

## Annexe 1 : isothermes d'adsorption de quelques catalyseurs

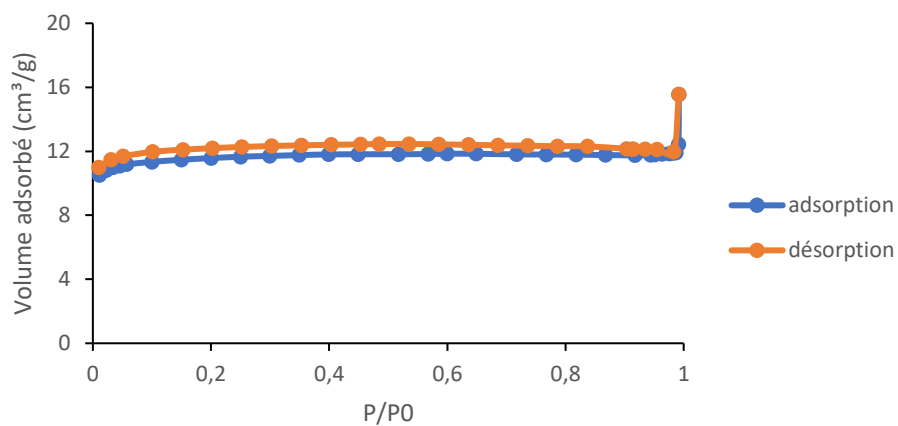


Figure 1: isothermes d'adsorption du Cs\_a\_NH4

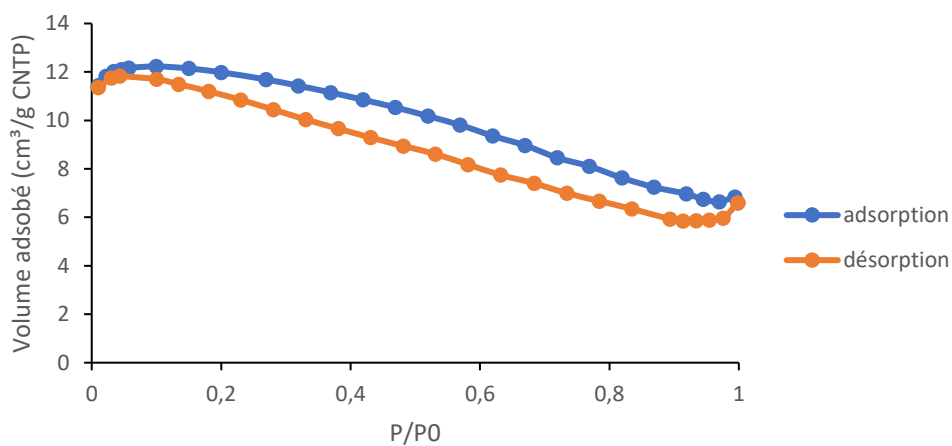


Figure 2: isothermes d'adsorption du NH4\_a\_Cs

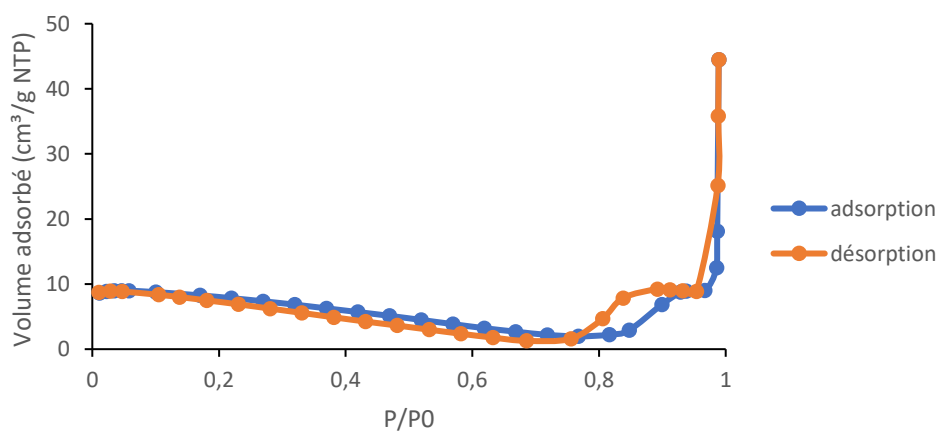


