

Faculté des bioingénieurs

# Modification de l'acide phosphopolytungstique pour la déshydratation du 1-butanol

Auteur : Martin ADAM

Promoteur(s) : Eric GAIGNEAUX (IMCN/MOST)

Charlotte LANG (IMCN/MOST)

Lecteur(s) : Sophie HERMANS (IMCN/MOST)

Benoit KARTHEUSER (Certech)

Année académique 2018-2019

Intitulé du master et de la finalité : Chimie et bioindustries,  
ingénierie biomoléculaire et cellulaire



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Eric Gaigneaux, pour m'avoir accepté au sein de son équipe de recherche. J'ai apprécié chacun de ses conseils tout au cours de l'année. Je le remercie pour l'attention qu'il m'a accordée et j'ai apprécié chacun de ses conseils tout au cours de l'année. Je le remercie également pour avoir relu et corrigé mon rapport.

Je remercie aussi mon encadrante, Charlotte Lang, pour m'avoir aidé lors de mon travail, pour avoir pris en charge l'organisation de mon mémoire et pour m'avoir encouragé tout au long de mon travail à pouvoir travailler de façon indépendante. Je la remercie de m'avoir accepté au sein de son projet de post-doctorat. Je la remercie enfin d'avoir relu et corrigé mon rapport.

Je remercie le Professeur Damien Debecker pour m'avoir aidé à gérer mon stress, et le Maître des langues Sandrine Jacob pour m'avoir aidé à améliorer mon niveau d'anglais, lors de la présentation de mon mémoire.

Je remercie également tous les chercheurs de l'aile C3 du bâtiment Lavoisier pour l'ambiance de travail positive au sein du laboratoire du début à la fin de l'année.

Je remercie tous les professeurs qui m'ont guidé tout au long de mon cursus universitaire, me permettant aujourd'hui de rentrer dans la vie professionnelle.

Enfin, sur une note plus personnelle, merci à mes parents de m'avoir soutenu tout au long de mon mémoire et d'avoir cru en moi pendant toutes ces années.



## Table des matières

1	Introduction.....	1
1.1	Contexte.....	1
1.2	Description des hétéropolyacides .....	2
1.3	Objectifs.....	6
1.4	Stratégie .....	8
2	Matériel et méthode .....	11
2.1	Synthèse des catalyseurs.....	11
2.2	Physisorption d'azote .....	13
2.3	Désorption d'ammoniac à température programmée (NH <sub>3</sub> -TPD).....	14
2.4	Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	17
2.5	Diffraction des rayons X.....	18
2.6	Spectroscopie photoélectronique X (XPS).....	20
2.7	Tests catalytiques.....	21
2.8	Spectroscopie Raman .....	25
3	Résultats.....	27
3.1	Analyses thermogravimétriques .....	27
3.2	Physisorption d'azote .....	28
3.3	Mesures NH <sub>3</sub> -TPD.....	29
3.4	Diffraction des rayons X.....	32
3.5	Analyses XPS .....	36
3.6	Tests catalytiques.....	38
3.7	Caractérisation post-catalytique .....	42
3.8	Spectroscopie Raman .....	45
4	Discussion .....	53
4.1	Homogénéité.....	53
4.2	Structure.....	55
4.3	Conversion.....	57
4.4	Sélectivité .....	59
4.5	Bilan carbone et cokage.....	61
4.6	Récapitulatif.....	63
5	Conclusion et perspectives.....	65
6	Bibliographie.....	67



# 1 Introduction

## 1.1 Contexte

L'utilisation de biocarburants est un enjeu majeur pour le développement de l'énergie au 21<sup>e</sup> siècle. L'éthanol, le diméthyléther (DME) et le dibutyléther (DBE), sont parmi les biocarburants les plus intéressants. L'éthanol est facilement produit par fermentation des sucres, mais le DME et le DBE sont plus compliqués à produire et sont généralement produits par déshydratation respectivement du méthanol et du 1-butanol.

Industriellement, les catalyseurs acides utilisés pour les réactions de déshydratation sont l'alumine ou les zéolithes. Cependant, ces catalyseurs ne sont pas suffisamment acides pour la déshydratation du méthanol en DME. Il est donc nécessaire de chauffer la réaction à haute température, ce qui favorise la formation de coke (Schnee et al., 2017). De plus, chauffer la réaction à haute température favorise la formation de l'oléfine par rapport à l'éther. Ce type de catalyseur n'est donc pas optimal pour la réaction méthanol-vers-DME.

Un autre type de catalyseur a donc été proposé au laboratoire MOST de l'IMCN à l'UCLouvain : l'acide phosphopolytungstique  $H_3PW_{12}O_{40}$ . Dans le cadre de l'étude de l'utilisation de l'acide phosphopolytungstique pour la déshydratation des alcools, la réaction méthanol-vers-DME a été étudiée par Josefina Schnee (Schnee et al., 2017; Josefina Schnee and Gaigneaux, 2017a, 2017b, 2017c; J. Schnee and Gaigneaux, 2017), puis par Charlotte Lang.

Le stade suivant du projet consiste à appliquer ce catalyseur pour la déshydratation d'un alcool plus lourd, plus hydrophobe et moins polaire, en l'occurrence le butanol. Ses produits de déshydratation sont le DBE, qui possède des applications en tant que biocarburants, et le butène (voir Figure 1) qui peut être polymérisé pour former du polybutylène, utilisé en tant que matériau pour la fabrication de canalisations d'eau sanitaire.

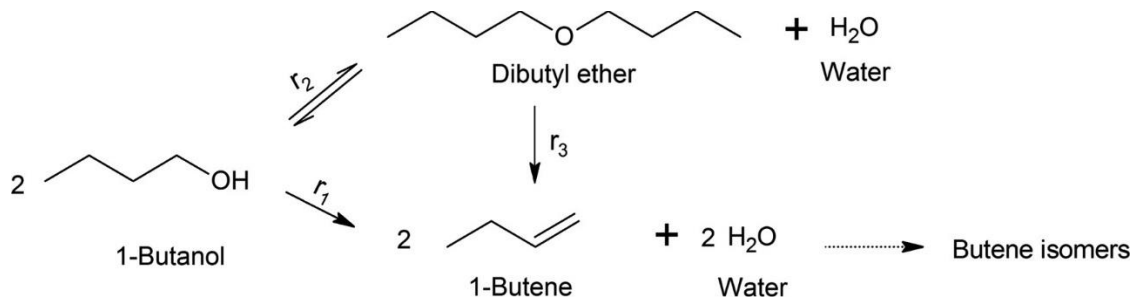


Figure 1: réaction de déshydratation du 1-butanol (Khan et al., 2015)

Le dibutyléther possède l'avantage de générer très peu de suies et d'imbrûlés lors de sa combustion. En outre, il est possible de réduire de 70% les émissions de gaz à effet de serre lors de l'utilisation de DBE dans un moteur diesel (Damyanov et al., 2018). Il s'agit donc d'un produit intéressant comme substitut au diesel.

## 1.2 Description des hétéropolyacides

Les hétéropolyacides sont des acides inorganiques extrêmement forts. Ils peuvent être utilisés en catalyse pour de nombreuses applications catalytiques, principalement pour de la catalyse acide ou rédox. En outre, ils peuvent être utilisés en plusieurs phases : homogènes, solide-gaz, solide-liquide, ... (Okuhara et al., 1996). Ils forment donc une famille de catalyseurs très versatiles.

La famille d'hétéropolyacides la plus utilisée en catalyse est la structure de Keggin. Les hétéropolyacides de Keggin sont des cristaux ioniques de formule  $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ , stabilisés par des contre-cations  $\text{H}^+$ . X représente un hétéroatome, généralement du phosphore ou du silicium, et M représente un métal de transition, généralement du molybdène ou du tungstène (J. Schnee and Gaigneaux, 2017).

Parmi cette famille, l'acide phosphopolytungstique  $H_3PW_{12}O_{40}$  est le plus intéressant pour la réaction voulue. En effet, il est le plus acide et le plus stable thermiquement des acides de Keggin (Kozhevnikov, 2007). De plus, son activité rédox est très faible, ce qui permet une meilleure sélectivité en évitant la formation de sous-produits indésirables comme le butyraldéhyde.

La structure de l'acide phosphopolytungstique est divisée en trois niveaux :

1. La structure primaire correspond à l'unité de Keggin en tant que telle, de formulation  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  ;
2. La structure secondaire correspond à la façon dont les unités de Keggin sont reliées entre elles. L'acide natif, dans sa forme stable, contient 6 molécules d'eau par unité de Keggin, formant une structure cubique centrée. Les unités de Keggin sont liées les unes aux autres par des molécules d' $H_5O_2^+$  (voir Figure 2) qui sont en fait les protons, responsables de l'acidité, hydratés deux fois (Sachdeva et al., 2011). Chaque proton est lié à 4 unités de Keggin par leur atome d'oxygène terminal (Micek-Ilnicka, 2009). Il est à noter que la structure cubique centrée est conservée lorsque l'on substitue le proton, par exemple par un atome de césium (Okuhara et al., 1996) ;

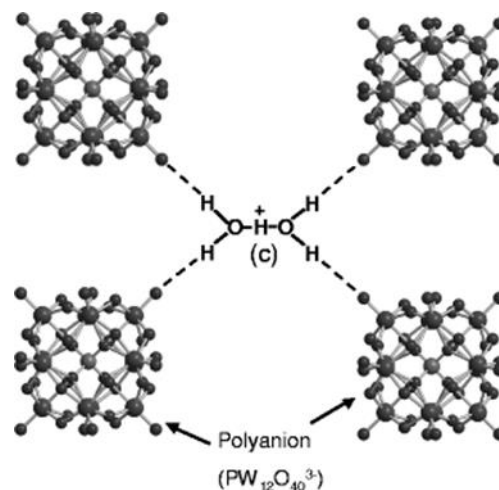


Figure 2: structure secondaire des ions de Keggin (Sachdeva et al., 2011)

3. La structure tertiaire correspond aux nanocristallites formés par l'assemblage des structures secondaires en une structure solide. C'est à ce niveau que l'on tient compte des effets de structure et de texture (Okuhara et al., 1996).

L'agencement des structures primaires, secondaires et tertiaires peut être visualisé grâce à la Figure 3.

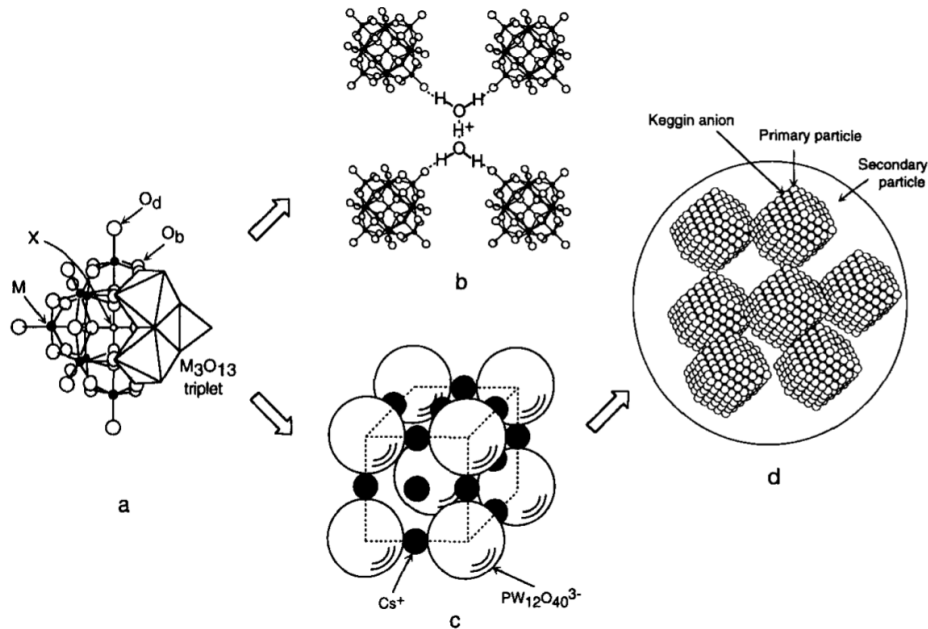


Figure 3: structures primaire, secondaire et tertiaire des composés de Keggin: a) structure primaire. b) et c) structure secondaire de l'acide natif et du sel de césium. d) structure tertiaire (Okuhara et al., 1996).

Les hétéropolyacides sont également très hygroscopiques. On peut estimer que, à l'équilibre avec l'air libre à température ambiante, 20 à 30 molécules d'eau sont adsorbées sur une unité de Keggin (Micek-Ilnicka, 2009). Il y a donc deux types d'eau liées à l'HPA : l'eau dite de structure correspond aux molécules d'eau liées chimiquement aux protons et fait partie de la structure secondaire de la maille cristalline. L'eau physisorbée, qui est liée plus faiblement à l'HPA, ne fait pas partie de la cristallinité de l'HPA et peut être éliminée plus facilement.

Une de leurs propriétés remarquables est leur comportement pseudoliquide. En effet, leur structure secondaire forme un réseau au travers duquel il est possible pour des molécules polaires, comme les alcools, de diffuser dans la structure secondaire (elles ne diffusent pas à l'intérieur des unités de Keggin, mais bien entre les unités) (Małecka et al., 1999). Les hétéropolyacides peuvent ainsi se comporter comme une solution liquide très concentrée (Kozhevnikov, 1995). La capacité de diffusion des molécules à travers la masse des hétéropolyacides est déterminée principalement par leur polarité, contrairement aux zéolithes qui laissent passer les molécules en fonction de leur taille (Okuhara et al., 1989b). La présence

d'une phase pseudoliquide peut également introduire des facteurs influençant la sélectivité d'une réaction catalytique (Okuhara et al., 1989a).

Il existe plusieurs modèles de la réactivité des catalyseurs, comme illustré dans la Figure 4. Dans le premier cas, le catalyseur ne permet pas la diffusion du réactif dans sa masse. Il s'agit du même mode de fonctionnement que pour un catalyseur classique. Si le réactif parvient à diffuser dans la masse de catalyseur, on se retrouve avec l'apparition du caractère pseudoliquide, qui est la méthode de catalyse que l'on souhaite obtenir. La troisième méthode, qui sera seulement mentionnée ici, consiste à exploiter la conductivité électronique et la diffusivité des protons dans les nanocristallites pour des réactions rédox à haute température (Misono, 2001). Dans ce cas, les réactifs et les produits ne diffusent pas à l'intérieur de la masse, contrairement aux protons et aux électrons qui peuvent ainsi être échangés entre les réactifs.

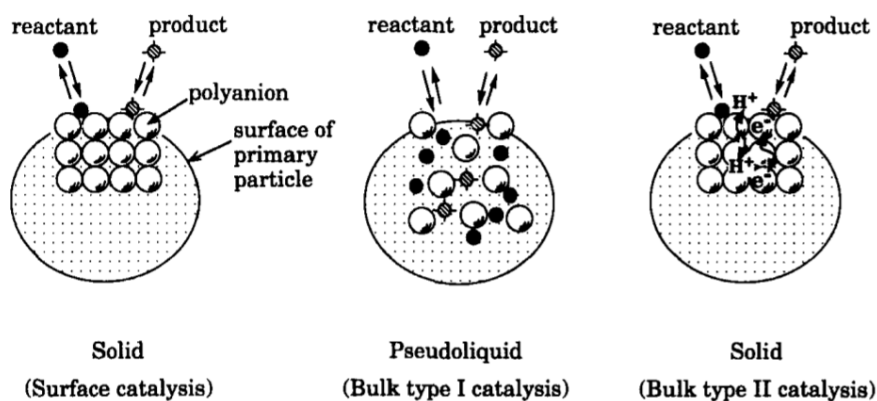


Figure 4: différents types de catalyse par les hétéropolyacides (Okuhara et al., 1996)

Pour la réaction qui nous intéresse, la déshydratation du butanol, la réaction se fait en surface du catalyseur. L'objectif de la modification de l'acide phosphopolytungstique est de passer d'une réaction en surface à une réaction « Bulk type I ».

Pour optimiser la capacité de diffusion du réactif et développer au mieux la phase pseudoliquide, des méthodes sont mises au point pour améliorer les performances du catalyseur. Dans le cas de la réaction méthanol → DME, cela se fait en déshydratant les protons et en substituant l'eau de structure par la fonction alcool du méthanol (Josefine Schnee and Gaigneaux, 2017a). C'est ce qu'on appelle l'activation de la masse du catalyseur. Cela permet non seulement de faciliter la diffusion du méthanol à travers la masse, mais en plus cela permet de déshydrater les protons pour bénéficier d'une meilleure acidité.

Les propriétés des sels de l'acide phosphotungstiques dépendent du contre-cation utilisé dans la structure secondaire. Par exemple, si un ion de petite taille, comme le sodium, est substitué aux protons, il va entraîner très peu de différences par rapport à l'acide natif. Le sel reste très soluble et permet de laisser passer facilement les molécules polaires. Au contraire, le césium et l'ammonium, qui sont des ions plus grands, entraînent des changements importants, tant au niveau de la structure que de la texture et même de la capacité de diffusion de molécules polaires. Dans les deux cas, la diffusion de petites molécules polaires devient plus difficile et le sel devient insoluble dans l'eau (Okuhara et al., 1996).

Dans le cas d'une substitution des protons par du césium, on observe une augmentation de la surface spécifique allant jusque  $150\text{m}^2/\text{g}$  (Okuhara et al., 2000). L'apparition de mésopores et de micropores intergranulaires est également visible et peut-être contrôlée grâce à la quantité de césium substitué aux protons (Okuhara et al., 1996). En outre, la présence de césium permet de réduire la taille des nanocristallites (Narasimharao et al., 2007).

Dans le cas d'une substitution des protons par des ions ammonium, on observe l'apparition de micropores. Ces micropores sont dus à la présence d'un phénomène d'auto-assemblage qui génère une structure spongieuse (Inumaru, 2006).

### 1.3 Objectifs

L'activation de l'hétéropolyacide (HPA)  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  mise au point dans le cadre de la réaction méthanol  $\rightarrow$  DME (Josefine Schnee and Gaigneaux, 2017c) et appliquée directement pour la réaction de déshydratation du butanol ne permet pas une diffusion du butanol dans sa masse. En effet, le butanol est une molécule plus grosse et plus hydrophobe que le méthanol. Il est donc beaucoup plus difficile de diffuser à l'intérieur de l'HPA. Il faut dès lors apporter des modifications au catalyseur.

A l'heure actuelle, la modification apportée au sein du laboratoire est de substituer une partie des protons par un autre ion pour modifier ses propriétés. Deux ions ont été utilisés avec les résultats suivants:

1. Le césium permet d'augmenter nettement la surface spécifique de l'HPA et de diminuer la taille des particules. Puisque la taille de particule diminue, la distance de diffusion pour atteindre le cœur du grain diminue et il est plus facile d'accéder aux sites acides internes.
2. L'ammonium permet de déshydrater l'HPA et d'augmenter l'espace disponible entre les molécules, ce qui facilite le phénomène même de diffusion.

Il existe donc deux améliorations pour faciliter la diffusion du butanol dans la masse de catalyseur, améliorations qui sont basées sur des propriétés complémentaires.

La question qui s'est alors posée est ainsi : « Est-il possible de combiner ces deux substitutions pour former un catalyseur  $(\text{NH}_4)\text{CsHPW}_{12}\text{O}_{40}$  et, le cas échéant, est-ce qu'il y a une interaction entre ces améliorations ? ».

L'objectif de ce mémoire est donc d'étudier la possibilité de faire diffuser le butanol à l'intérieur de l'HPA en remplaçant deux protons par un ion césium et un ion ammonium, de caractériser ce catalyseur et de tester ses propriétés catalytiques pour visualiser l'effet des ions césium et ammonium.

L'hypothèse de départ de ce mémoire est que, si le catalyseur mixte est homogène, il sera possible d'observer une interaction entre les substitutions d'ions césium et ammonium, qui aura pour conséquence une plus grande perméabilité du catalyseur pour le butanol et permettra d'obtenir une activité plus élevée en exploitant une plus grande quantité de sites catalytiques ainsi devenus disponibles pour le réactif.

## 1.4 Stratégie

La première étape de ce mémoire consiste à synthétiser le catalyseur  $(\text{NH}_4)\text{CsHPW}_{12}\text{O}_{40}$  de différentes manières pour étudier l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés du catalyseur. Sept différentes méthodes sont utilisées dans lesquelles varient l'ordre d'ajout des ions de substitutions, voire le co-ajout des ions, l'application d'un temps de vieillissement et la récupération d'un catalyseur intermédiaire. Ces catalyseurs seront nommés en conséquence afin de pouvoir relier plus facilement les caractéristiques des différents catalyseurs créés et leur méthode de synthèse.

L'application d'un temps de vieillissement est destinée à s'assurer que l'équilibre est atteint lors de la précipitation du catalyseur. La récupération et l'application du traitement thermique permet d'obtenir un catalyseur intermédiaire pour séparer physiquement les substitutions de deux ions.

Chaque échantillon est ensuite caractérisé par différents tests (adsorption d'azote, ATG, désorption de  $\text{NH}_3$  en température programmée, ...). Les échantillons les plus intéressants subissent ensuite des tests catalytiques pour mesurer leurs performances dans la réaction de déshydratation du butanol.

L'activation de la masse du catalyseur sera également analysée. L'objectif ici est de suivre le protocole mis au point précédemment le plus scrupuleusement possible, mais en remplaçant l'exposition à du méthanol par du butanol.

Cette opération est importante à deux égards :

- Les protons de l'hétéropolyacide étant hydratés deux fois, il est nécessaire d'éliminer cette eau pour bénéficier de la forte acidité des protons ;
- Lorsque l'on remplace l'eau par du méthanol, on observe une forte augmentation de l'activité catalytique due à une diffusion plus aisée du méthanol à travers la masse de catalyseur et un accès à davantage de sites acides (Josefine Schnee and Gaigneaux, 2017c).

Le protocole d'activation de la masse se fait de manière suivante :

- 1) Le catalyseur est chauffé, suivant une rampe de 10°C/minute, jusqu'à atteindre une température de 320°C. Il est maintenu à cette température pendant 1 heure sous un flux d'azote (fourni par Air Liquide, norme de pureté 5.0 correspondant à une pureté de 99,999%) de 30 mL/minute.
- 2) Le catalyseur refroidit jusqu'à atteindre une température de 25°C sous un flux d'azote de 30 mL/minute.
- 3) Un flux de butanol (fourni par Roth, pureté  $\geq 99,5\%$ ) saturé à 20°C dans de l'azote, soit une teneur de 1%, est passé sur le catalyseur à un débit de 30 mL/minutes pendant 10 minutes, avant d'être flushé par un flux d'azote pur à 30mL/minute.

Par la suite, ce protocole sera nommé comme la « procédure d'activation de la masse » afin de gagner en clarté.

L'objectif de ce traitement thermique est de déshydrater les protons dans la masse et d'essayer de remplacer les molécules d'eau par des molécules de butanol, de la même manière que les molécules d'eau sont remplacées par des molécules de méthanol pour la déshydratation du méthanol. Ainsi, le butanol devrait diffuser plus facilement à l'intérieur des nanocristallites.

Les mesures effectuées sur les sels d'HPA substitués uniquement par du césium ou de l'ammonium ont été effectuées avant ce mémoire, et ne seront donc pas discutées dans la section « matériel et méthode ».



## 2 Matériel et méthode

### 2.1 Synthèse des catalyseurs

Trois solutions stock ont été réalisées :

- Une solution de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  0,1M réalisée en versant 3,25 g de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  solide anhydre (pureté 99,9%, fourni par Aldrich) dans un jaugé de 100 mL et en portant au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera baptisée solution A ;
- Une solution de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0,1 M réalisée en versant 0,79 g de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  solide anhydre (pureté  $\geq 98\%$ , fourni par Roth) dans un jaugé de 100mL et en portant au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera baptisée solution B ;
- Une solution de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  0,1M et  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  0,05M réalisée en versant 0,79 g de  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  solide et 1,63 g de  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  solide dans un jaugé de 25mL et en portant au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution sera baptisée solution C.

Pour synthétiser les catalyseurs, il faut commencer par mettre sécher de l'acide phosphopolytungstique  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (pureté  $\geq 95\%$ , fourni par Sigma-Aldrich). En effet, les hétéropolyacides (HPA) sont des solides très hygroscopiques. Une grande quantité d'eau va donc se physisorber à leur surface, ce qui fausse les pesées. L'HPA est donc séché pendant une journée dans une étuve sous vide à 150 mbars et à température ambiante.

L'eau de structure, elle, n'est pas éliminée. Il est donc nécessaire de réaliser une analyse thermogravimétrique pour mesurer le niveau d'hydratation de l'HPA après séchage. Après avoir calculé la masse molaire de l'HPA hydraté grâce à une analyse thermogravimétrique (voir Section 2.4), l'équivalent d'une millimole d'HPA déshydraté est pesé dans un jaugé de 10mL. Cette solution est ensuite versée dans un erlenmeyer et les solutions de césium et d'ammonium sont ajoutées dans l'ordre suivant pour les différents catalyseurs, qui sont nommés selon leur méthode de synthèse :

- **Cs+NH4** :10 mL de la solution de césium et d'ammonium (solution C). Les ions césium et ammonium sont donc co-ajoutés ;

- **Cs\_d\_NH4** : 5 mL de la solution de césium A puis 10 mL de la solution d'ammonium B directement. Les ions ammonium sont donc ajoutés directement après les ions césium ;
- **Cs\_a\_NH4** : 5 mL de la solution de césium A, puis 10 mL de la solution d'ammonium B après 3 jours de vieillissement. Les ions ammonium sont donc ajoutés après plusieurs jours d' « aging » ;
- **NH4\_d\_Cs** : 10 mL de la solution d'ammonium B puis 5 mL de la solution de césium A immédiatement. Les ions césium sont donc ajoutés directement après les ions ammonium ;
- **NH4\_a\_Cs** : 10 mL de la solution d'ammonium B puis 5 mL de la solution de césium A après 3 jours de vieillissement. Les ions césium sont donc ajoutés après plusieurs jours « aging ».
- **Cs\_150\_NH4** : Après avoir ajouté 5 mL de la solution de césium A, le catalyseur est récupéré, traité thermiquement à 150°C sous air statique pendant une journée et resuspendu dans 10 mL d'eau avant l'ajout de 10 mL de la solution d'ammonium B. Les ions ammonium sont donc ajoutés après avoir récupéré et traité à 150°C le catalyseur intermédiaire.
- **NH4\_150\_Cs** : Après avoir ajouté 10 mL de la solution d'ammonium B, le catalyseur est récupéré, traité thermiquement à 150°C sous air statique pendant une journée et resuspendu dans 10 mL d'eau avant l'ajout de 5 mL de la solution de césium A. Les ions césium sont donc ajoutés après avoir récupéré et traité à 150°C le catalyseur intermédiaire.

