

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
"HOUARI BOUMEDIENE -ALGER-"**

FACULTE DE CHIMIE

THESE

Présentée par

M^{elle} KHEMAISSIA SIHEM

Pour L'obtention du grade de : **MAGISTER**
en : **CHIMIE PHYSIQUE**
Option : **CATALYSE**

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION DE
CATALYSEURS ACIDES SOLIDES POUR
L'OBTENTION DES EXTRACTANTS AMINES EN
PHASE GAZEUSE**

Soutenue le 14/04/2002

devant la commission d'examen

**S. KESSAISSIA
O. CHERIFI
S. LEBAILI
D. AKRECHE
A. LOUNIS
D. NIBOU**

**Professeur à l'U.S.T.H.B.
Professeur à l'U.S.T.H.B.
Professeur à l'U.S.T.H.B.
Maître de conférence l'U.S.T.H.B.
Docteur d'état à l'U.S.T.H.B.
Docteur d'état à l'U.S.T.H.B.**

**Président
Examineur
Examineur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse**

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué au Centre de Recherche Nucléaire de Draria et au Laboratoire des Sciences et de Génie des matériaux de la Faculté de Génie Mécanique et Génie des procédés de l'U.S.T.H.B. J'exprime mes remerciements à Messieurs les Responsables de ces institutions pour m'avoir fourni les moyens de préparer cette thèse.

Que Monsieur Nibou.Djamel, Docteur à l'U.S.T.H.B. qui a accepté la direction de ma thèse, trouve ici l'expression de ma gratitude la plus profonde pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et l'aide précieuse qu'il a apporté dans la présentation de ce travail.

J'adresse mes remerciements le plus sincères à Monsieur Z. KESSAISSIA, Professeur à l'USTHB qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de la commission d'examen, à Madame O.CHERIFI, Professeur à l'USTHB, à Messieurs S. LEBAILI, Professeur à l'USTHB et D. AKRECHE, Maître de conférence à l'USTHB, et A. LOUNIS, Docteur d'état à l'USTHB, qui ont accepté de faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer aussi mes remerciements à Monsieur AMRANI MEBAREK, qui m'a apporté une aide précieuse pour la réalisation de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et adresser mes remerciements à Messieurs M. ATTOU, B. ABBAD, à tout le personnel du laboratoire, ainsi qu'à mes collègues pour leur collaboration et leur aide qu'ils m'ont apportée.

SOMMAIRE

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE1

Etude bibliographique:

Chapitre I. Catalyse et catalyseur.....3

I.1. Introduction.....	3
I.2. Catalyse homogène et hétérogène.....	4
I.3. Catalyseurs solides.....	5
I.3.1. Charbon actif.....	5
I.3.2. Les argiles.....	5
I.3.3. Les résines.....	6
I.4. Zéolites	
I.4.1. Introduction	7
I.4.2. Les aluminosilicates (Faujasite Y et la ZSM-5).....	9
I.4.2.1. Faujasite Y.....	9
I.4.2.1.1 Structure.....	10
I.4.2.2. Les zéolites de type pentasil.....	13
I.4.2.2.1. Structure de la ZSM-5.....	15
I.4.3. Les aluminophosphates et leurs dérivées.....	15
I.4.3.1. Introduction.....	15
I.4.3.2. Structure de l'ALPO ₄ -11 et SnAPO- 11(AEL).....	18
I.4.3.3. Structure de la SAPO-31(ATO).....	19
I.4.3.4. Structure de la SAPO-41(MFI).....	20
I.4.3.5. Domaines d'application des ALPO ₄ -n et leurs dérivées.....	21
I.5. Propriétés des matériaux solides microporeux aluminosilicates et les AlPO ₄ -11 et leurs dérivées.....	21
I.5.1. La sélectivité de forme.....	21
I.5.2. L'acidité de surface des catalyseurs microporeux.....	22

Chapitre II. Généralités sur l'élaboration et la caractérisation des matériaux microporeux

II.1. Elaboration des solides microporeux.....	24
II.1.1. Introduction.....	24
II.1.2. Les principaux facteurs intervenant dans la synthèse des solides microporeux.....	24
II.1.2.1. Nature des réactifs.....	24
II.1.2.2. Composition du mélange réactionnel.....	25
II.1.2.3. Mode de préparation du mélange réactionnel.....	26
II.2. Technique et méthode de Caractérisation	28
II.2.1. Analyse par diffraction des rayons X.....	28
II.2.2. Analyse par spectroscopie infra rouge.....	28
II.2.3. Analyse chimique.....	29
II.2.3.1. Analyse par absorption atomique.....	29
II.2.3.2. La fluorescence X.....	29
II.2.4. Microscope optique.....	30
II.2.5. Microscope électronique à balayage.....	30

Chapitre III. Etude des propriétés catalytique

III.1. Application des matériaux microporeux dans la réaction d'alkylation de L'ammoniac.....	31
III.2. Méthode de synthèse des amines.....	32
III.2.1. Amination des alcools.....	35
III.2.2. Octylation de l'ammoniaque.....	37

Partie expérimentale

Chapitre IV. Elaboration des matériaux solides microporeux

IV.1. Introduction.....	39
IV.2. Elaboration des matériaux aluminosilicates.....	39
IV.2.1. Elaboration du matériau faujasite NaY.....	39
IV.2.2. Elaboration du matériau Na ZSM-5.....	42
IV.3. Elaboration des matériaux aluminophosphates et leurs Dérivées.....	46
IV.3.1. Elaboration du matériau $\text{AlPO}_4\text{-11}$	46

IV.3.2. Elaboration du matériau SnAPO-11.....	47
IV.3.3. Elaboration des silicoaluminophosphates	49
IV.3.3.1. Elaboration de la SAPO-31.....	49
IV.3.3.2. Elaboration de la SAPO-41.....	52
IV.4. Techniques de caractérisation utilisés.....	53
IV.4.1. Diffraction des rayons X.....	53
IV.4.2. Spectroscopie infrarouge.....	54
IV.4.3. Fluorescence X.....	54
IV.4.4. Microscopie électronique à balayage.....	54
IV.4.5. Microscopie optique.....	54
IV.4.6. Absorption atomique.....	54
IV.4.7. Détermination de l'acidité de surface des phases élaborés.....	55
IV.5. Etude des performances catalytiques.....	57
IV.5.1. Etude de l'évolution dans le temps.....	57
IV.5.2. Analyse chromatographique des échantillons.....	60

Chapitre V. Résultats et discussion

V.1. Elaboration des aluminosilicates.....	61
V.1.1. Influence de quelques paramètres de cristallisation.....	61
V.1.2. Microscopie optique.....	62
V.1.3. Diffraction des rayons X.....	65
V.1.4. Microscopie électronique à balayage.....	71
V.1.5. Analyse chimique.....	77
V.1.6. Spectroscopie infrarouge.....	78
V.2. Elaboration des aluminophosphates et dérivées	85
V.2.1. Influence de quelques paramètres de cristallisation.....	85
V.2.2. Diffraction des rayons X.....	86
V.2.3. Microscopie électronique à balayage.....	92
V.2.4. Analyse chimique.....	97
V.3. Etude des performances catalytiques.....	100
V.3.1. Evolution de l'activité catalytique dans le temps.....	101
V.3.2. Evolution de la distribution des isomères d'octylamines dans le temps.....	106

CONCLUSION GENERALE.....114

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....118

Liste des symboles et abréviations

FAU :	Faujasite Y
NaY :	Zéolite Y sodique
AIPO _{-n} :	Aluminophosphates de type n(AIPO ₄ -11,.....)
AEL :	Aluminophosphate de type (Eleven) : AIPO ₄ -11
ATO :	Silicoaluminophosphate de type (Theurty one) : AIPO-31
MFI :	Silicoaluminophosphate de type (Fourty one): AIPO-41
MFI:	ZSM-5
ZSM-5:	Zéolite de type pentasil
NaZSM-5 :	Pentasil sodique
SAPO-n:	Silicoaluminophosphate de type n (SAPO-31, SAPO-41...)
MeAPO-n:	Métalloaluminophosphate de type n (SnAPO-11.....)
MeAPSO-n:	Métallosilicoaluminophosphate de type n
DRX :	Diffraction des rayons X
MEB :	Microscopie électronique à balayage
IR :	Spectroscopie infrarouge
OCT :	Octanol
MOA:	Monooctylamine
DOA:	Dioctylamine
TOA :	Trioctylamine
TPABr :	Bromure de tétrapropylammonium
NaOH :	Soude
DiPA :	Dipropylamine
SnCl ₂ :	Chlorure d'étain
AlCl ₃ 6H ₂ O :	Chlorure d'aluminium
Al ₂ O ₃ :	Oxyde d'aluminium (catapal B)
Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃ :	Triisopropylate d'aluminium
E1:	Echantillon NaY (l'aluminium est de type Al ₂ O ₃)
E2 :	Echantillon NaY (l'aluminium est de type Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃)
E3:	Echantillon NaY (l'aluminium est de type Al métallique
E4 :	Echantillon NaY (l'aluminium est de type AlCl ₃ 6H ₂ O)
E5:	Echantillon NaZSM-5 (l'aluminium est de type AlCl ₃ 6H ₂ O)
E6:	Echantillon NaZSM-5 (l'aluminium est de type Al ₂ O ₃)
E7:	Echantillon NaZSM-5 (l'aluminium est de type Al métallique
E8 :	Echantillon NaZSM-5 (l'aluminium est de type Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃)
E12 :	Echantillon AIPO ₄ -11
E13 :	Echantillon SnAPO-11 (0,5HF)
E14 :	Echantillon SnAPO-11 (1HF)
E15:	Echantillon SAPO-31(avec HF)
E16:	Echantillon SAPO-31(Sans HF)
E17:	Echantillon SAPO-41

RESUME : Des catalyseurs solides microporeux de types aluminosilicates, aluminophosphate et dérivés ont été élaborés par voie hydrothermale dans cette présente thèse. Ils s'agit de la synthèse des matériaux faujasites NaY, pentasils NaZSM-5, AlPO_4 -11, SnAPO-11, SAPO-31, SAPO-41. Ces catalyseurs solides ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques analytiques (diffraction des rayons X, spectroscopie infra rouge, microscopies optique et électronique à balayage, granulométrie, absorption atomique, absorption de molécules organiques,...).