Figure 3: isothermes d'adsorption du Cs\_150\_NH4

## Annexe 2 : décomposition du diffractogramme de NH4\_150\_Cs et diffractogrammes des catalyseurs

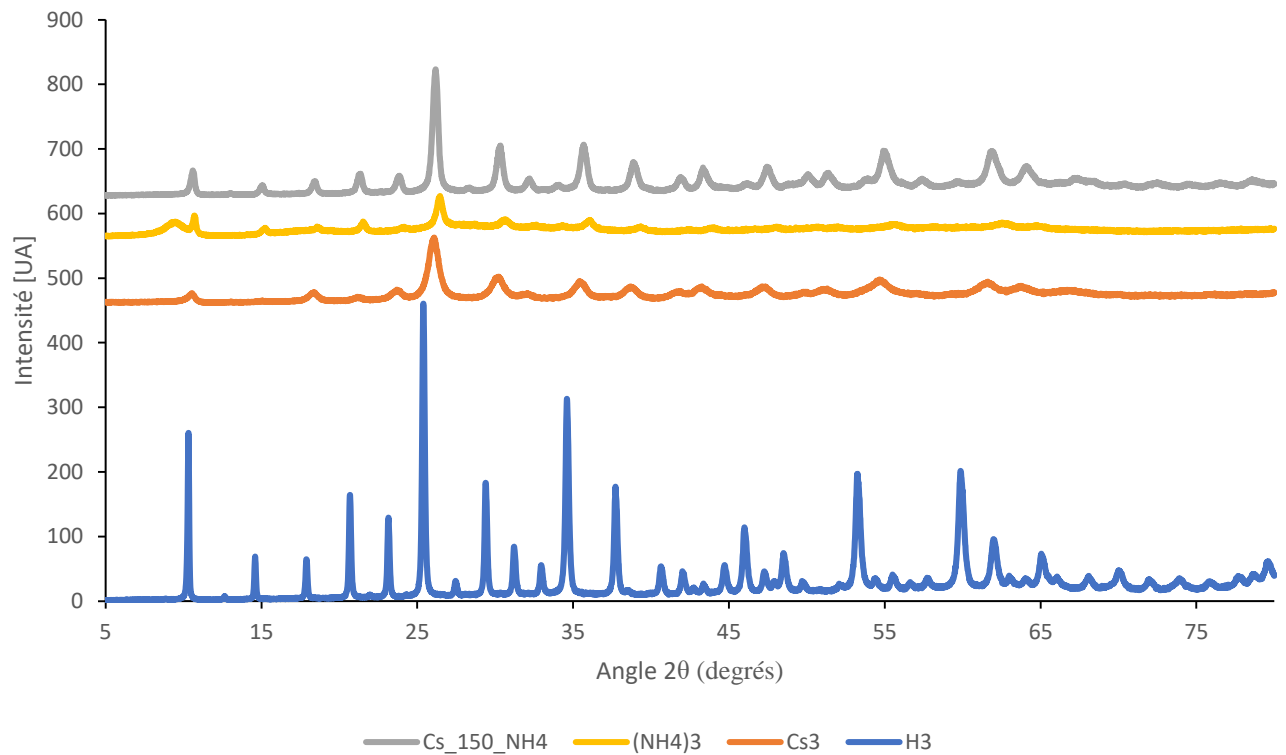


Figure 4: diffractogrammes généraux de l'acide natif et des catalyseurs substitués