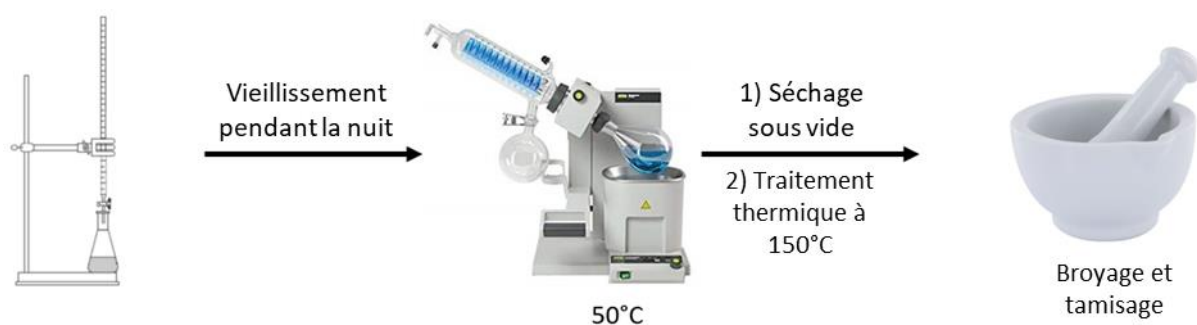


Figure 5: Méthode de synthèse des catalyseurs  $\text{NH}_4\text{CsHPW}_{12}\text{O}_{40}$

L'acide précipite dès la première addition, quel que soit l'ion ajouté. La suspension obtenue est laissée à vieillir pendant la nuit (voir Figure 5). Elle est ensuite évaporée doucement grâce à un rotavapor à 50°C afin de maximiser la taille des macrograins (Santos et al., 2011). De plus, le fait d'évaporer le solvant favorise la substitution des éventuels ions ammonium et césium qui seraient encore en solution, puisque leur concentration augmente. Si on filtre ou centrifuge la suspension pour récupérer le catalyseur, on risque de perdre une partie des ions.

Le catalyseur est séché dans une étuve à vide à 150 mbars à température ambiante pendant une journée afin d'éliminer l'eau physisorbée. Il passe ensuite une journée dans une étuve à 150°C à pression atmosphérique afin d'améliorer l'homogénéité de la répartition des ions (Misono, 2001) avant d'être broyé au mortier et tamisé pour obtenir une granulométrie comprise entre 100 et 200µm.

## 2.2 Physisorption d'azote

L'objectif de cette manipulation est de mesurer la surface spécifique et la porosité des échantillons.

La mesure de la surface spécifique est faite avec un appareil « Micromeritics TriStar 3000 ». Le gaz adsorbé est du diazote.

Environ 150 mg d'échantillon sont pesés dans un tube d'adsorption. Ils sont ensuite dégazés à 150°C sous vide à 0,13 mbar pendant une journée. Ils sont ensuite pesés à nouveau pour mesurer la perte de masse due au dégazage. Les échantillons sont ensuite immergés dans un bain d'azote liquide à 77K. De l'azote gazeux (fourni par Air Liquide, norme de pureté 5.0) est ensuite introduit dans les tubes à une certaine pression  $P/P_0$ . L'azote gazeux va s'adsorber sur l'échantillon et entraîner une perte de pression, qui peut être reliée à la quantité d'azote adsorbé. L'opération est répétée pour plusieurs  $P/P_0$  jusqu'à atteindre la pression de saturation et obtenir une isotherme d'adsorption. L'opération inverse est ensuite effectuée pour obtenir une isotherme de désorption.

La surface spécifique est principalement mesurée en utilisant le modèle Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Brunauer et al., 1938). Ce modèle ne sera pas utilisé à cause de l'allure des isothermes obtenues qui ne présentent pas de zone linéaire dans la gamme de pressions utilisées pour les calculs.

Une autre méthode pour calculer la surface spécifique est de mesurer la quantité d'azote adsorbé lorsque la pression d'azote est à 10% de la pression de saturation. A cette pression, on estime que, statistiquement, une monocouche d'azote est adsorbée à la surface de l'échantillon. En connaissant le nombre de moles adsorbées et en sachant qu'une molécule de diazote recouvre une surface de 0,162 nm<sup>2</sup> (Leofanti et al., 1998), il est possible d'obtenir une valeur de surface spécifique. Cette méthode est moins précise que le modèle BET. C'est néanmoins cette méthode qui sera utilisée car il s'agit de la seule qui peut être appliquée aux isothermes obtenues.

### 2.3 Désorption d'ammoniac à température programmée (NH<sub>3</sub>-TPD)

L'objectif de cette analyse est de mesurer le nombre et la force des sites acides des catalyseurs. Il est à noter que cette méthode donne le nombre de sites disponibles pour la chimisorption de l'ammoniac, petite molécule polaire capable de diffuser à l'intérieur des nanocristallites d'HPA. Le butanol, en revanche, aura plus de difficultés à diffuser dans la masse du catalyseur. Il sera donc nécessaire de vérifier la capacité du butanol à pénétrer dans la masse de catalyseur avant de supposer que le nombre de sites acides obtenu par adsorption d'ammoniac est égal au nombre de sites disponibles pour le butanol.

Les mesures ont eu lieu dans un microréacteur «HIDDEN ANALYTICAL CATLAB » couplé à un spectromètre de masse «HIDDEN ANALYTICAL QGA » pour détecter la composition des gaz de sortie.

Environ 80 mg de catalyseur sont pesés dans un tube en quartz et soutenus avec de la laine de quartz. Le tube est ensuite introduit dans le microréacteur. Il est soumis à un flux d'ammoniac qui va se chimisorber sur les sites acides disponibles. Après cela, l'échantillon est chauffé jusqu'à atteindre une température de 700°C et l'ammoniac désorbé est détecté par le spectromètre de masse. Deux flux de gaz sont utilisés : un flux d'argon pur (fourni par Air Liquide, norme de pureté 5.0) et un flux d'ammoniac concentré à 5% dans de l'hélium (mélange fourni par Praxair). Le flux de gaz est réglé pour que le flux total soit de 30 mL/minutes.

Pour cela, le programme suivant est utilisé (voir Figure 6) :

- 1) L'échantillon est chauffé jusque 150°C avec une rampe de température de 10°C/minute sous un flux d'argon de 30 mL/minutes ;
- 2) L'échantillon est maintenu à 150°C en présence d'un flux d'argon de 20 mL/minute et d'un flux d'ammoniac à 5% dans de l'hélium de 10 mL/minute pendant 2 heures ;
- 3) L'échantillon est maintenu à 150°C sous flux d'argon de 30 mL/minute pendant 1h30 pour purger l'ammoniac non adsorbé ;
- 4) L'échantillon est chauffé jusque 700°C avec une rampe de température de 10°C/minute sous un flux d'argon de 30 mL/minute;

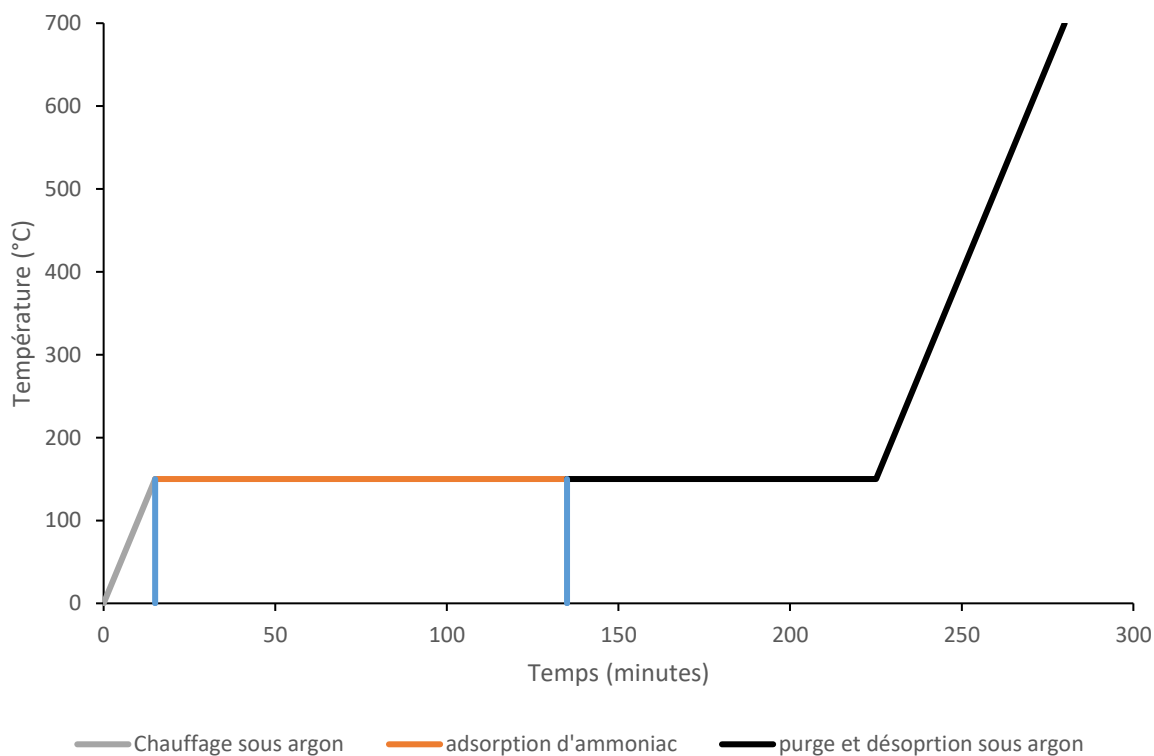


Figure 6: méthode d'adsorption de l'ammoniac

Un élément auquel il faut faire attention est le fait que le spectromètre de masse détecte un chevauchement dans les masses molaires proches : lors de la mesure de l'intensité du signal en ammoniac, à 17 g/mol, le spectromètre de masse détecte le signal dû à l'ammoniac présent, mais également 23% du signal dû à la présence d'eau à 18 g/mol. Il est donc nécessaire de réaliser une correction pour ne tenir compte que du signal dû à l'ammoniac et éliminer la contribution de l'eau au signal à 17 g/mol.

Comme le catalyseur contient des ions ammonium, il est également nécessaire de faire une seconde manipulation pour déduire les ions ammonium de l'ammoniac détecté. Pour cela, un nouvel échantillon du catalyseur est mesuré avec le même programme, mais au lieu d'adsorber de l'ammoniac, on conserve toujours un flux d'argon à 30 mL/minute durant toute la durée de l'expérience. Cela permet de mesurer la quantité d'ammoniac détecté dû uniquement à la présence d'ammonium dans le catalyseur. Il est nécessaire de réaliser les deux expériences à la suite pour éviter une variation des rapports de sensibilité.

La quantification des sites acides se fait de la manière suivante :

- 1) La teneur et le coefficient de réponse pour les différents gaz sont calculés lors de la phase de chimisorption de l'ammoniac ;
- 2) L'intensité du signal en ammoniac lors de la purge et la désorption est convertie en nombre de moles ;
- 3) Le pic de désorption de l'ammoniac est intégré pour obtenir le nombre total de molécules d'ammoniac chimisorbées.

La force des sites acides est estimée grâce au maximum du pic de désorption de l'ammoniac en fonction de la température.

Étant donné que le catalyseur subit un traitement thermique à 320°C pour éliminer l'eau de structure, il est intéressant d'étudier l'impact d'un tel traitement. Certains catalyseurs sont donc également étudiés après un traitement thermique à 320°C pendant 1 heure (voir Figure 7).

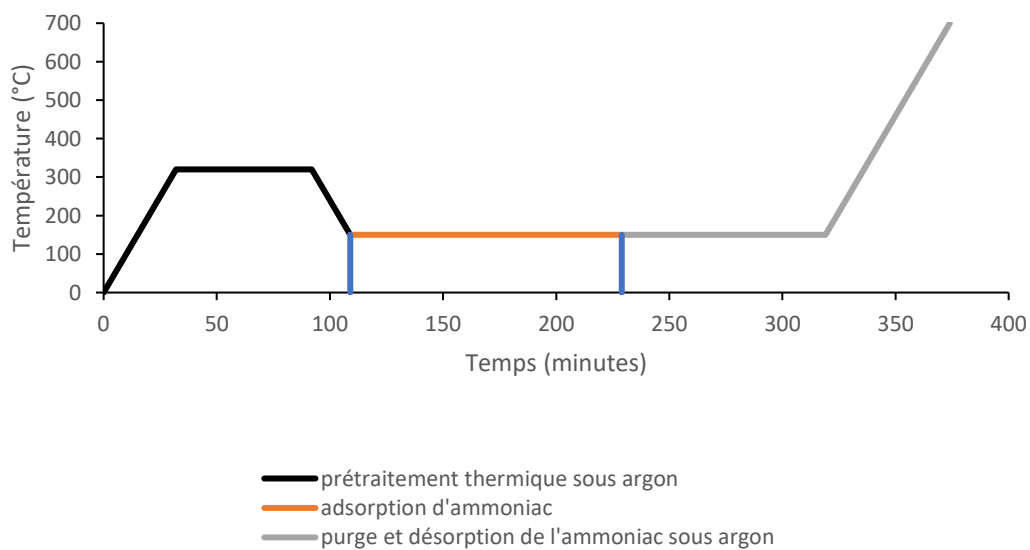


Figure 7: profil thermique de la chimisorption d'ammoniac après traitement thermique

## 2.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour mesurer la quantité d'eau présente dans les catalyseurs, une analyse thermogravimetric analysis/derivative thermogravimetry (TGA/DTG) est réalisée à l'aide d'un appareil « Mettler Toledo TGA/SDTA 851 ». Après avoir calciné un creuset en céramique avec un bec bunsen, à peu près 25 mg de catalyseur sont pesés analogiquement dans le creuset, qui est ensuite introduit dans la machine.

L'échantillon est chauffé jusqu'à 500°C sous un flux d'air (fourni par Air Liquide, norme de pureté 5.0) à 100 mL/minute en suivant une rampe de 10°C/minute et pesé en continu pour suivre l'évolution de sa masse.

La première perte de masse correspond à l'eau physisorbée à la surface du catalyseur (voir Figure 8). La deuxième perte de masse correspond à l'eau de structure. Il s'agit de l'eau qui sert à hydrater les protons. La dernière perte de masse correspond à la décomposition thermique du catalyseur.

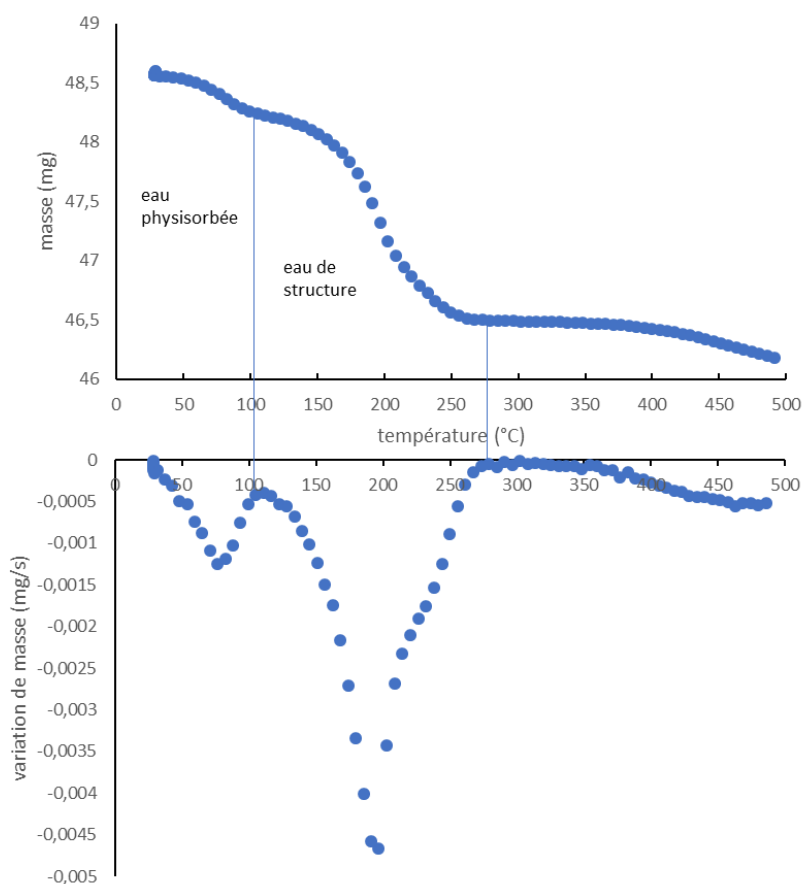


Figure 8: méthode de détermination de la quantité d'eau de structure

Pour déterminer la différence entre l'eau physisorbée et l'eau de structure, il faut se servir du graphe de la différentielle de perte en eau (voir Figure 8). L'eau physisorbée correspond à la zone de température allant jusqu'à l'observation d'un maximum local en DTG. L'eau de structure correspond à la zone entre le maximum local et l'obtention d'une valeur nulle en DTG. Les pertes de masse au-delà de cette température correspondent à de la dégradation thermique du catalyseur.

## 2.5 Diffraction des rayons X

Un diffractomètre « D8 ADVANCED Bruker » utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=0.15418$  nm) comme source de rayons X est utilisé pour mesurer la cristallinité des catalyseurs. La tension dans la source de rayons X a été fixée à 40 kV et l'intensité du courant à 30 mA. Le détecteur est un modèle LYNXEYE XE-T et les données ont été traitées avec le logiciel DIFFRACEVA. Les diffractogrammes sont comparés avec l'international center for diffraction data (ICDD).

Une pointe de spatule de l'échantillon à mesurer est broyée finement et saupoudrée sur le porte-échantillon. Une crème inerte du point de vue des rayons X est utilisée pour fixer la poudre. Les échantillons sont ensuite scannés avec un angle de diffraction  $2\theta$  allant de 5 à 80 degrés, avec un intervalle de 0,015 degré et un pas de temps de 0,15 seconde. Le diffractogramme obtenu permet de déterminer la structure cristalline des catalyseurs.

Afin d'obtenir un diffractogramme de meilleure résolution sur le pic le plus intense, un second balayage est réalisé entre 23,5 et 32 degrés, avec un intervalle de 0,0023 degré et un pas de temps de 0,3 seconde. Cela permet d'obtenir une meilleure précision sur le pic le plus intense et de mettre en évidence la présence de plusieurs phases cristallines proches.

La diffraction des rayons X d'une longueur d'onde connue ( $\lambda=1,5418$  Å) lie l'angle d'incidence  $\theta$  et la distance  $d$  entre les plans cristallins selon la loi de Bragg (voir équation 1 et Figure 9), ce qui permet d'estimer le paramètre de maille de la structure secondaire du catalyseur:

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \theta} \quad (1)$$

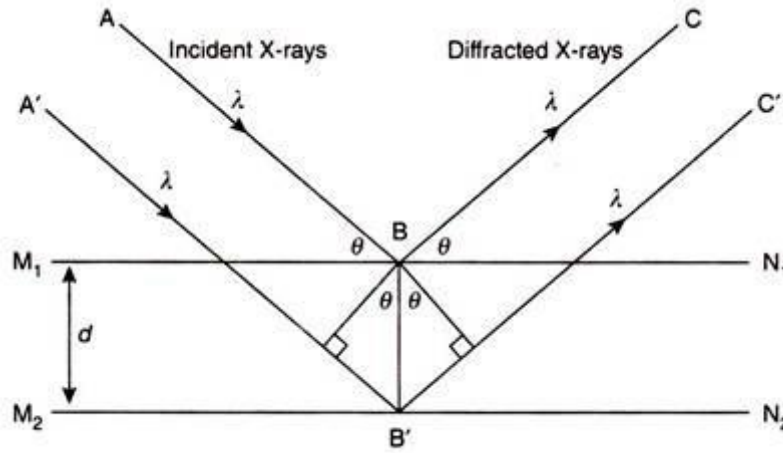


Figure 9: représentation de la loi de Bragg

Pour trouver la taille des nanocristallites, il est possible d'utiliser la loi de Scherrer :

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{L_{mi-hauteur} \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Où  $k$  et  $\lambda$  représentent des constantes valant respectivement 0,9 et 0,05. La constante  $k$  représente le facteur de correction à appliquer sur la raie de diffraction pour tenir compte de la tendance des pics à s'élargir à des valeurs de  $\theta$  élevées. La constante  $\lambda$  correspond à la largeur à mi-hauteur d'une raie lors de l'analyse d'un cristal très grand. La taille des cristallites est calculée en mesurant la largeur à mi-hauteur des raies situées entre 25 et 35 degrés afin de pouvoir conserver le même facteur de correction.

Une des limites de cette méthode est qu'elle nécessite que les raies utilisées soient parfaitement définies. Il faut d'abord s'assurer que les raies ne soient pas « contaminées » par la présence d'une autre phase. Il n'est donc possible d'appliquer cette méthode que pour les échantillons parfaitement homogènes du point de vue de la cristallinité, autrement dit lorsque l'on est certain qu'il n'y a qu'une seule phase cristalline présente.

Les catalyseurs sont également étudiés par DRX dans une chambre permettant de contrôler l'atmosphère et la température. Cela permet de mesurer l'évolution du catalyseur lors de la procédure d'activation de la masse (voir Section 1.4). La chambre est alimentée en gaz par un flux de 30 mL/minute d'azote (fourni par Air Liquide, norme de pureté 5.0) connecté à un saturateur de butanol (fourni par Roth, pureté  $\geq 99,5\%$ ) à température ambiante.

La procédure d'activation de la masse est reproduite dans la chambre. Un premier diffractogramme est réalisé avant la montée en température. Un diffractogramme est également réalisé à 320°C au début et à la fin du plateau et lorsque l'on revient à 25°C. Lorsque l'on réalise l'exposition au butanol, on ne sait pas exactement quand le butanol arrive dans la chambre. Une série de douze diffractogrammes successifs est donc lancée lorsque le flux de butanol est basculé vers le saturateur, ce qui correspond à peu près à un temps de mesure de deux heures.

## 2.6 Spectroscopie photoélectronique X (XPS)

L'objectif de cette analyse est de déterminer l'égalité de la répartition des ions à la surface des cristaux. En effet, puisque la profondeur d'analyse de cette méthode ne dépasse pas quelques nanomètres, cette analyse permettra de mesurer les proportions de césium et d'ammonium uniquement en surface.

Les échantillons sont déposés sur des cupules avec du papier collant. Ils sont ensuite dégazés pendant une nuit à  $10^{-7}$  atmosphères dans la chambre de dégazage de l'appareil. Après dégazage, ils sont placés sous ultra-haut vide à  $10^{-11}$  atmosphères dans la chambre d'analyse. Ils sont ensuite soumis à un bombardement de rayons X provenant de la raie  $K\alpha$  de l'aluminium ( $\lambda=1486,57$  eV) pour arracher les électrons de cœur des atomes de surface. L'énergie de passage est fixée à 150 eV pour tous les échantillons.

Comme la fréquence des rayons X est connue, l'énergie cinétique des électrons captés peut être reliée à son énergie de liaison par la relation :

$$E_b = h\nu - E_{cin} \quad (3)$$

Où  $E_b$  représente l'énergie de liaison des électrons avec leurs atomes,  $h$  représente la constante de Planck,  $\nu$  représente la fréquence des rayons X et  $E_{cin}$  représente l'énergie cinétique des électrons qui est mesurée par le détecteur.

Il est ainsi possible d'identifier les atomes desquels ils sont issus en comparant les valeurs obtenues aux tables.

Les données sont traitées grâce au logiciel « CasaXPS ». Les spectres sont calibrés grâce au pic 1s du carbone de contamination, fixée à 284,8 eV.

Puisque l'analyse XPS est une méthode semi-quantitative, il est nécessaire d'utiliser un élément présent en quantité constante pour estimer la quantité d'un élément à la surface de l'échantillon. Dans le cas présent, le tungstène est utilisé comme référence. En effet, cet atome est censé être présent en quantité équivalente dans chaque échantillon puisqu'il fait partie de l'ion de Keggin  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$  qui n'est pas modifié. Les éléments seront donc dosés en tant que X/W, où X correspond à l'élément mesuré.

## 2.7 Tests catalytiques

Les tests catalytiques sont effectués sur un bâti équipé de deux réacteurs, l'un contenant des billes en verre qui servent de blanc, l'autre contenant le catalyseur. Le bâti est branché à un flux de 30 mL/minute d'azote (fourni par Air Liquide, norme de pureté 5.0) relié à un saturateur rempli de butanol (fourni par Roth, pureté  $\geq 99,5\%$ ).

180 mg de catalyseur sont pesés dans le réacteur afin d'avoir une masse constante. Des billes en verre sont ensuite ajoutées et mélangées au catalyseur de telle sorte qu'on obtient un lit catalytique total de 2 cm. Une couche supplémentaire de billes de verre est ajoutée afin d'augmenter l'homogénéisation des gaz d'entrée.

Deux méthodes de prétraitement différentes sont utilisées pour cette expérience. Dans le premier cas, le catalyseur subit la procédure d'activation de la masse classique. Dans le deuxième cas, la procédure est modifiée : le catalyseur est refroidi jusque 25°C, mais n'est pas exposé au butanol et peut directement commencer le test catalytique. Cela permet d'éviter l'activation de la masse, ce qui aura pour conséquence que seuls les sites de surface devraient être actifs.

Après le prétraitement, le catalyseur est purgé avec de l'azote pur à 25°C. Le réacteur est ensuite chauffé à 100°C et le flux d'entrée est basculé vers le saturateur, réglé à une température de 64,6°C, pour obtenir un flux de butanol à 10%. Une première série de 6 chromatogrammes est alors réalisée en faisant passer le flux d'entrée dans le réacteur contenant les billes de verre. Le flux d'entrée est ensuite redirigé vers le réacteur. Une série de 6 chromatogrammes est alors réalisée à chaque plateau de 50°C jusqu'à 350°C (voir Figure 10). 13 chromatogrammes sont réalisés à cette température afin d'étudier l'évolution du catalyseur à haute température et à plus long terme.