La faujasite NaY et la pentasil NaZSM-5 ont été obtenues pour des temps de cristallisation de 48 à 72 h, à des températures respectives de 100 et 170 °C et sous pression autogène. L' AlPO_4 -11 et sa dérivée SnAPO-11 sont obtenues dans les mêmes conditions de température (170°C) et de temps de chauffage (24 h). Les catalyseurs à base de silicoaluminophosphates de types SAPO-31 et SAPO-41 sont obtenus pour des temps de cristallisation respectifs de 24 et 72 h et à une température de 200°C.

Tous ces catalyseurs élaborés dans la présente thèse ont été testés et appliqués dans le domaine de la catalyse hétérogène. Il s'agit de la réaction d'amination de l'octanol-1 par l'ammoniac en phase gazeuse.

L'étude des performances catalytiques de ces catalyseurs a permis l'obtention d'extractants aminés primaires avec des sélectivités très élevées.

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les matériaux solides microporeux tels que les zéolites, les silicas poreuses, le charbon actif, les argiles, les résines et autres occupent une place prépondérante dans le domaine industriel. Ils ont des applications très répandues dans le domaine des procédés de purification, de raffinage, de catalyse, de l'environnement et même dans l'industrie nucléaire [1-3]. Leurs applications très variées ne font qu'augmenter ces derniers temps.

De tous ces types de matériaux poreux, les catalyseurs à base d'aluminosilicates, aluminophosphates et dérivées ont eu de loin le meilleur impact technologique grâce à leurs variétés, leurs activités catalytiques, leurs comportements en tant qu'échangeurs d'ions et adsorbants sélectifs [4-6]. Les aluminosilicates de types A sont utilisées comme dessiccateurs dans des procédés de purification de gaz nocifs nuisibles à l'environnement [7]. Ceux de types faujasites Y et ZSM-5, sont surtout utilisés dans le domaine de production de pétrochimie, de raffinage de pétrole et de craquage catalytique [8]. Ces deux adsorbants sont aussi utilisés dans le procédé de dépollution par adsorption/séparation [9].

Des tonnes de zéolites entrant dans le cadre de formulations des détergents sont actuellement sur le marché où on trouve ceux de types Y servant comme agent de substitution de phosphates. Les principaux utilisateurs de ce type de matériaux à travers le monde sont les USA, le Japon, les pays d'Europe de l'ouest. Des milliers de tonnes par an sont utilisées par ces pays dans diverses applications surtout dans l'enrichissement des sols et dans l'industrie de pétrole [10]. Dans notre pays, la société nationale de transport et raffinage et chimie et les hydrocarbures (SONATRACH) utilise aussi des milliers de tonnes de zéolites par an. Ces considérables quantités sont appliquées dans plusieurs procédés pétrochimiques utilisés par cette société.

L'exploitation industrielle de ces matériaux nécessite souvent leur élaboration. Ils sont obtenus par cristallisation hydrothermale de gels composés de sources actives de silicium, d'aluminium, de sodium, de phosphore et d'étain à des températures et des temps de chauffage variés. Des structurants organiques ou des templates et de l'eau sont aussi utilisés dans le mode d'élaboration de ces matériaux microporeux.

C'est dans cet ordre d'idée que s'encadre la première partie de notre travail. Il s'agit de la synthèse des matériaux faujasites NaY, pentasil NaZSM-5, AlPO_4 -11, SnAPO-11, SAPO-31 en milieu fluoré et non fluoré et SAPO-41. Dans cette partie, nous traiterons leurs méthodes et la maîtrise de leurs paramètres d'élaboration. Ces derniers ont fait l'objet d'une caractérisation par différentes techniques analytiques (diffraction des rayons X, spectroscopie infra rouge, microscopies optique et électronique à balayage, absorption atomique, absorption de molécules organiques,...).

Dans la deuxième partie de ce travail, nous nous sommes proposées d'étudier les performances catalytiques de tous les matériaux élaborés dans la réaction d'amination d'octanol-1 par l'ammoniac en phase gazeuse.

I. CATALYSE ET CATALYSEUR

I.1. Introduction

La catalyse occupe une place très importante en chimie et dans la vie quotidienne, environ 80% des produits d'usages courant font intervenir durant leur synthèse une ou plusieurs étapes catalytiques, par ailleurs la catalyse participe efficacement dans la lutte contre la pollution pour préserver l'environnement [11].

La catalyse constitue l'un des principaux domaines d'application, notamment dans les craquages catalytiques et l'hydrocraquages, le raffinage du pétrole, les réactions d'alkylations et d'isomérisations, l'hydrogénation, la conversion des hydrocarbures, la dismutation du toluène, les réactions d'aminations....etc.

Chaque année, les catalyseurs de synthèse participent à la confection de quelques 5000 milliards de Francs de marchandises, sans eux, l'industrie ne satisferait pas la demande mondiale en engrais, en médicaments en carburant, en fibres synthétiques, en solvants ou en agents tensioactifs, leur importance est cruciale, en pétrochimie et dans d'autres industries [12].

Un catalyseur est une substance minérale ou organique qui augmente la vitesse d'une réaction chimique, sans figurer dans le produit final, où la diminution de l'énergie d'activation d'une ou plusieurs des éventuelles étapes qui le composent. Il augmente leur sélectivité et fortement leur rentabilité de ces procédés, grâce à des économies de temps et d'énergie [13].

I.2. Catalyse homogène et hétérogène

Lorsque les réactifs et le catalyseur se trouvent dans la même phase (généralement liquide), la catalyse est dite homogène. La réaction est dite hétérogène, lorsque les réactifs et le catalyseur se trouvent dans des phases différentes, et la plupart du temps le catalyseur forme une phase solide, elle décrit aussi l'augmentation de la vitesse de réaction chimique provoquée par la présence d'un interface entre les deux phases [14].

La catalyse hétérogène est à la base de procédés industriels importants tels que, le reformage catalytique, la déshydrogénation, l'isomérisation des paraffines, l'hydrogénation du monoxyde de carbone...etc; une meilleure compréhension du mécanisme de ces réactions contribuerait à l'amélioration de ces procédés et des catalyseurs correspondants notamment, en ce qui concerne la sélectivité.

La catalyse hétérogène a une efficacité exceptionnelle, elle peut réduire l'émission de produits dangereux pour l'environnement, tel que le monoxyde de carbone, le pétrole, les hydrocarbures pétroliers et les métaux lourds. La solution adoptée actuellement pour préserver l'environnement est l'utilisation de catalyseurs solides de caractéristiques structurales importantes :

- Une forte activité et sélectivité catalytique ;
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis du milieu réactionnel ;
- Une bonne résistance mécanique ;
- Possibilité de régénération ;
- Possibilité de récupération ;
- Pas de corrosion de l'appareillage.

I.3. Catalyseurs solides

Les matériaux solides occupent une place prépondérante tels que, les zéolites, les silicas poreuses, le charbon actif, les argiles, résines et autres ont des applications très répandues dans le domaine des procédés de purification et de la catalyse.

De tous ces types de matériaux poreux, ils ont eu de loin le meilleur impact technologique grâce à leur variété, leur activité catalytique, leur comportement en tant qu'échangeurs d'ions et adsorbants sélectifs. Parmi ces catalyseurs, les plus importants sont :

I.3.1. Charbon actif

Substance constituée essentiellement de carbone 55% extraite de la houille ou obtenue par combustion incomplète de végétaux (charbon de bois), ses propriétés adsorbantes sont connues depuis l'antiquité. Utilisé pendant longtemps uniquement pour filtrer l'eau, il fut introduit au XIII siècle, dans le procédé de purification du sucre, puis éliminer les odeurs des gaz et décolorer les liquides et depuis les applications du charbon actif n'ont cessé de se multiplier, chacune d'entre elles requérant un produit spécifique.

