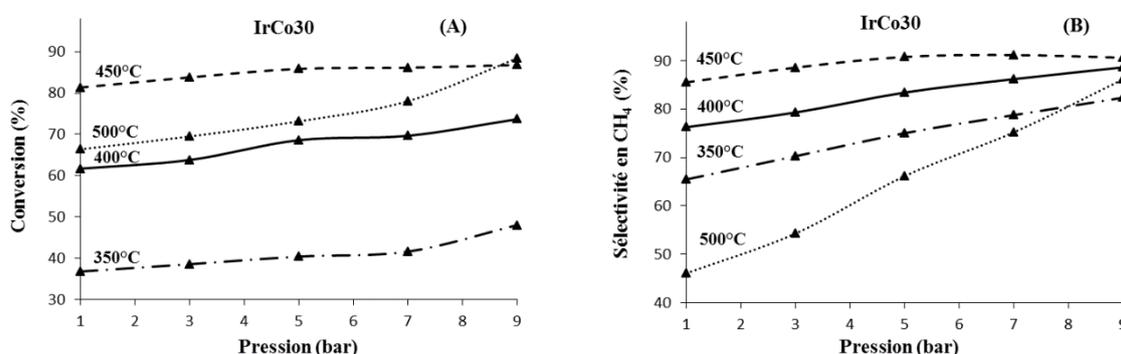


Figure VI.19 : Conversion de CO₂ (A) et sélectivité en CH₄ (B) en fonction de la pression sur le catalyseur bimétallique **IrCo30**; réduit à 400°C.

Cependant, une importante amélioration de la sélectivité a été notée à 500°C, comme pour le monométallique sous pression, passant de 46,1% (1 bar) pour une conversion de 66,4% à 86,2% (9 bar) pour une conversion de 88,4%, soit une hausse d'environ 87%.

Le tableau suivant est exprimé ci-dessous par le graphe de la Figure VI.19.

Conversion de CO₂ (α %) et sélectivité en CH₄ S_{CH_4} % en fonction de la pression sur le catalyseur monométallique **IrCo30** ; réduit à 400°C.

P (bar)	Ln P	α %	Ln α	S_{CH_4} %
350°C				
1	0	36,8	3,61	65,5
3	1,099	38,6	3,65	70,3
5	1,609	40,4	3,70	75,1
7	1,946	41,6	3,73	78,8
9	2,197	48	3,87	82,4
400°C				
1		61,7	4,12	76,3
3		63,8	4,16	79,3
5		68,6	4,23	83,4
7		69,7	4,24	86,2
9		73,7	4,30	88,6
450°C				
1		81,3	4,40	85,5
3		83,8	4,43	88,6
5		85,9	4,45	90,8
7		86,1	4,46	91,2
9		86,8	4,46	90,6
500°C				
1		66,4	4,20	46,1
3		69,5	4,24	54,3
5		73,2	4,29	66,2
7		78	4,36	75,2
9		88,4	4,48	86,2

Les variations de conversions en fonction des pressions est faible. La valeur de l'ordre est de $n_T = 0,12 \pm 0,03$.

Gao *et al.* [339] ont étudié l'effet de la pression, de la température et des différents rapports H₂/CO₂ sur la méthanation du CO₂, c'est-à-dire sur la conversion du CO₂, la sélectivité et le rendement en CH₄. Il a été constaté que la conversion du CO₂ est inversement proportionnelle à la température et directement proportionnelle à la pression. Le passage à une proportionnalité directe avec la température à 1 atm a lieu au-delà de 600°C. Il est attribué à la

réaction RWGS qui domine le système et la consommation de CO_2 . Les auteurs notent que le CO_2 est plus difficile de méthaniser que le CO à la même température et pression, même si la sélectivité en CH_4 est meilleure dans la méthanation de CO_2 . Les rapports H_2/CO_2 , les plus élevées, conduisent à des valeurs de conversion du CO_2 et de sélectivité en CH_4 plus élevées.

Comme illustré par la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs la méthanation de CO_2 est thermodynamiquement favorable à une faible température, haute pression et un rapport H_2/CO_2 (égal ou supérieur à 4) est nécessaire pour optimiser le processus [339].

- Ces matériaux préparés par une nouvelle méthode (décrite dans le chapitre II) présentent des performances catalytiques prometteuses comme catalyseurs hétérogènes pour l'hydrogénation du CO_2 en méthane.
- Le procédé de préparation a un effet sur la modification de la dispersion du réseau d'oxyde métallique pendant la réaction. En conséquence, les catalyseurs monométalliques Co10 et Co30 présentent une activité plus faible dans la réaction de méthanation du CO_2 que les catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement du pH (Chapitre III).
- La performance catalytique de méthanation du CO_2 sur des catalyseurs mono et bimétallique dépend fortement de l'addition de l'iridium. L'addition de l'Ir favorise l'activité mais défavorise la sélectivité en CH_4 . Cette amélioration de l'activité peut être expliquée par une augmentation du nombre de sites actifs réductibles à la surface du catalyseur, après introduction de l'Ir sur Co, comme il a été mentionné auparavant en analyse TPR.
- Les meilleures performances, en hydrogénation du CO_2 en méthane, sont obtenues avec le système Co30 à 500°C et sous 9 bar montrant une conversion de CO_2 de 81,8% et une sélectivité en CH_4 de 95,1%. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec le catalyseur le plus performant préparé par imprégnation avec ajustement de pH, le Co/KIT-6 (5-20%), du chapitre III, testé à 400°C et 1 bar, avec une conversion de 88% et une sélectivité de 95%.
- Par ailleurs la forte chaleur d'adsorption du CO_2 sur ces catalyseurs conduit à des valeurs de l'énergie apparente d'activation faibles et à des ordres totaux de réaction voisins de zéro.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail a consisté, dans un premier temps, à développer des catalyseurs compétitifs, aux performances catalytiques proches de celles des métaux précieux pour l'ouverture de cycle du méthylcyclopentane (MCP). Ceci afin de pouvoir substituer les métaux nobles par d'autres sites actifs moins coûteux et beaucoup plus disponibles naturellement. Pour cela des catalyseurs à base de cobalt, supporté sur un support mésoporeux à symétrie cubique KIT-6, ont été synthétisés par différentes voies, caractérisés et testés dans la conversion du MCP. Dans un deuxième temps, les catalyseurs les plus performants pour l'ouverture de cycle du MCP ont été testés pour la réaction d'hydrogénation du CO₂ en méthane.

- Des catalyseurs mésoporeux Co-KIT-6, ordonnés avec une structure *Ia3d* cubique bicontinue et différentes charges en cobalt, ont été synthétisés avec succès en utilisant une approche hydrothermale. Les diverses caractérisations par MEB, MET, adsorption /désorption de N₂ et DRX aux petits angles ont montré que tous les échantillons ont des mésostructures cubiques bien organisées et que l'intégrité structurale est préservée pour des charges de cobalt allant jusqu'à un rapport n_{Si}/n_{Co} de 10. L'activité catalytique des catalyseurs Co-KIT-6 pour la conversion du MCP augmente significativement avec la teneur en cobalt. Le Co-KIT-6 avec différents rapports n_{Si}/n_{Co} présente une sélectivité remarquable pour l'ouverture de cycle avec la formation exclusive de n-H (100%) par la rupture de la liaison C-C endocyclique.
- L'influence de la méthode de préparation a été également étudiée. Des catalyseurs monométalliques Co/KIT-6 ont été préparés via trois techniques : synthèse directe, adsorption et imprégnation avec ajustement de pH. Pour cette dernière méthode de préparation, des paramètres ont été étudiés tels que : la teneur en cobalt, le pH de la solution, la température et la durée de réduction, sur les propriétés catalytiques des systèmes Co/KIT-6 pour la réaction de conversion du MCP. L'évolution de la conversion du MCP a montré que les catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH présentent, d'une façon générale, une meilleure activité : - en conversion du MCP et - en sélectivité d'ouverture de cycle du MCP comparativement à ceux préparés par adsorption et synthèse directe. Ces différences peuvent être interprétées par des structures électroniques différentes des sites actifs et par conséquent l'état de surface des catalyseurs n'est pas le même. Il a été trouvé que le pH = 3-5 permet d'augmenter l'activité catalytique, mais également la sélectivité en produits d'ouverture de cycle, tandis que le pH=9 favorise la formation exclusive de n-H et de C1. La valeur de l'énergie apparente d'activation pour les catalyseurs

préparés par imprégnation avec ajustement de pH est située entre 23 et 39 kcal.mol⁻¹. Cette différence dans les valeurs des énergies d'activation peut être expliquée par la coexistence simultanée de mécanismes distincts.

- Les catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH à forte charge en cobalt (20%) ont également été testés pour l'hydrogénation du CO₂. Il a été mis en évidence l'effet déterminant du pH de la solution d'imprégnation sur les propriétés du cobalt dans cette réaction. Le système Co/KIT-6 (5-20%), préparé à pH= 5, se révèle être le plus prometteur, il a affiché d'excellentes performances catalytiques dans la réaction d'hydrogénation du CO₂ en méthane. Une conversion de 88% à 400°C avec une sélectivité en CH₄ de 95% ont été enregistrées. Elles sont relativement élevées comparées à celles obtenues sur différents systèmes rapportés dans la littérature. Les meilleures performances catalytiques de ce système sont attribuées à la réductibilité importante des oxydes de cobalt dans cet échantillon. La densité élevée en cobalt actif favorise la réaction de méthanation au détriment de la réaction du RWGS. Ainsi, le Co/KIT-6 (5-20%) semble être un catalyseur approprié pour l'hydrogénation du CO₂ à haute température. Cependant, d'autres études sont nécessaires pour soutenir ces résultats.
- Des catalyseurs à base de cobalt, modifiés par des alcalinoterreux supportés sur KIT-6, ont été synthétisés par une nouvelle méthode, pour être évalués dans la conversion du MCP en milieu réducteur et dans l'hydrogénation du CO₂ en CH₄. Ils présentent deux bandes d'absorption UV-vis, attribuées aux ions Co³⁺ (octaédrique) et Co²⁺ (tétraédrique) dans la phase spinelle bien ordonnée d'oxyde mixte Co₃O₄. C'est la phase dominante et elle se produit en forte concentration en présence de strontium. Les catalyseurs disposent d'ions Co²⁺ en symétrie octaédrique typique des espèces CoO. Ces dernières présentes sous forme de nanoparticules CoO agrégées peuvent résulter de la distorsion de la charpente ou de l'exclusion partielle de Co²⁺ du réseau vers les sites extra-réseau lors de la calcination. L'analyse XPS confirme la présence de ces espèces Co²⁺ (octaédrique) et ceci dans les catalyseurs Co-Mg/KIT-6, Co-Ba/KIT-6 et Co-Sr/KIT-6 qui peut être considérée comme la preuve d'une forte interaction de l'espèce « cobalt » avec la surface du support KIT-6.
- L'addition d'alcalino-terreux améliore la dispersion du cobalt. Ceci peut être lié à la présence d'interactions suffisamment fortes, comme déjà mentionné auparavant, facilitant la redistribution des espèces imprégnées au cours de l'étape de séchage. Donc pour une structure 3D (KIT-6) avec des mésopores cylindriques interconnectés, la formation d'espèces spinelles Co₃O₄ dispersées de manière homogène, en présence d'alcalino-terreux, semble être facilitée dans ce type de silices mésoporeuses avec des pores de plus de 6 nm.