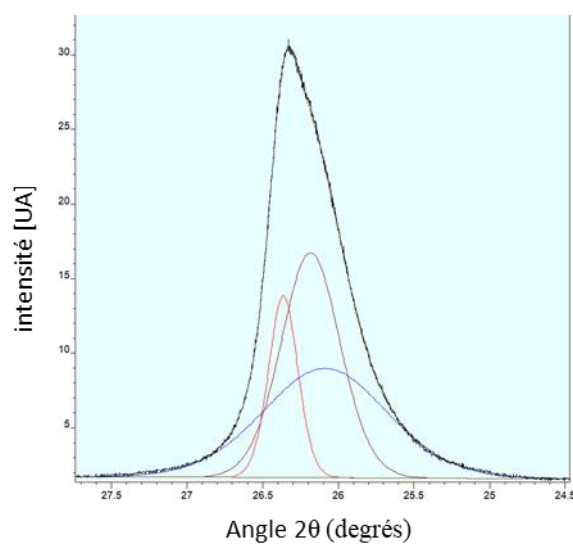


Figure 5: décomposition de la raie la plus intense de NH4\_150\_Cs

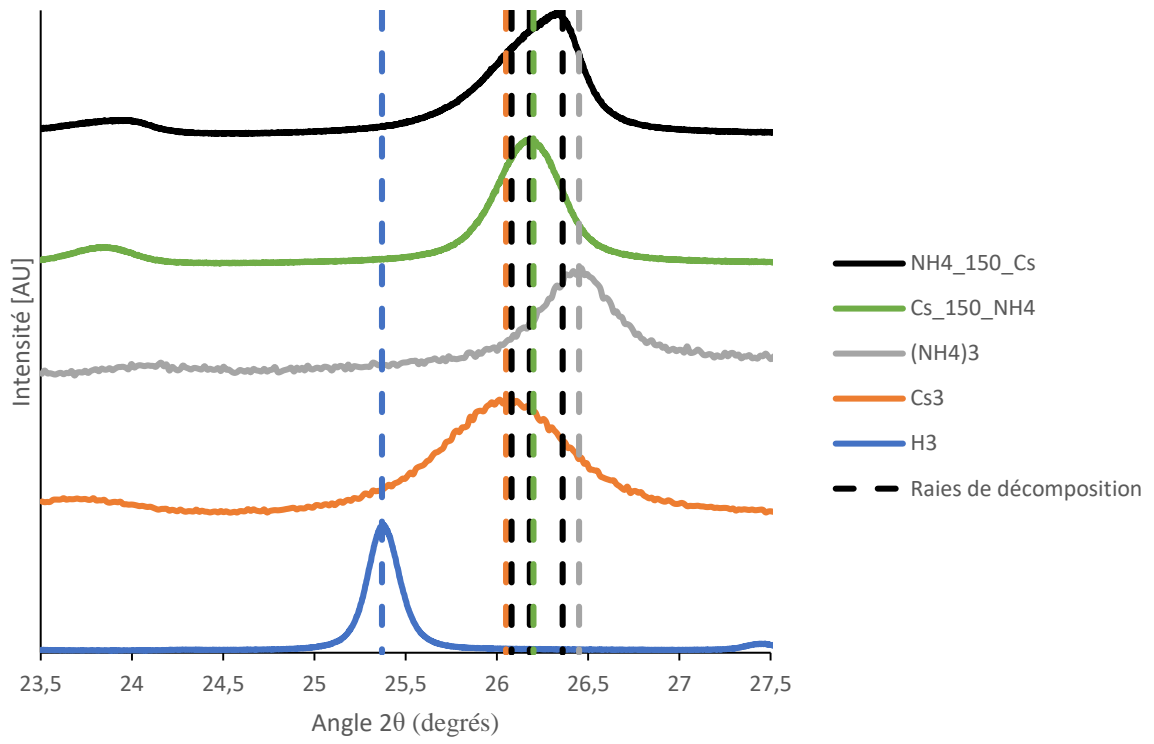


Figure 6: identification des phases issues de la décomposition

## Annexe 3 : spectre et résultats XPS

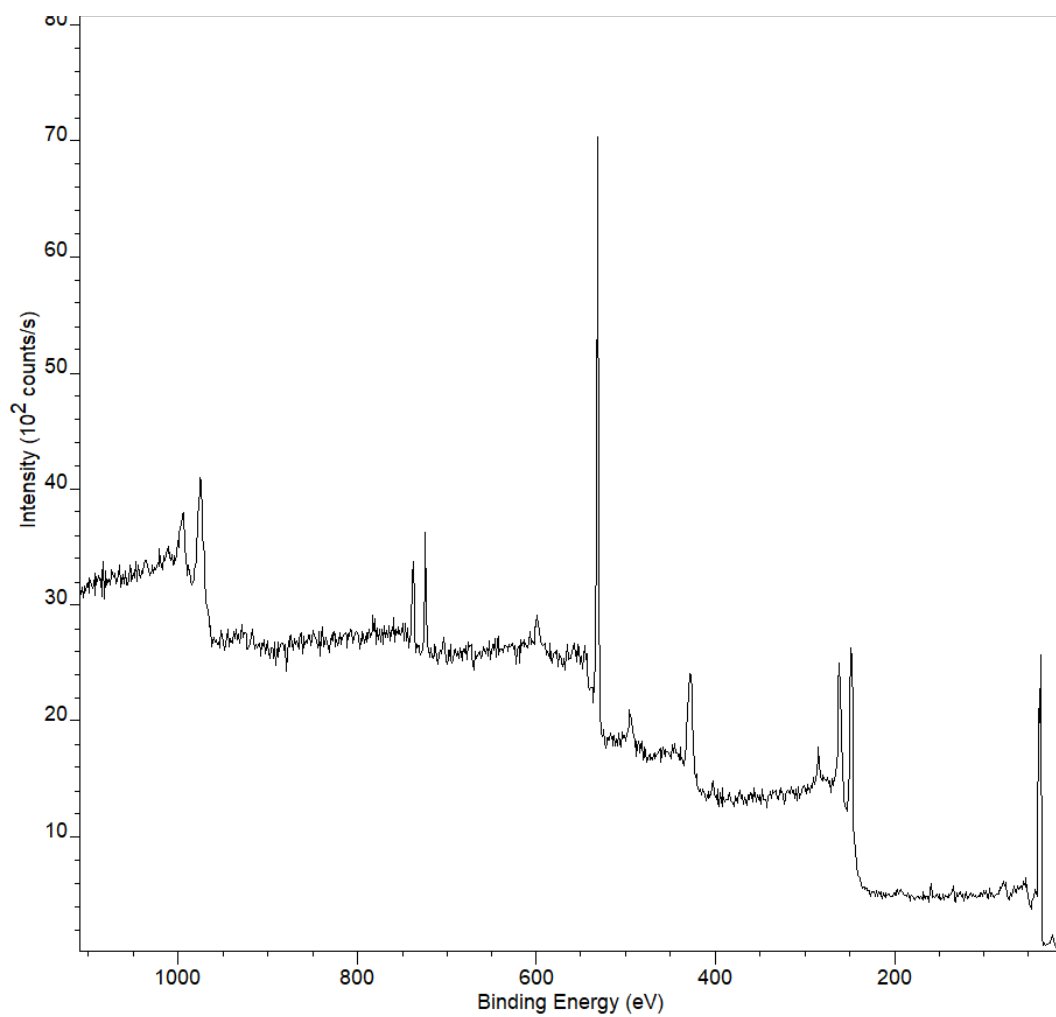


Figure 7: Spectre XPS du catalyseur Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub>