I.3.2. Argiles

Aucune roche, autre que l'argile n'a une telle variété d'usages et n'est exploitée depuis aussi longtemps, l'homme utilisait l'argile depuis 10.000 ans et de nouvelles applications apparaissent chaque année.

Ces dernières comptent parmi les composés terrestres les plus abondants, les plus poreux et les moins nocifs [15-16].

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates hydratés appartenant à la famille de tamis moléculaire, la surface étendue que forment leur microcristaux peut atteindre l'ordre de 800m^2 , ce qui favorisent leurs utilisations dans les réactions d'oxydation, de craquages et les réactions d'alkylations....etc.[17 ,18]

I.3.3. Résines

Les résines échangeuses d'ions sont, des substances granulaires solides insolubles [19], leur structure macromoléculaire tridimensionnelle sur lesquelles sont greffés, des groupements actifs ayant la propriété d'échanger les ions [20]. Elles se présentent sous forme de billes fines et poreuses offrant une grande surface de contact avec la solution et possèdent une bonne capacité d'adsorption, une sélectivité élevée et une granulométrie comprise entre 0,3 et 0,85 mm [21].

I.4. Les zéolites

I.4.1. Introduction

Les zéolites forment une grande famille de minéraux aluminosilicates hydratés, classées dans le groupe des tectosilicates, elles furent découvertes par le Baron Suédois "Axel Cronstedt" en 1756 [22], des mots grec (zein qui signifie bouillir et lithos qui signifie pierre) soit pierre bouillante [23-24].

Les zéolites sont très fréquentes et bien connues comme étant des cristaux fins, elles proviennent d'un processus de cristallisation hydrothermal dans les roches volcaniques, sédimentaires ou métamorphiques [25]. Ces dernières possèdent une porosité qui a permis à J.W.Bain [26] de les nommer tamis moléculaire.

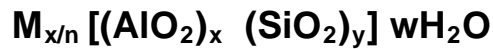
des aluminosilicates [27] avec une structure tridimensionnelle, composée de groupes tétraédriques de type SiO_4 et AlO_4 , cette structure forme un système régulier de cavités raccordées entre J.V.Smith a défini les zéolites comme elles par des canaux de dimensions uniformes, ces cavités sont remplies de molécules d'eau et de cations, présentent un mouvement de liberté considérable, ce qui permet l'échange ionique et la déshydratation réversible [28].

Les structures zéolitiques peuvent être représentées par la formule chimique suivante :



Où M est le cation de compensation de valence n

La formule structurale d'une zéolite est mieux exprimée par la maille cristallographique comme :



Où

M : est le cation échangeable de valence n ;

w : nombre de molécule d'eau ;

x+y : le nombre total des tétraèdres dans la maille élémentaire.

La charge négative de la charpente (due aux tétraèdres de type AlO_4^-) est neutralisée par un cation échangeable alcalin, alcalino terreux ou bien un complexe organique [29].

Au début du XXème siècle, les propriétés insolites des zéolites naturelles ont incité les chimistes à synthétiser ces minéraux au laboratoire, leurs succès ont dépassé les espérances à tel point que ces composés synthétiques sont devenus si important dans l'industrie et que leur production dépasse aujourd'hui celle de la plupart des autres minéraux.

La formation de telles espèces peut avoir lieu soit :

- Par une voie synthétique de cristallisation hydrothermale d'un gel amorphe d'aluminosilicates ;
- Par une voie de zéolitisation de matériaux naturels tels les argiles, ou les verres volcaniques pulvérisés [30].

Ces zéolites sont des solides microporeux synthétisées dans des conditions hydrothermales à partir d'un gel actif [31-32]. Ces gels sont préparés à partir des solutions aqueuses comme l'aluminate et l'hydroxyde de sodium, les silicates, ces gels sont cristallisés à des températures qui varient généralement entre la température ambiante et 200°C et à des pressions qui varient entre la pression atmosphérique et autogène, le temps exigé pour la cristallisation varie de quelques heures à plusieurs jours, ces gels préparés diffèrent largement dans l'apparence, leur nature translucide, rigide, glatineux.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse de quelques types de matériaux microporeux afin de comprendre les phénomènes de cristallisation hydrothermale et de maîtriser les différents paramètres de leur obtention.

I.4.2 Aluminosilicates (Faujasite Y et la ZSM-5)

I.4.2.1. Faujasite Y

La catalyse constitue l'un des principaux domaines d'applications de la faujasite, elle occupe une place privilégiée dans les procédés de purification et transformation des hydrocarbures [33-34], dans les réactions d'alkylations et d'isomérisations, le cracking et l'hydrocracking [35], tout ça grâce aux dimensions de ses pores et cages qui conduisent à la sélectivité dimensionnelle ainsi à la surface interne qui atteint les 600-800 m²/g. Le stockage est une des applications les plus répandues, comme le stockage des gaz, de produits chimiques et comme agent d'encapsulation dans l'industrie nucléaire et la récupération des métaux nobles [36].

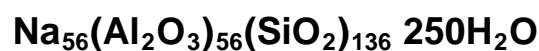
I.4.2.1.1. Structure

La faujasite Y est caractérisée par une charpente cristallisée résultant de l'enchaînement tridimensionnel, composée de groupes tétraédriques SiO_4 et AlO_4^- , chaque oxygène étant commun à deux tétraèdres liés pour former des cuboctaèdres [37]. Ces dernières dits "cage beta" ou " cage sodalite" sont reliés par des prismes hexagonaux.

Cet arrangement forme de grandes cavités à 26 faces dites "les cages alpha ou les supercages" dont le diamètre est de 13 Å. Les supercages connectées par des anneaux à douze cotés forment les pores larges de dimension d'environ 7,4 Å [38-39].

La structure comprend aussi, un système de petits pores faits de cages sodalites et de prismes hexagonaux connectés, les anneaux à 6 cotés des cages sodalites ont un diamètre d'environ 2,4 Å.

Une composition structurale typique de la faujasite y est la suivante :



Chaque atome d'aluminium de coordination tétraédrique dans le réseau, possède une charge négative, ces charges négatives du réseau sont compensées par des cations localisés dans des positions spécifiques.

Dans la forme déshydratée, les protons occupent certaines positions privilégiées dans la zéolite et forment deux types de groupements hydroxydes acides :

- Ceux des cages alpha très acides directement accessibles aux adsorbats et autres molécules ;
- Ceux des cages beta qui sont acides mais suffisamment mobiles pour réagir avec les adsorbats des cages alpha.

Les ions hydratés et les molécules d'eau présentes, dans les supercages ont une assez grande liberté de mouvement qui facilite l'échange d'ions, la déshydratation et la sorption réversible.

La maille élémentaire du réseau est de symétrie cubique $a=24,8 \text{ \AA}$, elle contient 192 tétraèdres constituant 16 prismes hexagonaux, 8 cavités sodalites et 8 grandes cavités [40] .

La faujasite Y a une structure cristalline métastable, ce qui rend très complexe son obtention par voie hydrothermale. Un temps de cristallisation trop court ou trop long ne permet ni d'obtenir un bon taux de cristallinité ni une phase Y pure.

La substitution de cation compensateur par des protons ou par des cations polyvalents donne naissance à des catalyseurs acides présentant un effet de tamis à caractères catalytiques appréciables [41-42].

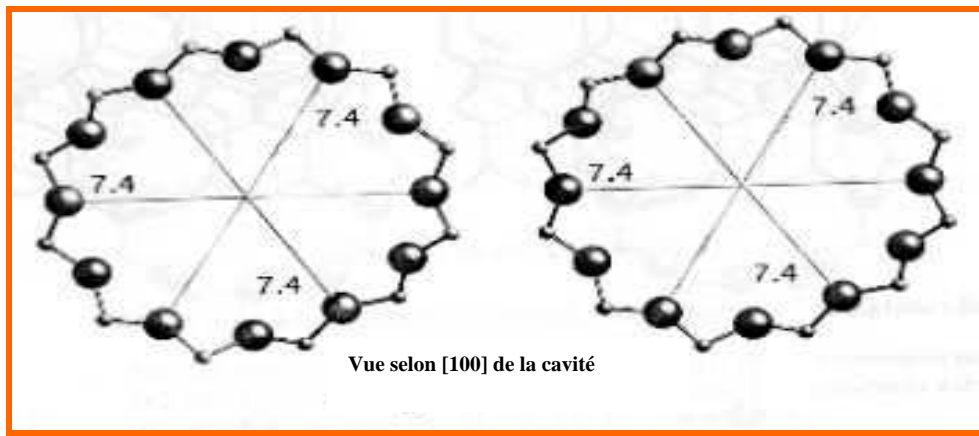
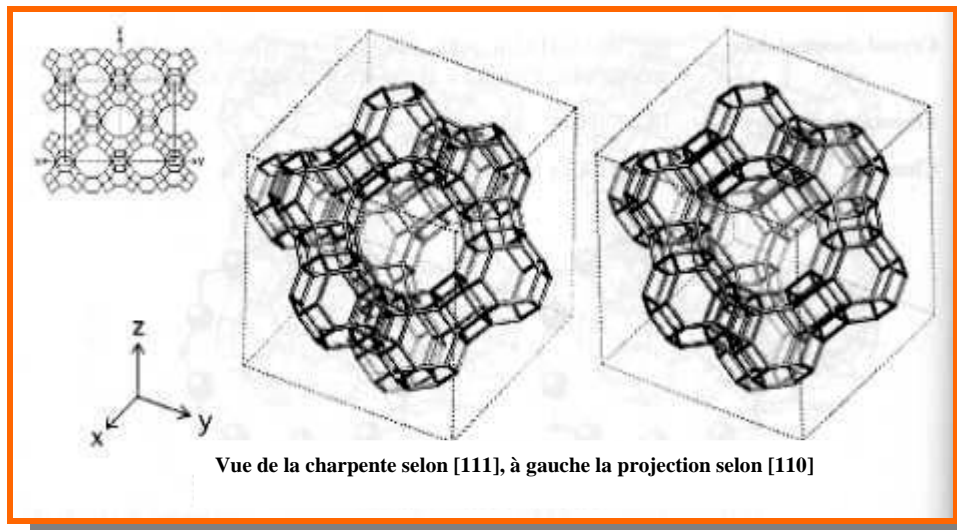
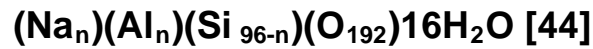