- l'aptitude des alcalino-terreux, seuls supportés sur KIT-6, à former des produits d'élargissement de cycle a été supprimée en présence du cobalt. La faible activité acide des catalyseurs bimétalliques est donc démontrée par l'absence de formation de benzène.
- Les produits formés sur les catalyseurs monométallique Co/KIT-6 et bimétalliques Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) correspondent à la réaction désirée d'ouverture de cycle (2-MP, 3-MP et n-H) ; ce qui n'était pas le cas des catalyseurs monométalliques alcalino-terreux.
- Les catalyseurs Co/KIT-6, imprégnés d'alcalino-terreux, sont très actifs pour la réaction du MCP (100% de conversion à environ 300-350°C) mais très peu sélectifs pour l'ouverture de cycle. Les conversions (performances catalytiques) à des températures de réduction et de réaction de 250°C évoluent dans l'ordre suivant :
Co-Sr/KIT-6 (86%) > Co/KIT-6 (48,1%) > Co-Ba/KIT-6 (31,3%) > Co-Ca/KIT-6 (5,9%) ≈ Co-Mg/KIT-6 (6,2%).
- Ces résultats montrent une différence de comportement catalytique des systèmes étudiés qui semble être liée à la taille des pores (légèrement plus grande pour Co-Sr/KIT-6 [10,3 nm] comparée à celles des autres catalyseurs [9,8 nm]).
- Le catalyseur le plus performant étant Co-Sr/KIT-6 ; le strontium (Sr) améliore à la fois l'activité par site à basse température de réduction de 250°C et la sélectivité à une température de réduction de 400°C.
- La diminution considérable des performances catalytiques de Co-Mg/KIT-6 en comparaison au catalyseur monométallique Co/KIT-6 a été expliquée par une surface du solide moins riche en cobalt comme cela a été confirmé par UV-visible.
- Il a été noté une réductibilité plus difficile du catalyseur Co-Ca/KIT-6, liée aux températures de réduction de Co_3O_4 et CoO déplacées vers des valeurs élevées et à la présence de silicates de cobalt confirmée par la perte en activité. Les résultats des tests catalytiques permettent donc de conclure que les performances catalytiques représentent également un autre moyen de caractérisation du catalyseur.
- En analysant les données des valeurs des énergies d'activation pour la conversion du MCP, pour les catalyseurs Co-Sr/KIT-6, Co-Mg/KIT-6 et Co/KIT-6, nous en avons conclu que la nature des centres actifs n'est pas affectée par le traitement de réduction.
- L'activité relativement faible des catalyseurs Co/KIT-6 et Co-M/KIT-6 (M : Mg, Ca, Sr, Ba) dans l'hydrogénation de CO_2 est attribuée à la faible teneur en cobalt métallique à la surface du support, à la forte interaction métal-support induite lors de la préparation et / ou à la

procédure de prétraitement. La mise sous pression n'est pas très bénéfique, puisque le passage de 1 bar à 9 bar n'améliore que très peu les conversions de ces catalyseurs pour l'hydrogénation du CO₂. Par contre, la sélectivité en méthane passe du simple au double pour Co/KIT-6 et Co-Sr/KIT-6. On peut donc noter que la mise sous pression améliore la capacité d'hydrogénation du catalyseur en supprimant la réaction RWGS afin de former CH₄ aux dépens de CO et change la distribution du produit.

- Le catalyseur Co-Sr/KIT-6, dans notre travail, se révèle être le meilleur catalyseur pour la conversion du MCP en milieu réducteur et aussi dans l'hydrogénation du CO₂. Ce catalyseur bimétallique facilite donc les ruptures de la liaison C-C du cycle naphénique et la liaison C=O du dioxyde de carbone.
- Pour les catalyseurs mono et bimétalliques à base de Co et Co-Ir, préparés aussi par une nouvelle méthode, l'analyse de leur répartition poreuse montre qu'ils présentent une seule distribution en taille de pores avec un diamètre compris entre 6,6 - 6,9 nm. Nous avons observé : i)- par DRX que l'iridium disperse mieux le cobalt dans le catalyseur faiblement chargé (10% en poids) ; et-ii)- par analyse XPS une diminution du rapport Co/Si avec l'introduction de l'iridium. Ceci est dû à un recouvrement partiel des particules de cobalt par les particules d'iridium au cours de la seconde étape de l'imprégnation successive.
- Ces catalyseurs montrent des activités relativement élevées pour la conversion du MCP. Cependant les bimétalliques se sont montrés moins performants que leurs homologues monométalliques. Les deux séries de catalyseurs « ouvrent » le cycle par les liaisons carbone secondaire-carbone secondaire via le mécanisme sélectif avec une distribution non statistique. Une prédominance du 2-MP et du 3-MP est observée avec les catalyseurs à forte charge en cobalt, Co30 et IrCo30 réduits à 200°C. Aucun effet de synergie n'a été observé lors de l'introduction de l'iridium. Donc l'ajout de l'iridium limite l'ouverture de cycle du MCP par le recouvrement des espèces iridium sur le cobalt en inhibant l'adsorption et l'activation de l'hydrogène.
- La performance catalytique de méthanation du CO₂ sur ces mêmes catalyseurs dépend fortement de l'addition de l'iridium. L'introduction de l'Ir favorise l'activité mais défavorise la sélectivité en CH₄. Cette amélioration de l'activité peut être expliquée par l'augmentation du nombre de sites actifs réductibles à la surface du catalyseur, après introduction de l'Ir sur Co, comme mentionné par les analyses de TPR. Le système Co30, testé à 500°C et sous 9 bar, s'est avéré être le plus performant en hydrogénation du CO₂ avec une conversion de CO₂ de 81,8% et une sélectivité en CH₄ de 95,1% attribué à la présence simultanée de

l'oxyde de Cobalt Co_3O_4 et de Co^{2+} . La forte chaleur d'adsorption du CO_2 sur ces catalyseurs conduit à des valeurs de l'énergie apparente d'activation faibles et à des ordres totaux de réaction voisins de zéro.

- Les matériaux mésoporeux à base d'oxydes de cobalt, qui ont été synthétisés, sont de bons candidats pour la conversion du MCP. Ils peuvent transformer le MCP en produits à indice de cétane élevé (2-MP, 3-MP et n-H) dans le but d'améliorer la qualité des carburants. Ils peuvent être considérés comme des substituants potentiels et une alternative crédible aux métaux nobles. En ouvrant ainsi une nouvelle voie pour l'industrie pétrolière en concordance avec la législation économique et environnementale. Ces mêmes matériaux affichent d'excellentes performances catalytiques dans la méthanation du CO_2 , réaction cruciale pour des raisons énergétiques et environnementales. C'est l'un des processus les plus importants pour la production de carburant synthétique à partir de gaz naturel afin de compenser la diminution des réserves de pétrole brut.

Les résultats, prometteurs obtenus, nous laisse envisager :

- Un compromis entre la proportion de Co et de Sr. Il est nécessaire pour optimiser les performances du système Co-Sr/KIT-6 préparé par cette nouvelle méthode d'imprégnation suivie de mise en autoclave.
- Une étude de la basicité du système le plus performant Co-Sr/KIT-6 et la relier à l'activité et à la sélectivité des produits obtenus dans la réaction de conversion du MCP et d'hydrogénation du CO_2 en méthane.
- De réaliser une étude de l'effet du pH (dans la synthèse par voie hydrothermale) sur les performances des catalyseurs mésoporeux Co-KIT-6.
- D'essayer d'incorporer simultanément le cobalt et le strontium au polymère par voie directe hydrothermale et de synthétiser ainsi un catalyseur bimétallique qui sera testé pour les deux réactions étudiées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Fechete I., Vedrine J.C., Nanoporous materials as new engineered catalysts for the synthesis of green fuels, *Molecules* 20 (2015) 5638–5666.
- [2] Wang W., Wang S., Ma X., Gong J., Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3703–3727.
- [3] Yuanwang D., Meilin Z., Dong X., Xiaobei C., An analysis for effect of cetane number on exhaust emissions from engine with the neural network, *Fuel* 81 (2002) 1963–1970.
- [4] Guibet J.-C., *Carburants et moteurs Tome 1*, Ed Technip, Paris 1997.
- [5] Wauquier J.-P., *Raffinage du pétrole*, Ed Technip, Paris, 1994.
- [6] Stanislaus A., Cooper B.H., Aromatic hydrogenation catalysis: a review, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 75–123.
- [7] Barbier J., Lamy-Pitara E., Marecot P., Boitiaux J.P., Cosyns J., Verna F., Role of sulfur in catalytic hydrogenation reactions, *Adv. Catal.* 37 (1990) 279–318.
- [8] Santana R., Do P., Santikunaporn M., Alvarez W., Taylor J., Sughrue E., Resasco D., Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels, *Fuel*, 85 (2006) 643–656.
- [9] Ribeiro F.R., Guisnet M., *Les zéolithes : un monde au service de la catalyse*, EDP Sciences, 2006.
- [10] Boulaoued A., Fechete I., Donnio B., Bernard M., Turek P., Garin F., Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo–Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP, *Micro. Meso. Mater.* 155 (2012) 131–142.
- [11] Fechete I., Ersen O., Garin F., Lazarc L., Rach A., Catalytic behavior of MnMCM-48 and WMnMCM-48 ordered mesoporous catalysts in a reductive environment: A study of the conversion of methylcyclopentane, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 444–453.
- [12] Merkache R., Fechete I., Maamache M., Bernard M., Turek P., Al-Dalama K., Garin F., 3D ordered mesoporous Fe-KIT-6 catalysts for methylcyclopentane (MCP) conversion and carbon dioxide (CO₂) hydrogenation for energy and environmental applications, *Appl. Catal. A*: 504 (2015) 672–681.
- [13] Ardakani S.J., Smith K.J., A comparative study of ring opening of naphthalene, tetralin and decalin over Mo₂C/HY and Pd/HY catalysts, *Appl. Catal. A*: 403 (2011) 36–47.
- [14] Santana R.C., Do P.T., Santikunaporn M., Alvarez W.E., Taylor J.D., Sughrue E.L., Resasco D.E., Evaluation of different reaction strategies for the improvement of cetane number in diesel fuels, *Fuel*, 85 (2006) 643–656.

- [15] Du H., Fairbridge C., Yang H., Ring Z., The chemistry of selective ring-opening catalysts, *Appl. Catal. A*: 294 (2005) 1–21.
- [16] McVicker G.B., Daage M., Touvelle M.S., Hudson C.W., Klein D.P., Baird Jr W.C., Cook B.R., Chen J.G., Hantzer S., Vaughan D.E.W., Ellis E.S., Feeley O.C., Selective ring opening of naphthenic molecules, *J. Catal.* 210 (2002) 137–148.
- [17] Van Senden J.G., Van Broekhoven E.H., Wreesman C.T.J., Ponc V., Selectivity of iridium catalysts in reactions of C6 hydrocarbons: The role of surface carbonaceous layers and metal particle size, *J. Catal.* 87 (1984) 468–477.
- [18] Gault F.G., Mechanisms of skeletal isomerization of hydrocarbons on metals, *Adv. Catal.* 30 (1981) 1–95.
- [19] Chow M., Park S.H., Sachtler W.M.H., Ring enlargement and ring opening over mono- and bifunctional catalysts, *Appl. Catal.* 19 (1985) 349–364.
- [20] Zimmer H., Paál Z., Reactions of alkylcyclopentanes over pt catalysts, *J. Mol. Catal.* 51 (1989) 261–278.
- [21] Zhuang Y., Frennet A., Methylcyclopentane hydrogenolysis on EuroPt-1 (Pt/SiO₂), EuroPt-3 (Pt/Al₂O₃) and EuroPt-4 (PtRe/Al₂O₃) catalysts, *Appl. Catal. A*: 134 (1996) 37–52.
- [22] Bai X., Sachtler W.M.H., Methylcyclopentane conversion catalysis by zeolite encaged palladium clusters and palladium-proton adducts, *J. Catal.* 129 (1991) 121–129.
- [23] Bai X., Zhang Z., Sachtler W.M.H., Direct and indirect promotion of Pd/Y by Ca²⁺ ions, *Appl. Catal.* 72 (1991) 165–178.
- [24] Hoffmeister M., Butt J.B., Selectivities in methylcyclopentane and n-hexane conversion on some metal-loaded SAPO-11 catalysts, *Appl. Catal. A*: 82 (1992) 169–184.
- [25] Del Angel G., Coq B., Dutartre R., Figueras F., The influence of particle size and support on the catalytic properties of rhodium for hydrogenolysis of hexanes and methylcyclopentane, *J. Catal.* 87 (1984) 27–34.
- [26] Schepers F.J., Van Senden J.G., Van Broekhoven E.H., On the Strong Metal-Support Interactions effects in the reactions of hydrocarbons, *J. Catal.* 94 (1985) 400–407.
- [27] Fenoglio R.J., Nuñez G.M., Resasco D.E., Effects of oxidation and reduction treatments on methylcyclopentane hydrogenolysis over Rh/TiO₂ and Rh/SiO₂ catalysts, *J. Catal.* 121 (1990) 77–88.
- [28] McCarthy T.J., Lei G.-D., Sachtler W.M.H., Methylcyclopentane Conversion Catalysis over Zeolite-Y Encaged Rhodium: A Test for the Metal-Proton Adduct Model, *J. Catal.* 159 (1996) 90–98.