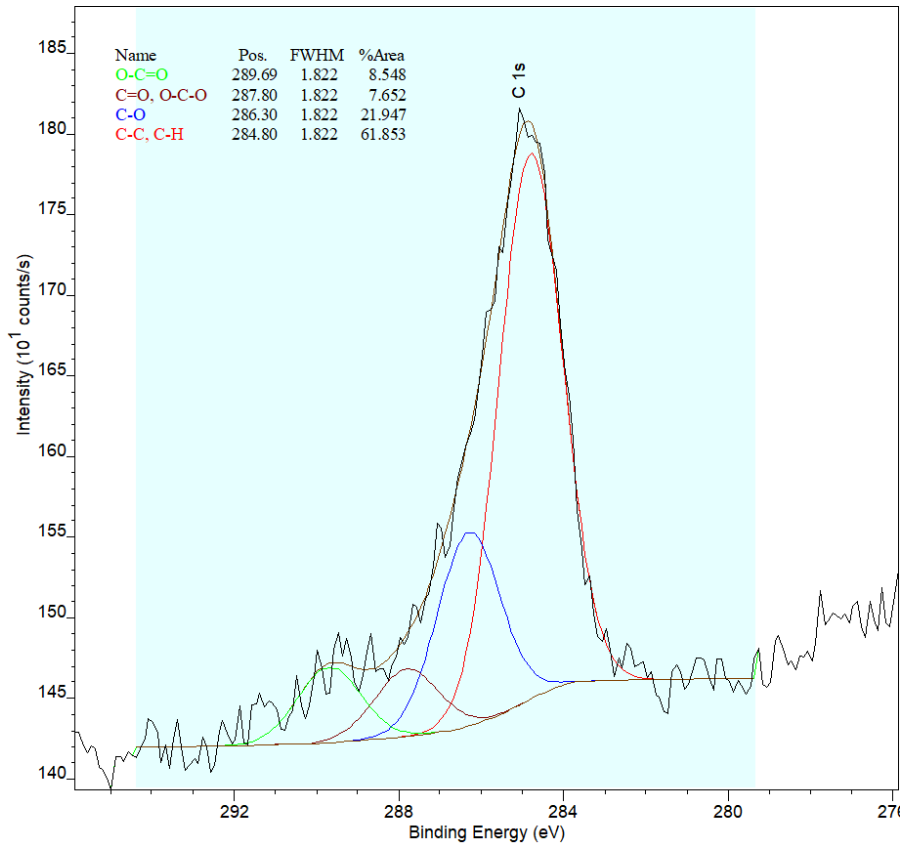


Figure 8: décomposition du pic du carbone pour Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub>

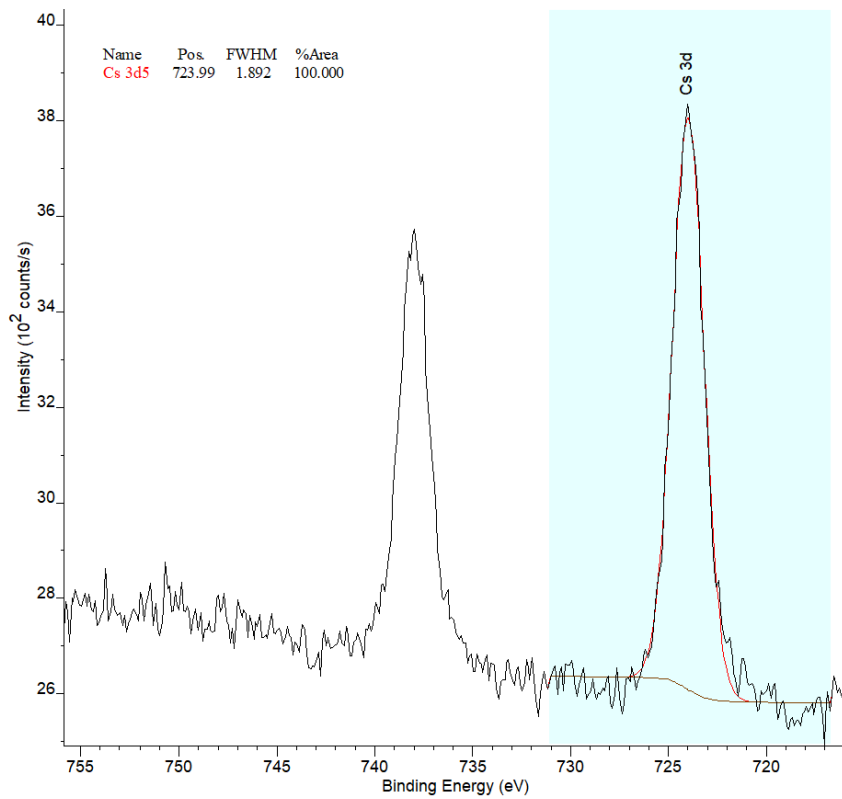


Figure 9: décomposition du pic du césium pour Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub>