Figure 1. Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités de la structure FAU [43]

I.4.2.2. Les zéolites de type pentasilis

Les zéolites de type pentasil sont des tamis moléculaires synthétiques de formule:



Où

$n < 27$ pour les ZSM-5, la valeur de n est voisine de 3.

Ce type de zéolite a trouvé beaucoup d'applications en raison de leurs structures particulières en canaux uniques avec une ouverture d'environ 5,6 Å, leurs propriétés catalytiques intéressantes et leur forte résistance à la désactivation [45].

Ces solides ont le pouvoir de conserver leur cristallinité longtemps en présence de vapeur d'eau et à température élevée, toutes ces propriétés sont liées à la nature de la structure de la ZSM-5. La ZSM-5 riche en silicium a suscité un certain intérêt en tant que catalyseur potentiel dans bon nombre de réaction [46-47].

Dans des études récentes, on attache beaucoup d'importance à l'emploi de bases organiques dans les mélanges d'alcalin, cette méthode a permis d'obtenir un grand nombre de nouvelles espèces zéolitiques riches en SiO_2 , avec une stabilité thermique remarquable. En outre, l'addition de bases organiques a permis de synthétiser des polymorphes de SiO_2 avec la charpente zéolitique.

1.4.2.2.1. Structure de la ZSM-5

Ces zéolites sont des polymères cristallins inorganiques dont la charpente contient des tétraèdres liés par des ponts d'oxygène [48]. Ces dernières sont liées

entre eux formant deux types de canaux droits et sinusoïdaux avec des ouvertures constituées par des anneaux à 10 atomes d'oxygènes. Voir figure 2

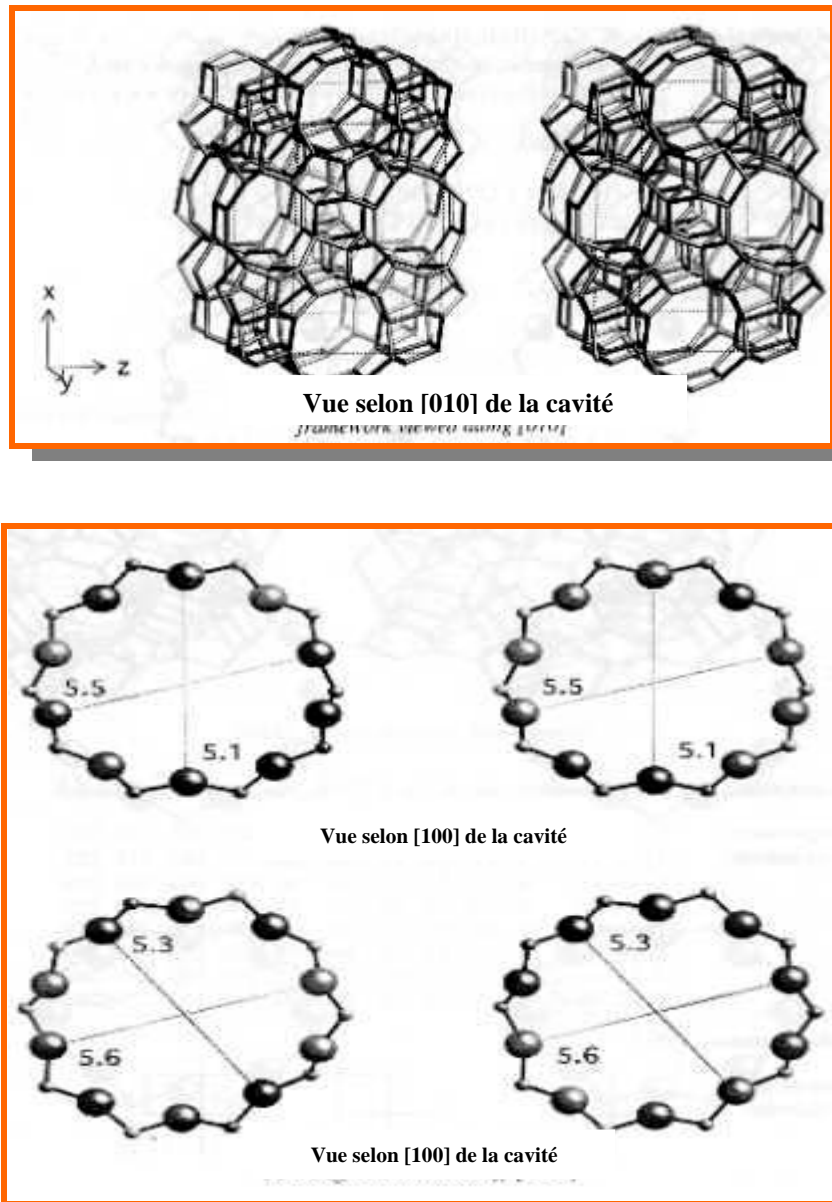


Figure 2. Vue stéréographique et coupes schématiques des cavités de la ZSM-5 (MFI) [43]

I.4.3. Les aluminophosphates et leurs dérivés

I.4.3.1. Introduction

Jusqu'au début des années 80, la plupart des zéolites étaient presque exclusivement constituées d'aluminosilicates naturels ou synthétiques, d'autre part l'introduction dans les tétraèdres d'éléments autre que le silicium [49] donne naissance à des composés qu'on peut rattacher à la famille des zéolites car cette nouvelle classe possède quelques propriétés similaires à celle des zéolites [50].

Ces solides microporeux "aluminophosphate" ont un potentiel considérable comme tamis moléculaire, cette découverte a été faite par Wilson et ses collaborateurs en 1982 [51].

Comme les zéolites, les aluminophosphates ont une structure charpentine tridimensionnelle composée de groupe tétraédrique de type AlO_4 et PO_4 , cette structure forme un système de cavités et de canaux de dimensions de l'ordre des dimensions moléculaire [52-53].

Les tétraèdres sont liés entre eux par des atomes d'oxygène et d'une manière alternative, ces derniers occupent les sommets des tétraèdres, ils sont fortement liés à un atome de phosphore ou d'aluminium qui occupent les centres des tétraèdres [54].

L'incorporation d'un certain nombre d'éléments dans la charpente, comme le silicium pour donner naissance à la phase (SAPO-n) silicoaluminophosphate qui a été rapporté par LOK 1984 [55], où toutes une série d'autres éléments des métaux pour donner des charpentes (MeAPO-n) qui a été découverte par Messina et d'autres éléments comme le montre la figure 3.



Me=Mg, Fe, Co
 EL=Ga, Be, B, Ge,
 Li

Figure 3 : Les phases $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et leurs dérivées [56]

Les aluminophosphates sont représentées par la formule chimique générale suivante :



où

R : agent structurant

x,y,r,f,h : coefficients stœchiométriques

La substitution du Silicium dans la charpente AlPO_4 peut se produire selon deux mécanismes [57] :



(la substitution d'un atome de phosphore par un atome de silicium)



(la substitution d'un atome de phosphore et un atome d'aluminium par deux atomes de silicium)

Tableau1 : Les différentes structures des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ [58]

Type	Type de structure	Dimensions des pores	Type	Type de structure	Dimensions des pores(A°)
Large pores			Petit pore		
5	nouvelle	8	33	nouvelle	4
36	nouvelle	8	34	Chabazite	4,3
37	Faujasite	8	35	Levynite	4,3
40	nouvelle	7	39	nouvelle	4
46	nouvelle	7	42	Linde type A	4,3
			43	Gismondine	4,3
			44	apparentée à la chabazite	4,3
Pore intermédiaire					
11	nouvelle	6	47	apparentée à la chabazite	4,3
31	nouvelle	6,5			
41	nouvelle	6			
Petit pore			très petit pore		
14	nouvelle	4	16	nouvelle	3
17	Erionite	4,3	20	Sodalite	3
18	nouvelle	4,3	25	nouvelle	3
26	nouvelle	4,3	28	nouvelle	3

Ces matériaux microporeux exhibent une riche diversité de structures :

- Larges pores (0,7-0,8 nm)
- pores intermédiaires (0,6 nm)
- petits pores (0,4 nm)
- très petits pores (0,3 nm) [59]

Parmi cette multitude de matériaux, nous nous sommes intéressés à l'élaboration des matériaux suivants : $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SnAPO-11 , SAPO-31 , SAPO-41 .