- [29] Teschner D., Matusek K., Paál Z., Ring opening of methylcyclopentane on alumina-supported Rh catalysts of different metal loadings, *J. Catal.* 192 (2000) 335–343.
- [30] Weitkamp J., Dauns, H, Ernst S., Karge H., Transalkylation and isomerization of aromatic alkyls in wide-porous and medium-porous zeolite catalysts, *Erdöl und Kohle, Erdgas Petrochemie*, 37 (1984) 442–442.
- [31] Hayek K., Kramer R., Paál Z., Metal-support boundary sites in catalysis, *Appl. Catal. A*: 162 (1997) 1–15.
- [32] Kramer R., Zuegg H., The hydrogenolysis of methylcyclopentane on platinum model catalysts: II. Particle size effect on PtSiO₂ catalysts due to adlineation of platinum and silica, *J. Catal.* 85 (1984) 530–535.
- [33] Maire G., Plouidy G., Prudhomme J.C., Gault F.G., The mechanisms of hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons on metals: I. Hydrogenolysis of cyclic hydrocarbons, *J. Catal.* 4 (1965) 556–569.
- [34] Garin F., Maire G., Possible surface intermediates in alkane reactions on metallic catalysts, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 100–106.
- [35] Dartigues J.M., Chambellan A., Gault F.G., Isomerization on metals. Correlation between metal particle size and reaction mechanisms, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 856–857.
- [36] Gault F.G., Amir-Ebrahimi V., Garin F., Parayre P., Weisang F., Skeletal rearrangements of hydrocarbons on metals, *Bul. Soc. Chim. Belg.* 88 (1979) 475–495.
- [37] Jacobs G., Ghadiali F., Pisanu A., Borgna A., Alvarez W.E., Resasco D.E., Characterization of the morphology of Pt clusters incorporated in a KL zeolite by vapor phase and incipient wetness impregnation. Influence of Pt particle morphology on aromatization activity and deactivation, *Appl. Catal. A*: 188 (1999) 79–98.
- [38] Alvarez W.E., Resasco D.E., Methylcyclopentane Ring Opening as a Reaction Test for Pt Catalysts Supported on Non-acidic Materials, *J. Catal.* 164 (1996) 467–476.
- [39] Vaarkamp M., Dijkstra P., Van Grondelle J., Miller J.T., Modica F.S., Koningsberger D.C., Van Santen R.A., The Effect of Hydrogen Partial Pressure on Methylcyclopentane Ring Opening. *J. Catal.* 151 (1995) 330–337.
- [40] Garin F., Girard P., Maire G., Lu G., Guzzi L., Isomerization of 2-methylpentane and ring opening of methylcyclopentane over Pt-CoNaY catalysts, *Appl. Catal. A*: 152 (1997) 237–247.
- [41] Paál Z., Tétényi P., A new classification of metal catalysts in skeletal reactions of hydrocarbons, *Nature*, 267 (1977) 234–236.

- [42] Teschner D., Paál Z., Ring opening of methylcyclopentane over Al₂O₃ and SiO₂ supported Rh catalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* 68 (1999) 25–33.
- [43] Wang Z., Nelson A.E., Characterization and Evaluation of Methylcyclopentane and Cyclohexane Ring Opening over Ir/ZrO₂–MoO₃ Catalysts, *Catal. Lett.* 123 (2008) 226–232.
- [44] Chamam M., Wootsch A., Pirault-Roy L., Boghian I., Paál Z., Methylcyclopentane transformation on Ge–Rh bimetallic catalysts prepared by organometallic grafting, *Catal. Commun.* 8 (2007) 686–692.
- [45] Chamam M., Lázár K., Pirault-Roy L., Boghian I., Paál Z., Wootsch A., Characterization and catalytic properties of Rh–Sn/Al₂O₃ catalyst prepared by organometallic grafting; *Appl. Catal. A*: 332 (2007) 27–36.
- [46] Gyorffy N., Wootsch A., Paál Z., Szabó S., Bakos I., Tóth L., Reactions of methylcyclopentane on Rh–Pt catalyst prepared by underpotential deposition of Rh on Pt/SiO₂, *Top. Catal.* 46 (2007) 57–64.
- [47] Fenoglio R.J., Nuñez G.M., Resasco D.E., Selectivity changes in the ring-opening reaction of methylcyclopentane over rhodium catalysts caused by the addition of silver and metal—support interactions, *Appl. Catal. A*: 63 (1990) 319–332.
- [48] Diaz G., Garin F., Maire G., Alerasool S., Gonzalez R.D., Hydrogenolysis of methylcyclopentane and isomerization of 2-methylpentane over well characterized silica-supported platinum-ruthenium catalysts, *Appl. Catal. A*: 124 (1995) 33–46.
- [49] Akhmedov V., Klabunde K.J., High-activity Re—Pt/MO catalysts for C—C bond cleavage reactions: preparation by solvated metal atom dispersion (SMAD), *J. Mol. Catal. A* 45 (1988) 193–206.
- [50] Betizeau C., Leclercq G., Maurel R., Bolivar C., Charcosset H., Frety R., Tournayan L., Platinum-rhenium-alumina catalysts: III. Catalytic properties, *J. Catal.* 45 (1976) 179–188.
- [51] Che M., Bennett C.O., The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals, *Adv. Catal.* 36 (1989) 55–172.
- [52] Coq B., Figueras F., Structure–activity relationships in catalysis by metals: some aspects of particle size, bimetallic and supports effects, *Coord. Chem. Rev.* 178–180 (1998) 1753–1783.
- [53] Haller G.L., Resasco D.E., Metal–Support Interaction: Group VIII. Metal and Reducible oxides, *Adv. Catal.* 36 (1989) 173–236.

- [54] Miller J.T., Mojet B.L., Ramaker D.E., Koningsberger D.C., A new model for the metal–support interaction: Evidence for a shift in the energy of the valence orbitals, *Catal. Today*, 62 (2000) 101–114.
- [55] Breyse M., Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M., Overview of support effects in hydrotreating catalysts, *Catal. Today*, 86 (2003) 5–16.
- [56] Anderson J.B.F., Burch R., Cairns J.A., The influence of metal-support interactions on the reaction of methylcyclopentane over supported Pt catalysts, *J. Catal.* 107 (1987) 351–363.
- [57] Kramer R., Zuegg H., The hydrogenolysis of methylcyclopentane on platinum model catalysts: Particle size effect due to a reaction occurring at the phase boundary metal–support, *J. Catal.* 80 (1983) 446–456.
- [58] Schwab G.M., Pietsch E., Surface chemistry of contact catalysis, *Z. Phys. Chem.*, 1 (1928) 386–408.
- [59] Galperin L.B., Bricker J.C., Holmgren J.R., Effect of support acid–basic properties on activity and selectivity of Pt catalysts in reaction of methylcyclopentane ring opening, *Appl. Catal. A*: 239 (2003) 297–304.
- [60] Dussud F.-X., Wong F., Duvernoy J., Morel R., *Repères, Chiffres clés du climat France et Monde*, Edition 2015.
- [61] Kustov L.M., Tarasov A.L., Hydrogenation of carbon dioxide: a comparison of different types of active catalysts, *Mendeleev Commun.* 24 (2014) 349–350.
- [62] Ahouari H., Soualah A., Le Valant A., Pinard L., Magnoux P., Pouilloux Y., CO₂ hydrogenation into hydrocarbons over CFA-HZSM-5 hybrid catalysts, *C. R. Chimie*, 18 (2015) 241–249.
- [63] Omae I., *Coordination Chemistry Reviews*, 256 (2012) 1384–1405.
- [64] Jacquemin M., Beuls A., Ruiz P., Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism, *Catal. Today*, 157 (2010) 462–466.
- [65] Sabatier P., Senderens J.B., New Synthesis of Methane, *C. R. Acad. Sci. Paris* 134 (1902) 514–516.
- [66] Sahebdehfar S., Ravanchi M.T., Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis, *J. Petroleum Sci. Eng.* 134 (2015) 14–22.
- [67] Inui T., Takeguchi T., Effective conversion of carbon dioxide and hydrogen to hydrocarbons, *Catal. Today*, 10 (1991) 95–106.
- [68] Sharma S., Hu Z., Zhang P., McFarland E.W., Metiu H., CO₂ methanation on Ru-doped ceria, *J. Catal.* 278 (2011) 297–309.

- [69] Yamasaki M., Komori M., Akiyama E., Habazaki H., Kawashima A., Asami K., Hashimoto K., CO₂ methanation catalysts prepared from amorphous Ni–Zr–Sm and Ni–Zr–misch metal alloy precursors, *Mat. Sci. Eng. A*, 267 (1999) 220–226.
- [70] Garbarino G., Riani P., Magistri L., Busca G., A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure, *Int. J. Hydr. Energy*, 39 (2014) 11557–11565.
- [71] Mills G.A., Steffgen F.W., Catalytic Methanation, *Catalysis Reviews: Sci. Eng.* 8 (1974) 159–210.
- [72] Karelovic A., Ruiz P., Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts, *J. Catal.* 301 (2013) 141–153.
- [73] Karelovic A., Ruiz P., CO₂ hydrogenation at low temperature over Rh/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of the metal particle size on catalytic performances and reaction mechanism, *Appl. Catal B*: 113–114 (2012) 237–249.
- [74] Iizuka T., Tanaka Y., Tanabe K., Hydrogenation of CO and CO₂ over rhodium catalysts supported on various metal oxides, *J. Catal.* 76 (1982) 1–8.
- [75] Sexton B.A., Somorjai G.A., The hydrogenation of CO and CO₂ over polycrystalline rhodium: Correlation of surface composition, kinetics and product distributions, *J. Catal.* 46 (1977) 167–189.
- [76] Amariglio A., Lakhdar M., Amariglio H., Methanation of Carbon Dioxide over Preoxidized Rhodium, *J. Catal.* 81 (1983) 247–251.
- [77] Janke C., Duyar M.S., Hoskins M., Farrauto R., Catalytic and adsorption studies for the hydrogenation of CO₂ to methane, *Appl. Catal. B*: 152–153 (2014) 184–191.
- [78] Zağli E., Falconer J.L., Carbon dioxide adsorption and methanation on ruthenium, *J. Catal.* 69 (1981) 1–8.
- [79] Fujita S.I., Takezawa N., Difference in the selectivity of CO and CO₂ methanation reactions, *Chem. Eng. J.* 68 (1997) 63–68.
- [80] Scirè S., Crisafulli C., Maggiore R., Minicò S., Galvagno S., Influence of the support on CO₂ methanation over Ru catalysts: an FT-IR study, *Catal. Lett.* 51 (1998) 41–45.
- [81] Traa Y., Weitkamp J., Kinetics of the Methanation of Carbon Dioxide over Ruthenium on Titania, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 291–293.
- [82] Erdöhelyi A., Pásztor M., Solymosi F., Catalytic hydrogenation of CO₂ over supported palladium, *J. Catal.* 98 (1986) 166–177.

- [83] Weatherbee G.D., Bartholomew C.H., Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru, *J. Catal.* 87 (1984) 352–362.
- [84] Dwyer D.J., Somorjai G.A., Hydrogenation of CO and CO₂ over iron foils: Correlations of rate, product distribution, and surface composition, *J. Catal.* 52 (1978) 291–301.
- [85] Chang F.W., Kuo M.S., Tsay M.T., Hsieh M.C., Hydrogenation of CO₂ over nickel catalysts on rice husk ash-alumina prepared by incipient wetness impregnation, *Appl. Catal. A*: 247 (2003) 309–320.
- [86] Aksoylu A.E., Ilseñönsan Z., Hydrogenation of carbon oxides using coprecipitated and impregnated Ni/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A*: 164 (1997) 1–11.
- [87] Aksoylu A.E., Akin A.N., Önsan Z.I., Trimm D.L., Structure/activity relationships in coprecipitated nickel-alumina catalysts using CO₂ adsorption and methanation, *Appl. Catal. A*: 145 (1996) 185–193.
- [88] Weatherbee G.D., Bartholomew C.H., Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: I. Specific activity of NiSiO₂, *J. Catal.* 68 (1981) 67–76.
- [89] Zhang X., Sun W.-J., Chu W., Effect of glow discharge plasma treatment on the performance of Ni/SiO₂ catalyst in CO₂ methanation, *J. Fuel Chem. Tech.* 41 (2013) 96–101.
- [90] Falconer J.L., Zağlı A.E., Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst, *J. Catal.* 62 (1980) 280–285.
- [91] Vance C.K., Bartholomew C.H., Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals: III, Effects of support on activity/selectivity and adsorption properties of nickel, *Appl. Catal.* 7 (1983) 169–177.
- [92] da Silva D.C.D., Letichevsky S., Borges L.E.P., Appel L.G., The Ni/ZrO₂ catalyst and the methanation of CO and CO₂, *Int. J. Hydr. Energy*, 37 (2012) 8923–8928.
- [93] Yamasaki M., Habazaki H., Asami K., Izumiya K., Hashimoto K., Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni–Zr alloys, *Catal. Commun.* 7 (2006) 24–28.
- [94] Tada S., Shimizu T., Kameyama H., Haneda T., Kikuchi R., Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures, *Int. J. Hydr. Energy*, 37 (2012) 5527–5531.
- [95] Erekson E.J., Sughrue E.L., Bartholomew C.H., Catalyst degradation in high temperature methanation, *Fuel Process. Technol.* 5 (1981) 91–101.