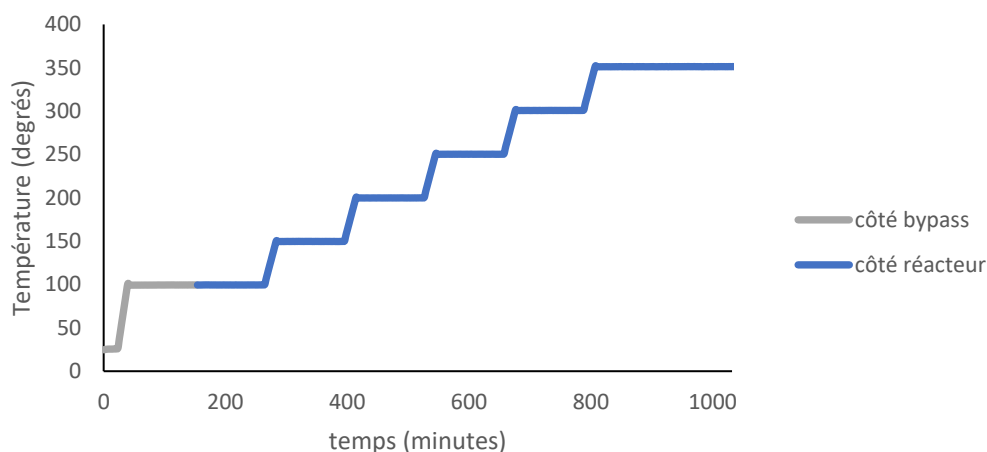


Figure 10: Profil de température lors des tests catalytiques

La séparation des gaz de sortie se fait par chromatographie gazeuse (voir Figure 11) :

- Pour la première voie, les gaz sont séparés par une colonne Stabilwax 30m\*0,32mm, 0,25µm. Il s'agit d'une colonne polaire qui sépare les composés en fonction de leur polarité. Les produits sont ensuite détectés par un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui permet de détecter et de quantifier le butanol, le butène et le dibutyléther.
- Pour la seconde voie, les gaz de sortie passent d'abord par une colonne pleine Hayesep N 60-80, 0,25m\*1/16'' SS. Les molécules seront séparées en fonction de leur taille. Après un passage dans une colonne qui permet de retenir les éventuels composés soufrés, les molécules de petite taille (eau, diazote, dioxyde de carbone, ...) sont captées dans un tamis moléculaire Molsieve 5A, 60-80, 2m\*1/16'' SS. Une fois que les molécules de petite taille sont piégées dans le tamis, la vanne se tourne vers un bypass permettant aux molécules plus grosses

de passer directement vers le détecteur. La vanne bascule ensuite afin que le flux de gaz repasse par le tamis moléculaire, permettant une séparation des petites molécules gazeuses. La détection se fait grâce à un détecteur à conductivité thermique (TCD) qui permet de détecter et quantifier l'azote.

Le calcul des coefficients de réponse se fait par calibration préalable des détecteurs en injectant une quantité connue des substances que l'on s'attend à détecter (butanol, butène, dibutyléther, ...) et en traçant une droite de calibration pour chaque substance.

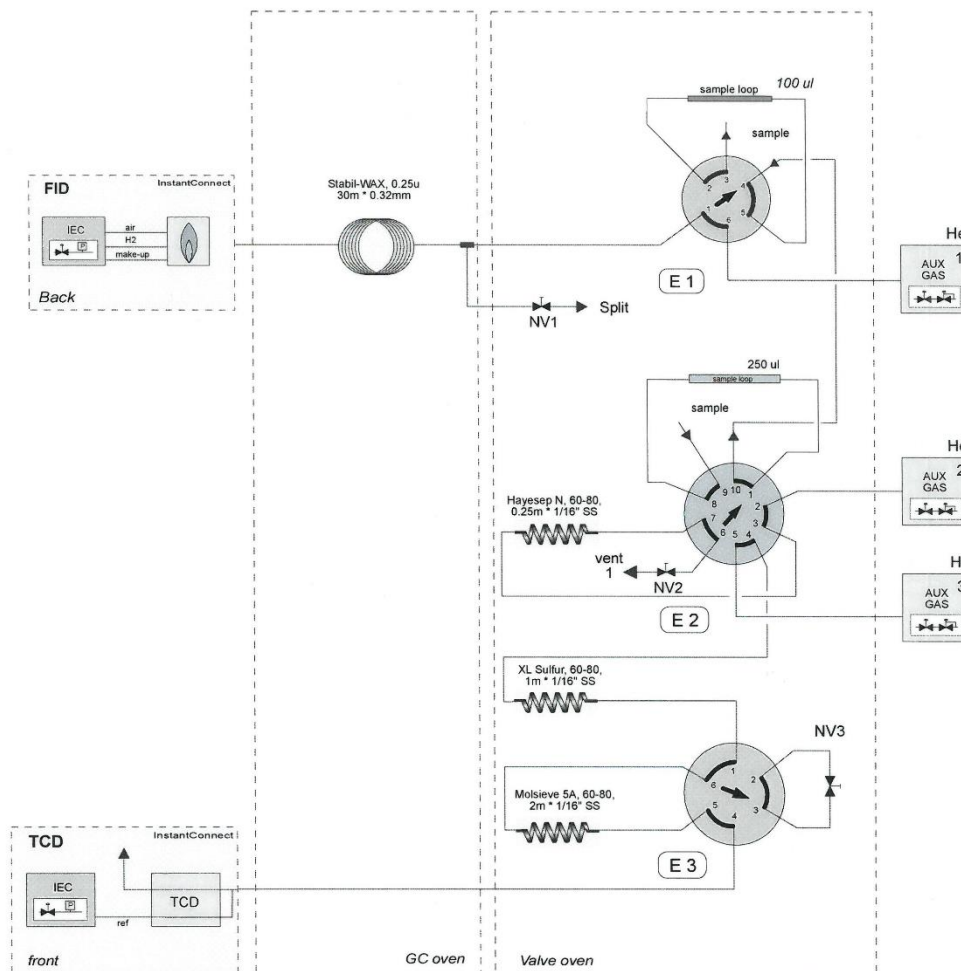


Figure 11: système de détection des tests catalytiques

L'analyse des données brutes se fait selon la méthode suivante :

1. Une estimation de la teneur du gaz d'entrée en azote et en butanol est réalisée en moyennant les intensités mesurées lors du passage sur le blanc ;

2. L'intensité des signaux des différents composants détectés est convertie en teneur et normalisée par rapport à la quantité d'azote mesuré : puisque l'azote est chimiquement neutre dans la réaction, sa pression partielle ne doit pas varier.
3. Les taux de conversion, rendement, sélectivité et bilan carbone sont mesurés en utilisant les formules suivantes :

$$\text{conversion [\%]} = \frac{\text{teneur en butanol}}{\text{teneur initiale en butanol}} * 100 \quad (4)$$

$$\text{rendement en butène [\%]} = \frac{\text{teneur en butène}}{\text{teneur initiale en butanol}} * 100 \quad (5)$$

$$\text{rendement en DBE [\%]} = \frac{\text{teneur en DBE} * 2}{\text{teneur initiale en butanol}} * 100 \quad (6)$$

$$\text{sélectivité [\%]} = \frac{\text{rendement}}{\text{conversion}} * 100 \quad (7)$$

$$\text{bilan carbone [\%]} = \frac{\text{butanol} + \text{DBE} * 2 + \text{butène}}{\text{teneur initiale en butanol}} * 100 \quad (8)$$

Les taux de conversion et rendements sont également normalisés par rapport à la masse de catalyseur engagé, la surface de catalyseur et la quantité de sites acides disponibles mesurée par la désorption d'ammoniac en température programmée.

## 2.8 Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman permet de mesurer les vibrations de liens en excitant les électrons grâce à un laser, ce qui permet de rendre les liens visibles dans le spectre infrarouge.

Un spectromètre Raman permettant de faire des mesures *in situ* permet de visualiser la variation de vibration du groupement W=O terminal des unités de Keggin, ce qui permet d'estimer le cation avec lequel il interagit. Le spectromètre utilisé est un Kaiser RXN 1, équipé d'un laser Nd-YAG 1 avec une longueur d'onde de 532 nm et une puissance de 14 mW.

Le catalyseur est placé dans un réacteur en quartz équipé d'une fenêtre optique. Il est ensuite soumis à la procédure d'activation de la masse (voir Section 1.4). Après avoir réalisé l'exposition au butanol, le catalyseur est flushé pendant 1 heure sous un flux d'azote.

Le spectromètre mesure un spectre toutes les deux minutes durant toute la durée de l'expérience. Le temps d'exposition est d'une seconde, et chaque spectre réalise 15 accumulations par spectre. Le spectre mesuré balaye les longueurs d'onde de 529,84 à 695,35 nm, ce qui correspond à un shift Raman de  $-79,8 \text{ cm}^{-1}$  à  $4414,4 \text{ cm}^{-1}$ , avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Comme suite à des résultats obtenus précédemment, il a été conseillé de modifier la procédure d'activation de la masse pour cette expérience. Normalement, le catalyseur est chauffé à  $320^\circ\text{C}$  pendant une heure pour éliminer l'eau de structure. Cependant, il semblait que de l'eau était encore présente dans des échantillons testés avant l'expérience. Afin de s'assurer de la déshydratation totale des échantillons, le temps du traitement à  $320^\circ\text{C}$  est augmenté, passant donc à 2 heures de déshydratation. Pendant toute la durée de cette manipulation, le spectromètre Raman réalise un spectre toutes les deux minutes.



## 3 Résultats

### 3.1 Analyses thermogravimétriques

Les catalyseurs de formulation  $(\text{NH}_4)\text{CsH}$  ne semblent pas présenter de différence notable en ce qui concerne le nombre de molécules d'eau de structure (en bleu sur la Figure 12). Les colonnes grises montrent la quantité d'eau présente dans l'acide natif et les sels d'ammonium et de césium entièrement substitués qui servent de référence. Ici, le nombre de molécules d'eau de structure est plus faible que ce que l'on attendrait en théorie. En effet, là où l'on s'attend à obtenir 2 molécules d'eau par unité de Keggin (en vert sur la Figure 12), l'ion de Keggin est hydraté en moyenne 1,2 fois.

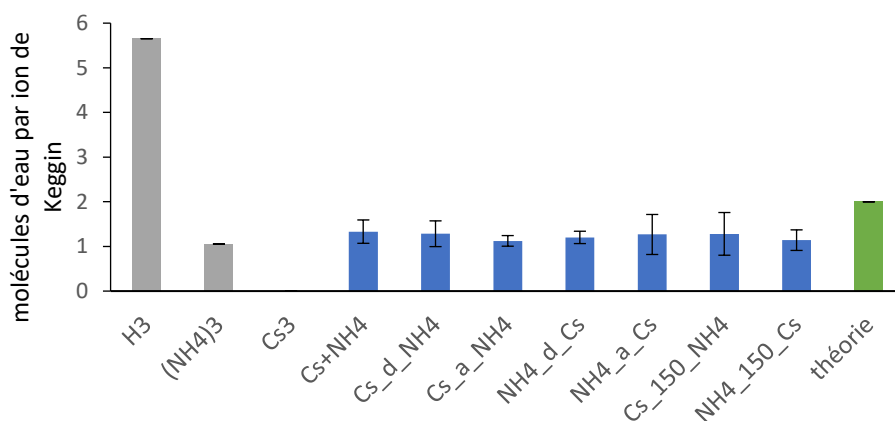


Figure 12: comparaison du nombre de molécules d'eau de structure entre les différents catalyseurs

Des tests d'hypothèses ont été réalisés pour définir si un échantillon se démarquait du lot. Les échantillons ayant été mesurés 3 fois chacun, il est possible de réaliser un test de Student pour comparer la moyenne de leur teneur en eau. On constate qu'aucun des catalyseurs mixtes ne se démarque du lot. Il est donc impossible de les hiérarchiser sur base de leur contenu en eau. En d'autres termes, ils contiennent tous moins d'eau que prévu, et sont donc moins hydrophiles que prévu.

## 3.2 Physisorption d'azote

Le modèle BET n'est pas utilisable dans le cas des isothermes mesurées pour les catalyseurs mixtes. En effet, la constante C, qui représente l'affinité de l'azote pour la surface, doit être positive pour pouvoir exploiter ce modèle ce qui n'est pas le cas lors de la mesure des échantillons. Il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode. En outre, étant donné l'apparence des isothermes d'adsorption (voir annexe 1), il n'est pas possible d'estimer la présence ou non de pores à la surface des catalyseurs. Les catalyseurs mixtes seront donc tous considérés comme non-poreux.

La surface spécifique a été calculée en mesurant la quantité d'azote adsorbé à 10% de la pression de saturation lors de l'adsorption et de la désorption. En connaissant le nombre de moles adsorbées et la surface occupée par une molécule, il est possible d'estimer la surface spécifique des catalyseurs, qui est représentée sur la Figure 13 :

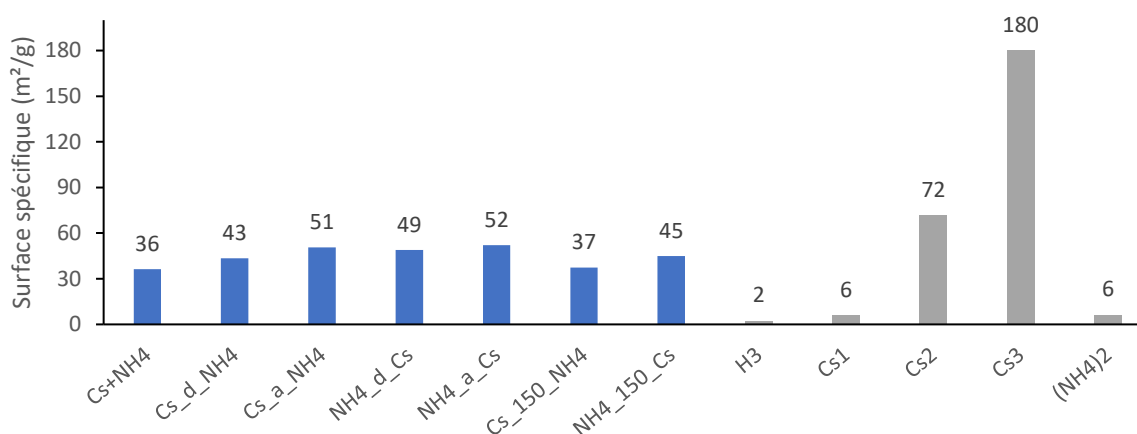


Figure 13: surface spécifique des différents catalyseurs

On constate que la substitution par le césium seul apporte une augmentation significative de la surface spécifique, alors que la substitution par l'ammonium n'apporte aucune amélioration. On devrait donc s'attendre à ce que les catalyseurs mixtes, qui sont substitués par un seul atome de césium, montrent une surface spécifique comparable au Cs1.

Cependant, la surface spécifique des catalyseurs mixtes est comparable à celle du catalyseur substitué deux fois par le césium. Elle est nettement supérieure à celle de l'acide natif, du Cs1 ou du (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. On parvient donc, avec un seul atome de césium, à obtenir une augmentation de surface comparable à celle obtenue si l'on avait substitué 2 protons par du césium. Comme la surface spécifique est principalement due à l'agencement intergranulaire, il semble donc que le fait de substituer deux protons par au moins un césium permet de modifier l'arrangement intergranulaire des cristallites de façon à augmenter la surface spécifique.

### 3.3 Mesures NH<sub>3</sub>-TPD

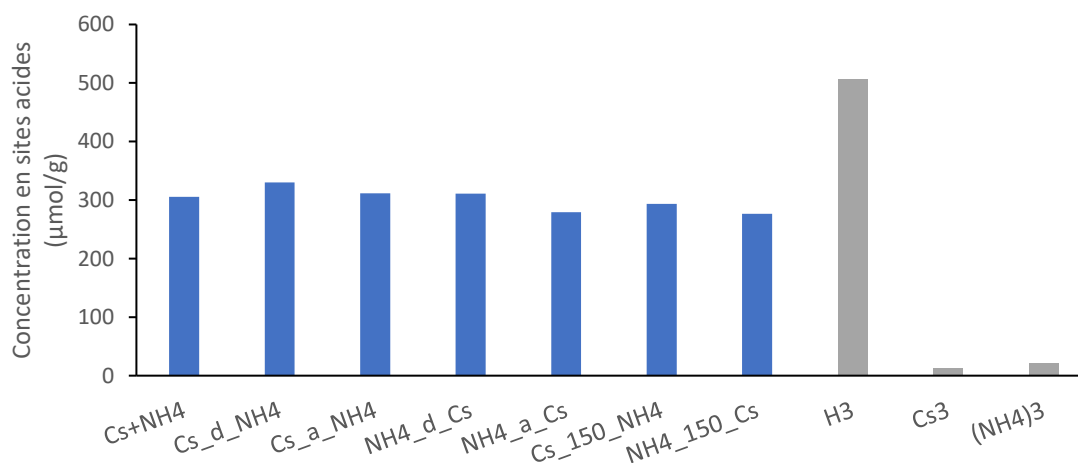


Figure 14: Concentration en sites acides de catalyseurs

La Figure 14 montre que les catalyseurs de composition (NH<sub>4</sub>)CsH ont une concentration approximative en sites acides de 300 μmol/g. Cela représente la moitié de la concentration de l'acide natif. Comme attendu, les acides entièrement substitués par du césium ou de l'ammonium possèdent une concentration en protons négligeable. Il est cependant important de noter que cette mesure ne tient pas compte de la stœchiométrie des protons ou de la masse molaire des catalyseurs. En effet, il ne faut pas oublier que l'acide natif possède 3 protons et que les catalyseurs mixtes n'en ont qu'un seul. En outre, les substitutions amènent des changements en masse molaire. Il faut donc normaliser cette concentration en sites acides par gramme de catalyseur par le nombre de protons attendus.

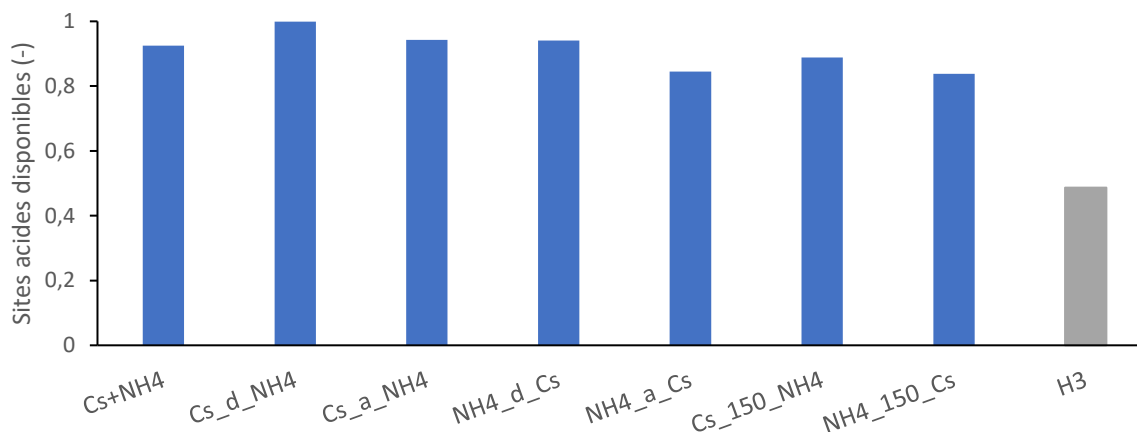


Figure 15: ratio des sites acides disponibles

Ainsi, si l'on normalise la concentration observée par la concentration attendue (voir Figure 15), on observe que, dans l'acide natif, seulement la moitié des sites acides sont accessibles à l'ammoniac, alors que presque tous les protons sont accessibles à une molécule polaire de petite taille pour les catalyseurs de formulation  $\text{NH}_4\text{CsH}$ .

Il faut cependant se rappeler que cette conclusion est uniquement valide dans le cas de l'ammoniac. Cela ne veut pas dire que le butanol va pouvoir accéder à tous les sites acides. Le butanol étant une molécule beaucoup plus grande et moins polaire, il aura beaucoup plus difficile d'accéder aux sites internes. En d'autres mots, il y aura probablement moins de sites acides accessibles au butanol.

Concernant la force de l'acidité de ces catalyseurs, on constate sur la Figure 16 que l'acide natif reste un acide plus fort que les autres catalyseurs puisqu'il libère l'ammoniac à plus haute température. L'ammoniac est libéré à  $600^\circ\text{C}$ , lors de la dégradation thermique du catalyseur. Puisque l'ammoniac est relâché lors de la dégradation thermique des hétéropolyacides, cela signifie même que son acidité véritable est encore plus forte. Les catalyseurs mixtes libèrent l'ammoniac entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ . On conserve donc une acidité extrêmement forte dans tous les cas. Ce résultat est très important car une acidité très forte est vitale pour pouvoir faire la réaction de déshydratation.

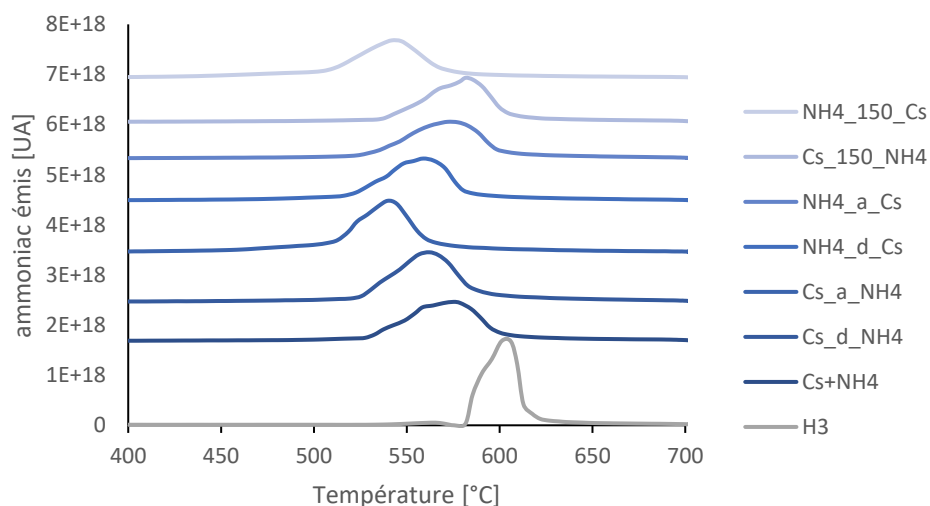


Figure 16: profil de désorption des catalyseurs

Pour être plus précis, il faudrait utiliser une méthode de microcalorimétrie, qui est décrite comme étant plus fiable que la TPD pour mesurer la force des sites acides (Jozefowicz et al., 1993). De plus, la température à laquelle on détecte l'émission d'ammoniac dans la TPD correspond en réalité à la dégradation thermique du catalyseur. La force de l'acide est donc sous-estimée. Une approche microcalorimétrique permettrait d'éviter les phénomènes de dégradation thermique puisque l'on mesure les enthalpies de chimisorption à température modérée. On pourrait ainsi s'affranchir d'une source d'erreur systématique.

Certains catalyseurs ont également été testés après avoir été chauffés à 320°C pour simuler la procédure d'activation de la masse. Cependant, aucune différence notable n'a pu être observée par rapport au catalyseur frais, que ce soit en termes de nombres de sites acides ou de leur force.

### 3.4 Diffraction des rayons X

Les catalyseurs présentent une structure de maille cubique centrée. Cette structure est commune à l'acide natif et aux catalyseurs substitués. Cependant, le paramètre de maille varie entre l'acide natif et les catalyseurs substitués, entraînant un décalage dans les raies de diffraction vers des angles plus importants (voir annexe 2), ce qui est dû au fait que les ions césium (181 pm) et ammonium (151 pm) (Santos et al., 2011) sont plus petits que l'ion  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . En effet, le rayon ionique de l'oxygène vaut 152 pm. Le rayon ionique de l'ion  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  est donc au moins deux fois plus élevé, puisqu'il y a deux atomes d'oxygène. Puisque le contre-ion de l'unité de Keggin est plus petit, le paramètre de maille va diminuer lorsque l'on substitue le proton par un autre ion.

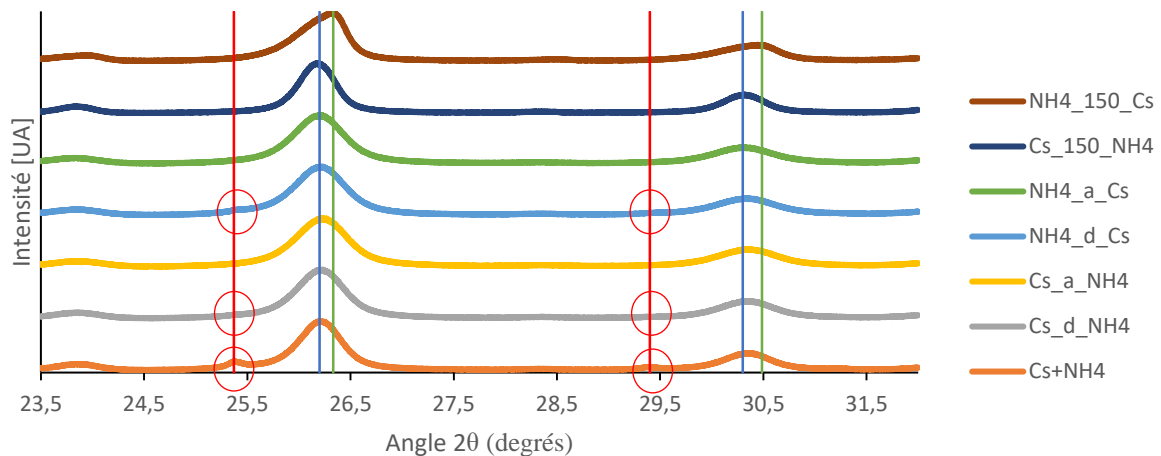


Figure 17: diffractogramme des catalyseurs (NH4)CsH

La diffraction des rayons X permet de mettre en évidence le caractère hétérogène de trois catalyseurs : le Cs+NH4, le Cs\_d\_NH4 et le NH4\_d\_Cs. En effet, ces trois catalyseurs montrent une série supplémentaire de raies correspondant à la présence d'une phase H3 (entouré en rouge sur la Figure 17). Il est à noter que la série de raies supplémentaire constatée sur le catalyseur Cs\_d\_NH4 est beaucoup moins intense que celle de NH4\_d\_Cs, elle-même beaucoup moins intense que Cs+NH4, ce qui indique une quantité de phase H3 qui varie entre les méthodes de synthèse. De plus, le NH4\_150\_Cs montre des raies asymétriques, ce qui laisse supposer la présence de plusieurs phases très proches se superposant. L'utilisation du logiciel CasaXPS permet de décomposer le diffractogramme obtenu et suggère la présence d'une phase

Cs<sub>3</sub>, d'une phase mixte et d'une phase proche de (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, mais ne correspondant pas parfaitement, en plus de la phase de catalyseur mixte (voir annexe 2). Il est donc également considéré comme étant hétérogène.

