

# **Contribution à l'étude des réactions d'ouverture des cycles naphthéniques sur des catalyseurs métalliques et de nouveaux catalyseurs à base d'oxydes**

**Amel DJEDDI**

Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, UMR 7515 du CNRS, 25 Rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

Depuis 1956, lorsque le géologue K. Hubbert de la société Shell a annoncé l'inexorable déplétion pétrolière, l'intérêt du gazole (carburant pour le moteur Diesel) pour l'industrie de l'automobile ne cesse d'augmenter. En plus, devant les réglementations graduelles et adaptatives pour la protection de l'environnement de plus en plus strictes, il est nécessaire de produire du gazole de plus en plus propre, enrichi en n-paraffines d'indice de cétane plus élevé. L'obtention d'un tel carburant exige l'utilisation de catalyseurs qui peuvent ouvrir de manière sélective le cycle naphthénique en n-paraffines tout en évitant les réactions secondaires notamment d'hydrogénolyse. L'analyse des résultats de la littérature [1-4] montre que les catalyseurs les plus actifs en termes de conversion et de sélectivité en ouverture de cycle envers les paraffines sont les catalyseurs à base d'Ir, Pt ou de Rh avec un support à base d'alumine. L'inconvénient majeur de ces systèmes catalytiques est la très faible quantité d'iridium et de platine à l'état naturel. Ce manque de disponibilité naturelle rend incompatible la fabrication en gros tonnage de catalyseurs à base d'iridium pour leur mise en œuvre à l'échelle industrielle dans des unités d'ouverture de cycles naphthéniques.

Prenant en compte les contraintes imposées par la législation économique et environnementale dans le but d'accroître l'indice de cétane de la fraction Diesel et d'accroître le rendement du moteur, donc de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, les études entreprises dans cette thèse ont eu comme objectifs :

- L'étude de la réaction d'ouverture du cyclopentane monosubstitué, méthylcyclopentan, MCP en présence de catalyseurs monométalliques à base d'Ir, Pt et bimétalliques Pt-Ir.
- L'étude de la nature du support moins abordée jusqu'à présent telles que le TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, WO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub> et -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, afin d'obtenir une dispersion homogène des métaux nobles.
- L'emploi dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP de nouveaux catalyseurs à base de tungstène, en particulier de silicotungstates mésoporeux avec une symétrie

hexagonale ou cubique, afin de pouvoir substituer les métaux nobles par d'autres sites actifs moins coûteux et beaucoup plus disponibles naturellement.

- L'optimisation de la quantité de tungstène dans les matériaux mésoporeux afin d'établir des corrélations entre la régularité de la structure, l'acidité, la molécularité des sites actifs et la réactivité catalytique.

### *Catalyseurs monométalliques (Pt, Ir) et bimétalliques (Pt-Ir)*

Les nanoparticules de Pt et d'Ir ont été dispersées de manière homogène sur le support par la méthode d'imprégnation avec excès de liquide. La teneur massique en métal pour chaque catalyseur monométallique est de 0,5 %. Les supports utilisés sont le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  et  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Les propriétés structurales et texturales ont été déterminées par des techniques physico-chimiques : diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique de balayage (MEB), microscopie électronique en transmission (MET), spectroscopie photoélectronique à Rayonnement X (SPX), adsorption d'azote à 77 K. Le diamètre des nanoparticules métalliques, calculé avec la loi de Scherrer, est compris entre 1-2 nm pour les catalyseurs monométalliques et bimétalliques. Ces résultats corroborent avec ceux de la microscopie électronique en transmission. Dans la Figure 1 nous présentons à titre d'exemple un cliché MET correspondant pour le catalyseur 0.5 wt % Pt/ $\text{TiO}_2$ .