- [96] Liu H., Zou X., Wang X., Lu X., Ding W., Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen, *J. Nat. Gas Chem.* 21 (2012) 703–707.
- [97] Yao H.C., Yu Yao Y.F., Ceria in automotive exhaust catalysts: I. Oxygen storage, *J. Catal.* 86 (1984) 254–265.
- [98] Li Z., Li B., Li Z., Rong X., The promoter action of CeO₂ for the Ni/Al₂O₃-catalyzed methanation of CO₂, *Kinetics and Catalysis*, 56 (2015) 329–334.
- [99] Wang W., Chu W., Wang N., Yang W., Jiang C., Mesoporous nickel catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes for carbon dioxide methanation, *Int. J. Hydr. Energy*, 41 (2016) 967–975.
- [100] Ocampo F., Louis B., Roger A.C., Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce_{0.72}Zr_{0.28}O₂ mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method, *Appl. Catal. A*: 369 (2009) 90–96.
- [101] Cai M., Wen J., Chu W., Cheng X., Li Z., Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier, *J. Nat. Gas Chem.* 20 (2011) 318–324.
- [102] Razzaq R., Zhu H., Jiang L., Muhammad U., Li C., Zhang S., Catalytic Methanation of CO and CO₂ in Coke Oven Gas over Ni–Co/ZrO₂–CeO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2247–2256.
- [103] Yang Y., Lim S., Du G., Chen Y., Ciuparu D., Haller G.L., Synthesis and Characterization of Highly Ordered Ni-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13237–13246.
- [104] Du G.A., Lim S., Yang Y., Wang C., Pfefferle L., Haller G.L., Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction, *J. Catal.* 249 (2) (2007) 370–379.
- [105] Peebles D.E., Goodman D.W., White J.M., Methanation of carbon dioxide on nickel(100) and the effects of surface modifiers, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 4378–4387.
- [106] Rahmani S., Rezaei M., Meshkani F., Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1346–1352.
- [107] Riedel T., Claeys M., Schulz H., Schaub G., Nam S.-S., Jun K.-W., Choi M.-J., Kishan G., Lee K.-W., Comparative study of Fischer–Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts, *Appl. Catal. A*: 186 (1999) 201–213.
- [108] Schulz H., van Steen E., Claeys M., Specific inhibition as the kinetic principle of the Fischer-Tropsch synthesis, *Topics in Catal.* 2 (1995) 223–234.

- [109] Schulz H., Achtsnit H.D., Olefin reactions during the Fischer-Tropsch synthesis, *Revista Portuguesa de Quimica*, 19 (1977) 317–322.
- [110] Akin A.N., Ataman M., Aksoylu A.E., Önsan Z.I., CO₂ fixation by hydrogenation over coprecipitated Co/Al₂O₃, *React. Kinet. Catal. Lett.* 76 (2002) 265–270.
- [111] Bakar W.A.W.A., Ali R., Kadir A.A.A., Rosid S.J.M., Mohammad N.S., Catalytic methanation reaction over alumina supported cobalt oxide doped noble metal oxides for the purification of simulated natural gas, *J. Fuel Chem. Tech.* 40 (2012) 822–830.
- [112] Zhou G., Wu T., Xie H., Zheng X., Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts, *Int. J. Hydrog. Energy*, 38 (2013) 10012–10018.
- [113] Das T., Deo G., Effects of metal loading and support for supported cobalt catalyst, *Catal. Today*, 198 (2012) 116–124.
- [114] Weatherbee G.D., Bartholomew C.H., Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel, *J. Catal.* 77 (1982) 460–472.
- [115] Marwood M., Doepper R., Renken A., In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions. The catalytic hydrogenation of CO₂, *Appl. Catal. A*: 151 (1997) 223–246.
- [116] Lapidus A.L., Gaidai N.A., Nekrasov N.V., Tishkova L.A., Agafonov Y.A., Myshenkova T.N., The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts, *Pet. Chem.* 47 (2007) 75–82.
- [117] Fujita S., Terunuma H., Kobayashi H., Takezawa N., Methanation of carbon monoxide and carbon dioxide over nickel catalyst under the transient state, *React. Kinet. Catal. Lett.* 33 (1987) 179–184.
- [118] Schild C., Wokaun A., Baiker A., On the mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a diffuse reflectance FTIR study: Part II. Surface species on copper/zirconia catalysts: implications for methanol synthesis selectivity, *J. Mol. Catal.* 63 (1990) 243–254.
- [119] Solymosi F., Erdöhelyi A., Kocsis M., Methanation of CO₂ on supported Ru catalysts, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*: 77 (1981) 1003–1012.
- [120] Choe S.J., Kang H.J., Kim S.J., Park S.B., Park D.H., Huh D.S., Adsorbed Carbon Formation and Carbon Hydrogenation for CO₂ Methanation on the Ni(111) Surface: ASED-MO Study, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 26 (2005) 1682–1688.

- [121] Bothra P., Periyasamy G., Pati S.K., Methane formation from the hydrogenation of carbon dioxide on Ni(110) surface – a density functional theoretical study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5701–5706.
- [122] Vesselli E., Rogatis L.D., Ding X., Baraldi A., Savio L., Vattuone L., Rocca M., Fornasiero P., Peressi M., Baldereschi A., Rosei R., Comelli G., Carbon Dioxide Hydrogenation on Ni(110), *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 11417–11422.
- [123] Watwe R.M., Bengaard H.S., Rostrup-Nielsen J.R., Dumesic J.A., Nørskov J.K., Theoretical Studies of Stability and Reactivity of CH_x Species on Ni(111), *J. Catal.* 189 (2000) 16–30.
- [124] Ackermann M., Robach O., Walker C., Quiros C., Isern H., Ferrer S., Hydrogenation of carbon monoxide on Ni(1 1 1) investigated with surface X-ray diffraction at atmospheric pressure, *Surf. Sci.* 557 (2004) 21–30.
- [125] Fisher I.A., Bell A.T., A Comparative Study of CO and CO₂ Hydrogenation over Rh/SiO₂, *J. Catal.* 162 (1996) 54–65.
- [126] Eckle S., Anfang H.-G., Behm R.J., Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂-Rich Reformate Gases, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1361–1367.
- [127] Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Verykios X.E., Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO₂ Catalyst: Identification of Active Surface Species and Reaction Pathways, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 1220–1230.
- [128] Medsforth S., CLXIX.—Promotion of catalytic reactions. Part I, *J. Chem. Soc. Trans.* 123 (1923) 1452–1469.
- [129] Pichler H., *Accounting in hydrogenation (abridged translation)* 237 (1943) 1292–1295, I.G. Farbenindustrie, A.G. Merseburg (Germany).
- [130] Solymosi F., Erdöhelyi A., Bansagi T., Methanation of CO, on Supported Rhodium Catalyst, *J. Catal.* 68 (1981) 371–382.
- [131] Ibraeva Z.A., Nekrasov N.V., Gudkov B.S., Yakerson V.I., Beisembaeva Z.T., Golosman E.Z., Kiperman S.L., Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst, *Theor. Exp. Chem.* 26 (1991) 584–588.
- [132] Kim H.Y., Lee H.M., Park J.N., Bifunctional Mechanism of CO₂ Methanation on Pd-MgO/SiO₂ Catalyst: Independent Roles of MgO and Pd on CO₂ Methanation, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 7128–7131.
- [133] Ussa Aldana P.A., Ocampo F., Kobl K., Louis B., Thibault-Starzyk F., Daturi M., Bazin P., Thomas S., Roger A.C., Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-

- zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy, *Catal. Today*, 215 (2013) 201–207.
- [134] Vlasenko V.M., Yuzefovich G.E., Mechanism of the catalytic hydrogenation of oxides of carbon to Methane, *Russ. Chem. Rev.* 38 (1969) 728–739.
- [135] Pan Q., Peng J., Wang S., Wang S., In situ FTIR spectroscopic study of the CO₂ methanation mechanism on Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 502–509.
- [136] Prairie M.R., Renken A., Highfield J.G., Thampi K.R., Grätzel M., A Fourier transform infrared spectroscopic study of CO₂ methanation on supported ruthenium, *J. Catal.* 129 (1991) 130–144.
- [137] Marwood M., Doepper R., Renken A., Periodic operation applied to kinetic studies of CO₂-methanation, *Catal. Today*, 20 (1994) 437–448.
- [138] Schild C., Wokaun A., Baiker A., On the mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: a diffuse reflectance FTIR study: Part I. Identification of surface species and methanation reactions on palladium/zirconia catalysts, *J. Molec. Catal.* 63 (1990) 223–242.
- [139] Solymosi F., Kiss J., Impurity effects in the adsorption and dissociation of CO₂ on Rh, *Surf. Sci.* 149 (1985) 17–32.
- [140] Everett D.H., IUPAC of Manual of Symbols and Terminology, appendix 2, Part 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem*, 31 (1972) 578–621.
- [141] Soler-Illia G.J.D.A., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J., Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures, *Chemical reviews*, 102 (2002) 4093–4138.
- [142] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [143] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores, *Science*, 279 (1998) 548–552.
- [144] Huo Q., Margolese D.I., Stucky G.D., Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1147–1160.
- [145] Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered,

- Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024–6036.
- [146] Kleitz F., Choi S.H., Ryoo R., Cubic *Ia3d* large mesoporous silica: synthesis and replication to platinum nanowires, carbon nanorods and carbon nanotubes, *Chem. Commun.* 17 (2003) 2136–2137.
- [147] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature*, 359 (1992) 710–712.
- [148] Hench L.L., West J.K., The sol-gel process, *Chemical Reviews*, 90 (1990) 33–72.
- [149] Kim T.-W., Kleitz F., Paul B., Ryoo R., MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer–Butanol–Water System, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 7601–7610.
- [150] Alfredsson V., Anderson M.W., Structure of MCM-48 Revealed by Transmission Electron Microscopy, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1141–1146.
- [151] Sakamoto Y., Kim T.-W., Ryoo R., Terasaki O., Three-Dimensional Structure of Large-Pore Mesoporous Cubic *Ia3d* Silica with Complementary Pores and Its Carbon Replica by Electron Crystallography, *Angew. Chem., Int. Ed.* 43 (2004) 5231–5234.
- [152] Tsoncheva T., Ivanova L., Rosenholm J., Linden M., Cobalt oxide species supported on SBA-15, KIT-5 and KIT-6 mesoporous silicas for ethyl acetate total oxidation, *Appl. Catal. B*: 89 (2009) 365–374.
- [153] Alam S., Anand C., Logudurai R., Balasubramanian V.V., Ariga K., Bose A.C., Mori T., Srinivasu P., Vinu A., Comparative study on the magnetic properties of iron oxide nanoparticles loaded on mesoporous silica and carbon materials with different structure, *Micro. Meso. Mater.* 121 (2009) 178–184.
- [154] Tüysüz H., Comotti M., Schüth F., Ordered mesoporous Co_3O_4 as highly active catalyst for low temperature CO-oxidation, *Chem. comm.* 34 (2008) 4022–4024.
- [155] Ruplecker A., Kleitz F., Salabas E.L., Schüth F., Hard Templating Pathways for the Synthesis of Nanostructured Porous Co_3O_4 , *Chem. Mater.* 19 (2007) 485–496.
- [156] Bensacia N., Fechete I., Moulay S., Hulea O., Boos A., Garin F., Kinetic and equilibrium studies of lead(II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with $-\text{COOH}$, *C. R. Chimie*, 17 (2014) 869–880.
- [157] Jo C., Kim K., Ryoo R., Syntheses of high quality KIT-6 and SBA-15 mesoporous silicas using low-cost water glass, through rapid quenching of silicate structure in acidic solution, *Micro. Meso. Mater.* 124 (2009) 45–51.