Quatre catalyseurs sont donc considérés hétérogènes et éliminés de la liste des catalyseurs intéressants. Il reste donc 3 catalyseurs pouvant être considérés homogènes du point de vue de leur cristallinité : Cs<sub>a</sub>\_NH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>\_a\_Cs, et Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub> (voir Figure 18).

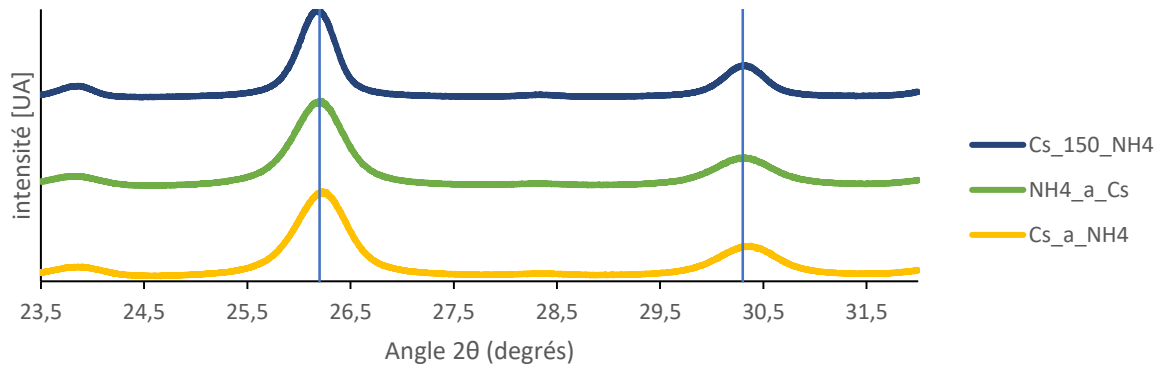


Figure 18: diffractogramme des catalyseurs homogènes

Il est ensuite possible d'estimer la taille des cristallites pour les catalyseurs homogènes grâce à la loi de Scherrer. Les deux raies présentes sur la Figure 18 sont utilisées pour calculer la taille des nanocristallites. Cette estimation est également confrontée à la mesure de la taille des cristaux par DLS (voir Tableau 1), bien que cette mesure ne permette de donner qu'un ordre de grandeur de la taille des cristallites. Les résultats obtenus sont compatibles avec la mesure par la loi de Scherrer.

Tableau 1: taille des nanocristallites par DLS et loi de Scherrer

	DRX (nm)	DLS (nm)	Moyenne Scherrer (nm)	Moyenne DLS (nm)
Cs+NH4		16,1		17
		18,3		
		15,9		
Cs_d_NH4		11,9		10
		13,1		
		6,37		
		7,01		
NH4_d_Cs		13,1		12
		10,8		
		11,3		
Cs_a_NH4	15,69	15,9	15	13
	14,37	13,1		
		9,81		
NH4_a_Cs	14,98	17,5	15	16
	14,39	16,7		
Cs_150_NH4	19,91	12,5	20	14
	19,79	13,7		
NH4_150_Cs		14,4		14
		11,9		
		16,7		

Après avoir établi la structure cristalline des catalyseurs mixtes, il faut étudier leur réponse à la procédure de prétraitement. Pour cela, il faut d'abord regarder le cas de l'acide natif.

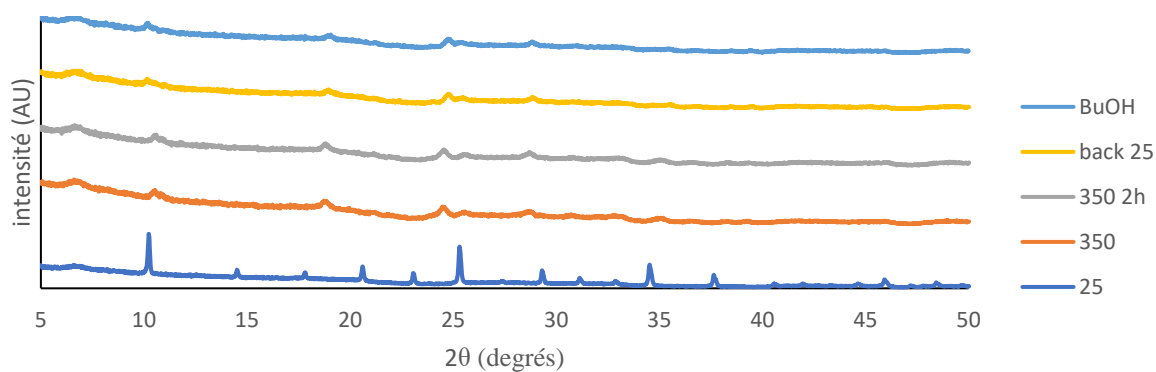


Figure 19: diffractogrammes de l'acide phosphopolytungstique en chambre

L'acide natif perd sa structure cristalline lors de la montée en température (voir Figure 19). Il ne récupère pas sa structure lors du retour à 25°C, ni lors de l'exposition au butanol. Cela signifie que le butanol ne permet pas de re-solvater les protons grâce à leur fonction alcool, reflétant le fait qu'il ne peut sans doute pas pénétrer dans la masse de catalyseur.

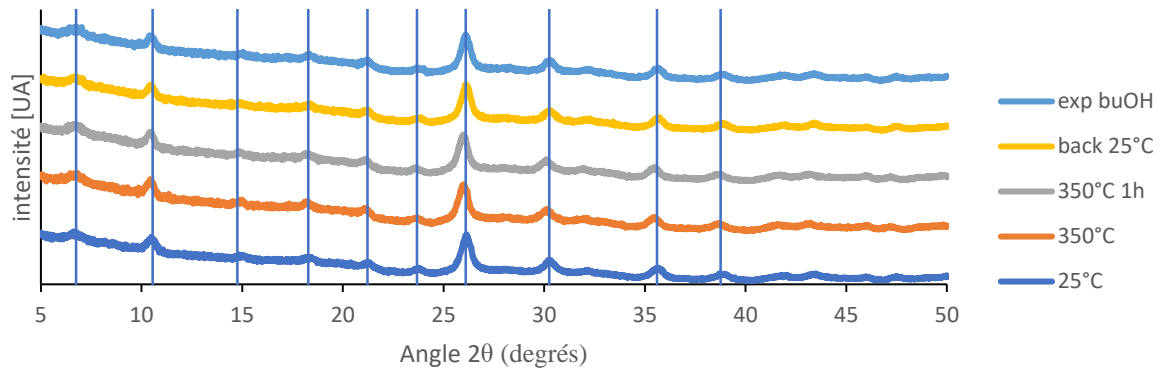


Figure 20: diffractogrammes de l'échantillon Cs\_a\_NH4 en chambre

L'analyse en chambre du catalyseur mixte montre que sa structure cristalline ne présente pas de variation lors de l'augmentation de température (voir Figure 20). Le catalyseur conserve donc une structure cubique centrée tout au long du traitement. La structure ne semble pas non plus subir de variation lorsque le catalyseur est mis en contact avec du butanol, ce qui ne veut pas dire que le butanol ne rentre pas dans la masse. Cela indique que le catalyseur est plutôt résistant à la chaleur et conserve sa structure cristalline tout au long de la réaction.

### 3.5 Analyses XPS

Les teneurs atomiques des différents constituants mesurées par XPS, ainsi que leurs spectres décomposés, sont situés dans l'annexe 3. Il faut cependant noter que ces concentrations ne tiennent pas compte de la présence d'hydrogène puisque l'XPS ne quantifie pas cet élément. Dans un premier temps, le rapport P/W, qui permet d'estimer la répétabilité de la mesure, est estimé. En effet, ce rapport est censé rester constant entre les différents échantillons. On peut donc visualiser ici la fidélité de la mesure grâce à la Figure 21a. La Figure 21b permet, quant à elle, d'estimer la présence des ions substitués à la surface des catalyseurs.

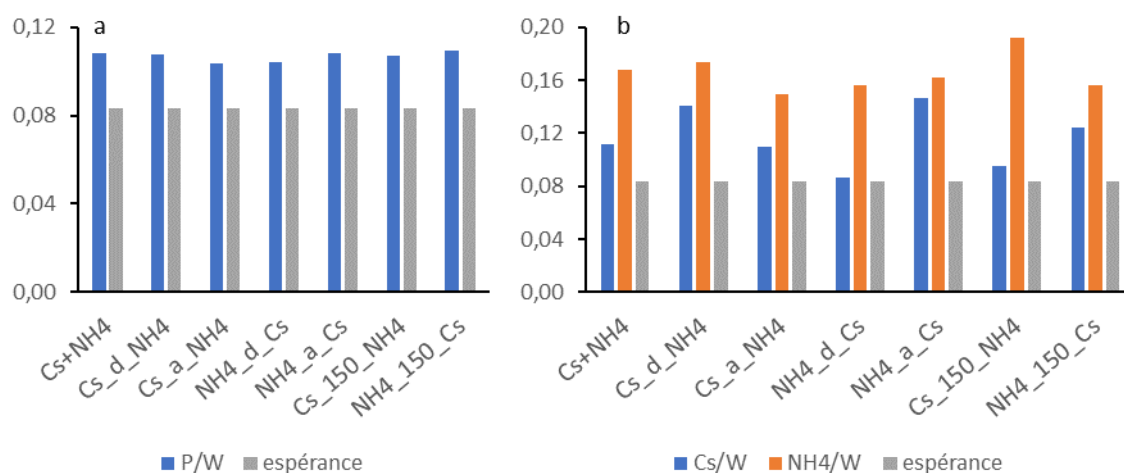


Figure 21: Rapports atomiques XPS pour les catalyseurs mixtes : a) ratio atomique P/W b) rapports atomiques Cs/W et NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/W

Il apparait que, si les valeurs trouvées sont à peu près identiques, on dépasse la valeur théorique attendue pour le ratio atomique P/W, qui devrait être de 1/12, soit 0,083. Il y a donc une légère sous-estimation du signal de tungstène ou une surestimation du signal de phosphore. Les mesures effectuées sont donc répétables, mais il faudra faire attention à la présence d'une erreur systématique.

Pour estimer la quantité d'ions césium et ammonium, ils ont été rapportés à la quantité de tungstène. Le signal donné par les deux ions est toujours supérieur à l'espérance calculée. En effet, en théorie, il faudrait un rapport de 0,083 pour les deux ions s'ils sont répartis de manière parfaitement homogène dans la masse du catalyseur. Il semble donc que ce soit le signal du tungstène qui soit sous-estimé par la méthode et non le signal en phosphore qui est surestimé.

En théorie, puisque l'on connaît la quantité de tungstène dans l'échantillon, il pourrait être possible de relier les rapports  $\text{Cs}^+/\text{W}$  et  $\text{NH}_4^+/\text{W}$  à la stœchiométrie de surface. Malheureusement, dans le cas présent, cela ne sera pas possible. En effet, l'erreur aléatoire de l'XPS sur les estimations des rapports atomiques est d'approximativement 0,1, ce qui se traduirait par une variation de stœchiométrie de 1,2. La précision de la mesure est donc insuffisante pour doser avec précision la stœchiométrie des ions de surface. On observe que si l'on convertit les rapports  $\text{Cs}/\text{W}$  et  $\text{NH}_4^+/\text{W}$  en rapports stœchiométriques, on dépasse le coefficient stœchiométrique des cations, soit 3, sans même tenir compte de la présence des protons, ce qui est cohérent avec l'observation des rapports  $\text{P}/\text{W}$ , qui indique une surestimation des rapports  $\text{X}/\text{W}$ .

Sur les trois échantillons choisis sur base de la DRX, on observe que  $\text{NH}_4\_a\_Cs$  possède la répartition d'ions à sa surface la plus équilibrée car les rapports  $\text{Cs}/\text{W}$  et  $\text{NH}_4^+/\text{W}$  sont extrêmement proches. De l'autre côté, le  $\text{Cs\_150\_NH}_4$  possède une répartition d'ions de surface beaucoup plus hétérogène, tout en conservant une seule phase cristalline visible en DRX.

### 3.6 Tests catalytiques

Selon la Figure 22, le catalyseur le plus actif est le Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub> après avoir subi la procédure d'activation de la masse. Lorsque l'on compare le Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub> avec exposition au butanol à 25°C (points pleins) et sans exposition (points vides) lors de la procédure de prétraitement, on observe un écart très important. Pour les catalyseurs Cs<sub>a</sub>\_NH<sub>4</sub> et NH<sub>4</sub>\_a\_Cs, le fait d'activer la masse du catalyseur n'entraîne pas de nette différence du point de vue de l'activité.

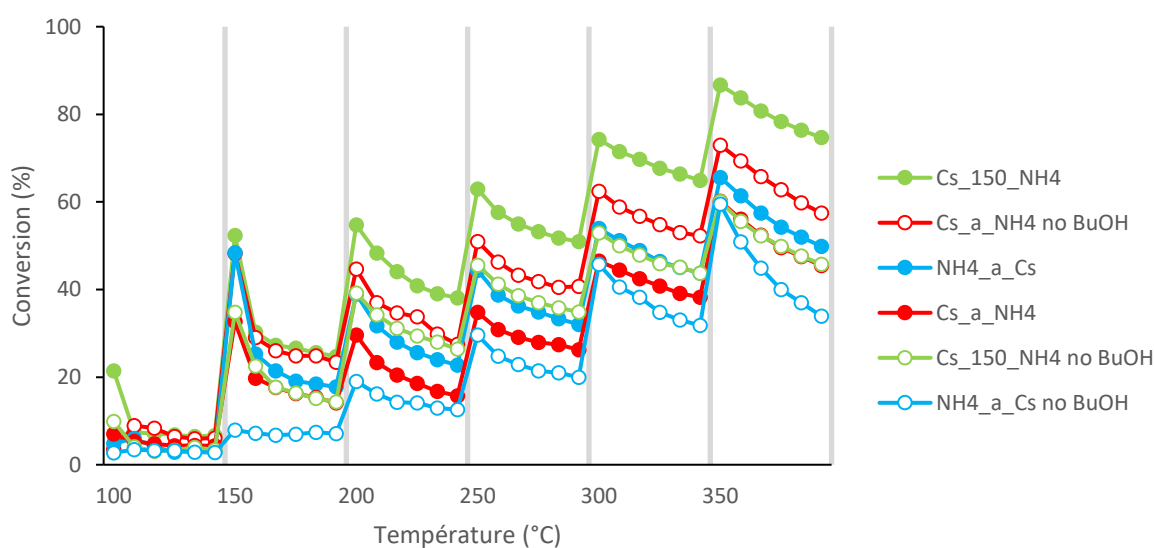


Figure 22: activité des catalyseurs (NH<sub>4</sub>)CsH

L'écart entre Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub> et les autres courbes est encore plus marqué lorsque l'on normalise ce graphe par la surface spécifique des catalyseurs (voir Figure 23). La courbe correspondant à l'activité du Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub> avec exposition au butanol à 25°C se détache très nettement du groupe où se trouvent toutes les autres courbes. Cela signifie que, excepté dans le cas de Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub> après activation de la masse, l'activité intrinsèque des catalyseurs mixtes ne présente pas de différence notable. En revanche, le Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub> semble présenter davantage de sites catalytiques accessibles au butanol après activation de la masse, ce qui signifie que le butanol peut plus facilement rentrer dans la masse de ce catalyseur.

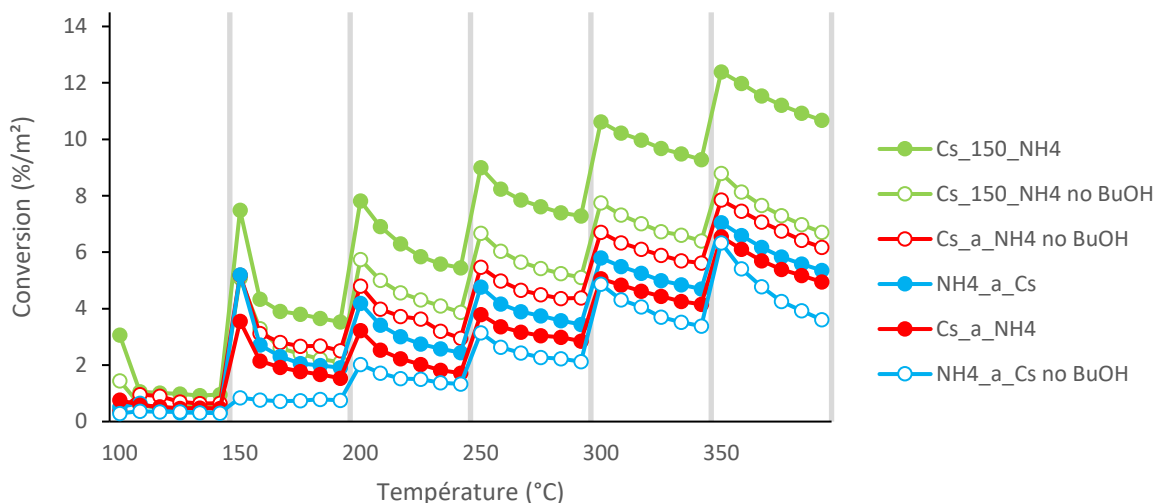


Figure 23: activité des catalyseurs normalisée par leur surface

Si Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub> est le plus actif des catalyseurs testés, il n’y a pas d’amélioration par rapport à l’acide natif H<sub>3</sub> ou au catalyseur substitué par deux ions ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (voir Figure 24). Cependant, son activité est nettement supérieure à celle du catalyseur substitué par le césium Cs<sub>2</sub>.

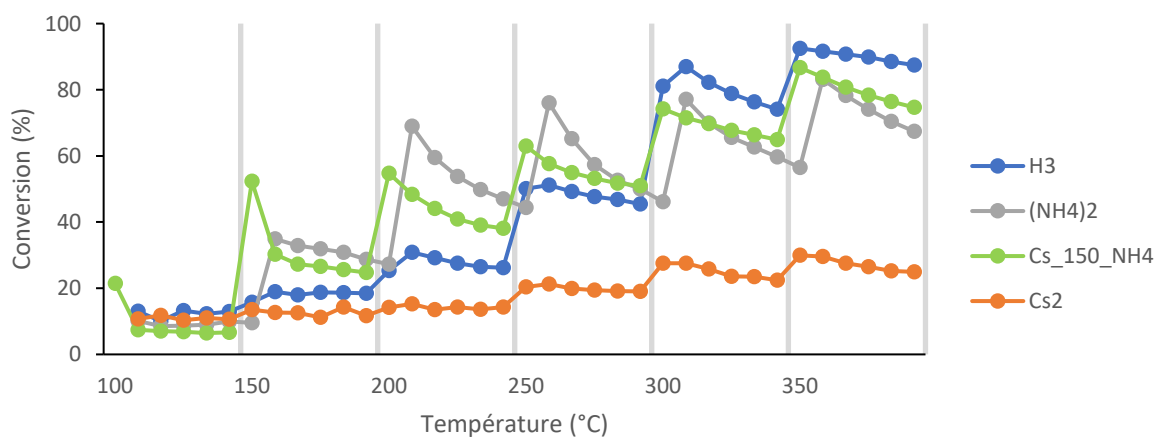


Figure 24: comparaison de l'activité entre Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub> et les catalyseurs monosubstitués

Si l’on normalise l’activité par la surface spécifique, Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub> aux catalyseurs précédents, comme sur la Figure 25, on constate que l’activité intrinsèque des catalyseurs se sépare en deux groupes : les catalyseurs ayant une faible surface spécifique montrent une activité intrinsèque très élevée par rapport aux catalyseurs avec une surface spécifique importante.

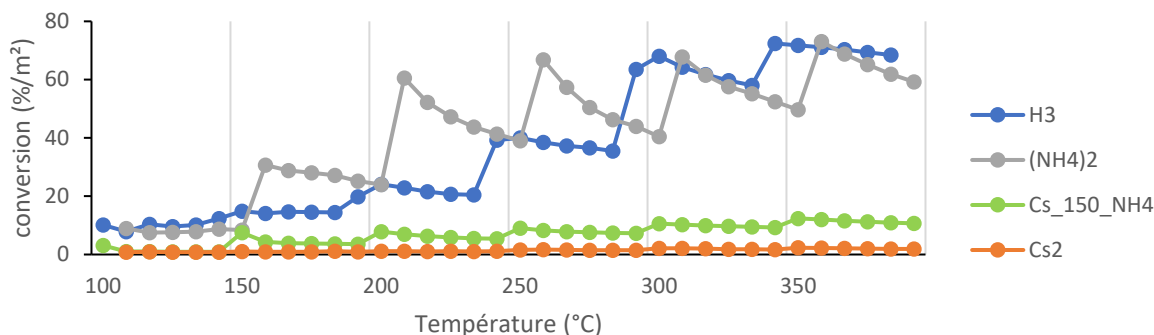


Figure 25: activité intrinsèque des différentes formulations

Concernant la sélectivité des catalyseurs, on observe que tous les catalyseurs  $(\text{NH}_4)\text{CsH}$  sont très sélectifs vers la formation de butène, dépassant les 90% de sélectivité dès  $200^\circ\text{C}$  (voir annexe 4), indépendamment de la méthode de synthèse ou du fait que la masse du catalyseur soit activée. Par comparaison, les autres catalyseurs ne dépassent pas le cap des 70% de sélectivité vers le butène (voir Figure 26).

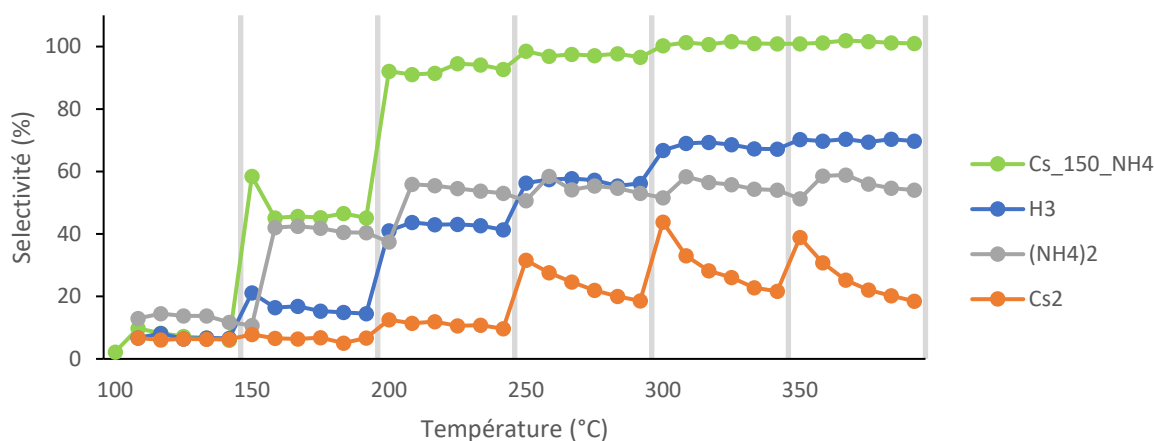


Figure 26: sélectivité vers le butène pour les différentes formulations

Cependant, cette haute sélectivité pour le butène s'accompagne d'une faible sélectivité vers le DBE. Le catalyseur mixte possède une sélectivité comparable à celle de l'H3, et plus faible que Cs2 et  $(\text{NH}_4)_2$  (voir Figure 27). La production de DBE devient même quasiment nulle à partir de  $200^\circ\text{C}$ , alors que les autres catalyseurs ont encore une sélectivité non négligeable.

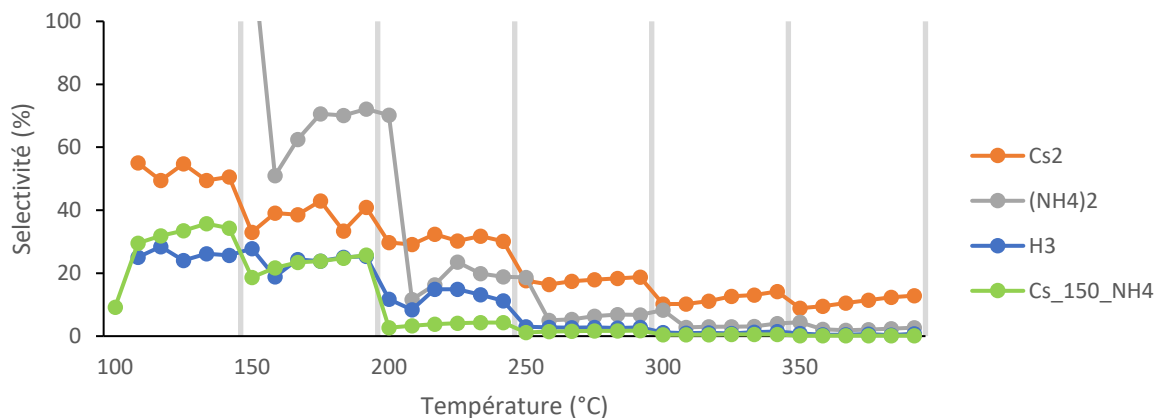


Figure 27: sélectivité vers le DBE pour les différentes formulations

Un autre aspect intéressant des catalyseurs mixtes est leur bilan carbone qui reste supérieur à 90% durant toute la durée de la réaction (voir annexe 4). Les catalyseurs H3, Cs2 et (NH4)2 ont un bilan carbone qui baisse à mesure que la température de réaction augmente, comme illustré sur la Figure 28, ce qui laisse penser à une formation de coke à leur surface. Le bilan carbone très élevé du catalyseur mixte laisse penser qu'il forme peu ou pas de coke.