I.4.3.2. Structure de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SnAPO-11

La structure des matériaux $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SnAPO-11 est orthorhombique (I_{mmc} $a = 13,5 \text{ \AA}$, $b=18,7 \text{ \AA}$, et $c=8,45 \text{ \AA}$) [60]. La charpente est constituée par des anneaux formant des cavités de $4 \times 6.5 \text{ \AA}$ (figure 4).

La composition d'une AlPO_4 -11 synthétique est : $[\text{Al}_{20} \text{P}_{20} \text{O}_{80}]$

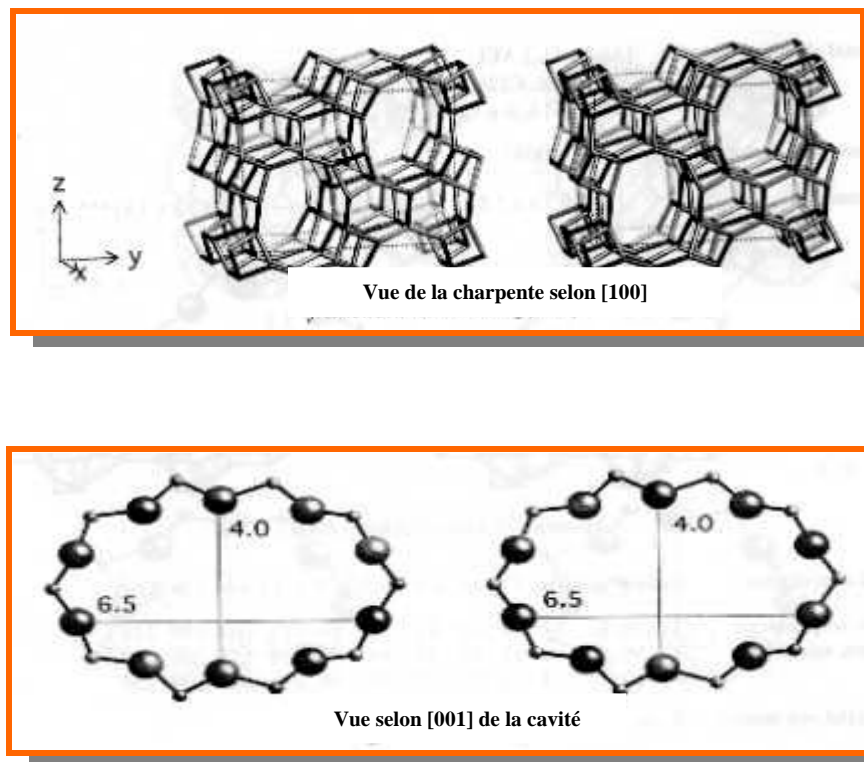


Figure 4. Vue stéréographique et coupe schématiques des cavités de la structure AEL [43]

I.4.3.3. Structure de la SAPO-31

La SAPO-31 a une maille cristalline qui s'inscrit dans un système rhomboédrique de symétrie hexagonale ($R3m$ $a=20,8 \text{ \AA}$ et $c=5,0 \text{ \AA}$) contenant 36 tétraèdres. La charpente de l'aluminophosphate est constituée par des anneaux à 4 ou 6 membres liés entre eux formant des cavités de $5,4 \text{ \AA}$ [61] (figure 5).

La composition synthétique est : $[\text{Al}_{18}\text{P}_{18}\text{O}_{72}]$

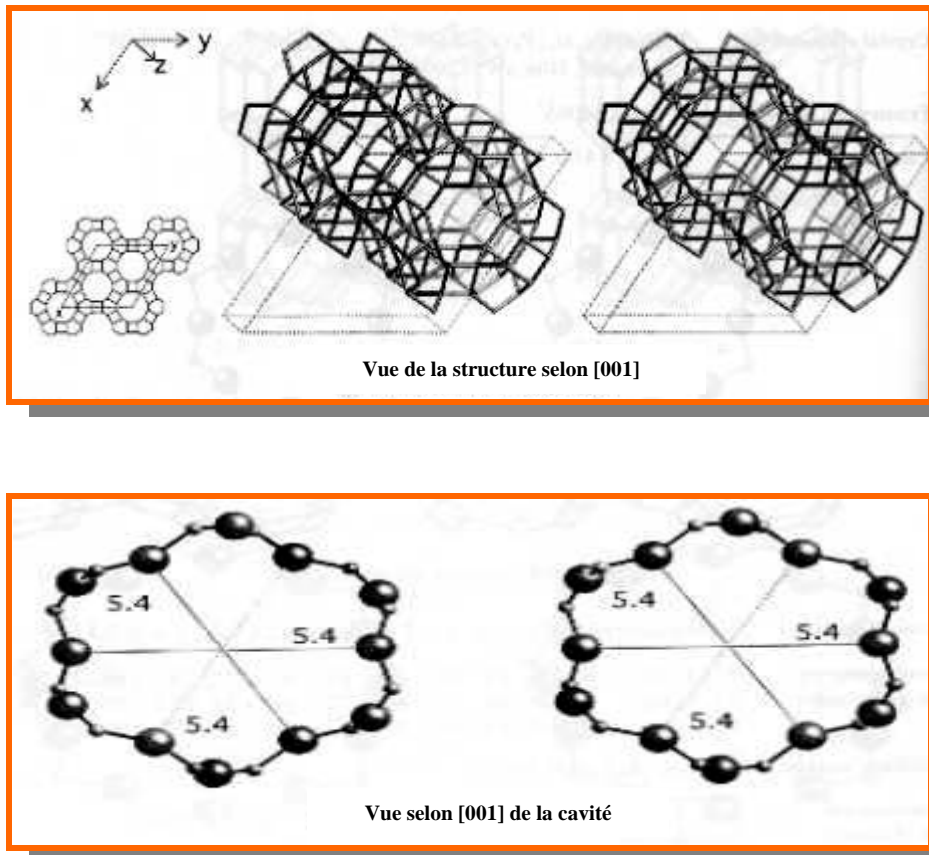


Figure 5. Vue stéréographique et coupe schématique des cavités de la structure ATO [43]

I.4.3.4. Structure de la SAPO-41

La SAPO-41 a une maille cristalline qui s'inscrit dans un système orthorhombique ($Cmc2_1$ $a=9,7 \text{ \AA}$, $b=25,8 \text{ \AA}$, $c=8,4 \text{ \AA}$). La charpente de l'aluminophosphate est constituée par des anneaux à 4 ou 8 membres liés entre eux formant des cavités de $4,3 \times 7,0 \text{ \AA}$ (figure 6).

La composition synthétique de l'AIPO-41 est : $[\text{Al}_{20}\text{P}_{20}\text{O}_{80}]$

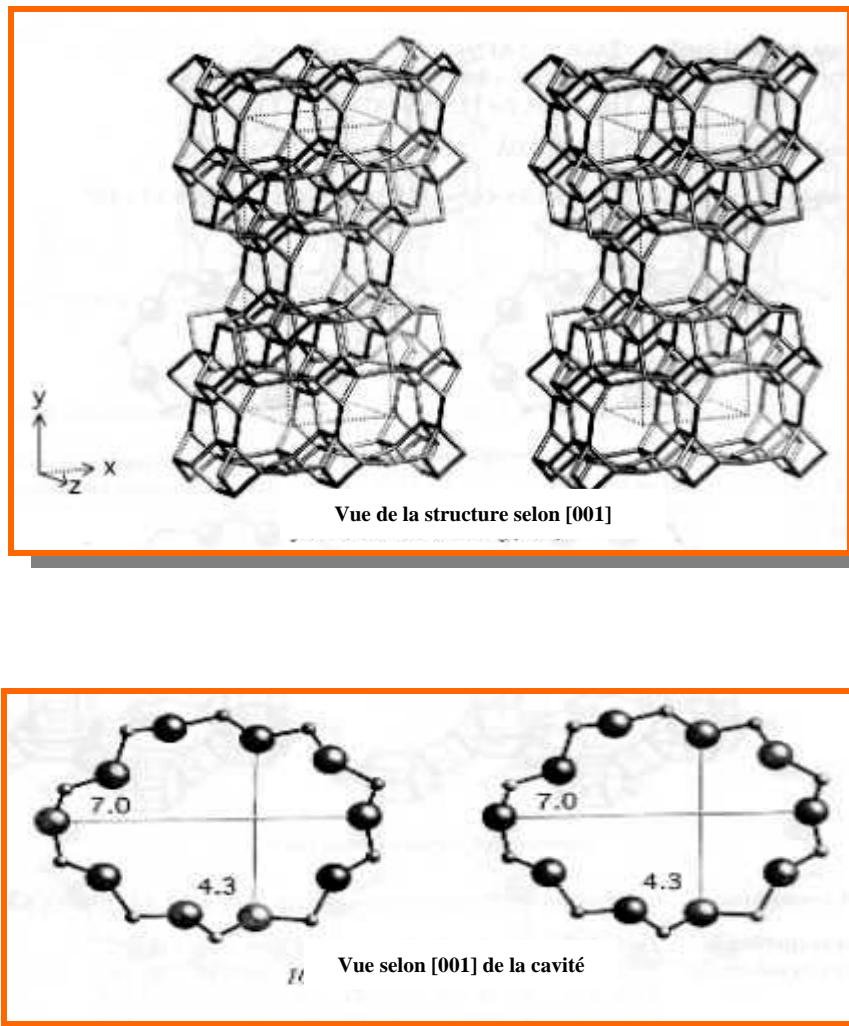


Figure 6. Vue stéréographique et coupe schématique des cavités de la structure MFI [43]

I.4.3.5. Domaines d'applications des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et leurs dérivées

Ces matériaux solides microporeux sont peu utilisés dans l'industrie mais ont permis d'être de grande utilité à l'échelle laboratoire.