- [158] Van Der Voort P., Ravikovitch P.I., De Jong K.P., Neimark A.V., Janssen A.H., Benjelloun M., Van Bavel E., Cool P., Weckhuysen B.M., Vansant E.F., Plugged hexagonal templated silica: a unique micro- and mesoporous composite material with internal silica nanocapsules, *Chem. Commun.* 9 (2002) 1010–1011.
- [159] Ruthstein S., Schmidt J., Kesselman E., Popovitz-Biro R., Omer L., Frydman V., Talmon Y., Goldfarb D., Molecular Level Processes and Nanostructure Evolution During the Formation of the Cubic Mesoporous Material KIT-6, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2779–2792.
- [160] Monnier A., Schüth F., Huo Q., Kumar D., Margolese D., Maxwell R.S., Stucky G.D., Krishnamurty M., Petroff P., Firouzi A., Janicke M., Chmelka B.F., Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures, *Science*, 261 (5126) (1993) 1299–1303.
- [161] Taguchi A., Schüth F., Ordered mesoporous materials in catalysis, *Micro. Meso. Mater.* 77 (2005) 1–45.
- [162] Han S., Schmitt K.D., Schramm S.E., Reischman P.T., Shihabi D.S., Chang C.D., Isomorphous Substitution of Boron into Zeolites ZSM-5 and Y with Aqueous NH₄BF₄, *J. Phys. Chem.* 98 (15) (1994) 4118–4124.
- [163] Unnerberg E., Kolboe S., H-[B]-ZSM-5 as catalyst for methanol reactions, *Appl. Catal. A*: 124 (1995) 345–354.
- [164] Sayari A., Moudrakovski I., Danumah C., Ratcliffe C.I., Ripmeester J.A., Preston K.F., Synthesis and Nuclear Magnetic Resonance Study of Boron-Modified MCM-41 Mesoporous Materials, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16373–16379.
- [165] Park J.H., Kim J.M., Jurng J., Bae G.-N., Park S.H., Kim S.C., Jeon J.-K., Park Y.-K., Catalytic Oxidation of Benzene with Ozone Over Mn/KIT-6, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13 (2013) 423–426.
- [166] Holmqvist P., Alexandridis P., Lindman B., Modification of the Microstructure in Poloxamer Block Copolymer–Water–“Oil” Systems by Varying the “Oil” Type, *Macromolecules*, 30 (1997) 6788–6797.
- [167] Holmqvist P., Alexandridis P., Lindman B., Modification of the Microstructure in Block Copolymer–Water–“Oil” Systems by Varying the Copolymer Composition and the “Oil” Type: Small-Angle X-ray Scattering and Deuterium-NMR Investigation, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1149–1158.
- [168] Haber J., Block J.H., Delmon B., Manual of methods and procedures for catalyst characterization, *Pure & Appl. Chem.* 67 (1995) 1257–1306.

- [169] Schwarz J.A., The adsorption/impregnation of catalytic precursors on pure and composite oxides, *Catal. Today*, 15 (1992) 395–405.
- [170] Pinna F., Supported metal catalysts preparation, *Catal. Today*, 41 (1998) 129–137.
- [171] Cook K.M., Poudyal S., Miller J.T., Bartholomew C.H., Hecker W.C., Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: Effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size, *Appl. Catal. A*: 449 (2012) 69–80.
- [172] Jacobs G., Das T.K., Zhang Y.-Q., Li J., Racoillet G., Davis B.H., Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts, *Appl. Catal. A*: 233 (2002) 263–281.
- [173] Thibault-Starzyk F., Caractérisation des mécanismes chimiques des catalyseurs automobiles - Analyse des espèces de surface par spectroscopie infrarouge, *techniques-ingénieur RE147*, 2010.
- [174] Guisnet M., Naccache C., *Catalyse hétérogène*, Techniques de l'ingénieur J1250, 2004
- [175] Boudart M., Turnover Rates in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 661–666.
- [176] Soustelle M., *Cinétique chimique: Eléments fondamentaux*, Lavoisier, 2011.
- [177] Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F., Zahraa O., Fournet R., *Cinétique et catalyse*, Ed TEC & DOC, 2011.
- [178] Laidler K.J., 3rd Edition, *Chemical Kinetics*, Harper Collins Publishers, 1987.
- [179] Levenspiel O., 2nd Edition, *Chemical Reaction Engineering*, J. Wiley and sons, 1972,
- [180] Boudart M., Djéga-Mariadassou G., *La cinétique des réactions en catalyse hétérogène*, Ed Masson, 1982.
- [181] Ramanathan A., Maheswari R., Barich D.H., Subramaniam B., Niobium incorporated mesoporous silicate, Nb-KIT-6: Synthesis and characterization, *Micro. Meso. Mater.* 190 (2014) 240–247.
- [182] Prabhu A., Al Shoaibi A., Srinivasakannan C., Development of gallium incorporated mesoporous silica catalysts for the selective removal of BTX, *Appl. Catal. A*: 466 (2013) 137–141.
- [183] Park B.-G., Guo W., Cui X., Park J., Ha C.-S., Preparation and characterization of organo-modified SBA-15 by using polypropylene glycol as a swelling agent, *Micro. Meso. Mater.* 66 (2003) 229–238.
- [184] Blasco T., Corma A., Navarro M.T., Pariente J.P., Synthesis, characterization, and catalytic activity of Ti-MCM-41 structures, *J. Catal.* 156 (1995) 65–74.

- [185] Guzzi L., Bazin D., Structure and selectivity of metal catalysts: revisiting bimetallic zeolite systems, *Appl. Catal. A*: 188 (1999) 163–174.
- [186] Ho S.W., Houalla M., D.M. Hercules, Effect of particle size on carbon monoxide hydrogenation activity of silica supported cobalt catalysts, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6396–6399.
- [187] Fechete I., Donnio B., Ersen O., Dintzer T., Djeddi A., Garin F., Single crystals of mesoporous tungstenosilicate W-MCM-48 molecular sieves for the conversion of methylcyclopentane (MCP), *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2791–2800.
- [188] Fechete I., **Debbih-Boustila S.**, Merkache R., Hulea O., Lazar L., Lutic D., Balasanian I., Garin F., MnMCM-48, CoMCM-48 and CoMnMCM-48 mesoporous catalysts for the conversion of methylcyclopentane (MCP), *Environ. Eng. Manag. J.* 11 (2012) 1931–1943.
- [189] **Debbih-Boustila S.**, Fechete I., Kerbach R., Garin F., One-pot synthesis to engineer a Co-KIT-6 catalyst for the ring opening of methylcyclopentane, *C. R. Chimie*, 21 (2018) 419–426.
- [190] Gnanamani M.K., Jacobs G., Graham U.M., Ma W., Pendyala V.R.R., Ribeiro M., Davis B.H., Studies on KIT-6 supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis, *Catal. Lett.* 134 (2010) 37–44.
- [191] Yin D., Li W., Yang W., Xiang H., Sun Y., Zhong B., Peng S., Mesoporous HMS molecular sieves supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis, *Micro. Meso. Mater.* 47 (2001) 15–24.
- [192] Martínez A., López C., Márquez F., Díaz I., Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters, *J. Catal.* 220 (2003) 486–499.
- [193] Khodakov A.Y., Bechara R., Griboval-Constant A., Fischer–Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density, *Appl. Catal. A* 254 (2003) 273–288.
- [194] Xia Y., Dai H., Jiang H., Zhang L., Three-dimensional ordered mesoporous cobalt oxides: Highly active catalysts for the oxidation of toluene and methanol, *Catal. Commun.* 11 (2010) 1171–1175.
- [195] Garcia T., Agouram S., Sánchez-Royo J.F., Murillo R., Mastral A.M., Aranda A., Vazquez I., Dejoz A., Solsona B., Deep oxidation of volatile organic compounds using ordered cobalt oxides prepared by a nanocasting route, *Appl. Catal. A*: 386 (2010) 16–27.

- [196] Soni K., Rana B.S., Sinha A.K., Bhaumik A., Nandi M., Kumar M., Dhar G.M., 3-D ordered mesoporous KIT-6 support for effective hydrodesulfurization catalysts, *Appl. Catal B*: 90 (2009) 55–63.
- [197] Suraja P.V., Yaakob Z., Binitha N.N., Resmi M.R., Silija P.P., Photocatalytic degradation of dye pollutant over Ti and Co doped SBA-15: comparison of activities under visible light, *Chem. Eng. J.* 176–177 (2011) 265–271.
- [198] Panpranot J., Goodwin Jr. J.G., Sayari A., Effect of H₂ partial pressure on surface reaction parameters during CO hydrogenation on Ru-promoted silica-supported Co catalysts, *J. Catal.* 213 (2003) 78–85.
- [199] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.-W, Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834–10843.
- [200] Vrålstad T., Øye G., Rønning M., Glomm W.R., Stöcker M., Sjöblom J., Interfacial chemistry of cobalt (II) during sol–gel synthesis of cobalt-containing mesoporous materials, *Micro. Meso. Mater.* 80 (2005) 291–300.
- [201] El Haskouri J., Cabrera S., Gomez-Garcia C.J., Guillem C., Latorre J., Beltrán D., Marcos M.D., Amorós P., High Cobalt Content Mesoporous Silicas, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2805–2813.
- [202] Vinu A., Hartmann M., Direct synthesis and spectroscopic evidence of framework Co (II) ions in SBA-15 mesoporous molecular sieves, *Chem. Lett.* 33 (2004) 588–589.
- [203] Wang X.X., Veyre L., Lefebvre F., Patarin J., Basset J.M., Preparation and characterization of zirconium containing mesoporous silicas. II. Grafting reaction of tetra-n-pentyl zirconium on MCM-41 and characterization of the grafted species and of the resulting materials, *Micro. Meso. Mater.* 66 (2003) 169–179.
- [204] Zhang W.H., Shi J.L., Wang L.Z., Yan D.S., The post-preparation of mesoporous Zr-MCM-41 via grafting reaction, *Mater. Lett.* 46 (2000) 35–38.
- [205] Köhn R., Fröba M., Nanoparticles of 3d transition metal oxides in mesoporous MCM-48 silica host structures: Synthesis and characterization, *Catal. Today* 68 (2001) 227–236.
- [206] Morey M.S., Stucky G.D., Schwarz S., Fröba M., Isomorphic Substitution and Postsynthesis Incorporation of Zirconium into MCM-48 Mesoporous Silica, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 2037–2041.

- [207] Prabhu A., Kumaresan L., Palanichamy M., Murugesan V., Cerium-incorporated cage-type mesoporous KIT-6 materials: Synthesis, characterization and catalytic applications, *Appl. Catal. A*: 374 (2010) 11–17.
- [208] Jermy B.R., Cho D.-R., Bineesh K.V., Kim S.-Y., Park D.-W., Direct synthesis of vanadium incorporated three-dimensional KIT-6: A systematic study in the oxidation of cyclohexane, *Micro. Meso. Mater.* 115 (2008) 281–292.
- [209] Jermy B.R., Kim S.-Y., Bineesh K.V., Selvaraj M., Park D.-W., Direct incorporation of vanadium into three-dimensional KIT-6: 1. Optimization of synthesis conditions, *Korean J. Chem. Eng.* 26 (2009) 1235–1240.
- [210] Prabhu A., Kumaresan L., Palanichamy M., Murugesan V., Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol, *Appl. Catal. A*: 360 (2009) 59–65.
- [211] Prabhu A., Palanichamy M., Mesoporous cubic Ia3d materials for the preparation of fine chemicals: Synthesis of jasminaldehyde, *Micro. Meso. Mater.* 168 (2013) 126–131.
- [212] Ramanathan A., Subramaniam B., Maheswari R., Hanefeld U., Synthesis and characterization of Zirconium incorporated ultra large pore mesoporous silicate, Zr-KIT-6, *Micro. Meso. Mater.* 167 (2013) 207–212.
- [213] Pan Q., Ramanathan A., Snavely W.K., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Synthesis and Dehydration Activity of Novel Lewis Acidic Ordered Mesoporous Silicate: Zr-KIT-6, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15481–15487.
- [214] Kumaresan L., Prabhu A., Palanichamy M., Murugesan V., Mesoporous Ti-KIT-6 molecular sieves: Their catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010) 670–675.
- [215] Vinu A., Srinivasu P., Balasubramanian V.V., Ariga K., Mori T., Nemoto Y., Three-dimensional Mesoporous TiKIT-6 with Ia3d Symmetry Synthesized at Low Acid Concentration and Its Catalytic Performances, *Chem. Lett.* 37 (2008) 1016–1017.
- [216] Iglesia E., Reyes S.C., Modon R.J., Soled S.L., Selectivity Control and Catalyst Design in the Fischer-Tropsch Synthesis: Sites, Pellets, and Reactors, *Adv. Catal.* 39 (1993) 221–302.
- [217] Vosloo A.C., Fischer-Tropsch: a futuristic view, *Fuel Process. Technol.* 71 (2001) 149–155.
- [218] Lou Z., Wang R., Sun H., Chen Y., Yang Y., Direct synthesis of highly ordered Co-SBA-15 mesoporous materials by the pH-adjusting approach, *Micro. Meso. Mater.* 110 (2008) 347–354.