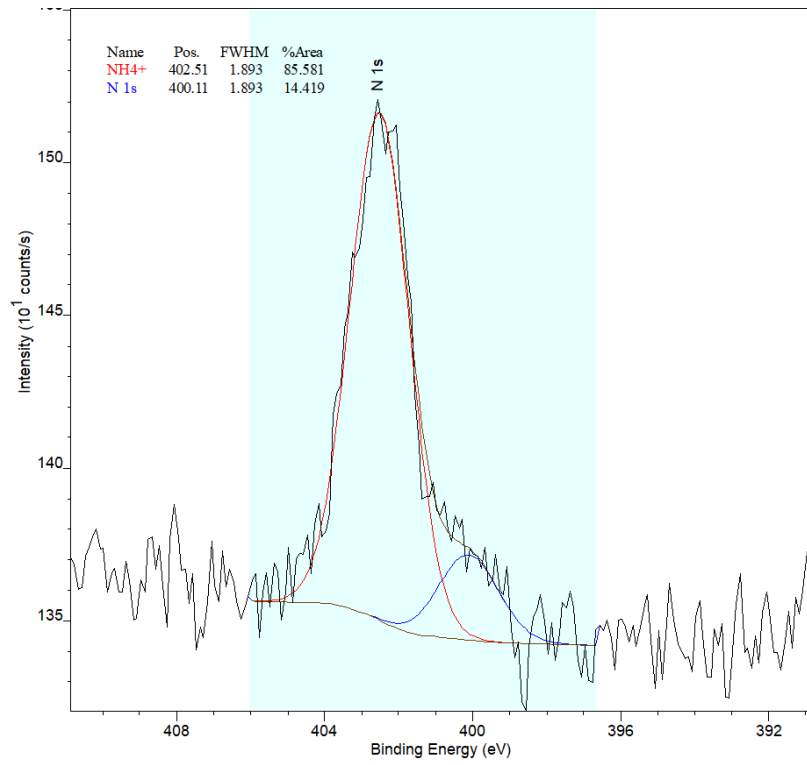


Figure 10: décomposition du pic de l'ammonium pour Cs\_150\_NH4

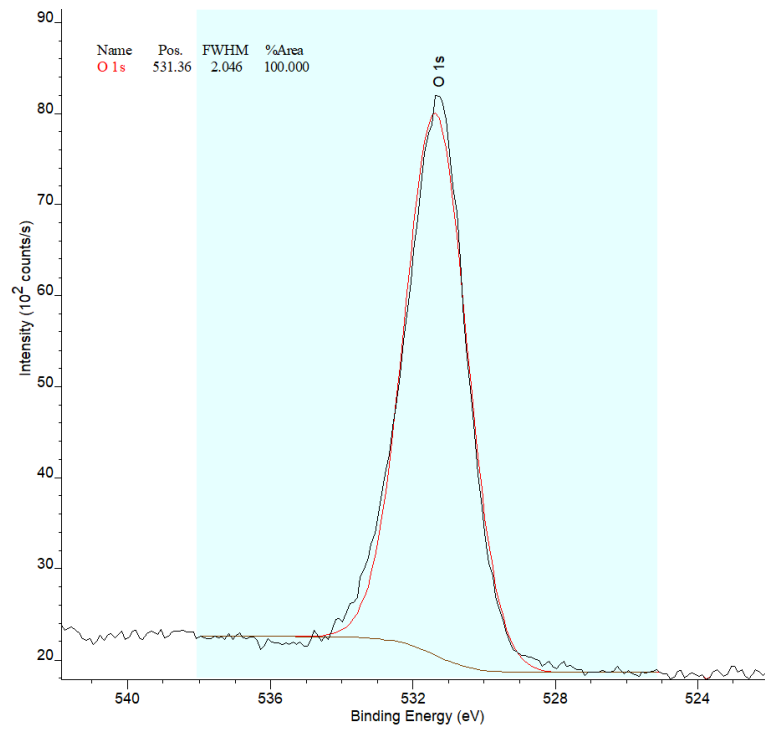


Figure 11: décomposition du pic de l'oxygène pour Cs\_150\_NH4

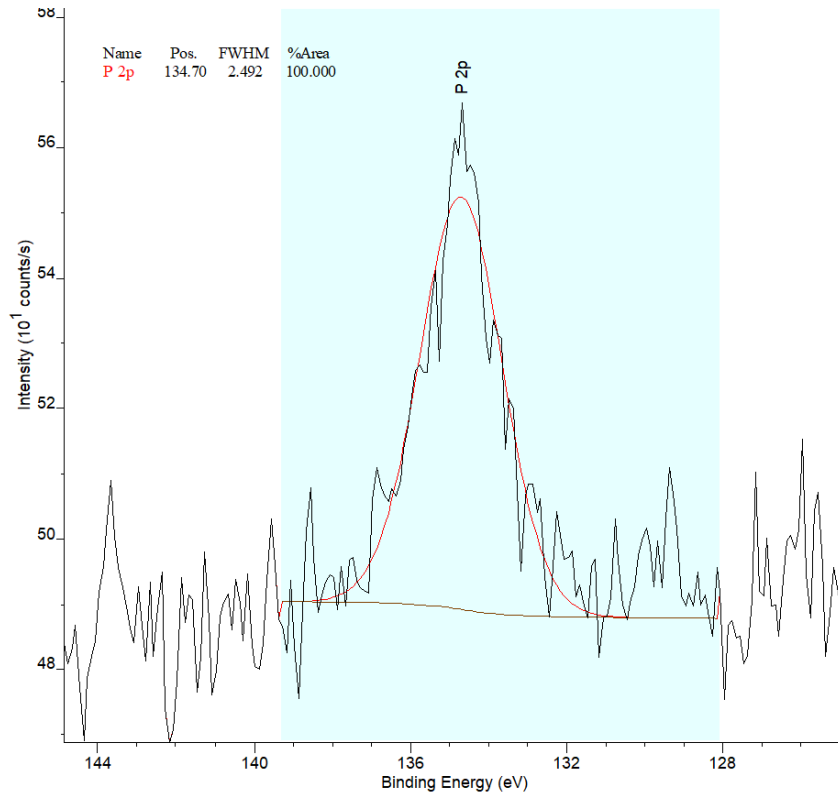


Figure 12: décomposition du pic du phosphore pour Cs\_150\_NH4

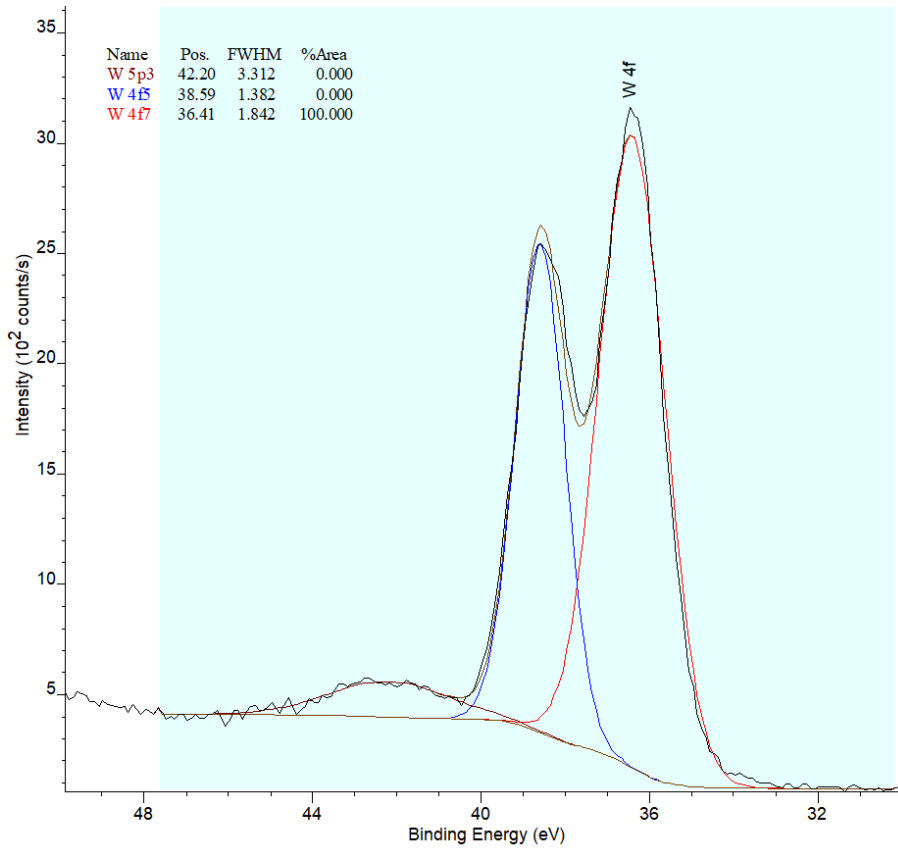


Figure 13: décomposition du pic du tungstène pour Cs\_150\_NH4

Tableau 1: composition XPS des catalyseurs mixtes

	C (%)	Cs (%)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)	O (%)	P (%)	W (%)	Total (%)
Cs+NH4	16,01	1,75	2,63	62,12	1,69	15,64	99,83
Cs_d_NH4	18,03	1,82	2,26	63,31	1,39	12,95	99,75
NH4_d_Cs	16,81	1,84	2,56	61,84	1,60	14,74	99,39
Cs_a_NH4	20,99	1,69	2,29	57,74	1,59	15,33	99,63
NH4_a_Cs	15,85	2,08	2,30	63,58	1,53	14,18	99,51
Cs_150_NH4	9,88	1,61	3,24	66,44	1,81	16,84	99,81
NH4_150_Cs	17,44	1,85	2,32	61,68	1,63	14,86	99,78

Tableau 2: composition XPS du catalyseur Cs\_150\_NH4 à différents stades

	C (%)	Cs (%)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)	O (%)	P (%)	W (%)	Total (%)
Catalyseur frais	9,88	1,61	3,24	66,44	1,81	16,84	99,81
Activation de la masse	13,88	1,83	2,60	67,83	1,69	11,73	99,56
Test non activé	50,05	0,68	0,93	39,35	0,92	8,07	100,00
Test activé	50,36	0,64	1,10	38,33	0,91	8,55	99,87