- ◆ Comme adsorbant [62] dans la séparation et la purification d'espèces moléculaires [63], et le séchage des gaz [64] ;

- ◆ Comme catalyseur et support de catalyseur dans des réactions découlant selon des mécanismes carbocationiques telles l'alkylation, la transalkylation et l'isomérisation et d'autres réactions chimiques [65], grâce à leur acidité de surface et sélectivité de forme et leur grande stabilité thermique à haute température (100-1100°C) [66].

I.5. Propriétés des matériaux solides microporeux aluminosilicates et les aluminophosphates et leurs dérivées

I.5.1. La sélectivité de forme

La structure poreuse de ces solides microporeux est caractérisée par des petits et uniformes pores. Si ces derniers sont petits, le sort des molécules de réactifs et la probabilité de former les molécules de produits est déterminée essentiellement par les dimensions moléculaires [67-68], quand des molécules ayant des dimensions voisines à celles des canaux ou pores d'un catalyseur diffusent à travers ces derniers, la sélectivité est dite "sélectivité de forme" [69,70].

L'origine de cette sélectivité réside dans deux causes principales :

- ◆ Etant donnée la taille limitée des canaux, la diffusion des molécules de réactifs vers les centres actifs de la zéolite ou des molécules de produits vers l'extérieur peut être limitée ou impossible ;
- ◆ Des contraintes stériques au voisinage des centres actifs peuvent limiter la formation de certains intermédiaires .

Selon la bibliographie [71], on distingue les sélectivités de formes suivantes :

- la sélectivité des réactifs apparaît quand une seule partie des molécules de réactifs sont suffisamment petits à diffuser à travers les pores catalytiques ;

- la sélectivité des produits apparaît quand quelques molécules des produits formées à l'intérieur des pores ont des dimensions convenables pour diffuser à l'extérieur. Par contre les molécules volumineuses restent piéger et sont converties à leur tour.

- la réduction de l'état de transition apparaît quand certaines réactions sont éliminées car l'état de transition nécessite plus d'espace disponible dans les cavités, cependant ni les réactifs, ni les produits sont empêchés de diffuser à travers les pores, seule la formation de l'état de transition est empêchée.

La sélectivité de forme peut être améliorée par la réduction de nombreux sites actifs sur la surface extérieure des zéolites cristallines [71].

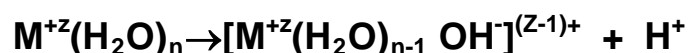
1.5.2. L'acidité de surface des catalyseurs microporeux

En général, les catalyseurs microporeux présentent deux types de centres acides, les sites acides de Brönsted et les sites acides de Lewis, ces derniers sont le siège de différentes réactions et sont considérés comme responsables de propriétés catalytiques.

◆ Sites acides de Brönsted

Les sites acides de Brönsted résultent, soit par décomposition des ions ammonium donnant l'ammoniac et les protons qui se fixent sur les atomes d'oxygènes du réseau, soit par l'élimination des molécules d'eau qui sont associées aux cations polyvalents échangés.

La force acide de ces sites dépend de degré de dissociation des molécules d'eau :



◆ Sites acides de Lewis

Les sites acides de Lewis ont pour origine les ions Al^{+3} accessible et non hydratés de la charpente. Ils sont obtenus par deshydroxylation de la surface des matériaux solides microporeux [72].

II.1. ELABORATION DES SOLIDES MICROPOREUX

II.1.1 Introduction

Les premiers essais de synthèse des solides microporeux, qui remontent au milieu du XX siècle, avaient pour objectif la reproduction des espèces naturelles, mais l'absence de moyens d'identification, comme les rayons X ne permettait pas toujours de conclure avec certitude.

Les différents solides sont obtenus par voie hydrothermale [73] à partir de gels contenant du silicium et aluminium pour la faujasite y et on utilise un structurant pour la ZSM-5, en ce qui concerne les $AlPO_4-n$ et leurs dérivés, le gel doit contenir une source d'aluminium et phosphore ou aluminium/phosphore et silicium en présence de structurant (R= matière organique) dont le rôle est d'orienter le mécanisme du cristallisation.

La cristallisation se fait à une température comprise entre 100-200°C pendant des durées variables comprises entre quelques heures à quelques jours selon la nature du catalyseur.

II.1.2. Les principaux facteurs intervenant dans la synthèse des solides microporeux

II.1.2.1. Nature des réactifs

a/ L'eau

L'eau est un constituant essentiel du mélange réactionnel, jusqu'à présent on ne connaît pas de synthèse de zéolite en absence d'eau, c'est aussi un des responsables de la formation de la microporosité.

b/ OH^-

Les synthèses se font habituellement dans des milieux à pH basique, le plus souvent au-dessus de pH 11.

Les ions OH^- permettent de mobiliser la silice et l'alumine dans la solution aqueuse par la formation d'anions silicates, aluminates et alumino silicates. L'augmentation du pH favorise la vitesse de cristallisation mais elle diminue les rapports SiO_2/Al_2O_3 dans le catalyseur.

c/ Nature et source des cations de compensation

Les cations généralement utilisés sont des cations alcalins, alcalino-terreux ou des cations dérivés d'amines et d'ammonium quaternaire.

Ils sont introduits sous forme de bases, ce qui permet d'ajuster en même temps le pH, ou sous forme de sels. La nature des cations présents est certainement un des facteurs essentiels qui va déterminer le type de catalyseur formé.

d/ Source des éléments Silicium et Aluminium

Comme source des éléments silicium et aluminium, on utilise souvent les solutions de silicates et d'aluminates alcalin qu'on mélange pour produire un gel. On peut prendre des silicates solides (silices précipitées, silice aérosols) ou en suspension colloïdale.

e/ Additifs divers

Dans certaines synthèses, on est amené à compléter le mélange réactionnel par des additions tels des sels minéraux ou des molécules organiques (alcools, cétones, amines...etc.) qui complètent ou même remplacent les cations de compensation dans la synthèse des aluminosilicates très riche en silice.

II.1.2.2. Composition du mélange réactionnel

Le deuxième facteur important qui va déterminer la nature du catalyseur synthétisé est constitué par les propositions engagées.

II.1.2.3. Mode de préparation du mélange réactionnel

Le principe d'élaboration se compose des étapes suivantes :

a/ Préparation du gel d'aluminosilicate

La cinétique jouant un rôle important, les conditions de préparation du mélange réactionnel vont influencer sur sa "réactivité" et par conséquent sur le résultat de la synthèse. Les conditions incluent l'état physique des réactifs, l'ordre d'introduction, l'homogénéisation du mélange...etc. En effet, les conditions de préparations ont une influence sur la nature et les espèces intermédiaires mais aussi sur l'homogénéité texturale et de composition à travers tout le volume du mélange [74].

b/ Mûrissement

Dans certains cas il est nécessaire de laisser "mûrir" le mélange réactionnel avant de le porter à la température de cristallisation. Ce "mûrissement " consiste à laisser reposer le gel pendant une certaine durée à la température ambiante. Au cours de cette période se produit une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois à la partie solide et à la partie liquide du gel.

c/ Germination

La germination est une étape importante dans l'élaboration d'un matériau, car d'une part, elle est le siège de la phase cristalline, et d'autre part son déroulement dépend de plusieurs paramètres :

➤ Le mode de préparation du gel

- L'agitation
- La pression
- La température
- Mûrissement éventuel

d/ Nucléation et cristallisation

Cette étape se déroule en solution et ce, suite à la réaction de condensation entre les espèces qui sont présentes.

C'est durant cette étape que les ions de sodium, de silicate et d'aluminate sont réarrangés. En effet, le gel amorphe forme les premiers anneaux de tétraèdres puis progressivement la structure cristalline en se développant dans les trois directions de l'espace.

e/ L'agitation

L'agitation est nécessaire afin de permettre une bonne homogénéité du système car elle peut influencer sur le temps de séjour et la formation des cristaux.

f/ Lavage et séchage

A la fin de réaction, les cristaux sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour neutraliser le milieu. Après le lavage, ils sont placés dans une étuve chauffée à 80 °C pendant une journée.