- [219] Sreevardhan Reddy S., David Raju B., Padmasri A.H., Sai Prakash P.K., Rama Rao K.S., Novel and efficient cobalt encapsulated SBA-15 catalysts for the selective oxidation of cyclohexane, *Catal. Today*, 141 (2009) 61–65.
- [220] Bhoware S.S., Shylesh S., Kamble K.R., Singh A.P., Cobalt-containing hexagonal mesoporous molecular sieves (Co-HMS): Synthesis, characterization and catalytic activity in the oxidation reaction of ethylbenzene, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 255 (2006) 123–130.
- [221] Anand C., Srinivasu P., Mane G.P., Talapaneni S.N., Benzigar M.R., Priya S.V., Aldeyab S.S., Sugi Y., Vinu A., Direct synthesis and characterization of highly ordered cobalt substituted KIT-5 with 3D nanocages for cyclohexene epoxidation, *Micro. Meso. Mater.* 167 (2013) 146–154.
- [222] Hamdy M.S., Ramanathan A., Maschmeyer T., Hanefeld U., Jansen J.C., Co-TUD-1: A Ketone-Selective Catalyst for Cyclohexane Oxidation, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 1782–1789.
- [223] Robles-Dutenhefner P.A., da Silva Rocha K.A., Sousa E.M.B., Gusevskaya E.V., Cobalt-catalyzed oxidation of terpenes: Co-MCM-41 as an efficient shape-selective heterogeneous catalyst for aerobic oxidation of isolongifolene under solvent-free conditions, *J. Catal.* 265 (2009) 72–79.
- [224] Szegedi Á., Popova M., Minchev C., Catalytic activity of Co/MCM-41 and Co/SBA-15 materials in toluene oxidation, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 6710–6716.
- [225] Ma H., Xu J., Chen C., Zhang Q., Ning J., Miao H., Zhou L., Li X., Catalytic aerobic oxidation of ethylbenzene over Co/SBA-15, *Catal. Lett.* 113 (2007) 104–108.
- [226] Cui H., Zhang Y., Qiu Z., Zhao L., Zhu Y., Synthesis and characterization of cobalt-substituted SBA-15 and its high activity in epoxidation of styrene with molecular oxygen, *Appl. Catal B*: 101 (2010) 45–53.
- [227] Tsoncheva T., Gallo A., Scotti N., Dimitrov M., Delaigled R., Gaigneaux E.M., Kovacheva D., Dal Santo V., Ravasio N., Optimization of the preparation procedure of cobalt modified silicas as catalysts in methanol decomposition, *Appl. Catal. A*: 417–418 (2012) 209–219.
- [228] Vrålstad T., Glomm W.R., Rønning M., Dathe H., Jentys A., Lercher J.A., Øye G., Stocker M., Sjöblom J., Spectroscopic Characterization of Cobalt-Containing Mesoporous Materials, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 5386–5394.

- [229] van Steen E., Sewell G.S., Makhothe R.A., Micklethwaite C., Manstein H., de Lange M., O'Connor C.T., TPR Study on the Preparation of Impregnated Co/SiO₂ Catalysts, *J. Catal.* 162 (1996) 220–229.
- [230] Lin H.Y., Chen Y.W., The mechanism of reduction of cobalt by hydrogen, *Mater. Chem. Phys.* 85 (2004) 171–175.
- [231] Khodakov A.Y., Lynch J., Bazin D., Rebours B., Zanier N., Moisson B., Chaumette P., Reducibility of Cobalt Species in Silica-Supported Fischer–Tropsch Catalysts, *J. Catal.* 168 (1997) 16–25.
- [232] Khodakov A.Y., Griboval-Constant A., Bechara R., Villain F., Pore-Size Control of Cobalt Dispersion and Reducibility in Mesoporous Silicas, *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 9805–9811.
- [233] Vrålstad T., Magnusson H.K., Sjöblom J., Formation of a three-dimensional mesostructured cobalt smectite during deposition-precipitation functionalization of mesoporous SBA-15, *Micro. Meso. Mater.* 106 (2007) 155–161.
- [234] Puskas I., Fleisch T.H., Hall J.B., Meyers B.L., Roginski R.T., Metal-support interactions in precipitated, magnesium-promoted cobalt—silica catalysts, *J. Catal.* 134, (1992) 615–628.
- [235] Szegeedi A., Popova M., Mavrodinova V., Minchev C., Cobalt-containing mesoporous silicas—Preparation, characterization and catalytic activity in toluene hydrogenation, *Appl. Catal. A*: 338 (2008) 44–51.
- [236] Panpranot J., Kaewkun S., Praserttham P., Goodwin Jr J.G., Effect of Cobalt Precursors on the Dispersion of Cobalt on MCM-41, *Catal. Lett.* 91 (2003) 95–102.
- [237] Lualdia M., Di Carlo G., Logdberg S., Jaras S., Boutonnet M., La Parola V., Liotta L.F., Ingo G.M., Venezia A.M., Effect of Ti and Al addition via direct synthesis to SBA-15 as support for cobalt based Fischer-Tropsch catalysts, *Appl. Catal. A*: 443– 444 (2012) 76–86.
- [238] Taghavimoghaddam J., Knowles G.P., Chaffee A.L., Preparation and characterization of mesoporous silica supported cobalt oxide as a catalyst for the oxidation of cyclohexanol, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 358 (2012) 79– 88.
- [239] Soler-Illia G.J.D.A., Crepaldi L., Grosso D., Sanchez C., Block copolymer-templated mesoporous oxides, . *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8 (2003) 109–126
- [240] Puertolas B., Solsona B., Agouram S., Murillo R., Mastral A.M., Aranda A., Taylor S.H., Garcia T., The catalytic performance of mesoporous cerium oxides prepared through a

- nanocasting route for the total oxidation of naphthalene, *Appl. Catal. B*: 93 (2010) 395–405.
- [241] Yu C., Fan J., Tian B., Zhao D., Stucky G.D., High-Yield Synthesis of Periodic Mesoporous Silica Rods and Their Replication to Mesoporous Carbon Rods, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1742–1745.
- [242] Hong J., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y., Chu W., Effect of promotion with ruthenium on the structure and catalytic performance of mesoporous silica (smaller and larger pore) supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts, *Catal. Today* 140 (2009) 135–141.
- [243] Khodakov A.Y., Zholobenk V.L., Bechara R., Durand D., Impact of aqueous impregnation on the long-range ordering and mesoporous structure of cobalt containing MCM-41 and SBA-15 materials, *Micro. Meso. Mater.* 79 (2005) 29–39.
- [244] Tuel A., Taârit Y.B., Synthesis, characterization and catalytic properties of vanadium silicates with a ZSM-48 structure, *Appl. Catal. A*: 102 (1993) 201–214.
- [245] Laha S.C., Kumar R., Promoter-induced synthesis of MCM-41 type mesoporous materials including Ti- and V-MCM-41 and their catalytic properties in oxidation reactions, *Micro. Meso. Mater.* 53 (2002) 163–177.
- [246] Nefedov V.I., Firsov M.N., Shaplygin I.S., Electronic structures of MRhO₂, MRh₂O₄, RhMO₄ and Rh₂MO₆ on the basis of X-ray spectroscopy and ESCA data, *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 26 (1982) 65–78.
- [247] Lynch J., *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation*. Editions Technip, Paris, 2001.
- [248] Djeddi A., Fehete I., Garin F., Conversion of methylcyclopentane (MCP) on Pt/MoO₂, Ir/MoO₂ and Pt–Ir/MoO₂ catalysts, *Catal. Comm.* 17 (2012) 173–178.
- [249] Weisang F., Gault F.G., Selective isomerization of methylpentanes on iridium catalysts, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 11 (1979) 519–520.
- [250] Upare D.P., Yoon S., Lee C.W., Catalytic Ring Opening of MCH and MCP Over Ir Containing USY and HZSM-5 with the Same SiO₂/Al₂O₃ Ratio, *Catal. Lett.* 142 (2012) 744–752.
- [251] Arribas M.A., Martinez A., The influence of zeolite acidity for the coupled hydrogenation and ring opening of 1-methylnaphthalene on Pt/USY catalysts, *Appl. Catal. A*: 230 (2002) 203–217.
- [252] Bond G.C., Kinetics of alkane reactions on metal catalysts: activation energies and the compensation effect, *Catal. Today*, 49 (1999) 41–48.

- [253] Frennet A., Lienard G., Degols L., Cruq A., On the structure and demanding character of catalytic reactions, *Bull. Soc. Belg.* 88 (1979) 621–630.
- [254] Frennet A., Lienard G., Cruq A., Degols L., Sticking coefficient per “landing site” of light alkanes on a metal surface, *Surf. Sci.* 80 (1979) 412–420.
- [255] Park J.N., McFarland E.W., A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂, *J. Catal.* 266 (2009) 92–97.
- [256] Zhu Y., Zhang S., Ye Y., Zhang X., Wang L., Zhu W., Cheng F., Tao F.F., Catalytic Conversion of Carbon Dioxide to Methane on Ruthenium–Cobalt Bimetallic Nanocatalysts and Correlation between Surface Chemistry of Catalysts under Reaction Conditions and Catalytic Performances, *ACS Catal.* 2 (2012) 2403–2408.
- [257] Janlamool J., Praserttham P., Jongsomjit B., Ti-Si composite oxide-supported cobalt catalysts for CO₂ hydrogenation, *J. Nat. Gas Chem.* 20 (2011) 558–564.
- [258] Calemma V., Carati A., Flego C., Giardino R., Gagliardi F., Millini R., Bellussi G., Ring Opening of Methylcyclohexane over Platinum-Loaded Zeolites, *Chem. Sus Chem.* 1 (2008) 548–557.
- [259] Le page J.F. et al., *Catalyse de contact. Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*. IFP. Ed Technip. 1978.
- [260] Garin F., Zahraa O., Crouzet C., Schmitt J.L., maire G., Isomerization of ¹³C labeled hexanes on Pt/Al₂O₃ and on “organometallic cluster derived” catalysts; effect of the metal particle size, *Surf. Sci.* 106 (1981) 466–471.
- [261] Corolleur C., Gault F.G., Beránek L., Effect of the partial pressure of reactants on the selectivity of methylcyclopentane hydrogenolysis over a platinum catalyst, *Reac. Kinet. Catal. Lett.* 5 (1976) 459–463.
- [262] Susu A.A., Onukwuli D.O., Comparative Study of the Activity, Selectivity, and Kinetic Analysis of Methylcyclopentane Reaction on Fresh and Deactivating Supported Pt Catalysts, *Chem. Eng. Technol.* 22 (1999) 2, 149–164.
- [263] Gaspar A.B., Dieguez L.C., Dispersion stability and methylcyclopentane hydrogenolysis in Pd/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. A*: 201 (2000) 241–251.
- [264] Chow M., McVicker G.B., Conversion of methylcyclopentane and acyclic hexanes over supported platinum catalysts: I. Isomerization kinetics and hydrogenolysis selectivities, *J. Catal.* 112 (1988) 290–302.
- [265] Fülöp E., Gnutzmann V., Paál Z., Vogel W., EuroPt-1 after various pretreatments: structure, surface composition and catalytic activity in methylcyclopentane reactions, *Appl. Catal.* 66 (1990) 319–335.