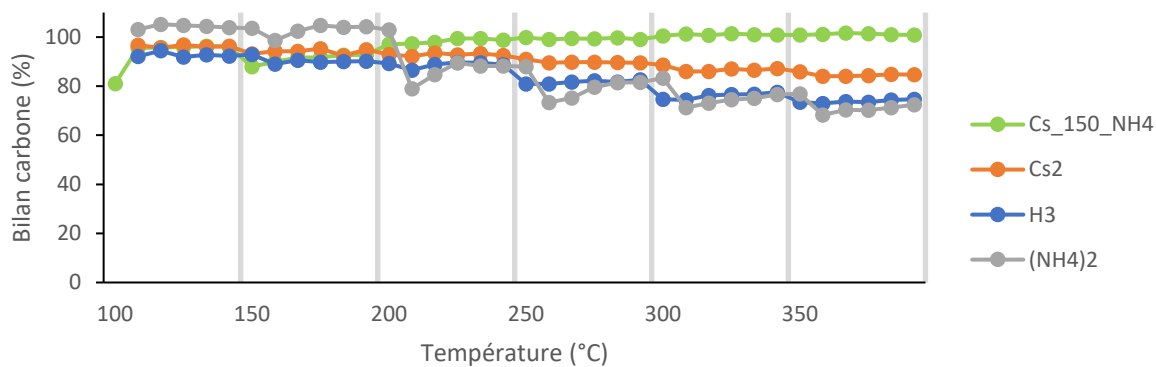


Figure 28: Comparaison des bilans carbone des différentes formulations de catalyseurs

### 3.7 Caractérisation post-catalytique

Une première observation est l'état des billes de verre en fin de réaction. En effet, dans le cas de l'acide natif et de l'acide substitué par l'ammonium, les billes de verre deviennent noires, ce qui est dû à une formation importante de coke qui s'est déposé sur les billes. On observe le même phénomène avec le catalyseur au césium, mais de façon beaucoup moins importante puisque seules quelques billes sont noircies. Enfin, avec les catalyseurs mixtes, les billes sont toutes quasiment intactes. Ceci est cohérent avec les bilans carbone observés à la Figure 28. Si le bilan carbone diminue, cela peut signifier une formation importante de coke, qui s'est déposé en partie sur les billes de verre. Il faut noter que les catalyseurs H3, Cs2 et (NH4)2 ont été testés sur des bâtis qui ont coupé automatiquement l'arrivée de butanol à la fin du cycle de mesures. Les catalyseurs mixtes ont été testés sur un bâti semi-automatique où il est nécessaire de couper l'arrivée de butanol manuellement. Les catalyseurs mixtes ont donc été exposés plusieurs heures à un flux de butanol et à 350°C, c'est-à-dire en conditions favorables à la formation de coke. Le fait que les billes soient intactes montre que les catalyseurs mixtes forment très peu de coke.

Les catalyseurs ont été analysés par XPS après le test catalytique afin de mesurer la quantité de coke formé. Les concentrations atomiques, qui ne tiennent pas compte de l'hydrogène, sont indiquées dans l'annexe 3. L'analyse par XPS provoque toujours une contamination de l'échantillon par du carbone. Avant de mesurer la quantité de carbone, il est donc important d'estimer cette contamination. Pour cela, il est possible de se référer aux catalyseurs frais.

En théorie, la seule source de carbone des échantillons frais est la contamination due à l'appareil lui-même, la méthode d'analyse et l'expérimentateur. Puisque ces paramètres ne varient pas d'une manipulation à l'autre pour les échantillons mesurés dans cette section, il est donc possible d'estimer l'erreur due à cette contamination grâce à la Figure 29 :

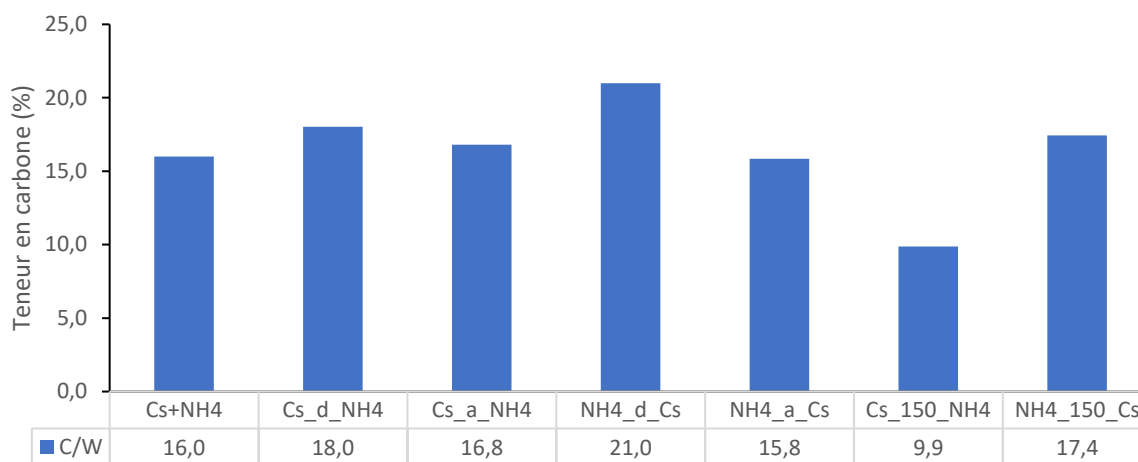


Figure 29: Carbone de contamination mesuré sur les catalyseurs frais

On trouve donc que la quantité de signal dû à la contamination des échantillons vaut en moyenne 16,4%. En outre, il est possible d'établir un intervalle de confiance bilatéral à 90% sur la quantité de carbone attendue due à la contamination. Il faut donc que le pourcentage de carbone détecté soit supérieur à 19,6% pour pouvoir affirmer avec une certitude de 95% que la quantité de carbone sur l'échantillon est significative.

Le catalyseur Cs\_150\_NH4 a été mesuré avant le test catalytique, après la procédure d'activation de la masse, après un test catalytique avec exposition au butanol à 25°C lors du prétraitement et après un test catalytique sans exposition au butanol à 25°C lors du prétraitement. Le pourcentage de carbone pour chacun de ces échantillons est mesuré sur la Figure 30 :

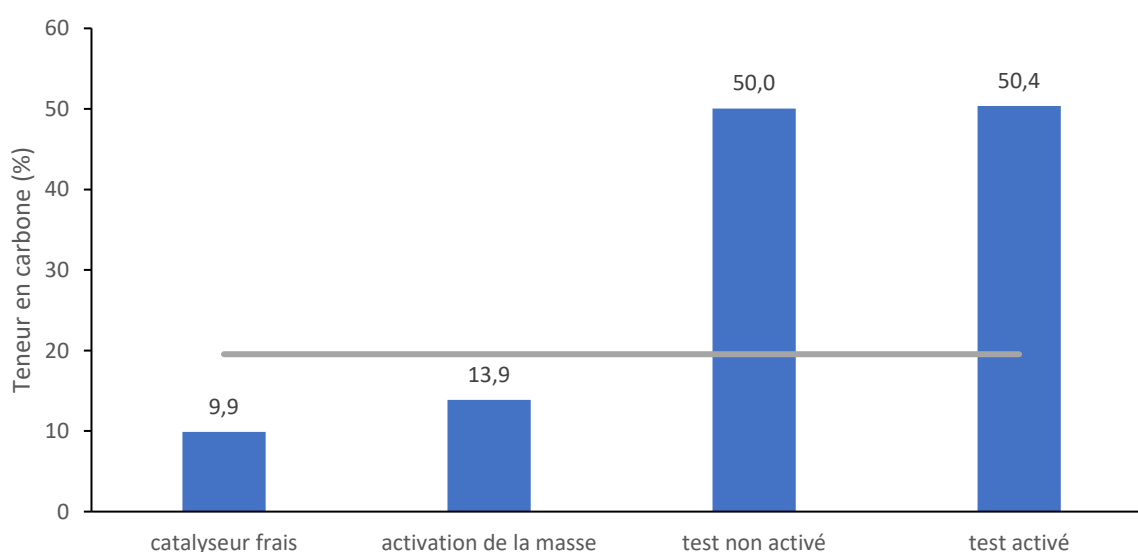


Figure 30: évolution de la quantité de carbone à la surface du catalyseur Cs\_150\_NH4. La ligne grise représente la limite à partir de laquelle on peut considérer les résultats comme significatifs.

Il apparait que, pour le catalyseur frais et après exposition au butanol à 25°C, la quantité de carbone à la surface est négligeable puisque l'on est en dessous d'une teneur de 19,6% (voir Figure 30). Cependant, après les tests catalytiques, une quantité non négligeable de carbone est présente à la surface des catalyseurs. Il y a donc bien formation de coke durant la réaction.

Pour les autres catalyseurs mixtes, la quantité de coke formé est légèrement plus faible (voir Figure 31). Le Cs\_a\_NH4 forme très peu de coke lorsqu'il ne subit pas d'exposition au butanol. Il semble donc un bon candidat pour réaliser un test de recyclabilité.

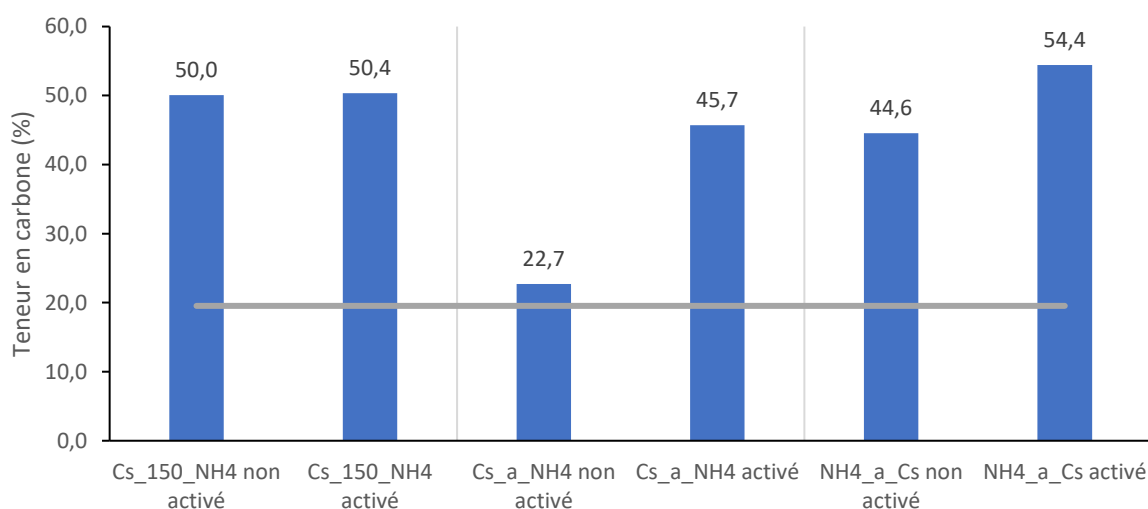


Figure 31: Rapport atomique C/W exprimant le niveau de coking post-test pour les catalyseurs mixtes

Les catalyseurs H3, (NH4)2 et Cs2 ne sont pas mesurés par XPS ici. En effet, la machine sur laquelle les tests catalytiques ont été réalisés n'est pas la même. Pour ces trois catalyseurs, la machine coupe automatiquement le flux de réactif après que toutes les mesures sont effectuées. Pour les catalyseurs mixtes, la réaction à 350°C est maintenue jusqu'à ce que l'on ferme manuellement l'arrivée de réactif, ce qui signifie que le catalyseur réagit pendant un temps plus important à haute température, ce qui entraîne une formation de coke plus importante. On ne peut donc pas comparer les quantités de carbone en surface.

### 3.8 Spectroscopie Raman

Lors de l'expérience, la gamme de nombre d'onde analysé dans le spectre va de 900 à 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Dans cette gamme de valeurs, trois pics sont identifiés grâce à la littérature :

1. Le premier pic, situé à 995  $\text{cm}^{-1}$  (en orange), correspond à la vibration d'étirement asymétrique de la liaison  $\text{W}=\text{O}_t$  (Josefine Schnee and Gaigneaux, 2017b). Il n'est pas supposé présenter de shift durant la durée de l'expérience ;
2. Le second pic (en gris) est situé entre 1006 et 1010  $\text{cm}^{-1}$  et correspond à la vibration d'étirement symétrique de la liaison  $\text{W}=\text{O}_t$  lorsque le proton lié est stabilisé par des ponts hydrogènes, soit par de l'eau, soit par une fonction alcool (Josefine Schnee and Gaigneaux, 2017c) ;
3. Le troisième pic (en jaune), situé entre 1016 et 1020  $\text{cm}^{-1}$ , correspond à la vibration d'étirement symétrique de la liaison  $\text{W}=\text{O}_t$  lorsque le proton lié est déshydraté ;

Pour l'acide natif, on observe sur la Figure 32 que le pic situé à 1006  $\text{cm}^{-1}$  subit un shift pour arriver à 1020  $\text{cm}^{-1}$ . Ce shift n'est pas influencé par la présence de butanol. Cependant, la mise en contact avec du méthanol provoque un retour à 1010  $\text{cm}^{-1}$ . Cela signifie que, contrairement au méthanol, le butanol ne peut pas rentrer dans la masse de catalyseur pour résoudre les protons.

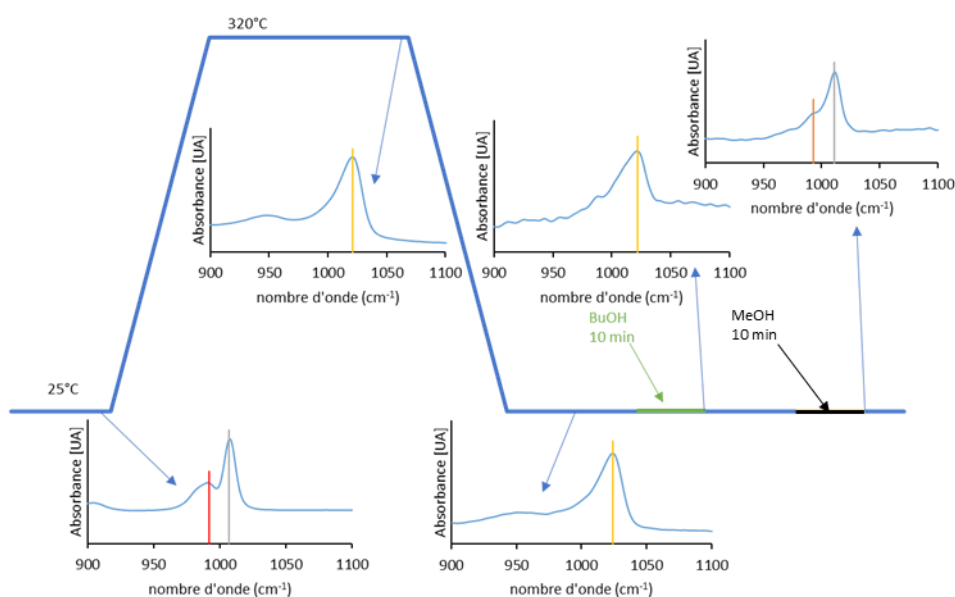


Figure 32: évolution du spectre Raman de l'acide natif lors de la procédure d'activation avec le butanol et le méthanol

Le premier catalyseur mixte testé est le Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub>. Lors de la montée en température, la mise en contact avec du butanol ou du méthanol, la position du pic de vibration de la liaison W=O<sub>t</sub> ne présente pas de shift visible, mais on constate la présence d'un épaulement à 320°C (voir Figure 33). Cependant, la résolution du spectre ne permet pas de le caractériser précisément à l'œil. Le logiciel CasaXPS est donc utilisé pour décomposer l'épaulement (voir Figure 34). Ainsi, il est possible de voir trois pics : un pic à 995 cm<sup>-1</sup> (en orange), un pic à 1006 cm<sup>-1</sup> (en gris) et un pic à 1016 cm<sup>-1</sup> (en jaune). En outre, le signal diminue très fort après la mise en contact avec le butanol, ce qui implique une perte de précision sur la mesure.

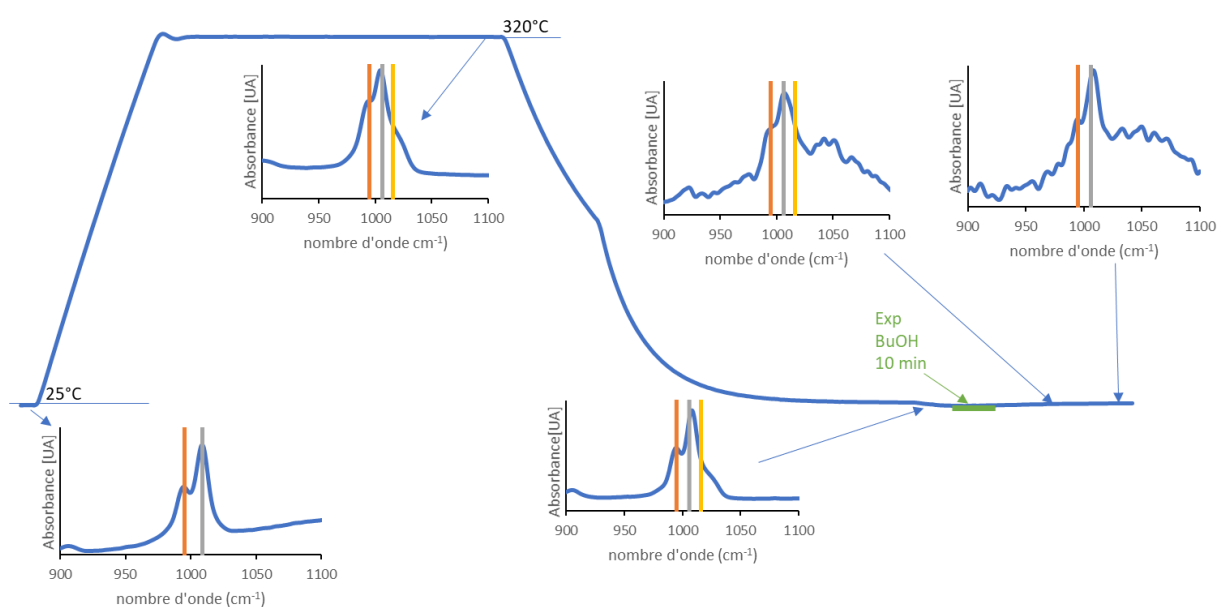


Figure 33: évolution du spectre raman lors de la procédure d'activation de Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub>

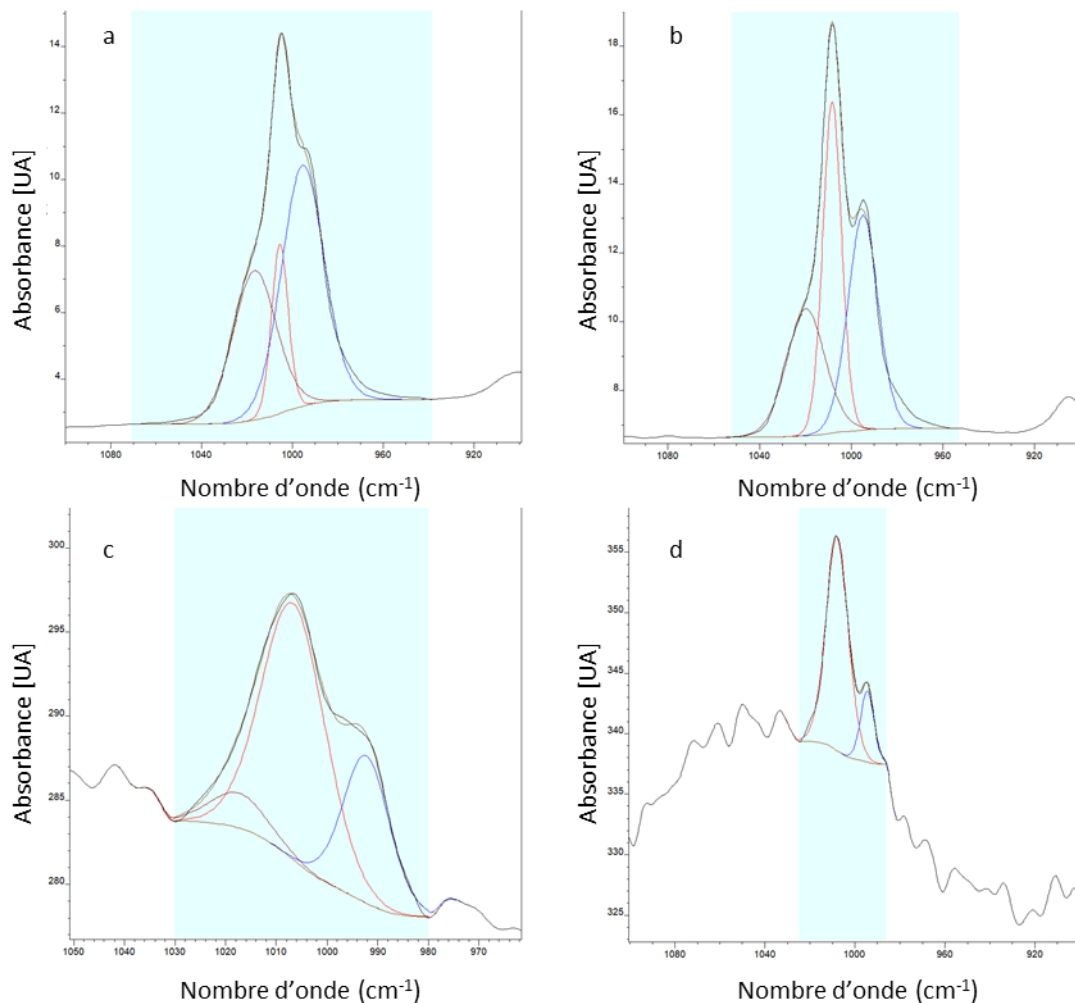


Figure 34: évolution du spectre raman opérando du Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub>. a) spectre à 320°C ; b) spectre après retour à 25°C ; c) spectre 20 minutes après la mise en contact ; d) spectre 1h après la mise en contact

La Figure 34 montre l'évolution de l'épaule traitée par CasaXPS. Sur la figure Figure 34a, on voit qu'une grande partie du pic à 1006 cm<sup>-1</sup> (en rouge sur la Figure 34) est déplacé à 1016 cm<sup>-1</sup> (en noir). Cela signifie que les protons ont été déshydratés. Le signal restant correspond aux ions de substitution. Le pic à 995 cm<sup>-1</sup> (en bleu), lui, ne montre aucun shift. Lors du retour à 25°C (Figure 34b) on constate que le pic à 1006 cm<sup>-1</sup> est plus intense, mais le pic à 1016 cm<sup>-1</sup> ne semble pas varier.

Le spectre mesuré 20 minutes après avoir commencé l'exposition au butanol (Figure 34c) présente une perte très nette du signal à 1016 cm<sup>-1</sup>, qui disparaît après 1 heure (Figure 34d). Malheureusement, le signal général devient également très faible par rapport au bruit sur la Figure 34d et il est beaucoup plus difficile de traiter les données de manière précise. Puisqu'il n'est pas possible de visualiser le pic à 1016 cm<sup>-1</sup>, on supposera qu'il a disparu.

L'expérience a été répétée afin de vérifier que la perte de signal n'était pas due à une erreur expérimentale et la perte de signal se produit sur chaque répétition : il s'agit donc bien d'un phénomène lié à l'échantillon.

Il est possible d'utiliser les rapports d'intensité pour estimer la perte du signal à 1016  $\text{cm}^{-1}$  de façon qualitative. Puisque le pic à 995  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas supposé subir de changement lors de l'expérience, l'hypothèse posée est que la seule source de variation de ce pic est la variation du signal général. Le pic à 995  $\text{cm}^{-1}$  servira alors de référence pour corriger la perte de signal au cours du temps. Etant donné que ce calcul se base sur une hypothèse non vérifiée, il est nécessaire de faire preuve de prudence face aux résultats trouvés, lesquels seront donc traités uniquement à titre qualitatif. L'évolution du rapport de l'aire des pics 1016  $\text{cm}^{-1}$ /995  $\text{cm}^{-1}$  est indiquée dans le Tableau 2.

Tableau 2: évolution des pics de vibration de la liaison W=O<sub>t</sub> pour Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub>

	Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Aire [UA]	Rapport d'intensité par rapport au pic à 995 $\text{cm}^{-1}$
320 degrés	995	172150,7	
	1006	47676,00	0,28
	1016	109083,6	0,63
Retour à 25°C	995	103861,6	
	1006	99876,9	0,96
	1016	78548,7	0,76
20 min après exposition	995	1026,6	
	1006	2433,3	2,37
	1016	296,6	0,29
1h après exposition	995	451,6	
	1006	2222	4,92
	1016	0	0,00

En observant l'évolution du rapport des aires des pics à 995 et 1016  $\text{cm}^{-1}$ , on constate que le signal du pic à 1016  $\text{cm}^{-1}$  ne varie pas beaucoup lors du retour à 25°C. Cependant, il diminue lors de la mise en contact avec du butanol. En outre, le pic à 1006  $\text{cm}^{-1}$  gagne en intensité relative par rapport au pic à 995  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui indique une re-solvation des protons. Cela semble indiquer que le butanol est capable de pénétrer à l'intérieur de la masse de catalyseur dans le cas du catalyseur Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub>.

Concernant le Cs<sub>a</sub>\_NH<sub>4</sub>, on observe également un épaulement dans le spectre lors de la montée en température (voir Figure 35). Cependant, la mise en présence de butanol ne semble avoir aucun impact sur le shift du pic. Les protons liés aux liens W=O<sub>t</sub> qui ont été déshydratés ne sont pas re-solvatés par le butanol : il n'y a donc pas de pénétration de la masse par le butanol, contrairement au Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub>. Cependant, on remarque que la perte de signal due à la présence de butanol est minimale dans le cas du Cs<sub>a</sub>\_NH<sub>4</sub>, alors que l'on perd la quasi-totalité du signal dans le cas de Cs<sub>150</sub>\_NH<sub>4</sub>.

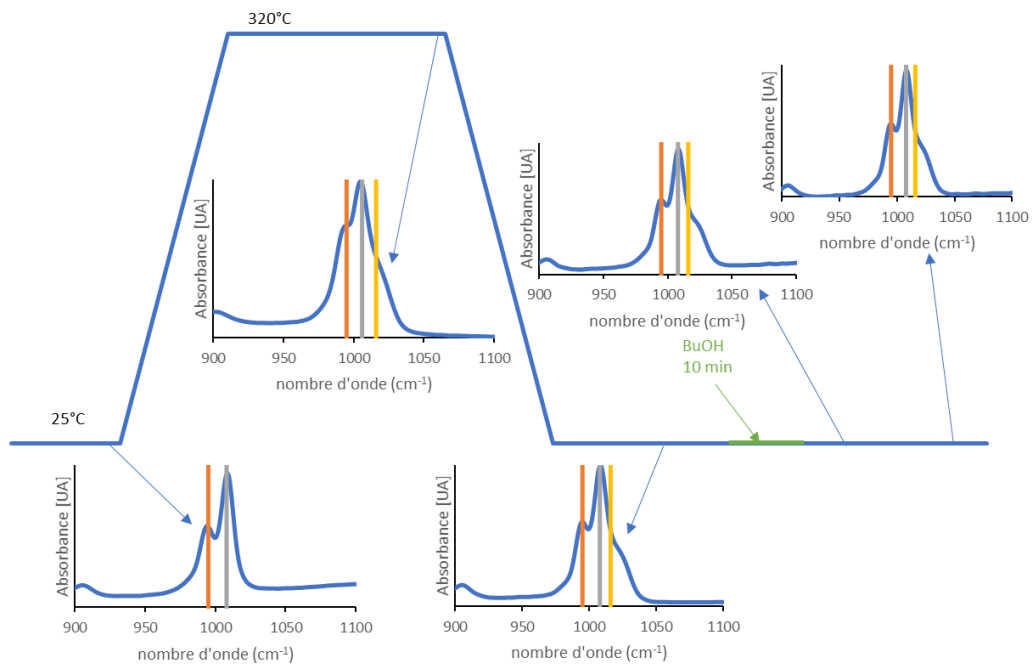


Figure 35: évolution spectre Raman du catalyseur Cs<sub>a</sub>\_NH<sub>4</sub> lors de la procédure d'activation

Afin de vérifier que l'observation est pertinente, les spectres ont été également décomposés grâce à CasaXPS (voir Figure 36). La décomposition du signal montre 3 pics semblables à ce qui a été obtenu précédemment. Lors de la montée en température, le pic à 1006 cm<sup>-1</sup> se déplace partiellement vers 1020 cm<sup>-1</sup>. Ce shift est conservé lors du retour à 25°C. En outre l'exposition au butanol ne provoque pas de variation notable du shift. Il n'y a donc pas de re-solvatation des protons dans la masse, ce qui signifie que le butanol ne pénètre pas dans la masse.