Les facteurs sus cités, influencent sur la cristallinité, la structure, la composition, la morphologie des cristaux et la pureté de la phase solide synthétisée.

II.2. TECHNIQUE ET METHODE DE CARACTERISATION

II.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons permet d'identifier la structure des poudres [75-76] et de déterminer le degré de cristallinité et par conséquent l'éventuelle présence des impuretés cristallisées. Cette méthode de caractérisation des substances solides reste jusqu'à présent la plus utilisée et la plus précise.

Cette technique est basée sur le fait que chaque solide cristallin possède son propre spectre caractéristique de diffraction.

La première étape consiste à comparer le spectre de diffraction des rayons X expérimental à celui simulé, si tous les pics observés se retrouvent et ont la même intensité, la structure de la zéolite étudiée est similaire à celle utilisée pour obtenir le spectre simulé.

II.2.2. Analyse par spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infra rouge est une technique très performante pour les analyses qualitatives et quantitatives. C'est une méthode de caractérisation des catalyseurs solides [77,78].

La région infra rouge se situe entre 1 et 100 μm , généralement cette méthode permet de déterminer l'absorption dans le domaine qui est dû généralement à des transitions entre niveaux de vibrations. Ceci donne lieu à des transitions entre niveaux de vibrations, qui génèrent des bandes d'absorption caractéristique de certaines liaisons atomiques telles que: OH, Si-O, Si-Al, P-OH ...etc.

Ainsi, les sites acides des matériaux zéolitiques (Si-OH) ont été étudiés par cette technique [79]. D.W.Breck et al. furent parmi les premiers auteurs à déterminer les différents modes de vibrations d'absorption infrarouge des zéolites telles que les zéolites A. L. P. chabasite et bien d'autres [80].

II.2.3. Analyse chimique

II.2.3.1. Analyse par absorption atomique

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire qui utilise les propriétés des atomes d'être excités par apport d'une énergie extérieure sous forme de photons de fréquence bien définie.

La spectrométrie d'absorption atomique, est aujourd'hui probablement la méthode d'analyse instrumentale la plus courante pour le dosage quantitatif des métaux. Cette méthode s'applique à l'analyse élémentaire des solutions aqueuses et organiques.

Ces principaux avantages sont : sélectivité élevée, ainsi que sa simplicité qui convient surtout pour des analyses de série [81].

II.2.3.2. La fluorescence X

La spectrométrie par fluorescence X est une méthode d'analyse non destructive. Elle peut identifier et même quantifier les éléments présents dans un échantillon solide, liquide ou en poudre.

Avec cette technique, on peut analyser tout élément du Béryllium à l'Uranium (et au delà), de l'état de trace(moins de 10^{-6} à des concentrations très élevées(100%)), elle permet aussi d'obtenir rapidement des résultats reproductibles.

II.2.4. Microscopie optique

Lors d'une élaboration d'un matériau quelconque, les cristaux sous forme de poudre ainsi obtenus sont observés à l'aide microscope optique. Cette observation permet de vérifier la présence ou l'absence de la matière amorphe, et de déterminer la forme et la taille des cristaux.

II.2.5. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est également utilisée afin de déterminer la morphologie et les dimensions moyennes des cristaux [82]. Les dimensions des zéolites pouvant être étudiées en MEB sont de l'ordre de 20 nm à 20 μm .

III.1. Application des matériaux microporeux dans la réaction d'alkylation de l'ammoniac

Parmi les multiples applications des amines, l'extraction de l'uranium occupe une place prépondérante. Les extractants aminés de part leurs propriétés physiques et chimiques se classent parmi les extractants les plus probants, surtout pour les procédés de traitement des minerais uranifères et de recyclage des combustibles nucléaires usés ainsi que leur purification [83-85].

Les amines aliphatiques sont considérées d'une grande importance industrielle et elles ont trouvé beaucoup d'application dans tous les domaines de la technologie moderne[86], les amines aliphatiques de C₁ à C₆ sont largement employées comme des produits intermédiaires pour la chimie et la pharmacie industrielle (médicaments, herbicides, pesticides, teintures).

Les amines aliphatiques à chaîne longue (amine gras) et leurs dérivés ont plusieurs applications [87], exemple, dans la fabrication du plastique, comme agents tensioactifs, inhibiteur de corrosion et fibres d'adoucissant de textiles.

Un grand nombre de médicaments et de substances biologiques trouvent leurs origines des composés aminés comme l'adrénaline et nanodrélaline (hormones) et nombreux sont des vitamines (Nicotinic Acid et Nicotrinanide et pyridoxine B₀ et thranine chloride B₁ [88].

Les amines sont les analogues organiques de l'ammoniac qui résultent généralement du remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par un ou plusieurs groupements organiques, les amines peuvent être aliphatiques ou cycliques, aromatiques ou hétérocycliques selon la nature des radicaux [89].

L'existence des bases organiques a été mise en évidence par Liebring en 1843, mais c'est seulement en 1848 que Wurtz a donné la première méthode de synthèse des amines primaires aliphatiques en distillant l'isocyanate avec l'hydroxyde de potassium.



Et en 1849, la méthode d'Hoffman a établi l'existence des différentes classes d'amines et des sels d'ammonium quaternaires [90]

III.2. Méthode de synthèse des amines

La chimie des amines a attiré l'attention de plusieurs chercheurs et ce; pour leurs utilisations multiples dans différents domaines entre autres, industriels et pharmaceutiques.

Auparavant, les recherches étaient essentiellement focalisées sur la synthèse des amines aromatiques, jusqu'à cette dernière décade ou les recherches étaient concentrées sur la synthèse des amines aliphatiques et alicycliques.

Les méthodes de préparation des amines sont nombreuses, les plus utilisées d'entre elles sont les méthodes catalytiques qui diffèrent selon les réactifs et les catalyseurs employés.

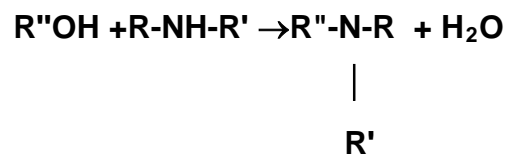
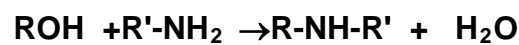
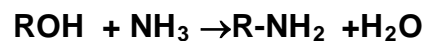
Les méthodes catalytiques ont été décrites par Nekrasova et Shuikin comme suit [90] :

- ♦ Amination d'un alcool avec l'ammoniac et amine (primaires ou secondaires) en présence des catalyseurs hydrogénés ou déshydrogénés, cette réaction est désignée sous le nom "déhydroamination " ;





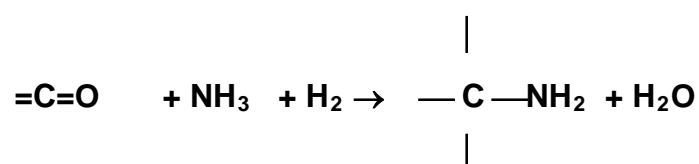
♦ Amination d'un alcool avec l'ammoniac ou amines (primaires ou secondaires) en présence des catalyseurs déshydratés, "Amination déshydrative" à une température située entre 550-770 K et à des pressions qui varient entre 1-200 bars, les catalyseurs employés sont les aluminosilicates, aluminomagnésiums et les phosphates d'aluminiums ;

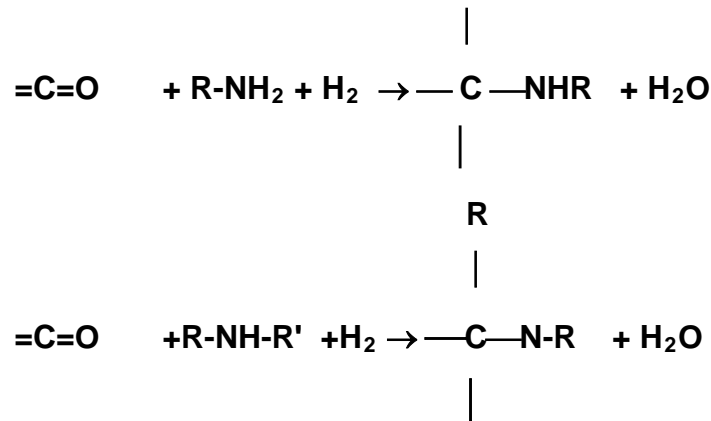


♦ Amination par réduction des aldéhydes ou cétones.

Les amines sont formées par l'une des réactions suivantes, les aldéhydes ou cétones avec l'ammoniac (NH_3).

Les aldéhydes ou cétones avec les amines primaires ou secondaires, ces réactions s'effectuent en présence d'hydrogène et l'un des catalyseurs suivants (Ni, Pt, Pd, Fe,...etc.) et dans les intervalles de températures et de pression respectivement de 400 à 450 K et de 5 à 10 bars ;



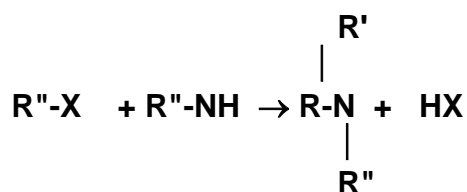
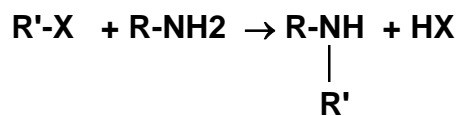
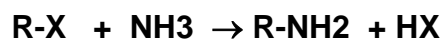


- ♦ L'addition de l'hydrogène cyanide

Les monoamines avec les radicaux trialkyles peuvent être obtenus, la réaction s'effectue dans des milieux acides (acides sulfuriques, acides acétiques...) à 300-330°C.