- [266] Zhuang Y., Frennet A., Kinetic studies of methylcyclopentane ring opening on EuroPt-1 (Pt/SiO₂), *Appl. Catal. A*: 177 (1999) 205–217.
- [267] Dossi C., Pozzi A., Recchia S., Fusi A., Psaro R., Dal Santo V., An organometallic route to mono and bimetallic Pt and Pt-Pd catalysts supported on magnesium oxide: thermoanalytical investigation and catalytic behavior in MCP conversion, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 204–205 (2003) 465–472.
- [268] Teschner D., Wootsch A., Röder T., Matusek K., Paál Z., Ceria as a new support of noble metal catalysts for hydrocarbon reactions: chemisorption and catalytic studies, *Solid State Ionics* 141–142 (2001) 709–713.
- [269] Vicerich M.A., Benitez V.M., Especel C., Epron F., Pieck C.L., Influence of iridium content on the behavior of Pt-Ir/Al₂O₃ and Pt-Ir/TiO₂ catalysts for selective ring opening of naphthenes, *Appl. Catal. A*: 453 (2013) 167–174.
- [270] Moretti G., Sachtler W.M.H., Characterization and catalysis of Pt□Cu clusters in NaY, *J. Catal.* 115 (1989) 205–216.
- [271] Moretti G., Sachtler W.M.H., Geometric causes of the methylcyclopentane ring opening selectivity over PtNaY catalysts, *J. Catal.* 116 (1989) 350–360.
- [272] Jiang H.J., Tzou M.S., Sachtler W.M.H., Dispersion and catalysis of platinum in bimetal/zeolite catalysts, *Appl. Catal.* 39 (1988) 255–265.
- [273] Ostgard D.J., Kustov L., Poeppelmeier K.R., Sachtler W.M.H., Comparison of Pt/KL catalysts prepared by ion exchange or incipient wetness impregnation, *J. Catal.* 133 (1992) 342–357.
- [274] Lin W., Gao Z., Hydroconversion of methylcyclopentane over Pt/HZSM-5 catalyst: I. Effects of reaction parameters on ring enlargement reaction, *J. Fuel Chem. Tech.*, Vol. 36 (2008) 449–454.
- [275] Haddoum S., Fechete I., Donnio B., Garin F., Lutic D., Chitour C.E., Fe-TUD-1 for the preferential rupture of the substituted C\C bond of methylcyclopentane (MCP), *Catal. Comm.* 27 (2012) 141–147.
- [276] Corma A., Iborra S., Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions, *Adv. Catal.* 49 (2006) 239–302.
- [277] Burch R., Breen J.P., Meunier F.C., A review of the selective reduction of NO_x with hydrocarbons under lean-burn conditions with non-zeolitic oxide and platinum group metal catalysts, *Appl. Catal. B*: 39 (2002) 283–303.
- [278] Luo M., Davis B.H., Fischer–Tropsch synthesis: Group II alkali-earth metal promoted catalysts, *Appl. Catal. A*: 246 (2003) 171–181.

- [279] de la Osa A.R., De Lucas A., Valverde J.L., Romero A., Monteagudo I., Coca P., Sanchez P., Influence of alkali promoters on synthetic diesel production over Co catalyst, *Catal. Today*, 167 (2011) 96–106.
- [280] Niemelä M.K., Krause A.O.I., Characterization of magnesium promoted Co/SiO₂ catalysts, *Catal. Lett.* 34 (1995) 75–84.
- [281] Niemelä M.K., Krause A.O.I., Vaara T., Lahtinen J., Preparation and characterization of Co/SiO₂, Co-Mg/SiO₂ and Mg-Co/SiO₂ catalysts and their activity in CO hydrogenation, *Top. Catal.* 2 (1995) 45–57.
- [282] Takeuchi K., Matsuzaki T., Hanaoka T.A., Arakawa H., Sugi Y., Alcohol synthesis from syngas over cobalt catalysts prepared from Co₂(CO)₈, *J. Mol. Catal.* 55 (1989) 361–370.
- [283] Stakheev A.Y., Lee C.W., Park S.J., Chong P.J., Selective catalytic reduction of NO with propane over CoZSM-5 containing alkaline earth cations, *Appl. Catal. B*: 9 (1996) 65–76.
- [284] Gluhoi A.C., Nieuwenhuys B.E., Catalytic oxidation of saturated hydrocarbons on multicomponent Au/Al₂O₃ catalysts: Effect of various promoters, *Catal. Today*, 119 (2007) 305–310.
- [285] Gluhoi A.C., Bogdanchikova N., Nieuwenhuys B.E., Alkali (earth)-doped Au/Al₂O₃ catalysts for the total oxidation of propene, *J. Catal.* 232 (2005) 96–101.
- [286] Gluhoi A.C., Tang X., Marginean P., Nieuwenhuys B.E., Characterization and catalytic activity of unpromoted and alkali (earth)-promoted Au/Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation, *Top. Catal.* 39 (2006) 101–110.
- [287] Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Bacherikova I.V., Komashko G.A., Pyatnitskaya A.I., n-Butane oxidation on VPO catalysts. Influence of alkali and alkaline-earth metal ions as additions, *Appl. Catal. A*: 134 (1996) 225–237.
- [288] Guerrero-Ruiz A., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez-Ramos I., Cooperative action of cobalt and MgO for the catalysed reforming of CH₄ with CO₂, *Catal. Today*, 21 (1994) 545–550.
- [289] Wang J., Uma S., Klabunde K.J., Visible light photocatalytic activities of transition metal oxide/silica aerogels, *Micro. Meso. Mater.* 75 (2004) 143–147.
- [290] Vinu A., Dědeček J., Murugesan V., Hartmann M., Synthesis and Characterization of CoSBA-1 Cubic Mesoporous Molecular Sieves, *Chem. Mater.* 14 (2002) 2433–2435.
- [291] Hu C., Xing S., Qu J., He H., Catalytic Ozonation of Herbicide 2,4-D over Cobalt Oxide Supported on Mesoporous Zirconia, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5978–5983.

- [292] Lira E., López C.M., Oropeza F., Bartolini M., Alvarez J., Goldwasser M., Linares F.I., Lamonier J., Zurita M.J.P., HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt loading and particle size effects, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 281 (2008) 146–153.
- [293] Solsona B., Davies T.E., Garcia T., Vazquez I., Dejoz A., Taylor S.H., Total oxidation of propane using nanocrystalline cobalt oxide and supported cobalt oxide catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 176–184.
- [294] Katsoulidis A.P., Petrakis D.E., Armatas G.S., Trikalitis P.N., Pomonis P.J., Ordered mesoporous CoO_x/MCM-41 materials exhibiting long-range self-organized nanostructured morphology, *Micro. Meso. Mater.* 92 (2006) 71–80.
- [295] Girardon J.-S., Lermontov A.S., Gengembre L., Chernavskii P.A., Griboval-Constant A., Khodakov A.Y., Effect of cobalt precursor and pretreatment conditions on the structure and catalytic performance of cobalt silica-supported Fischer–Tropsch catalysts, *J. Catal.* 230 (2005) 339–352
- [296] Vetrivel S., Pandurangan A., Co and Mn impregnated MCM-41: their applications to vapour phase oxidation of isopropylbenzene, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 269–278.
- [297] Yan J., Kung M.C., Sachtler W.M.H., Kung H.H., Co/Al₂O₃ an NO_x Reduction Catalyst, *J. Catal.* 172 (1997) 178–186.
- [298] Carvalho W.A., Varaldo P.B., Wallau M., Schuchardt U., Mesoporous redox molecular sieves analogous to MCM-41, *Zeolites* 18 (1997) 408–416.
- [299] Prieto G., Martínez A., Concepción P., Moreno-Tost R., Cobalt particle size effects in Fischer–Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts, *J. Catal.* 266 (2009) 129–144.
- [300] Zhang R.Z., Qin Z.F., Dong M., Wang G.F., Wang J.G., Selective oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide over CoAPO-5 molecular sieves, *Catal. Today* 110 (2005) 351–356.
- [301] Li L., Li H., Jin C., Wang X.C., Ji W.J., Pan Y., Knaap T., Stoel R., Au C.T., Surface Cobalt Silicate and CoO_x Cluster Anchored to SBA-15: Highly Efficient for Cyclohexane Partial Oxidation, *Catal. Lett.* 136 (2010) 20–27.
- [302] Tang Q., Zhang Q., Wang P., Wan H., Characterizations of Cobalt Oxide Nanoparticles within Faujasite Zeolites and the Formation of Metallic Cobalt, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1967–1976.

- [303] Concepcion P., Lopez C., Martinez A., Puentes V.F., Characterization and catalytic properties of cobalt supported on delaminated ITQ-6 and ITQ-2 zeolites for the Fischer–Tropsch synthesis reaction, *J. Catal.* 228 (2004) 321–332.
- [304] Li H., Wang S., Ling F., Li J., Studies on MCM-48 supported cobalt catalyst for Fischer–Tropsch synthesis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 244 (2006) 33–40.
- [305] Suvanto S., Pakkanen T.A., Temperature programmed studies of Co on MCM-41 and SiO₂, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 164 (2000) 273–280.
- [306] Bechara R., Balloy D., Dauphin J.-Y., Grimblot J., Influence of the Characteristics of γ -Aluminas on the Dispersion and the Reducibility of Supported Cobalt Catalysts, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1703–1711.
- [307] Lapidus A., Krylova A., Kazanskii V., Borovkov V., Zaitsev A., Rathousky J., Zukal A., Jančálková M., Hydrocarbon synthesis from carbon monoxide and hydrogen on impregnated cobalt catalysts Part I. Physico-chemical properties of 10% cobalt/alumina and 10% cobalt/silica, *Appl. Catal.* 73 (1991) 65–81.
- [308] Borg O., Blekkan E.A., Eri S., Akporiaye D., Vigerust B., Rytter E., Holmen A., Effect of calcination atmosphere and temperature on γ -Al₂O₃ supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts, *Top. Catal.* 45 (2007) 39–43.
- [309] Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Mouscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
- [310] Chuang T.J., Brundel C.R., Rice D.W., Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces, *Surf. Sci.* 59 (1976) 413–429.
- [311] Venezia A.M., Murania R., Pantaleo G., Deganello G., Nature of cobalt active species in hydrodesulfurization catalysts: Combined support and preparation method effects, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 271 (2007) 238–245.
- [312] Zhang Z., Wong T.T., Sachtler W.M.H., The effect of Ca²⁺ and Mg²⁺ ions on the formation of electron-deficient palladium-proton adducts in zeolite Y, *J. Catal.* 128 (1991) 13–22.
- [313] Bond G.C., Keane M.A., Kral H., Lercher J.A., Compensation phenomena in heterogeneous catalysis: general principles and a possible explanation, *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 42 (2000) 3, 333–383.
- [314] Bond G.C., The use of kinetics in evaluating mechanisms in heterogeneous catalysis, *Catal. Rev.* 50 (2008) 532–567.