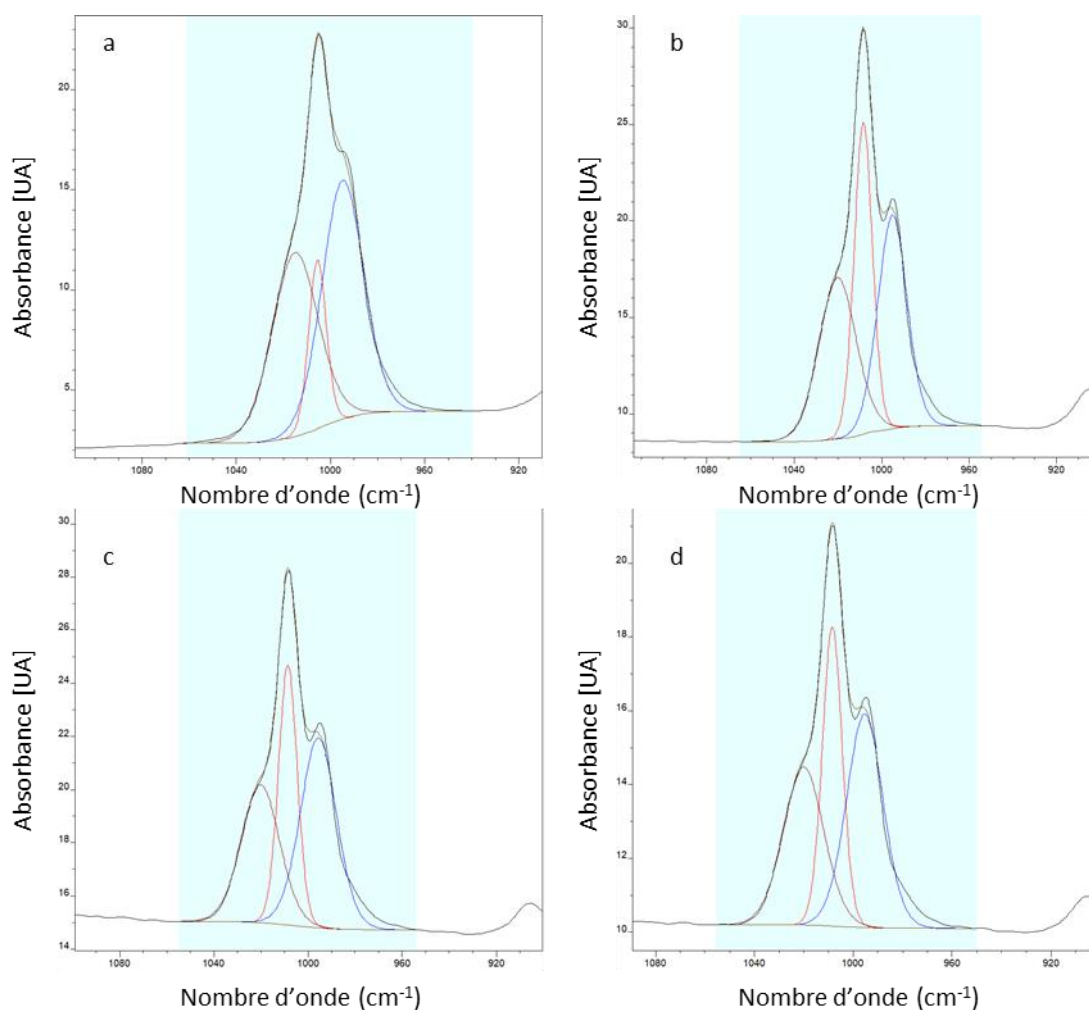


Figure 36: évolution du spectre raman opérando du Cs<sub>a</sub>NH<sub>4</sub>. a) spectre à 320°C ; b) spectre après retour à 25°C ; c) spectre 20 minutes après la mise en contact ; d) spectre 1h après la mise en contact

Pour vérifier que le shift ne diminue pas, l'aire des pics d'absorbance est comparée au pic à 995 cm<sup>-1</sup>, qui ne subit pas de changement au cours de l'expérience (voir Tableau 3). On peut ainsi voir que le pic à 1020 cm<sup>-1</sup> reste relativement constant après s'être formé à 320°C. En outre, le pic à 1008 cm<sup>-1</sup> ne varie pas de façon notable. Cela indique que les protons ne sont pas re-solvatés par le butanol, et que celui-ci ne peut donc pas pénétrer la masse de catalyseur.

Tableau 3: évolution des pics de vibration de la liaison W=O<sub>t</sub> pour Cs\_a\_NH4

	Position (cm <sup>-1</sup> )	Aire [UA]	Rapport d'intensité par rapport au pic à 995 cm <sup>-1</sup>
320 degrés	995	267483,30	
	1006	79473,30	0,30
	1016	227803,70	0,85
Retour à 25°C	995	187565,70	
	1008	170977,70	0,91
	1020	181263,60	0,97
20 min après exposition	995	139301,60	
	1008	98594,10	0,71
	1020	106466,70	0,76
1h après exposition	995	108484,00	
	1008	82798,70	0,76
	1020	88669,30	0,82

Les observations réalisées ici sont en accord avec la Figure 23 qui mène à la conclusion que le Cs\_150\_NH4 permet la diffusion du butanol dans sa masse, mais pas le Cs\_a\_NH4.

Pour les autres tests de caractérisation et les tests catalytiques, le temps de traitement à 320°C lors de la procédure d'activation de la masse est de 1 heure. Pour les tests en spectroscopie Raman utilisés plus haut, le temps de contact est de deux heures. Un nouveau test a donc été réalisé sur le Cs\_a\_NH4 en utilisant la procédure d'activation avec un palier de 1 heure à 320°C. Le catalyseur s'est comporté de la même manière pour les deux méthodes : le pic d'absorbance à 1016 cm<sup>-1</sup> ne revient pas à 1006 cm<sup>-1</sup> (voir Annexe 5). Cela indique qu'il n'y a plus d'eau pour interagir avec les protons. Le traitement thermique à 320°C pendant 1 heure est donc suffisamment long pour éliminer toute l'eau de la structure lors de la procédure d'activation de la masse.



## 4 Discussion

### 4.1 Homogénéité

L'hypothèse de départ de ce mémoire était que la combinaison du césium et de l'ammonium induirait la meilleure activation de la masse de catalyseur s'ils sont répartis de manière parfaitement homogène.

L'analyse de diffraction des rayons X indique que seuls trois catalyseurs sont homogènes du point de vue des phases cristallines. En effet, les catalyseurs dont le temps d'addition entre deux ions est faible ou nul (en l'occurrence, Cs+NH<sub>4</sub>, Cs\_d\_NH<sub>4</sub> et NH<sub>4</sub>\_d\_Cs) montrent l'apparition d'une phase supplémentaire, que l'on suppose être du H<sub>3</sub>. En outre, le catalyseur NH<sub>4</sub>\_150\_Cs montre des pics dissymétriques, ce qui tend à indiquer qu'il y aurait deux pics très proches l'un de l'autre. Ils ont donc été écartés de la liste des catalyseurs ayant une structure homogène. Il est donc nécessaire de laisser vieillir le catalyseur entre les différentes additions d'ion pour éviter de conserver la phase H<sub>3</sub>. Aucune explication n'a cependant été trouvée pour expliquer l'hétérogénéité du catalyseur NH<sub>4</sub>\_150\_Cs. En effet, l'analyse XPS montre que les ions césium et ammonium sont présents à la surface du catalyseur en quantités proches. Il ne s'agit donc pas d'un gradient de répartition qui cause la présence de phases Cs<sub>3</sub> et (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> et Cs<sub>3</sub>.

Après avoir estimé l'homogénéité cristalline, il est nécessaire d'estimer l'homogénéité de surface grâce à l'analyse par XPS. La première observation est que le traitement thermique n'est pas suffisant pour assurer une homogénéisation de surface. Puisque la quantité de césium et d'ammonium est la même, un catalyseur parfaitement homogène devrait avoir des rapports NH<sub>4</sub>/W et Cs/W égaux. Cependant, l'ion ammonium est davantage présent par rapport au césium. Cela peut s'expliquer par le fait que l'ion césium est plus gros et est plus difficilement déplacé que l'ion ammonium. En conséquence, l'équilibre favorise la présence de césium à l'intérieur de la masse cristalline (Santos et al., 2011).

Le catalyseur Cs\_150\_NH4 possède la plus importante disparité, ce qui est cohérent avec la façon dont il a été synthétisé. En effet, le césium a été ajouté en premier et le sel CsH<sub>2</sub> a été récupéré avant d'être re-suspendu. L'ion ammonium a été ajouté par après, lorsque tous les ions césium étaient fortement liés au cœur des cristaux en suspension. Il est donc plus difficile d'accéder aux sites de cœur pour se substituer aux protons. Les ions ammonium se substituent donc préférentiellement aux protons de surface. L'autre catalyseur qui a été traité à 150°C montre carrément plusieurs phases cristallines, ce qui indique que certaines phases cristallines ne contiennent pas les trois ions.

Le fait de récupérer le catalyseur et de le traiter thermiquement semble donc être défavorable en termes d'homogénéité de structure. En effet, dans le cas du Cs\_150\_NH4, on constate une hétérogénéité de répartition des ions en surface, et dans le cas du NH4\_150\_Cs, on constate une hétérogénéité des phases cristallines.

En conclusion, pour obtenir un catalyseur homogène, à la fois du point de vue des phases cristallines et du point de vue de la répartition de surface, il est préférable de simplement laisser vieillir la suspension entre les additions des deux ions. Si le temps entre les deux additions est trop court, on constate qu'une partie de l'acide ne se substituera pas. En outre, si on récupère le catalyseur intermédiaire, le catalyseur perd en homogénéité.

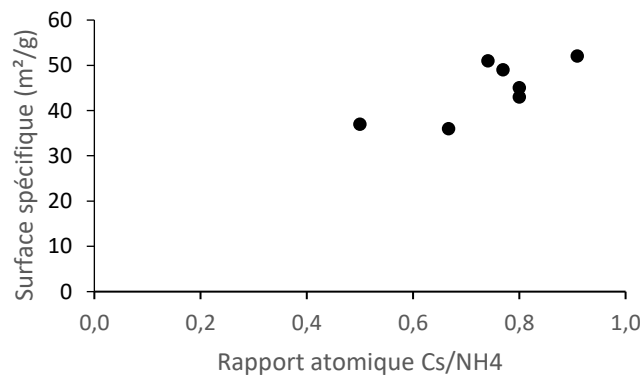


Figure 37: corrélation entre le ratio Cs/NH4 et la surface spécifique

Puisque l'ion césium est responsable de l'augmentation de la surface spécifique en provoquant des modifications dans l'agencement des nanocristallites, la surface spécifique a été comparée à la teneur en césium à la surface. Il y a bien une corrélation positive entre la présence de césium à la surface du catalyseur et la surface spécifique (voir Figure 37). Cela est probablement dû à l'agencement des nanocristallites qui se positionnent dans une configuration permettant une meilleure surface spécifique lorsque l'on substitue les protons par du césium. Si davantage de césium est présent à la surface, les interactions intergranulaires vont entraîner un arrangement favorisant l'augmentation de surface spécifique.

Cependant, si une tendance est bien visible, elle reste assez faible et l'explication permettant de la justifier est assez fragile car il n'y a pas de données supplémentaires permettant de développer cette observation.

## 4.2 Structure

Le catalyseur mixte est très stable par rapport à la température. Cela pourrait s'expliquer par la faible quantité d'eau de structure à l'intérieur de la maille. Là où l'acide natif perd 6 molécules d'eau, le  $(\text{NH}_4)\text{CSH}$  perd une seule molécule d'eau et est donc soumis à une contrainte beaucoup plus faible, puisque les protons ne sont hydratés qu'une fois (voir Section 3.1) et les ions césium et ammonium ne sont pas influencés par les variations de températures. En conséquence, là où les cristallites d'acide natif vont devoir se réorganiser pour se stabiliser, entraînant ainsi une perte de cristallinité visible par la DRX, le catalyseur mixte va conserver la même structure cubique centrée. La structure est donc beaucoup plus résistante à la chaleur.

En conséquence, il pourrait être intéressant de passer le catalyseur en DRX en chambre et d'observer l'évolution de la structure à plus haute température pour visualiser sa résistance à la température, c'est-à-dire d'observer jusqu'à quelle température il est possible de faire travailler le catalyseur avant d'observer sa dégradation. En effet, jusqu'ici, le catalyseur a été utilisé pour des températures allant jusqu'à  $350^\circ\text{C}$  parce que l'acide natif perdait sa structure cristalline à cette température.

Or, si le catalyseur conserve sa structure durant toute la montée en température, il pourrait, en théorie, être possible de le faire fonctionner jusqu'à atteindre le point de décomposition thermique observé par l'adsorption d'ammoniac à 550°C. Cette hypothèse ne tient cependant pas compte des autres effets de la température, comme l'augmentation du coking ou d'éventuelles réactions de craquage catalytique qui provoqueraient une perte de sélectivité.

La spectroscopie Raman montre que le Cs\_150\_NH4 perd la quasi-totalité de son signal lorsqu'il est mis en contact avec le butanol. En revanche, le Cs\_a\_NH4 conserve un rapport signal/bruit très important, même après exposition au butanol. Cela est sans doute dû à une modification de la cristallinité des catalyseurs lors de la mise en contact avec le butanol. Le Cs\_150\_NH4 semble subir un réarrangement des cristallites afin de permettre au butanol de diffuser dans sa masse. Ce réarrangement entraîne une perte de cristallinité qui provoque une perte de signal. Le Cs\_a\_NH4, en revanche, ne subit pas ce réarrangement et reste donc imperméable au butanol.

Cette différence n'est pas visible aux rayons X car les diffractogrammes de ces deux catalyseurs sont quasiment identiques, que ce soit lors de la mesure de cristallinité ou lors des analyses en chambre lors de la mise en contact avec le butanol. Cela peut s'expliquer par le fait que la spectroscopie Raman est une méthode qui analyse davantage la surface par rapport à la DRX qui est une analyse purement massique. Si l'analyse DRX ne montre aucune perte de cristallinité du catalyseur lors de la mise en contact avec le butanol, il se peut que cette perte de cristallinité se fasse uniquement en surface. Si c'est le cas, alors cette variation de surface sera noyée par le reste de la masse qui masquera la variation lors de la mesure. Cela signifie également que la diffusion de butanol ne se fait pas dans la totalité de la masse, mais seulement jusqu'à une certaine profondeur. Il est donc encore nécessaire d'améliorer davantage la perméabilité du catalyseur pour pouvoir atteindre tous les sites acides.

### 4.3 Conversion

L'hypothèse de départ concernant les facteurs qui gouvernent le taux de conversion est que la conversion est dictée par le nombre de sites acides. La force des sites acides observée par  $\text{NH}_3$ -TPD ne présente pas de nette différence entre les catalyseurs et ne peut donc pas être exploitée pour influencer le taux de conversion. Cependant, l'utilisation d'une méthode de calorimétrie permettrait de s'assurer de la force véritable des sites acides pour pouvoir confirmer l'hypothèse que tous les catalyseurs ont la même acidité.

Parmi les 3 catalyseurs retenus, seul le Cs<sub>150</sub>-NH<sub>4</sub> montre une augmentation de son activité lorsque l'on réalise une exposition au butanol lors de la procédure d'activation de la masse. Il semble donc qu'il s'agisse du seul catalyseur dans lequel le butanol puisse rentrer durant la procédure d'activation de la masse. Cette hypothèse est cohérente avec les résultats de l'XPS qui montrent une quantité importante d'ammonium en surface du catalyseur. Il se pourrait donc que l'on soit face à un modèle de type « egg-shell », où la pénétration de la masse est favorisée par la présence d'ammonium à la surface du catalyseur. En effet, il a été démontré précédemment que l'acide substitué par l'ammonium permet de favoriser la diffusion du butanol à l'intérieur de la maille. Il est donc logique de supposer qu'une quantité importante d'ammonium à la surface du catalyseur permet de favoriser l'activation de la masse.

L'activation de la masse permet d'augmenter la conversion de moitié par rapport à son activité sans activation de la masse. En supposant que tous les sites possèdent le même « turnover frequency » et que l'activité des sites internes n'est pas limitée par la diffusion du butanol, cela signifierait que le butanol a accès à 50% de sites supplémentaires. Cependant, bien que cette valeur permette de donner un ordre de grandeur pour l'accessibilité des sites acides, il est fort probable que les sites situés plus profondément dans la masse soient moins actifs. En effet, il a été démontré ici que le butanol diffuse toujours difficilement à l'intérieur de la masse. Il est donc fort probable que les sites les plus profonds soient en régime diffusionnel. Si tel est le cas, l'hypothèse que tous les sites catalytiques sont équivalents en termes d'activité est fautive. Cela signifierait alors que le butanol accède à plus de 50% de sites supplémentaires.

L'augmentation observée lors de l'activation de la masse n'est pas aussi importante que pour la réaction méthanol → DME. En effet, on retrouve un taux de conversion trois fois plus important dans le cas du méthanol (Josefine Schnee and Gaigneaux, 2017a). Cette

augmentation est nettement plus importante que pour le Cs<sub>150</sub>-NH<sub>4</sub>, qui permet une augmentation de seulement 50%. Il semble donc que tous les sites acides ne sont pas exploités, ce qui est en lien avec la structure du catalyseur, où l'on a discuté de la profondeur de diffusion du butanol.

Pour les autres catalyseurs mixtes, on observe que l'activité intrinsèque ne varie pas, que ce soit en fonction de la méthode de synthèse ou de l'activation de la masse, ce qui laisse penser que le butanol reste à la surface et ne peut pas rentrer à l'intérieur du catalyseur. La spectroscopie Raman confirme cette hypothèse puisque l'évolution du spectre de Cs<sub>a</sub>-NH<sub>4</sub> montre que le butanol ne parvient pas à pénétrer la masse de catalyseur.

Un autre point important est la désactivation progressive des catalyseurs à chaque palier de température. L'évolution de l'activité à 350°C montre que tous les catalyseurs mixtes se désactivent approximativement à la même vitesse. Il s'agit donc probablement des mêmes règles qui régissent la désactivation pour tous les catalyseurs mixtes. Deux hypothèses sont avancées pour tenter d'expliquer ce phénomène :

1. La réaction de déshydratation produisant de l'eau, il est possible que les sites acides soient réhydratés au fur et à mesure de la réaction. Si c'est le cas, il suffirait de recommencer la procédure d'activation pour éliminer l'eau capturée par le catalyseur pour retrouver la même activité que lors du cycle initial.
2. Du coke est formé et recouvre les sites acides. Si tel est le cas, la désactivation est irréversible et l'activité du catalyseur diminuera d'un cycle au suivant.

Pour déterminer l'hypothèse qui explique le mieux la situation, il faudrait réaliser un test de recyclabilité en faisant réagir le catalyseur pendant plusieurs cycles et observer l'évolution de l'activité du catalyseur au fur et à mesure des cycles.

Un dernier point est que le taux de conversion semble plus important à faible température pour les catalyseurs hydrophobes, c'est-à-dire le (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et les catalyseurs mixtes. Comme le butanol est une molécule peu polaire, il est possible que des interactions hydrophobes favorisent l'adsorption à faible température.

## 4.4 Sélectivité

La réaction de déshydratation du 1-butanol donne deux produits : le butène et le dibutyléther. La formation de dibutyléther est favorisée à basse température, contrairement au butène qui se forme préférentiellement à plus haute température (Khan et al., 2015). Il est donc normal que l'on observe une sélectivité plus élevée pour le dibutyléther à faible température, et une augmentation de la sélectivité vers le butène à haute température.

La formulation de catalyseur  $(\text{NH}_4)\text{CsH}$  donne la meilleure sélectivité vers le butène, approchant les 100% à partir de 200°C indépendamment de la méthode de synthèse, que la masse du catalyseur soit active ou non. Il s'agit d'une très nette augmentation par rapport aux autres formulations proposées jusqu'à présent, en l'occurrence H3, Cs2 et  $(\text{NH}_4)_2$ . Le bilan carbone très élevé du catalyseur mixte, dû au fait que la quasi-totalité du butanol consommé est converti en butène, lui permet ainsi de se démarquer, non seulement du point de vue de la durée de vie potentielle, mais également pour le rendement de réaction pour la voie butanol → butène.

Le mécanisme de déshydratation de l'éthanol sur un HPA montre que le diéthyléther est principalement formé à la surface du catalyseur et que l'éthylène est formé dans la masse (Okuhara et al., 1989a). Ce mécanisme n'est pas applicable pour la déshydratation du butanol. En effet, la sélectivité de la réaction n'est pas influencée par la perméabilité de la masse du catalyseur mixte.

Concernant la sélectivité pour le DBE, une hypothèse de départ pour justifier la sélectivité des catalyseurs était que l'hydrophobicité des catalyseurs jouait un rôle important. En effet, l'ordre de sélectivité pour le DBE à 150°C, là où la sélectivité vers le DBE est maximale, semblait indiquer une corrélation négative entre la sélectivité vers le DBE et la teneur en eau de structure : le  $(\text{NH}_4)_2$  est le plus hydrophobe et le plus sélectif, alors que l'acide natif contient le plus d'eau et est le moins sélectif vers le DBE. Au vu de cette évolution, on s'attendrait à ce que le catalyseur mixte, dont la quantité d'eau est proche de celle du  $(\text{NH}_4)_2$ , ait une sélectivité vers le DBE proche de  $(\text{NH}_4)_2$ . Or, il est plus proche de H3, qui possède la plus grande quantité d'eau de structure. Il n'est donc pas possible de simplement mettre en corrélation l'hydrophobicité du catalyseur et sa sélectivité vers le DBE.

Une explication à la faible sélectivité du DBE pour le catalyseur mixte pourrait être que le catalyseur mixte favorise la réaction de dégradation du DBE en butène. En effet, le butène

peut être produit soit par une voie directe butanol → butène, soit par la formation de DBE en tant qu'intermédiaire, de telle sorte que le chemin de réaction est butanol → DBE → butène. La voie en une étape se fait plus facilement à haute température, tandis que la formation de l'intermédiaire DBE se fait davantage à basse température (John et al., 2016).

Le DBE est plus hydrophobe que le butène, avec un logP de 3,21, contre 2,3 pour le butène et 0,8 pour le butanol (Sangster, 1989). Il y a très probablement des interactions entre les produits hydrophobes et les catalyseurs hydrophobes, interactions qui jouent peut-être sur la sélectivité et la conversion du butanol.

Les catalyseurs (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et mixtes ont une sélectivité très différente vers le butène à 150°C. Cependant, ils montrent une évolution relativement similaire : une sélectivité la plus élevée à 150°C, puis une sévère perte de sélectivité entre 150 et 200°C. Comme ils sont plus hydrophobes, il est possible que le DBE, produit le plus hydrophobe, soit davantage retenu par les sites actifs, ce qui facilite sa dégradation en butène. Ce phénomène a été observé sur les zéolithes, où la sélectivité vers le butène augmente lorsque le temps que le réactif passe sur le site catalytique augmente (John et al., 2016). En outre, ces catalyseurs montrent une sélectivité pour le butène beaucoup plus importante à 150°C.

La perte de sélectivité n'est pas liée à la perméabilité du catalyseur ou à des phénomènes se passant à l'intérieur de la masse. En effet, tous les catalyseurs mixtes montrent cette perte importante, même ceux qui ne permettent pas la diffusion de butanol dans leur masse. L'effet est plus probablement dû à l'hydrophobicité des sites qui favorise le mécanisme de déshydratation en deux étapes butanol → DBE → butène. La perte de sélectivité vers le DBE est donc principalement dû à des effets cinétiques.

De l'autre côté, les catalyseurs H<sub>3</sub> et Cs<sub>2</sub>, plus hydrophiles, ont une sélectivité vers le DBE qui descend beaucoup plus doucement lorsque la température de réaction augmente. Puisque les sites catalytiques sont plus hydrophiles, le DBE sera lié moins fortement aux sites et se désorbera plus facilement. Le temps que la molécule passe sur le site diminue, ce qui est défavorable pour la voie de synthèse du butène en deux temps. La diminution de la sélectivité vers le DBE est donc principalement due aux contraintes thermodynamiques.

## 4.5 Bilan carbone et cokage

Le catalyseur mixte présente un bilan carbone très élevé tout au long de la réaction. Il y a donc moins de sous-produits et de coke formé par rapport aux catalyseurs H3, Cs2 et (NH4)2. Cela représente une qualité très intéressante pour la durabilité de ce catalyseur qui pourrait ainsi augmenter sa durée de vie.

On constate que l'acide natif et l'acide substitué à l'ammonium ont la même activité intrinsèque, qui est nettement plus élevée que pour les autres catalyseurs (voir Figure 25). Or, ces mêmes catalyseurs, H3 et (NH4)2, présentent un bilan carbone semblable et nettement plus faible que celui des catalyseurs Cs2 et mixtes. Il semble donc qu'une activité intrinsèque trop élevée favorise la formation de coke à la surface des catalyseurs et diminue leur bilan carbone, ce qui pose des problèmes de durabilité. Ceci est cohérent avec l'idée qu'un site très acide va favoriser la formation de coke. En revanche, si plus de surface moins active est exploitée, la réaction se fera de manière plus douce et permettra de diminuer la formation de coke.