Tableau 3: composition XPS des catalyseurs homogènes après test catalytiques

	C (%)	Cs (%)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (%)	O (%)	P (%)	W (%)	Total (%)
Cs_150_NH4 non activé	50,05	0,68	0,93	39,35	0,92	8,07	100,00
Cs_150_NH4 activé	50,36	0,64	1,10	38,33	0,91	8,55	99,87
Cs_a_NH4 non activé	22,69	1,40	1,83	60,50	1,32	11,94	99,68
Cs_a_NH4 activé	45,72	0,90	1,29	41,23	1,12	9,52	99,78
NH4_a_Cs non activé	44,57	1,01	1,12	42,59	1,06	9,42	99,76
NH4_a_Cs activé	54,42	0,60	0,96	32,08	1,08	10,74	99,88

## Annexe 4 : Sélectivité et bilan carbone des catalyseurs mixtes

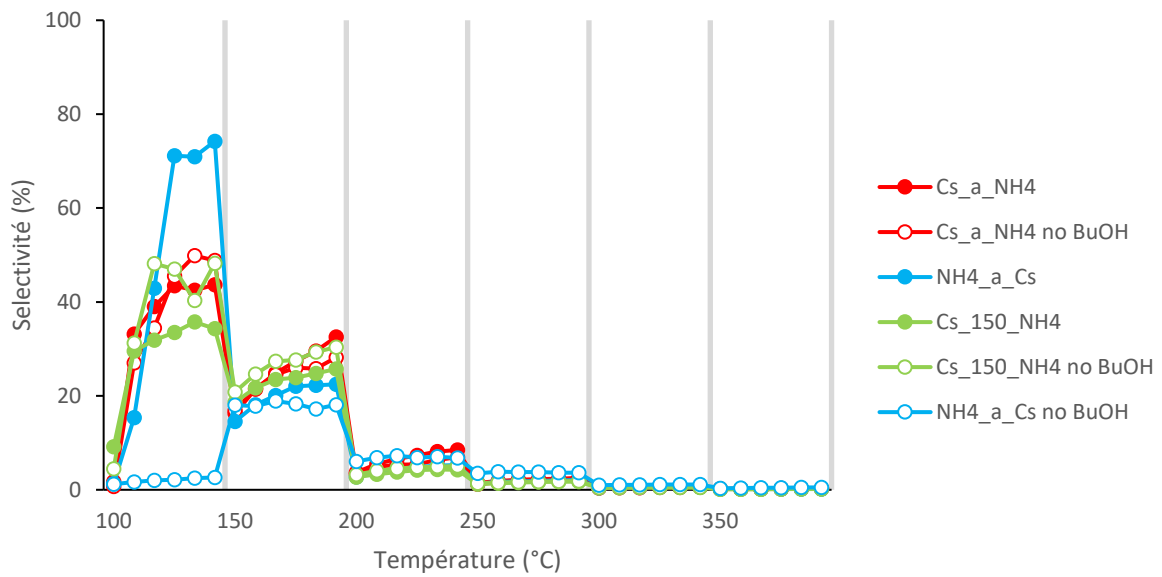


Figure 14: sélectivité vers la formation de DBE pour les catalyseurs mixtes

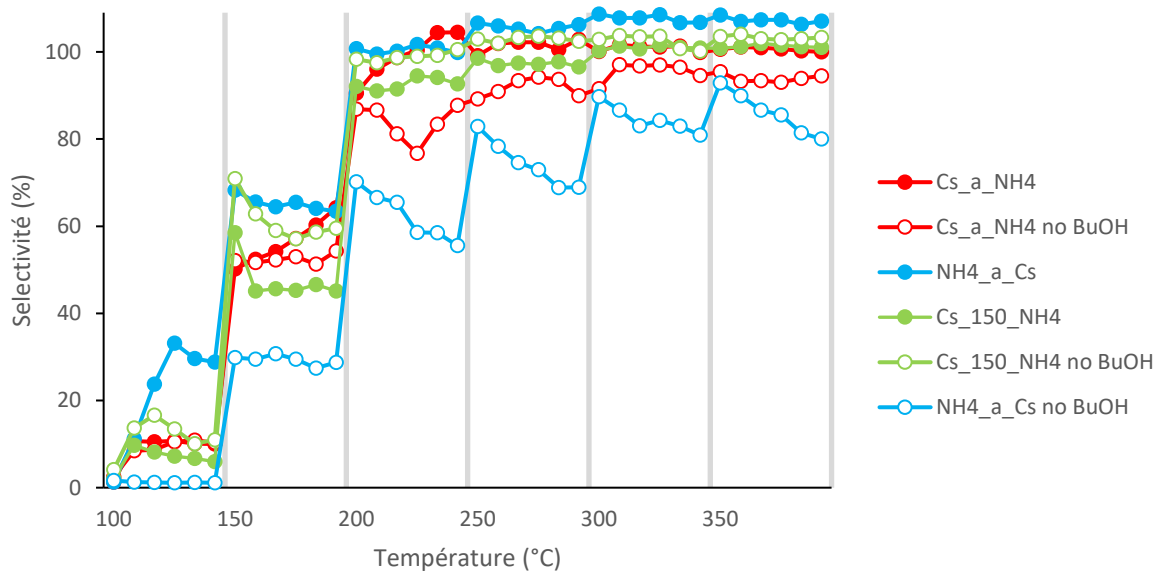


Figure 15: sélectivité vers le butène pour les catalyseurs mixtes

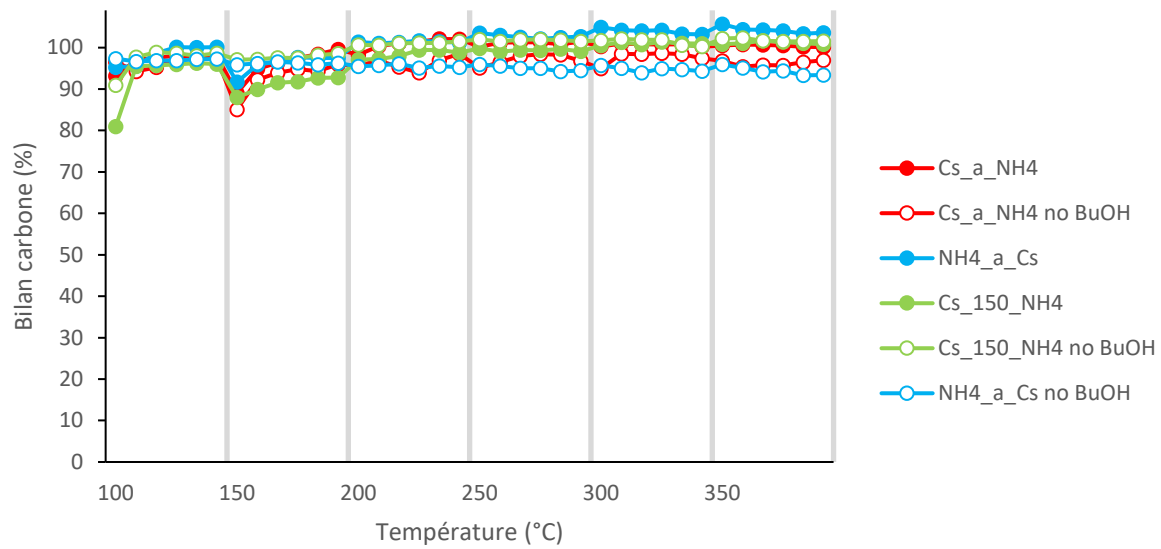


Figure 16: bilan carbone des catalyseurs mixtes