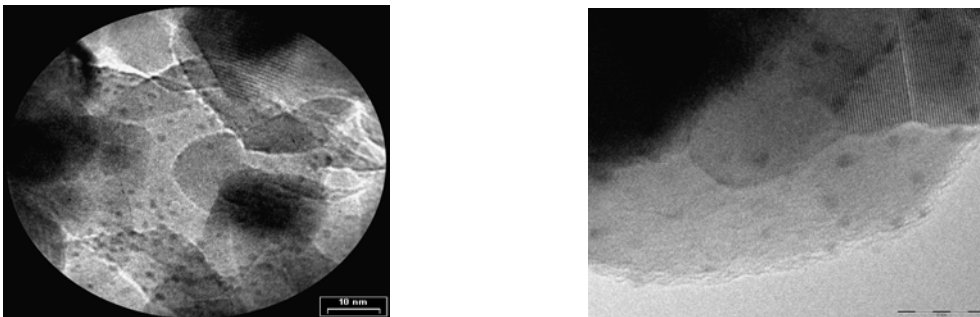


Figure 1. Clichés MET du catalyseur 0.5 wt % Pt/ $\text{TiO}_2$

Les mesures de sorption (adsorption-désorption) d'azote à 77 K révèlent la plus grande surface spécifique BET pour les catalyseurs mono- et bi-métalliques supportés sur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $125 \text{ m}^2/\text{g}$ ), la plus petite surface spécifique BET pour les catalyseurs mono- et bi-métalliques supportés sur  $\text{WO}_2$  ( $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et  $\text{MoO}_2$  ( $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et une surface spécifique BET intermédiaire pour les catalyseurs mono- et bi-métalliques supportés sur  $\text{TiO}_2$  ( $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

L'ensemble des résultats, de la caractérisation physico-chimique, obtenus sur les catalyseurs monométalliques et bimétalliques montrent que cette méthode de préparation conduit à une meilleure interaction entre les deux métaux sur tous les supports, en évitant

l'agrégation des métaux dans le cas des catalyseurs monométalliques en formant des alliages dans les catalyseurs bimétalliques.

Les performances catalytiques de ces catalyseurs mono- et bi-métalliques ont été évaluées dans la réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane (MCP) en présence d'hydrogène à la pression atmosphérique, dans une intervalle de température compris entre 180°C et 500°C. L'ouverture exclusive du MCP nécessite la seule coupure d'une des liaisons C-C endocycliques, pour conduire aux trois produits possibles à savoir le n-hexane, le 2-méthylpentane (2-MP) et le 3-méthylpentane (3-MP). La transformation du MCP est une réaction complexe et aboutit à de nombreux produits possibles classés comme suit :

- les produits d'hydrogénolyse ou de craquage correspondant aux alcanes légers  $C_1$  à  $C_5$  ;
- les produits d'ouverture de cycle, à savoir le n-hexane, 2-MP, 3-MP ;
- les produits d'élargissement de cycle, notamment le benzène et le cyclohexane.

Nous avons observé que les catalyseurs monométalliques Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/TiO<sub>2</sub> sont les plus actifs dans la réaction d'ouverture de cycle du méthylcyclopentane à 220°C, avec une sélectivité d'environ 88 %, suivis par le Ir/MoO<sub>2</sub> avec une sélectivité de 60 %, pendant que Ir/WO<sub>2</sub> est inactif dans les mêmes conditions de température. L'ordre décroissant de l'activité pour ces catalyseurs est donc le suivant : Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ir/TiO<sub>2</sub> > Ir/MoO<sub>2</sub> > Ir/WO<sub>2</sub>. Entre les catalyseurs à base de Pt, seulement Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présente une sélectivité de 100 % à 220°C, mais la conversion totale de MCP est de seulement 5 %. Les catalyseurs Pt/TiO<sub>2</sub>, Pt/MoO<sub>2</sub>, Pt/WO<sub>2</sub> ne présentent pas une sélectivité pour la réaction d'ouverture de cycle du MCP à 220 °C. Les catalyseurs bimétalliques Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Pt-Ir/TiO<sub>2</sub> sont les plus sélectifs dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP avec une sélectivité de 88 % et 100 %, respectivement. Par contre, le Pt-Ir/MoO<sub>2</sub> présente une sélectivité de 21 % à une température supérieure à 260°C et le Pt-Ir/WO<sub>2</sub> présente une sélectivité de 11%, mais à partir de seulement 470°C. Ces résultats montrent que les catalyseurs ont un comportement métallique dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP et que l'Ir présente une supériorité par rapport au Pt. Les meilleurs supports sont les supports inertes du point de vue catalytique, telle que le TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le classement obtenu des sélectivités en ouverture du MCP à 220°C est le suivant : Pt/TiO<sub>2</sub> = Pt-Ir/TiO<sub>2</sub> > Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ir/TiO<sub>2</sub> > Ir/MoO<sub>2</sub> > Ir/WO<sub>2</sub>=Pt/TiO<sub>2</sub> = Pt/MoO<sub>2</sub> = Pt/WO<sub>2</sub> = Pt-Ir/WO<sub>2</sub> = Pt-Ir/MoO<sub>2</sub>.

### ***Nouveaux catalyseurs mésoporeux***

Les catalyseurs silicotungstates mésoporeux de symétrie cubique-*Ia3d* et hexagonale-*P6mm* ont été testés pour la première fois dans la réaction d'ouverture de cycle du MCP.