La formation de coke reste cependant non négligeable à la surface des catalyseurs. L'analyse XPS met en évidence une certaine quantité de carbone sur les catalyseurs mixtes. Il y a donc un recouvrement des sites actifs. Il est cependant intéressant de voir que le catalyseur présentant une activation de la masse ne semble pas former plus de coke que les autres. Il pourrait être utile de mesurer la quantité de coke par XPS en variant l'angle de mesure afin d'estimer la profondeur du coking. Cela pourrait donner une idée de la profondeur à laquelle le butanol peut réagir dans la masse. En outre, il pourrait être utile d'étudier la vitesse de formation du coke aux différents paliers de températures. En effet, la quantité de coke n'a été mesurée ici qu'après un cycle catalytique complet et après réaction à plusieurs paliers de température. De plus, la quantité de coke à la surface n'a pas pu être comparée entre les différents catalyseurs car les catalyseurs mixtes sont restés plus longtemps sous flux de butanol à 350°C.

Il a été observé que la formation de coke sur une zéolithe acide peut être diminuée par la mise en contact d'eau lors de réactions de déshydratation (Aguayo et al., 2002). La formation de coke lors de réactions de polymérisation utilisant des hétéropolyacides peut également être réduite par l'addition d'eau dans le flux d'entrée (Kozhevnikov, 2007). Or, la réaction de déshydratation produit de l'eau. Il se pourrait donc qu'à haute température, donc à haute conversion, la quantité de coke formé soit plus faible qu'attendu.

Si tel est le cas, il pourrait être intéressant d'étudier la possibilité d'ajouter de l'eau dans le flux de gaz à une température suffisamment élevée pour éviter la chimisorption de l'eau dans le catalyseur. En effet, si l'eau est absorbée dans le catalyseur et réhydrate les protons, on risque de perdre l'acidité du catalyseur, ce qui va provoquer une perte d'activité, ce qui serait contre-productif. Il est donc nécessaire d'étudier le comportement du catalyseur à haute température sous air humide pour essayer de maintenir le catalyseur déshydraté même sous un flux d'air humide. Si ce n'est pas possible, il faudra trouver un compromis entre l'inhibition du cokage et l'activité du catalyseur. S'il est possible de réduire encore la formation de coke tout en conservant l'acidité élevée du catalyseur déshydraté, on pourrait obtenir un catalyseur à haute activité et possédant une longue durée de vie.

La faible quantité de coke à la surface du catalyseur Cs\_a\_NH<sub>4</sub> pourrait signifier que ce catalyseur forme extrêmement peu de coke, ce qui en ferait un candidat intéressant pour une utilisation à long terme. Il ne s'agit cependant que d'une mesure, et il se peut que la faible quantité de coke soit due à une erreur lors de la réaction. Il faudra donc réaliser au moins une répétition supplémentaire en le repassant en test catalytique et en mesurant à nouveau la quantité de coke formé pour vérifier cette donnée.

Pour visualiser réellement la durabilité du catalyseur, des tests de recyclabilité seront nécessaires. Malheureusement, il n'a pas été possible d'en réaliser durant la période de ce mémoire. Il sera cependant important de réaliser ce test afin d'étudier la désactivation à long terme du catalyseur.

## 4.6 Récapitulatif

Les catalyseurs obtenus par différentes méthodes de synthèse ne présentent pas de différences notables au niveau du nombre ou de la force des sites acides tels qu'observés par le  $\text{NH}_3$ -TPD. Ils contiennent également la même quantité d'eau et possèdent une surface spécifique relativement constante. C'est au niveau de l'homogénéité du catalyseur que les différences commencent à se faire sentir. Pour obtenir un catalyseur homogène tant pour les phases cristallines que pour la répartition des ions en surface, il est nécessaire de laisser vieillir la suspension intermédiaire entre l'addition des deux ions.

Mais, contrairement à l'hypothèse de départ de ce mémoire, un catalyseur parfaitement homogène de composition  $(\text{NH}_4)\text{CsHPW}_{12}\text{O}_{40}$  ne permet pas une diffusion optimale du butanol. Au contraire, il a été constaté qu'un modèle de type « egg-shell » était davantage favorable à l'activation de la masse de catalyseur, avec une quantité plus importante d'ammonium à la surface et les ions césium à l'intérieur des nanocristallites.

Malgré tout, la diffusion du butanol à l'intérieur du catalyseur est toujours très difficile. A l'heure actuelle, une seule méthode de synthèse permet l'activation de la masse. De plus, cette activation reste assez peu efficace. En effet, il est possible d'augmenter seulement de moitié la conversion du butanol, alors que l'activation de la masse dans le cas de la réaction méthanol-vers-DME permet de tripler l'activité du catalyseur. En outre, la confrontation entre les données de la DRX et du Raman montre que le butanol ne diffuse pas profondément dans la masse du catalyseur. Cela signifie donc qu'il y a encore une grande partie des sites catalytiques qui ne sont pas exploités et nécessitent donc une meilleure activation. Cela signifie qu'il y a encore des progrès à réaliser dans l'étude de l'acide phosphopolytungstique en tant que catalyseur de la déshydratation du butanol.

Cependant, le catalyseur mixte possède un bilan carbone extrêmement élevé, doublé d'une excellente sélectivité vers la formation de butène, ce qui en fait un catalyseur très intéressant pour la réaction butanol  $\rightarrow$  butène, puisque l'on observe une sélectivité proche de 100% dès 200°C. Son bilan carbone élevé lui permet sans doute d'avoir une durée de vie très élevée, bien qu'il soit nécessaire d'étudier en pratique sa durée de vie.



## 5 Conclusion et perspectives

Pour effectuer la réaction de déshydratation du butanol, l'hétéropolyacide  $H_3PW_{12}O_{40}$  a été modifié en combinant deux substitutions : le césium et l'ammonium. Ces deux substitutions individuelles permettent de faciliter la diffusion du butanol à l'intérieur de la masse de catalyseur, et ce grâce à des mécanismes complémentaires. L'objectif de ce mémoire était de tenter de combiner ces deux améliorations pour obtenir un catalyseur dans lequel le butanol pourrait diffuser facilement.

Le catalyseur mixte obtenu ne permet pas une diffusion du butanol aussi efficace que prévu et le taux de conversion reste dans la même gamme que  $H_3$  et  $(NH_4)_2$ . Cependant, il permet d'obtenir une sélectivité très élevée en butène, et il forme très peu de coke, entraînant un bilan carbone très élevé et une durée de vie potentielle plus longue. L'interaction entre le césium et l'ammonium apporte donc une amélioration, non pas de la conversion comme espéré, mais de la sélectivité et du bilan carbone.

En raison de problèmes techniques, la durée de vie du catalyseur n'a malheureusement pas pu être investiguée correctement, il sera donc nécessaire de continuer à analyser cet aspect. De même, une partie des tests catalytiques n'a pas pu être répétée. Il faudra donc veiller à recommencer ces tests pour pouvoir les valider.

En outre, un des objectifs de ce mémoire était de créer un catalyseur avec une répartition des ions la plus homogène possible, sous l'hypothèse qu'un catalyseur plus homogène permettrait à sa masse d'avoir une accessibilité optimale pour le butanol. Au cours de ce mémoire, il a été découvert qu'une répartition des ions de type « egg-shell », avec une quantité d'ammonium plus importante à la surface, était la meilleure configuration pour optimiser la diffusion du butanol. Il sera nécessaire d'essayer de nouvelles méthodes de synthèse visant à tirer profit de ce modèle pour tenter d'améliorer la capacité du butanol à accéder à de nouveaux sites catalytiques en proposant par exemple de nouvelles voies de synthèse permettant de maximiser la répartition en surface de l'ammonium.

Une autre perspective est la formulation du catalyseur. Dans ce mémoire, seule la formulation  $(NH_4)CsH$  a été testée, avec des quantités équivalentes des trois ions. Il pourrait

être intéressant de développer d'autres catalyseurs mixtes, mais en essayant d'optimiser ces indices stoechiométriques.

Certains phénomènes n'ont pas été étudiés. Lors de la réaction méthanol → DME, l'acide phosphopolytungstique montre des phénomènes de fracture des cristallites, permettant au butanol d'accéder à de nouveaux sites catalytiques, ce qui permet d'augmenter la durée de vie du catalyseur (Schnee et al., 2017). Ici, ce phénomène n'a pas été investigué. Des analyses supplémentaires seraient donc utiles pour identifier si le même phénomène peut se produire dans le cas des catalyseurs mixtes.

Une autre mesure qui n'a pas été réalisée et qui est importante pour mieux comprendre les catalyseurs est une mesure de la force des sites acides par microcalorimétrie. Cela permettrait de connaître précisément la force des sites acides, puisque la NH<sub>3</sub>-TPD sous-estime la force des sites à cause de la dégradation du catalyseur.

## 6 Bibliographie

Aguayo, A.T., Gayubo, A.G., Atutxa, A., Olazar, M., Bilbao, J., 2002. Catalyst Deactivation by Coke in the Transformation of Aqueous Ethanol into Hydrocarbons. Kinetic Modeling and Acidity Deterioration of the Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4216–4224. <https://doi.org/10.1021/ie020068i>

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

Damyranov, A., Hofmann, P., Geringer, B., Schwaiger, N., Pichler, T., Siebenhofer, M., 2018. Biogenous ethers: production and operation in a diesel engine. *Automot. Engine Technol.* 3, 69–82. <https://doi.org/10.1007/s41104-018-0028-x>

Inumaru, K., 2006. “Sponge Crystal”: a novel class of microporous single crystals formed by self-assembly of polyoxometalate (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> nanocrystallites. *Catal. Surv. Asia* 10, 151–160. <https://doi.org/10.1007/s10563-006-9014-9>

John, M., Alexopoulos, K., Reyniers, M.-F., Marin, G.B., 2016. First-Principles Kinetic Study on the Effect of the Zeolite Framework on 1-Butanol Dehydration. *ACS Catal.* 6, 4081–4094. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00708>

Jozefowicz, L.C., Karge, H.G., Vasilyeva, E., Moffat, J.B., 1993. A microcalorimetric investigation of heteropolyacids. *Microporous Mater.* 1, 313–322. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(93\)80047-X](https://doi.org/10.1016/0927-6513(93)80047-X)

Khan, Y., Marin, M., Karinen, R., Lehtonen, J., Kanervo, J., 2015. 1-Butanol dehydration in microchannel reactor: Kinetics and reactor modeling. *Chem. Eng. Sci.* 137, 740–751. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.07.026>

Kozhevnikov, I.V., 2007. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. *J. Mol. Catal. Chem., Polyoxometalates in Catalysis* 262, 86–92. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.08.072>

Kozhevnikov, I.V., 1995. Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis. *Catal. Rev.* 37, 311–352. <https://doi.org/10.1080/01614949508007097>

Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., 1998. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* 41, 207–219. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9)

Małecka, A., Poźniczek, J., Micek-Ilnicka, A., Bielański, A., 1999. Gas phase synthesis of MTBE on dodecatungstosilicic acid as the catalyst. *J. Mol. Catal. -Chem.* 138, 67–81. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00143-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00143-5)

Micek-Ilnicka, A., 2009. The role of water in the catalysis on solid heteropolyacids. *J. Mol. Catal. Chem.* 308, 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.04.003>

Misono, M., 2001. Unique acid catalysis of heteropoly compounds(heteropolyoxometalates) in the solid state. *Chem. Commun.* 1141–1152. <https://doi.org/10.1039/B102573M>

Okuhara, T., Arai, T., Ichiki, T., Lee, K.Y., Misono, M., 1989a. Dehydration mechanism of ethanol in the pseudoliquid phase of H<sub>3</sub>-xCs<sub>x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>. *J. Mol. Catal.* 55, 293–301. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(89\)80263-9](https://doi.org/10.1016/0304-5102(89)80263-9)

Okuhara, T., Mizuno, N., Misono, M., 1996. Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds, in: Eley, D.D., Haag, W.O., Gates, B. (Eds.), *Advances in Catalysis*. Academic Press, pp. 113–252. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60041-3](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60041-3)

Okuhara, T., Tatematsu, S., Lee, K.Y., Misono, M., 1989b. Catalysis by Heteropoly Compounds. XII. Absorption Properties of 12-Tungstophosphoric Acid and Its Salts. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, 717–723. <https://doi.org/10.1246/bcsj.62.717>

Okuhara, T., Watanabe, H., Nishimura, T., Inumaru, K., Misono, M., 2000. Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis. *Chem. Mater.* 12, 2230–2238. <https://doi.org/10.1021/cm9907561>

Sachdeva, S., Turner, J.A., Horan, J.L., Herring, A.M., 2011. The Use of Heteropoly Acids in Proton Exchange Fuel Cells, in: Bocarsly, A., Mingos, D.M.P. (Eds.), *Fuel Cells and Hydrogen Storage, Structure and Bonding*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 115–168. [https://doi.org/10.1007/430\\_2011\\_45](https://doi.org/10.1007/430_2011_45)

Sangster, J., 1989. Octanol-Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 1111–1229. <https://doi.org/10.1063/1.555833>

Santos, J.S., Dias, J.A., Dias, S.C.L., Garcia, F.A.C., Macedo, J.L., Sousa, F.S.G., Almeida, L.S., 2011. Mixed salts of cesium and ammonium derivatives of 12-tungstophosphoric acid: Synthesis and structural characterization. *Appl. Catal. Gen.* 394, 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.12.034>

Schnee, J., Fusaro, L., Aprile, C., Gaigneaux, E.M., 2017. Keggin H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> pore blockage by coke can be reversible in the gas phase methanol-to-DME reaction. *Catal. Sci. Technol.* 7, 6151–6160. <https://doi.org/10.1039/c7cy01097d>

Schnee, Josefine, Gaigneaux, E.M., 2017a. Operando Raman to Enhance the Methanol-to-DME Conversion Over Non-Thermally-Pretreated Keggin Heteropolyacids. *J. Phys. Chem. C* 121, 556–566. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11248>

Schnee, Josefine, Gaigneaux, E.M., 2017b. Raman monitoring of a catalytic system at work: Influence of the reactant on the sensitivity to laser-induced heating. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 173, 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.005>

Schnee, Josefine, Gaigneaux, E.M., 2017c. Elucidating and exploiting the chemistry of Keggin heteropolyacids in the methanol-to-DME conversion: enabling the bulk reaction thanks to operando Raman. *Catal. Sci. Technol.* 7, 817–830. <https://doi.org/10.1039/C6CY02264B>

Schnee, J., Gaigneaux, E.M., 2017. Lifetime of the H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid in the methanol-to-DME process: A question of pre-treatment. *Appl. Catal. Gen.* 538, 174–180. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.034>



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

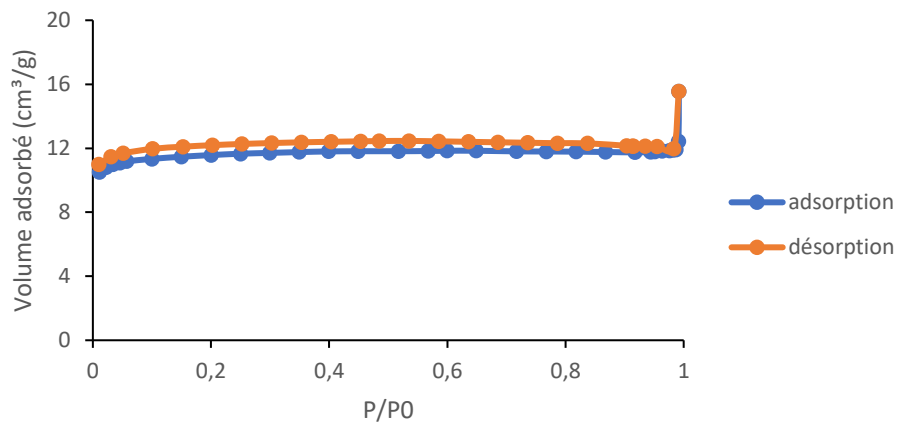


Figure 38: isothermes d'adsorption du Cs<sub>a</sub>NH<sub>4</sub>

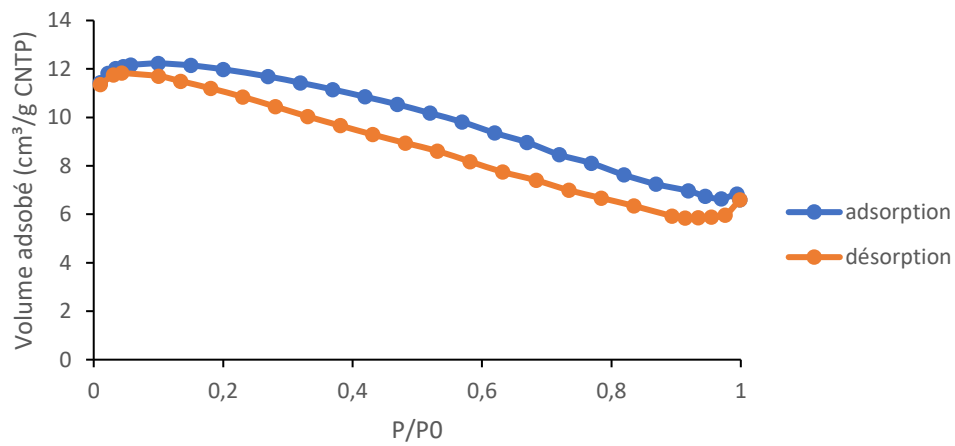


Figure 39: isothermes d'adsorption du NH<sub>4</sub><sub>a</sub>-Cs

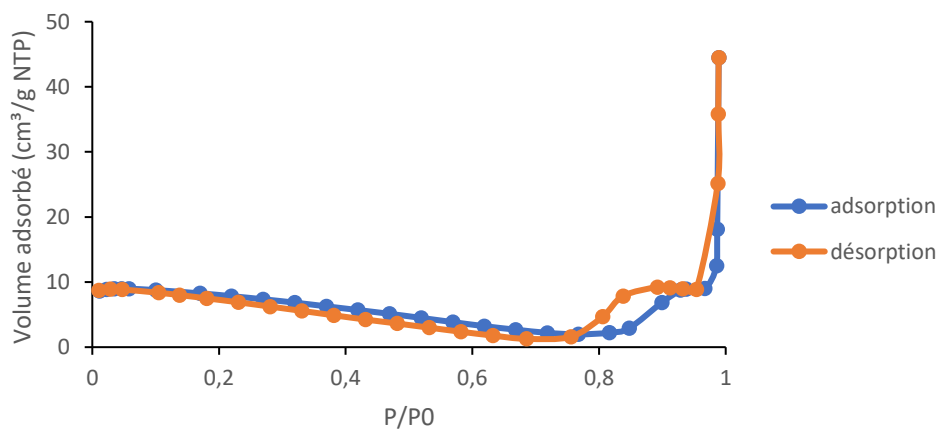


Figure 40: isothermes d'adsorption du Cs<sub>150</sub>NH<sub>4</sub>

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

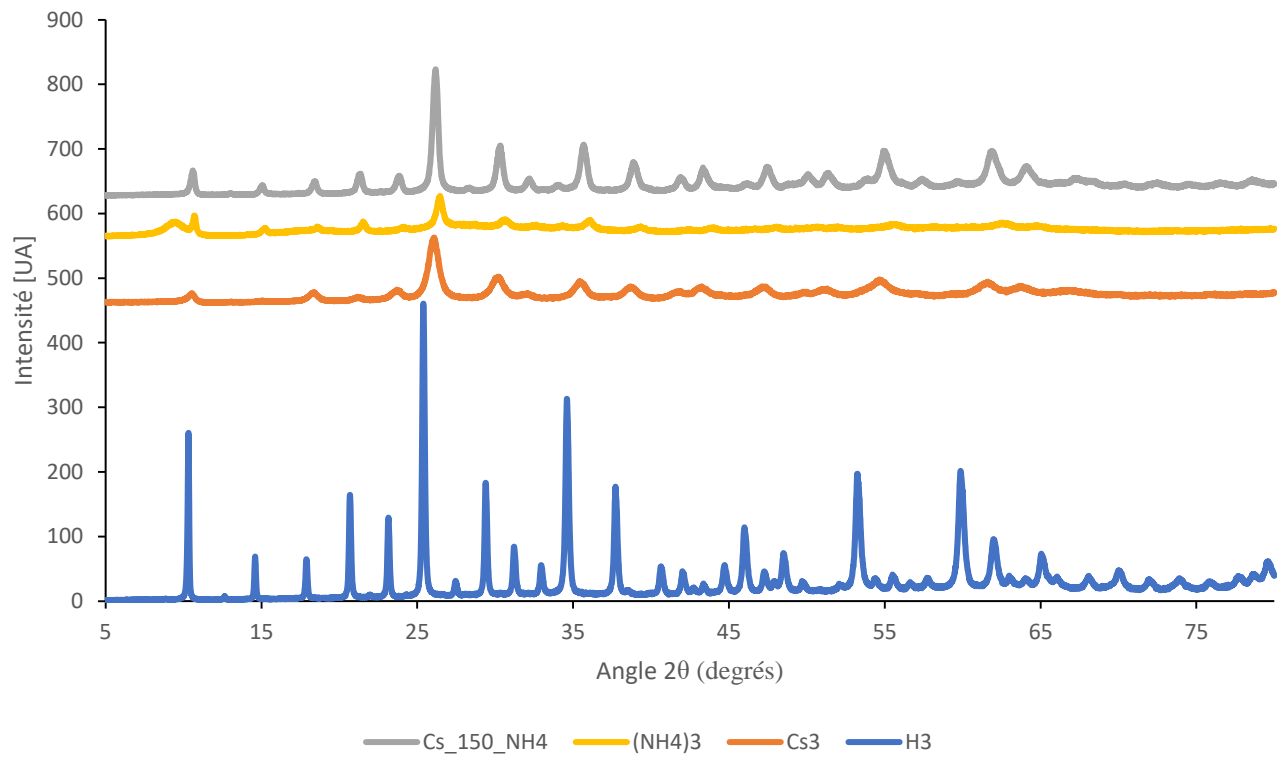


Figure 41: diffractogrammes généraux de l'acide natif et des catalyseurs substitués