## Annexe 5 : Spectres raman de Cs<sub>a</sub>\_NH<sub>4</sub> avec une heure de traitement à 320°C

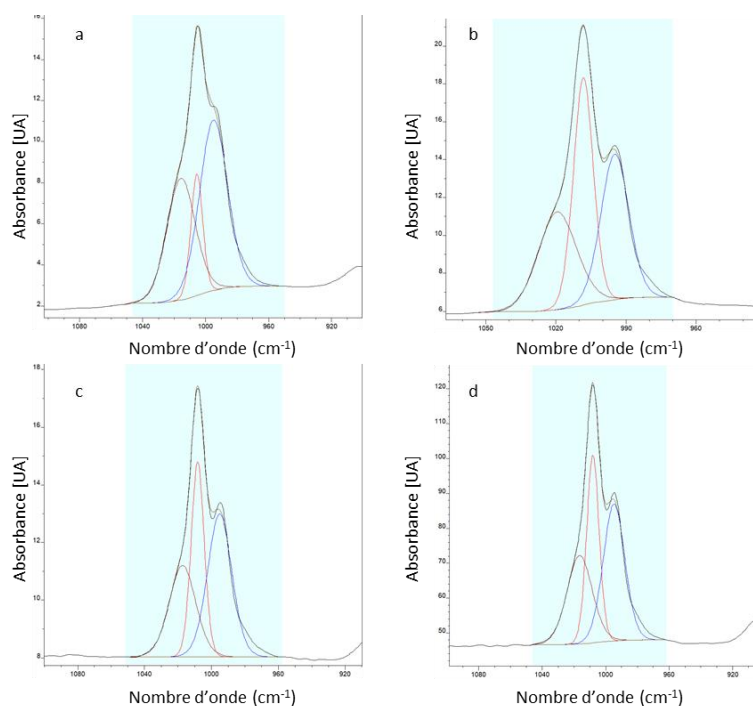


Figure 17 : évolution du spectre raman opérando du Cs<sub>a</sub>\_NH<sub>4</sub> avec un prétraitement d'une heure à 320°C. a) spectre à 320°C ; b) spectre après retour à 25°C ; c) spectre 20 minutes après la mise en contact ; d) spectre 1h après la mise en contact

Tableau 4: évolution des pics de vibration de la liaison W=O, pour Cs<sub>a</sub>\_NH<sub>4</sub> avec un prétraitement d'une heure à 320°C

	Position (cm <sup>-1</sup> )	Aire [UA]	Rapport d'intensité par rapport au pic à 995 cm <sup>-1</sup>
320 degrés	995	186931,60	
	1006	56476,60	0,30
	1016	135594,00	0,73
Retour à 25°C	995	116728,40	
	1006	129866,20	1,11
	1016	107340,00	0,92
20 min après exposition	995	90887,00	
	1006	66992,30	0,74
	1016	63662,80	0,70
1h après exposition	995	67761,20	
	1006	53813,70	0,79
	1016	51335,00	0,76