Nous avons préparé les catalyseurs par synthèse hydrothermale entre 60-150°C, suivant un mécanisme d'autoassemblage moléculaire, en milieu basique ou milieu acide. La mésoporosité des catalyseurs a été générée en deux étapes, en particulier, par élimination d'Hoffman et par calcination à une température supérieure de 450 °C.

Les résultats de diffractions des rayons X confirment la régularité de la structure cubique ou hexagonale pour les échantillons préparés avec un rapport Si/W = 80 - 20. Les valeurs du paramètre de maille augmentent avec la quantité de tungstène, de 7.9 nm pour la silice pure à 9.2 nm pour les échantillons avec un rapport Si/W = 20, qui indique l'incorporation du tungstène dans les murs de la matrice mésoporeuse. Nous avons constaté que le rapport optimal du Si/W est d'environ 40, pour lequel la structure reste intacte, avec une grande régularité des pores et avec les atomes de tungstène coordonnés de façon tétraédrique dans la charpente des matériaux mésoporeux. Egalement, nous avons constaté pour la première fois que la morphologie des échantillons de symétrie cubique, avec un rapport Si/W = 40, préparés par l'autoassemblage moléculaire en milieu basique, est sous forme de cubes coupés conduisant à des dodécaèdres rhomboédriques avec un groupe d'espace *Ia3d*. Les analyses de sorption d'azote à 77 K montre que si le rapport Si/W dépasse la valeur de 40, la surface spécifique BET diminue en entraînant le collapse du système des pores. La surface accessible à la phase gazeuse des catalyseurs, avec un rapport Si/W = 40, est dominée par les atomes de tungstène à différents états d'oxydation, notamment W<sup>4+</sup>, W<sup>5+</sup>, selon les analyses SPX. Les échantillons avec un rapport Si/W = 20 ne présentent pas de signal en SPX, ce qui suggère que les atomes de tungstène ne se trouvent pas en surface.

Dans la réaction d'ouverture du cycle du MCP à 300 °C, prenant comme exemple les catalyseurs mésoporeux de symétrie cubique avec un rapport Si/W = 40, la sélectivité en ouverture de cycle du MCP est d'environ 45 %, en compétition avec les réactions de craquage (formation de méthane) et d'élargissement de cycle (avec la formation de benzène). Parmi les produits d'ouverture de cycle du MCP, l'isomère 2-MP s'est formé dans une proportion de 92 %. Lorsque le rapport Si/W = 20, le catalyseur n'est plus sélectif pour l'ouverture de cycle et la réaction de craquage est prépondérante. Ce comportement révèle que pour un rapport Si/W = 40 les atomes de tungstène se trouvent dans une coordination tétraédrique, étant accessibles aux molécules de MCP, mais que pour un rapport Si/W = 20, les atomes de tungstène se trouvent enterrés dans les murs et sont incapables de participer à la réaction catalytique. En

plus, pour les catalyseurs avec un rapport Si/W = 40, la surface BET est de 1200 m<sup>2</sup>/g avec un volume poreux de 0.99 cm<sup>3</sup>/g et dans ce cas les molécules de MCP peuvent diffuser facilement dans la surface interne, mais pour le rapport Si/W = 20 la surface BET chute à 439 m<sup>2</sup>/g avec un volume poreux de seulement 0.06 cm<sup>3</sup>/g, ce qui empêche la diffusion des grosses molécules dans la surface interne.

En conclusion, dans notre étude sur les matériaux mésoporeux, nous avons prouvé que les métaux nobles peuvent être remplacés par ces nouveaux catalyseurs. La sélectivité en ouverture de cycle du MCP est en fonction de la quantité de tungstène, de la localisation et de la coordination des atomes dans la charpente de matériaux mésoporeux 3D. Dans ce cas, les matériaux mésoporeux peuvent être considérés comme des potentiels substituant et une réelle alternative aux métaux nobles en ouvrant ainsi une nouvelle voie pour l'industrie pétrolière en concordance avec la législation économique et environnementale.

#### Références bibliographiques

[1] D. Teschner, Z. Paal, D. Duprez, *Catal. Today* 65 (2001) 185.

[2] G. Maire, F. Garin, in: J. R. Anderson, M. Boudart (Eds), *Catalysis-Science and Technology*, vol. 6, Akademie, Berlin, 1985, Ch. 6, pp.180.

[3] F. Garin, P. Girard, G. Maire, G. Lu, L. Guzzi, *Appl. Catal. A* 152 (1997) 237.

[4] L.B. Galperin, J.C. Bricker, J.R. Holmgren, *Appl. Catal. A* 239 (2003) 297.