- [315] Chang F.W., Hsiao T.J., Chung S.W., Lo J.J., Nickel supported on rice husk ash—activity and selectivity in CO₂ methanation, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 225–236.
- [316] Song H., Yang J., Zhao J., Chou L., Methanation of Carbon Dioxide over a Highly Dispersed Ni/La₂O₃ Catalyst, *Chin. J. Catal.* 31 (2010) 21–23.
- [317] Campbell T.C., Falconer J.L., Carbon dioxide hydrogenation on potassium-promoted nickel catalysts, *Appl. Catal.* 50 (1989) 189–197.
- [318] Herwijnen T.V., Van Dasburg H., de Jong W.A., Kinetics of the methanation of CO and CO₂ on a nickel catalyst, *J. Catal.* 28 (1973) 391–402.
- [319] Nicolai J., D'Hont M., Jungers J.C., La synthèse du méthane à partir d'anhydride carbonique et d'hydrogène sur le nickel, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 55 (1946) 160–176.
- [320] Arnoldy P., Moulijn J.A., Temperature-programmed reduction of CoOAl₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 93 (1985) 38–54.
- [321] Viswanathan B., Gopalakrishnan R., Effect of support and promoter in Fischer-Tropsch cobalt catalysts, *J. Catal.* 99 (1986) 342–348.
- [322] Enache D.I., Rebours B., Roy-Auberger M., Revel R., In situ XRD study of the influence of thermal treatment on the characteristics and the catalytic properties of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts, *J. Catal.* 205 (2002) 346–353.
- [323] Ernst B., Libs S., Chaumette P., Kiennemann A., Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO₂ catalysts, *Appl. Catal. A* : 186 (1999) 145–168.
- [324] Tsubaki N., Sun S., Fujimoto K., Different functions of the noble metals added to cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis, *J. Catal.* 199 (2001) 236–246.
- [325] Schanke D., Vada S., Blekkan E.A., Hilmen A.M., Hoff A., Holmen A., Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts, *J. Catal.* 156 (1995) 85–95.
- [326] Hosseini S.A., Taeb A., Feyzi F., Yari pour F., Fischer-Tropsch synthesis over Ru promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalysts in a CSTR, *Catal. Commun.* 5 (2004) 137–143.
- [327] Epling W.S., Cheekatamarla P.K., Lane A.M., Reaction and surface characterization studies of titania-supported Co, Pt and Co/Pt catalysts for the selective oxidation of CO in H₂-containing streams, *Chem. Eng. J.* 93 (2003) 61–68.
- [328] Pereira E.B., Homs N., Martí S., Fierro J.L.G., de la Piscina P.R., Oxidative steam-reforming of ethanol over Co/SiO₂, Co-Rh/SiO₂ and Co-Ru/SiO₂ catalysts: Catalytic behavior and deactivation/regeneration processes, *J. Catal.* 257 (2008) 206–214.
- [329] Pereira E.B., de la Piscina P.R., Martí S., Homs N., H₂ production by oxidative steam reforming of ethanol over K promoted Co-Rh/CeO₂-ZrO₂ catalysts, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 486–492.

- [330] Cai W., Homs N., de la Piscina P.R., Efficient hydrogen production from bio-butanol oxidative steam reforming over bimetallic Co–Ir/ZnO catalysts, *Green Chemistry*, 14 (2012) 1035–1043.
- [331] Qiu X., Tsubaki N., Sun S., Fujimoto K., Influence of noble metals on the performance of Co/SiO₂ catalyst for 1-hexene hydroformylation, *Fuel* 81 (2002) 1625–1630.
- [332] Infantes-Molina A., Mérida-Robles J., Rodríguez-Castellón E., Fierro J.L.G., Jiménez-López A., Pt, Ir and Pd promoted Co/MSU catalysts for hydrotreating of tetralin: A thiotolerance study, *Appl. Catal. B: 73* (2007) 180–192.
- [333] Moreno-Tost R., Castellón E.R., Jiménez-López A., Cobalt–iridium impregnated zirconium-doped mesoporous silica as catalysts for the selective catalytic reduction of NO with ammonia, *J. Molec. Catal. A: 248* (2006) 126–134.
- [334] Okamoto Y., Nagata K., Adachi T., Imanaka T., Inamura K., Tayku T., Preparation and characterization of highly dispersed cobalt oxide and sulfide catalysts supported on silica, *J. Phys. Chem. 95* (1991) 310–319.
- [335] Khodakov A.Y., Griboval-Constant A., Bechara R., Zholobenko V.L., Pore size effects in Fischer Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas, *J. Catal. 206* (2002) 230–241.
- [336] Bonnelle J.P., Grimblot J., D’huysser A., Influence de la polarisation des liaisons sur les spectres esca des oxydes de cobalt, *J. Electron Spectrosc. 7* (1975) 151–162.
- [337] Castner D.G., Watson P.R., Chan I.Y.. X-ray absorption spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy, and analytical electron microscopy studies of cobalt catalysts. 1. Characterization of calcined catalysts, *J. Phys. Chem. 93* (1989) 3188–3194.
- [338] Reyes P., Aguirre M.D.C., Pecchi G., Fierro J.L.G., Crotonaldehyde hydrogenation on Ir supported catalysts, *J. Molec. Catal. A: 164* (2000) 245–251.
- [339] Gao J., Wang Y., Ping Y., Hu D., Xu G., Gu F., Su F., A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas, *RSC Advances*, 2 (2012) 2358–2368.

ANNEXES

ANNEXE I

Annexe I.1

Tableau I.1 : Performances catalytiques des échantillons Co-KIT-6 préparés par synthèse hydrothermale selon les 3 procédures ; réduits 4h à 400°C dans la conversion du MCP.

T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
Co-KIT-6				
(1-Cl)				
200	0,1	31,4	68,6	0
225	0,1	29,1	70,9	0
250	0,1	30,9	69,1	0
275	1,2	30,8	69,2	0
300	0,2	16,0	84,0	0
325	0,3	11,9	88,1	0
350	0,4	7,3	92,7	0
375	0,7	3,9	96,1	0
400	1,1	3,1	96,0	1,0
425	1,7	1,5	97,4	1,1
450	2,8	0,9	97,5	1,6
475	4,1	0,6	97,5	1,8
500	5,7	0,5	97,4	2,2
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
(1-Ac)				
200	-	-	-	-
225	0,2	18,4	81,6	0
250	0,2	15,6	84,4	0
275	0,3	11,8	88,2	0
300	0,9	4,5	95,5	0
325	-	-	-	-
350	1,8	2,3	97,7	0
375	9,1	0,4	99,6	0
400	-	-	-	-
425	20,0	0,2	99,8	0
450	22,7	0,1	99,9	0
475	33,5	0,1	99,9	0
500	38,7	0,1	99,9	0
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
(1-Nt)				
200	0,1	39,1	60,9	0
225	0,1	38,0	62,0	0
250	0,1	38,1	61,9	0
275	0,2	28,7	71,3	0
300	0,4	14,9	85,1	0
325	0,8	5,9	94,1	0
350	1,8	3,7	96,3	0
375	3,2	1,0	99,0	0
400	5,9	0,7	99,3	0
425	10,3	0,4	99,6	0
450	15,0	0,2	99,7	0,2
475	22,9	0,2	99,7	0,1
500	19,8	0,1	99,4	0,5

T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
(1-Ca)				
200	0,2	32,6	67,4	0
225	0,2	12,7	87,3	0
250	0,2	34,9	65,1	0
275	0,2	21,1	78,9	0
300	0,6	8,3	91,7	0
325	1,3	4,1	95,9	0
350	2,6	1,8	98,2	0
375	6,0	0,6	99,4	0
400	9,2	0,5	99,5	0
425	17,8	0,2	99,8	0
450	22,1	0,2	99,7	0,1
475	30,5	0,1	99,7	0,2
500	27,8	0,1	99,4	0,5
(2-Cl)				
200	-	-	-	-
225	0,1	16,1	83,9	0
250	0,1	22,6	77,4	0
275	0,1	25,1	74,9	0
300	0,2	16,0	84,0	0
325	0,7	5,7	94,3	0
350	2,7	1,6	98,4	0
375	-	-	-	-
400	3,3	1,2	98,8	0
425	5,6	0,8	99,2	0
450	10,2	0,4	99,4	0,2
475	26,5	0,1	99,8	0,1
500	31,2	0,1	99,8	0,1
(2-Ac)				
200	0,1	35,9	64,1	0
225	0,1	46,9	53,1	0
250	0,1	40,6	59,4	0
275	0,1	44,9	55,1	0
300	0,1	38,6	61,4	0
325	0,1	25,2	74,8	0
350	0,2	19,4	80,6	0
375	0,3	13,1	86,9	0
400	0,3	9,6	90,4	0
425	0,4	8,4	91,6	0
450	0,5	6,0	94,0	0
475	0,6	4,6	95,4	0
500	0,6	4,1	95,9	0

T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
(2-Nt)				
200	0,1	50,6	49,4	0
225	0,1	50,3	49,7	0
250	0,1	45,8	54,2	0
275	0,1	43,4	56,6	0
300	0,1	32,5	67,5	0
325	0,2	26,1	73,9	0
350	0,2	21,3	78,7	0
375	0,2	10,2	89,8	0
400	0,3	10,1	89,9	0
425	0,4	7,7	92,3	0
450	0,4	6,3	93,7	0
475	0,5	5,7	94,3	0
500	0,8	0	100	0
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
(2-Ca)				
200	0,1	35,8	64,2	0
225	0,1	37,4	62,6	0
250	0,1	49,7	50,3	0
275	0,1	32,4	67,6	0
300	0,2	18,5	81,5	0
325	0,3	22,0	78,0	0
350	0,9	5,6	94,4	0
375	2,7	1,5	96,4	2,1
400	5,2	0,9	97,6	1,5
450	13,4	0,2	99,0	0,8
500	27,3	0,1	98,7	1,2
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
(3-Cl)				
200	0,1	50,0	50,0	0
225	0,1	48,9	51,1	0
250	0,1	41,9	58,1	0
275	0,1	37,0	63,0	0
300	0,2	22,9	77,1	0
325	0,3	13,4	86,6	0
350	0,5	8,6	86,5	4,8
375	0,9	9,6	71,8	18,6
400	1,4	8,4	53,4	38,1
425	1,1	8,7	42,9	48,4
450	1,3	5,7	27,0	67,3
475	0,8	5,2	40,2	54,6
500	0,9	4,0	41,9	54,1

T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
(3-Ac)				
200	0,1	36,8	63,2	0
225	0,1	48,2	51,8	0
250	0,1	47,8	52,2	0
275	0,2	33,5	66,5	0
300	0,2	21,4	78,6	0
325	0,2	28,4	71,6	0
350	0,6	6,6	93,4	0
375	2,5	1,7	97,5	0,7
400	7,4	0,6	98,4	1,0
425	11,9	0,3	98,8	0,9
450	16,7	0,2	99,1	0,6
475	17,3	0,2	98,8	1,0
500	28,6	0,2	98,5	1,3
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
(3-Nt)				
200	0,1	22,0	78,0	0
225	0,1	21,9	78,1	0
250	0,1	18,0	82,0	0
275	0,2	12,8	87,2	0
300	0,2	10,9	89,1	0
325	0,6	0,0	100,0	0
350	0,8	2,9	94,2	2,8
375	1,8	1,5	96,3	2,2
400	3,3	0,8	97,7	1,5
450	8,5	0,3	98,6	1,1
T (°C)	α (%)	S_{RO} (%)	S_{CR} (%)	S_{RE} (%)
(3-Ca)				
200	0,2	15,4	84,6	0
225	0,2	17,6	82,4	0
250	0,2	17,0	83,0	0
275	0,2	17,0	83,0	0
300	0,2	11,4	88,6	0
325	0,5	6,2	93,8	0
350	0,8	3,5	93,8	2,7
375	1,6	1,7	96,3	2,0
400	2,9	0,9	97,8	1,3
450	7,0	0,4	98,3	1,4
500	17,1	0,1	97,1	2,8

Annexe I.2

Tableau I.2 : Conversion de CO₂, α (%) et sélectivité en CH₄, S_{CH_4} (%) en fonction de la température sur les catalyseurs préparés par imprégnation avec ajustement de pH.

T (°C)	α (%)	S_{CH_4} (%)
1,5-20%		
250	15,6	84,1
300	58,3	89,8
350	77,8	92,2
400	81,9	90,1
450	83,7	84,5
500	81,2	66,6
T (°C)	α (%)	S_{CH_4} (%)
3-5%		
300	7,6	31,3
350	22,0	37,7
400	42,0	53,7
450	56,1	52,5
500	64,9	46,3
T (°C)	α (%)	S_{CH_4} (%)
3-20%		
250	4,3	37,0
300	19,2	42,7
350	46,1	59,2
400	66,7	78,0
450	77,2	85,3
500	76,7	72,4
T (°C)	α (%)	S_{CH_4} (%)
5-20%		
250	25,5	84,3
300	64,1	91,3
350	78,9	93,3
400	88,4	94,8
450	86,6	89,9
500	82,9	75,6
T (°C)	α (%)	S_{CH_4} (%)
9-20%		
250	8,1	66,8
300	39,1	72,6
350	58,8	72,5
400	70,6	73,2
450	74,4	65,4
500	78,6	52,5
T (°C)	α (%)	S_{CH_4} (%)
9-20% NaOH		
300	12,2	10,4
350	25,4	8,0
400	29,9	4,4
450	55,1	5,1
500	66,8	4,0