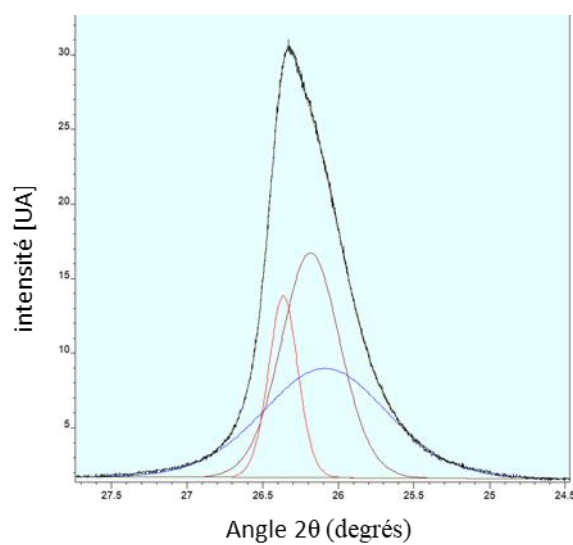


Figure 42: décomposition de la raie la plus intense de NH4\_150\_Cs

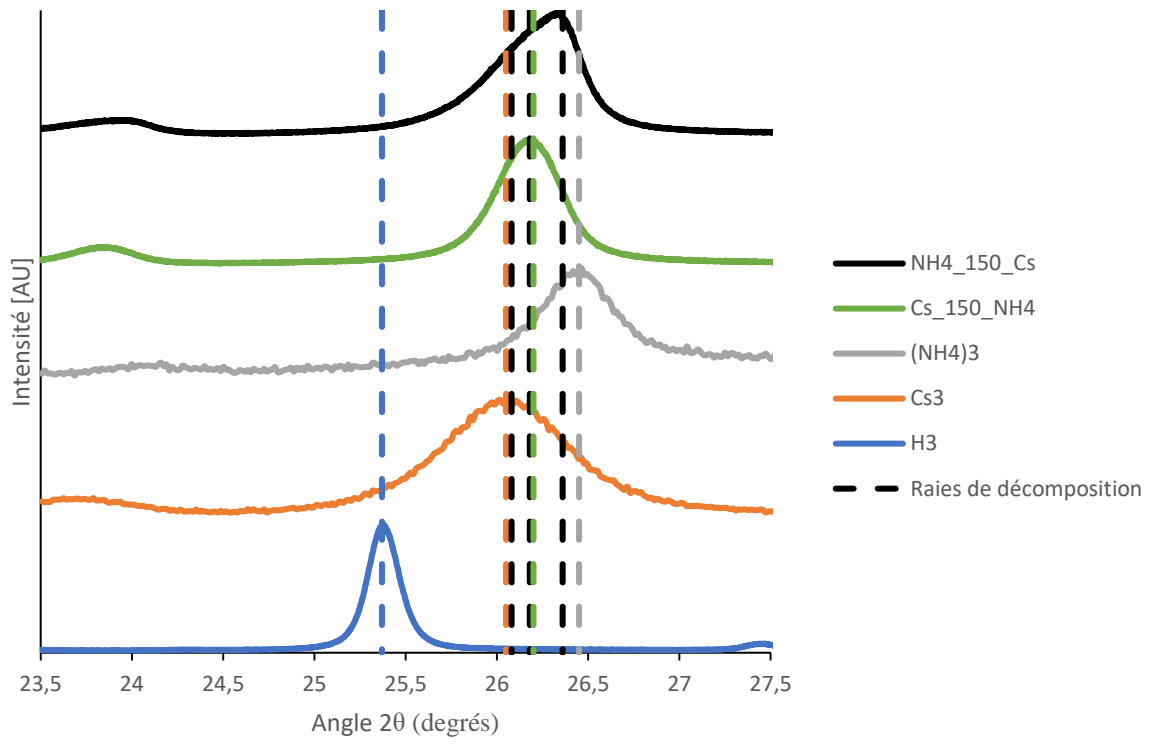


Figure 43: identification des phases issues de la décomposition

## Annexe 3 : spectre et résultats XPS

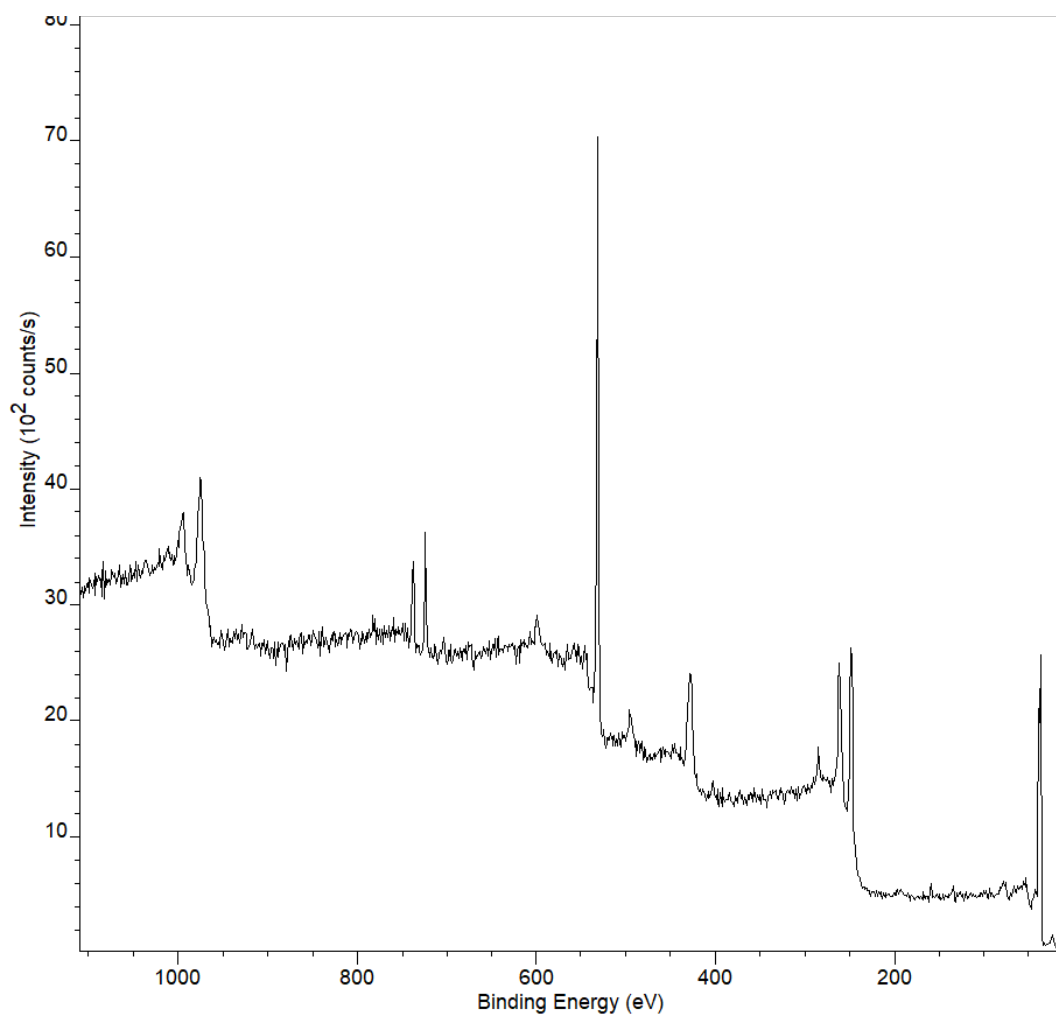


Figure 44: Spectre XPS du catalyseur Cs\_150\_NH4

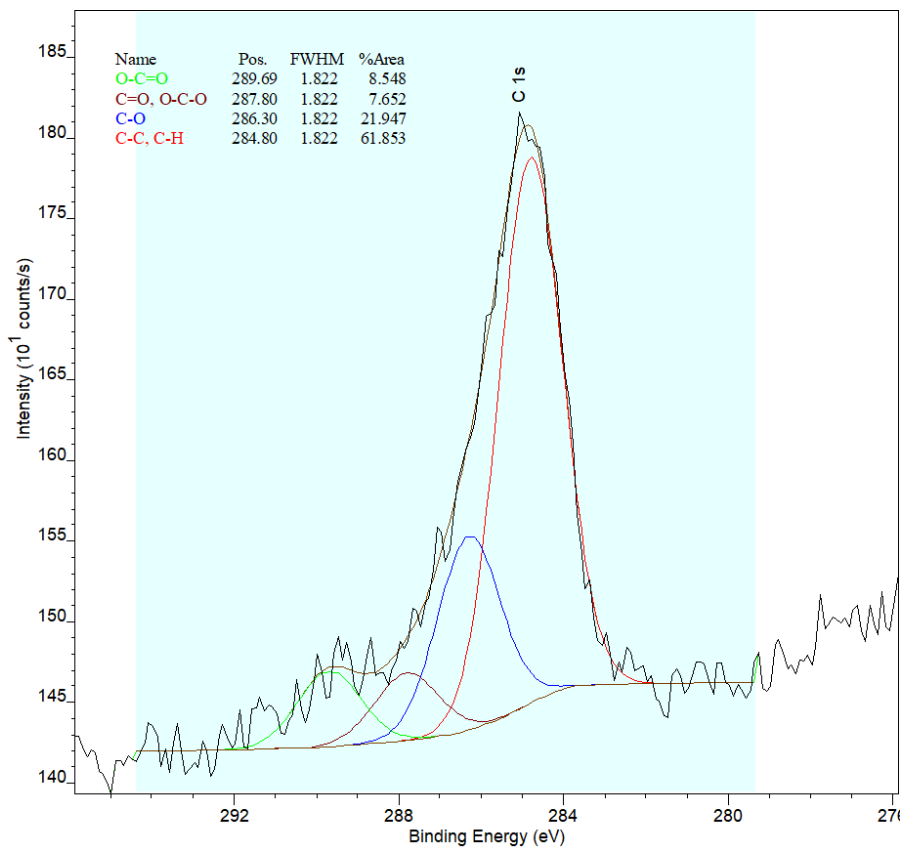


Figure 45: décomposition du pic du carbone pour Cs\_150\_NH4

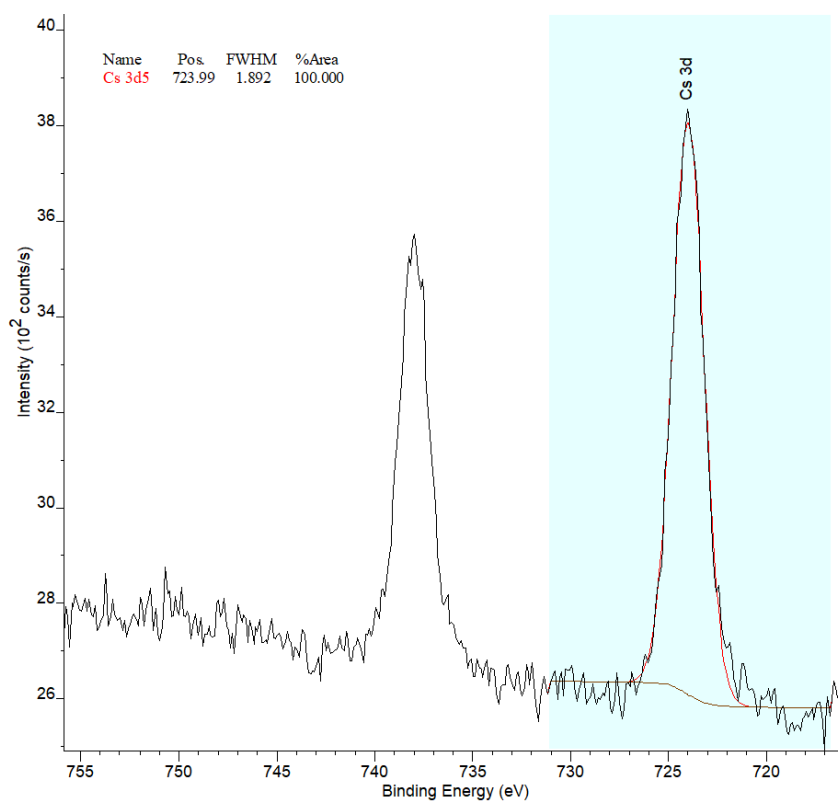


Figure 46: décomposition du pic du césium pour Cs\_150\_NH4

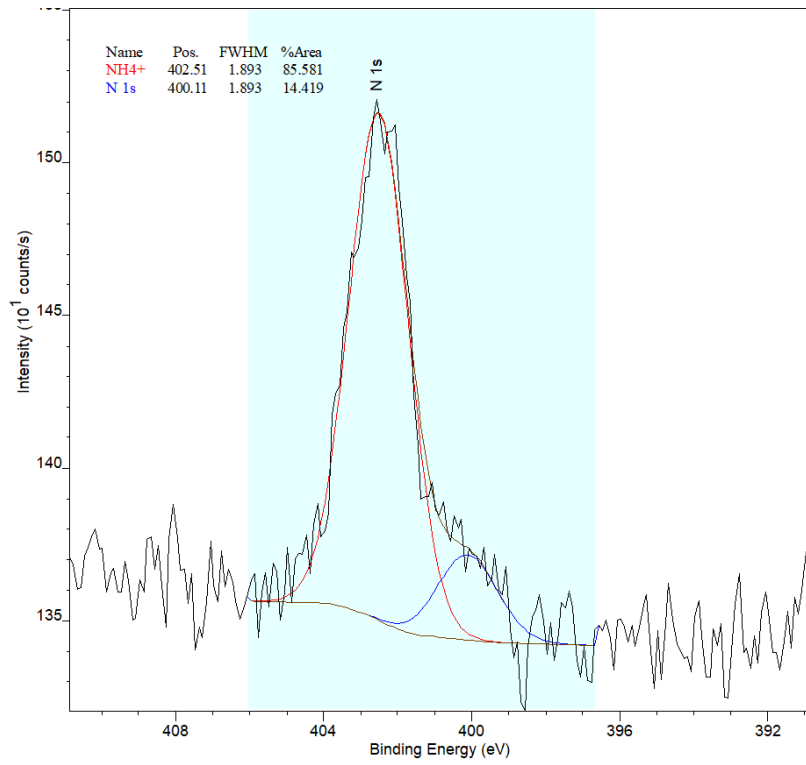


Figure 47: décomposition du pic de l'ammonium pour Cs\_150\_NH4

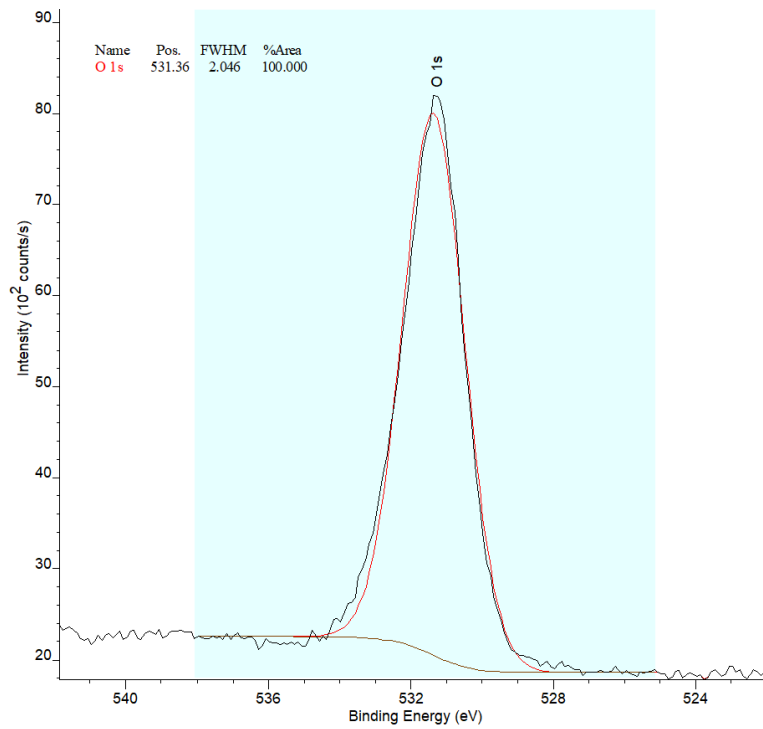


Figure 48: décomposition du pic de l'oxygène pour Cs\_150\_NH4

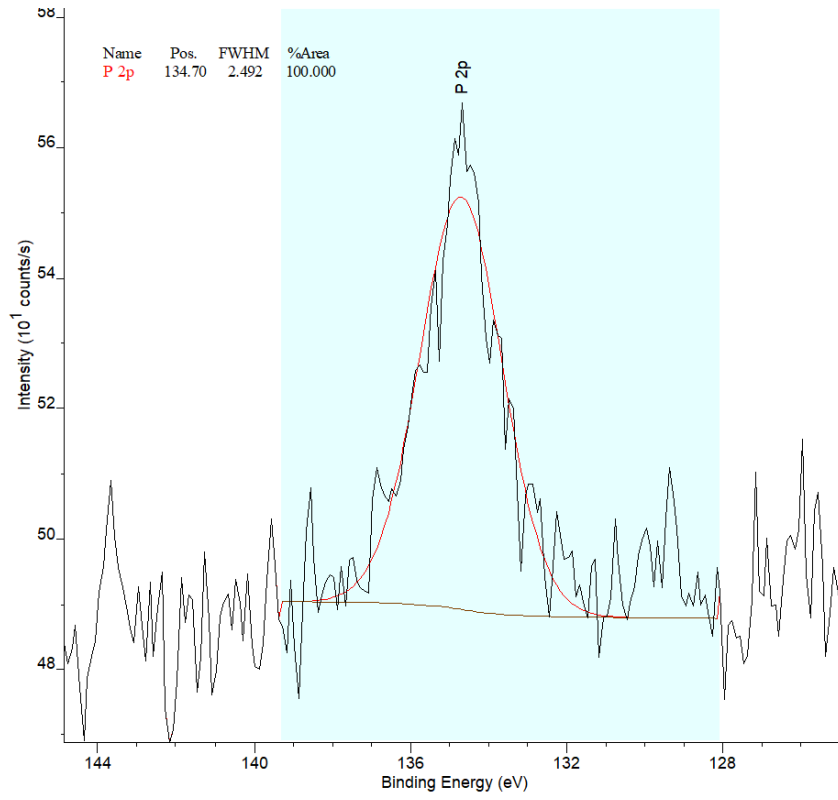


Figure 49: décomposition du pic du phosphore pour Cs\_150\_NH4

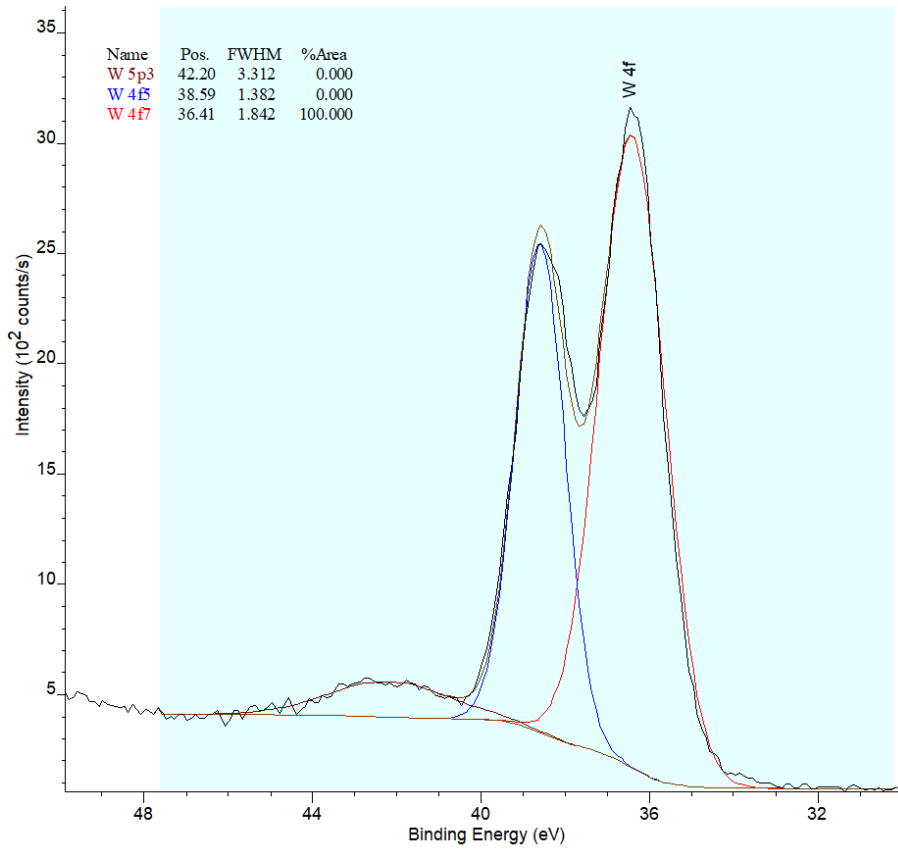


Figure 50: décomposition du pic du tungstène pour Cs\_150\_NH4

Tableau 4: 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 5: 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 6: 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

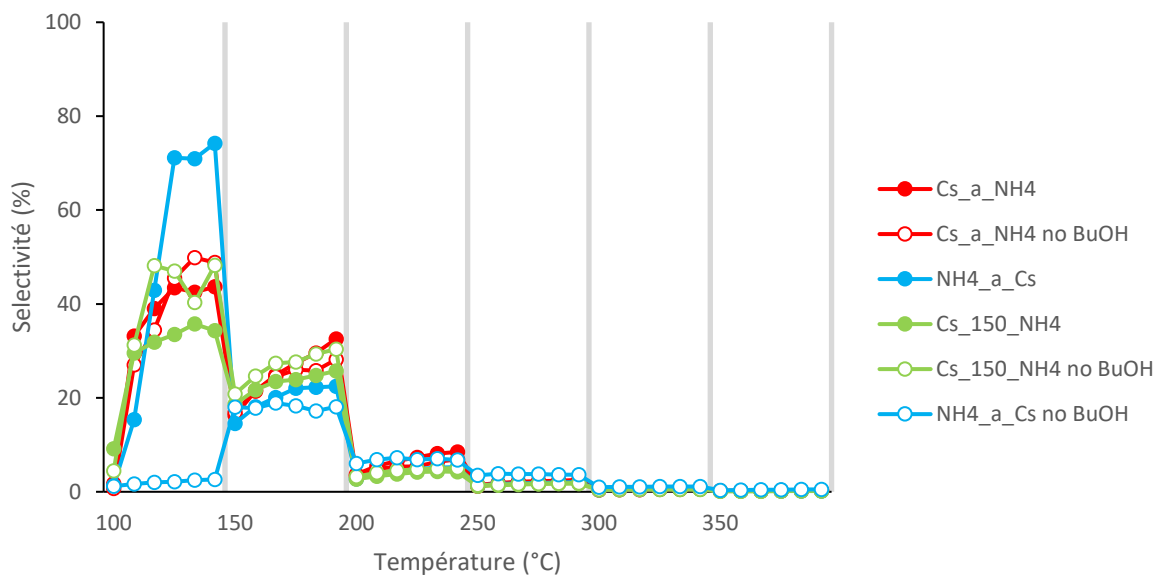


Figure 51: sélectivité vers la formation de DBE pour les catalyseurs mixtes

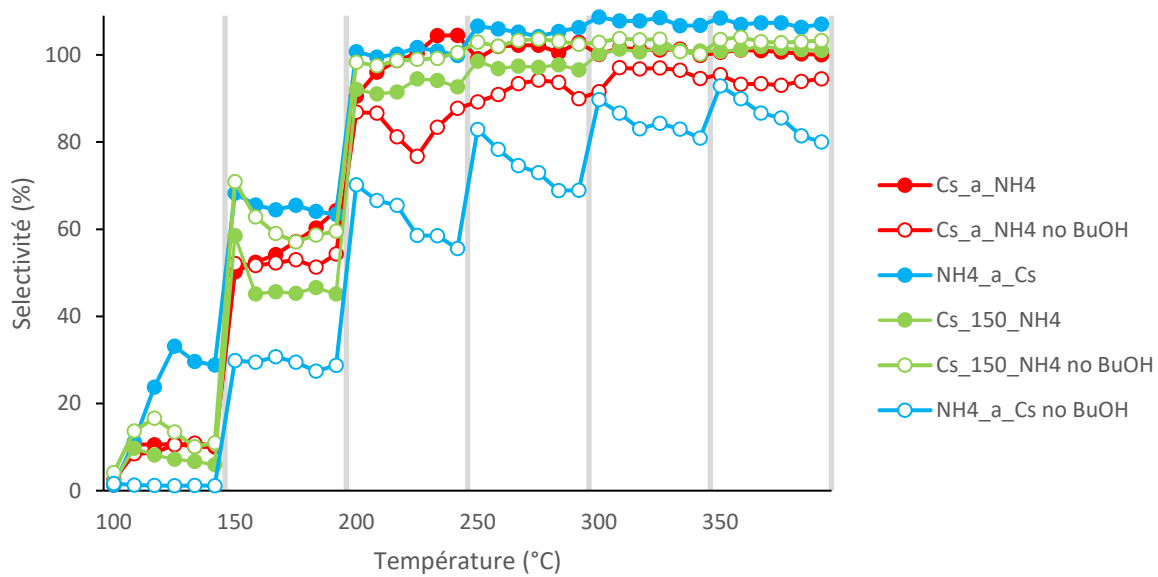


Figure 52: sélectivité vers le butène pour les catalyseurs mixtes

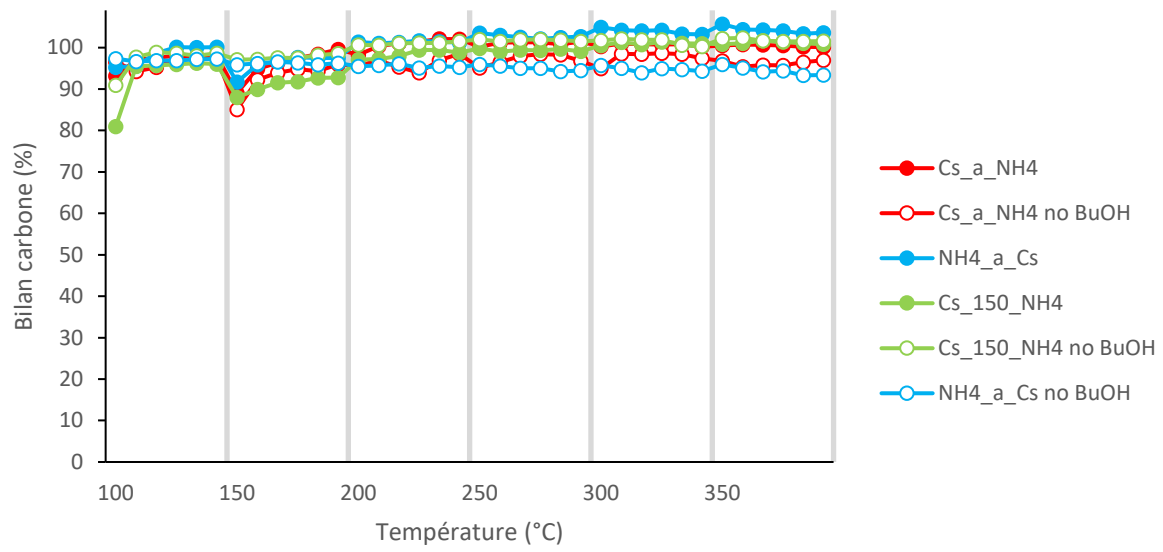


Figure 53: bilan carbone des catalyseurs mixtes

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

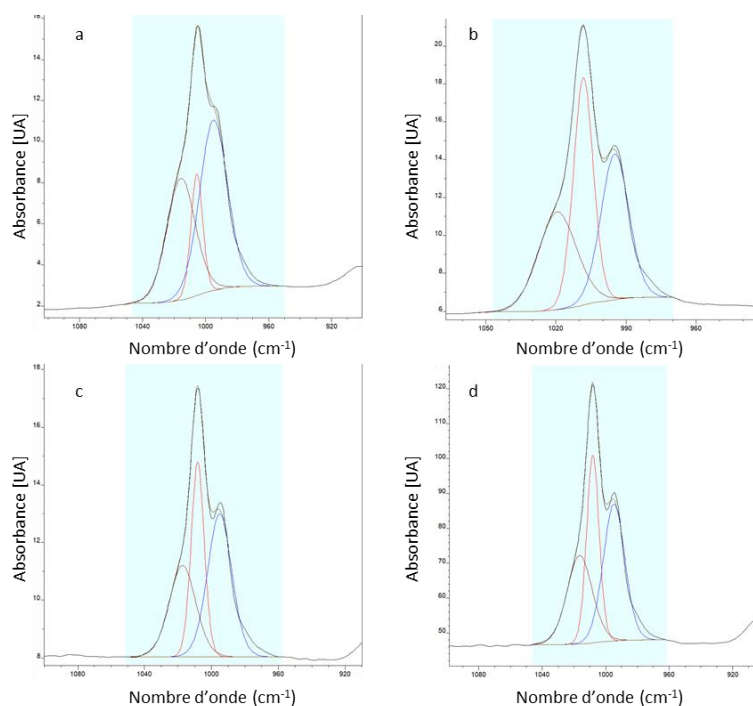


Figure 54 : évolution du spectre raman opérando du Cs<sub>a</sub>\_NH<sub>4</sub> avec un prétraitement d'une heure à 320°C. a) spectre à 320°C ; b) spectre après retour à 25°C ; c) spectre 20 minutes après la mise en contact ; d) spectre 1h après la mise en contact

Tableau 7 : 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

## Résumé :

L'hétéropolyacide  $H_3PW_{12}O_{40}$  est un catalyseur acide permettant la réaction de déshydratation des alcools. Son caractère pseudo-liquide lui permet de faire diffuser des petites molécules polaires à travers sa masse.

Le butanol est une molécule assez grosse et relativement hydrophobe qui ne peut pas pénétrer dans la masse du catalyseur. Pour lui permettre de diffuser, l'acide a été substitué par deux ions différents : le césium, qui augmente la surface spécifique du catalyseur et diminue la taille de ses particules, et l'ammonium, qui facilite le phénomène de diffusion.

Ces deux substitutions ont été combinées afin d'obtenir un catalyseur  $(NH_4)CsHPW_{12}O_{40}$  qui présenterait une interaction entre les substitutions permettant une meilleure diffusion du butanol. Ce catalyseur a été synthétisé de différentes manières, et afin de déterminer la méthode permettant d'obtenir le meilleur résultat, les catalyseurs obtenus ont été caractérisés (physisorption d'azote, DRX, adsorption d'ammoniac) et les plus intéressants ont été utilisés pour mesurer leurs performances catalytiques.

Le catalyseur obtenu ne permet pas d'obtenir une activité plus élevée que ce qui a été proposé précédemment. Néanmoins, il montre un bilan carbone extrêmement élevé, ainsi qu'une très haute sélectivité pour la formation de butène. Il forme très peu de coke, ce qui lui donne potentiellement une durée de vie très élevée.

Auteur : Martin ADAM