Les méthodes sous citées sont moins utilisées pour la préparation des alkylamines :

- ♦ L'addition de l'ammoniac aux alcènes
Elle se fait sur des catalyseurs suivants (Nickel ou Cobalt) ;
- ♦ Amination des dérivés d'halogènes (méthode de Hoffman).



Cette méthode fournira donc plus souvent un mélange, on ne peut obtenir une amine primaire exempte d'une certaine quantité d'amines secondaire et tertiaire, ni une amine secondaire exempte d'amine tertiaire, même dans la préparation d'une amine tertiaire, il peut se former un sous produit car celle-ci une fois formée réagit encore avec l'halogénure en donnant un sel d'ammonium quaternaire.

III.2.1. Amination des alcools

Baum [90] a considéré que le meilleur catalyseur employé pour la synthèse des amines à partir d'alcools et d'ammoniac est l'oxyde d'aluminium, l'étude de Baum sur l'amination de quelques alcools dans différentes conditions a montré que la température optimale varie entre 200-350°C pour les alcools primaires, de 300 à 500°C pour les alcools secondaires et de 400 à 550°C pour les alcools tertiaires.

Le rapport molaire :

- ◆ Si l'amine primaire est dominant $R = \text{Alcool}/\text{Amine} = 4$;
- ◆ Si l'amine secondaire est dominant $R = 2$ ou 3.

Goshorn [90] a synthétisé les amines en phase vapeur par l'amination des alcools aliphatiques à des températures qui varient entre 300 et 400°C en utilisant un catalyseur en oxyde de métal (le métal en question peut être du groupe II à VII ou des catalyseur en oxyde de chrome, Nickel ou Cobalt).

Doyris et al [90] proposent une méthode de préparation des amines à partir des alcools (C2 à C9) de telle façon que l'alcool soit évaporé en présence d'ammoniac et d'hydrogène (le catalyseur employé dans cette réaction est le cuivre), cette préparation s'effectue sous les conditions de température et de pression suivantes entre 240 à 300°C et de 10 à 25 atm.

Papov et Shuiken ont étudié l'amination des alcools et confirment l'idée de Baum que la formation des aldéhydes, cétones et d'éthers ou des composés instable se manifeste dans cette réaction, la réaction se passe sur la surface active du catalyseur en substituant des éléments pour former l'eau, suivant cette réaction:



Kagan et al [90] ont étudié l'amination des alcools aliphatiques à chaînes longues en présence d'un catalyseur ferrique et ont constaté que plusieurs paramètres conditionnent la réaction d'amination parmi lesquels: la pression la température, la composition des réactifs et la structure des alcools, le débit de volume.

En général, les réactions citées précédemment s'effectuent en présence de catalyseurs à base de métaux (Fe, Cu,...etc) ou l'oxyde de ces métaux ou encore des catalyseur mixtes, et ce en phase vapeur [91-92] ou en phase liquide sous pression [93-94].

Comme déjà cité, il existe quelques processus pour la production des amines aliphatiques parmi lesquels l'amination des alcools qui est la plus économique et la plus simple s'effectuant en présence de catalyseurs à base de métaux, la réaction nécessite une grande quantité de catalyseurs, ces derniers qui sont d'un coût très élevé, ont une faible activité et une faible sélectivité, ce qui minimise leur utilisation industrielle.

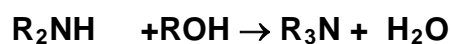
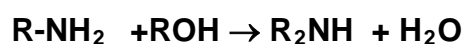
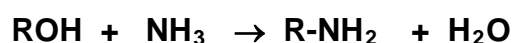
III.2.2. Octylation de l'ammoniac

La synthèse d'amine à l'aide de catalyseurs zéolitiques n'a fait l'objet que de rares travaux de recherche, les quelques brevet [95-97] comportent essentiellement des procédés catalytiques hétérogènes en phase gazeuse et très peu en ce qui concerne le procédé en phase liquide.

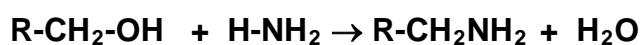
La préparation des amines par alkylation de l'ammoniac par les alcools est difficile, car il s'agit comme on le sait d'une réaction par étapes, qui fournit ainsi des amines primaire, secondaire et tertiaire, par ailleurs il apparaît aussi des amines mixtes comme sous produits qui peuvent être isolés que difficilement dans une certaine mesure de sous produits venant de la déshydratation et de la déshydratation des alcools et des réactions secondaires qui en résultent.

L'alkylation de l'ammoniaque par l'octanol en phase liquide et vapeur en utilisant des catalyseurs de type aluminosilicates, aluminophosphate et leurs dérivés a été très peu étudiée, ce qui nous a incité à axer nos efforts dans ce sens.

La réaction d'alkylation peut être représentée théoriquement comme suit :



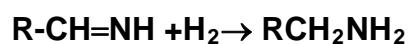
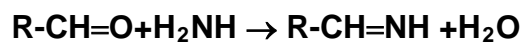
Le mécanisme des amines à partir de l'alcool et de l'ammoniaque est faiblement traité dans la littérature, deux schémas alternatifs du mécanisme d'amination [98-99] sont proposés. Conformément à l'un deux, l'amination se fait par la déshydratation intermoléculaire :



Conformément au deuxième mécanisme la déshydratation de l'alcool est proposé :



L'aldéhyde réagit avec l'ammoniac pour former un intermédiaire (R-CH=NH) qui réagit à son tour avec l'hydrogène pour donner l'amine primaire.



Le caractère du processus dans une certaine mesure est déterminé par le type de catalyseur employé. Ils ont trouvé que l'activité catalytique pour l'amination des alcools aliphatiques est associée avec la propriété d'acide du catalyseur.

IV. ELABORATION DES MATERIAUX SOLIDES MICROPOREUX

IV.1. Introduction

Les différents matériaux solides de types aluminosilicates sont obtenus par voie hydrothermale [100] à partir de gels contenant du silicium et de l'aluminium actifs. Des structurants organiques appelés templates sont souvent utilisés lors de l'élaboration des matériaux zéolitiques de types pentasils. En ce qui concerne les $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et leurs dérivés, le gel doit contenir en plus une source de phosphore [101-103].

La cristallisation a lieu à une température comprise entre 100-200°C pendant des durées variables comprises entre quelques heures à quelques jours selon la nature du matériau.

Dans ce qui suit nous allons présenter les modes d'élaboration des matériaux à savoir, faujasite NaY, pentasil NaZSM-5, $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SnAPO-11, SAPO-31 et SAPO-41.

IV.2. Elaboration des matériaux aluminosilicates

IV.2.1. Elaboration du matériau faujasite NaY

La faujasite Y est élaborée par cristallisation d'un gel obtenu à partir de silice sous forme d'aérosil, d'aluminium sous forme métallique, d'oxyde et /ou de sel et de sodium sous forme de soude.

Les conditions d'élaboration sont données comme suit :

- Stœchiométrie du gel de départ selon D.W.Breck [80] :



- Nature de réactifs

Nature	Firme
SiO ₂ (aérosil 200)	Degussa
Copeaux d'aluminium (Al)	Merck
Catopal B (69% Al ₂ O ₃)	Vista
Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	Merck
AlCl ₃ 6H ₂ O	Merck
NaOH	Merck

- Température de cristallisation = 90-100°C
- Temps de cristallisation = 12-48 h
- Temps de mûrissage = 24 h
- Rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ = 5

Pour NaY, échantillon N°1 (E1) : 1SiO₂ 0,41 NaOH 0,2 Al₂O₃ 24 H₂O

pH initial =13

pH final =10

Pour E2 : 1SiO₂ 0,41 NaOH 0,2 Al[OCH(CH₃)₂]₃ 21H₂O

pH initial =13

pH final =10

Pour E3 : 1SiO₂ 0,41 NaOH 0,2 Al 24 H₂O

pH initial =13

pH final =10

Pour E4 : 1SiO₂ 0,41 NaOH 0,2 AlCl₃ 22 H₂O

pH initial =4

pH final =3

Dans une chemise en téflon, on dissout la soude dans l'eau distillée, puis on ajoute l'aluminium après la silice. Le mélange est soumis à une agitation jusqu'à l'homogénéité du système. Le mélange réactionnel est laissé mûrir à température ambiante pendant 24 h puis, on porte par la suite le gel à température de 100°C dans une étuve pendant 48 h. Le produit obtenu est une poudre blanche, qu'on lavera à plusieurs reprises à l'eau distillée jusqu'à pH=7 puis il est soumis à un séchage. Le mode de préparation est présenté dans la figure 7:

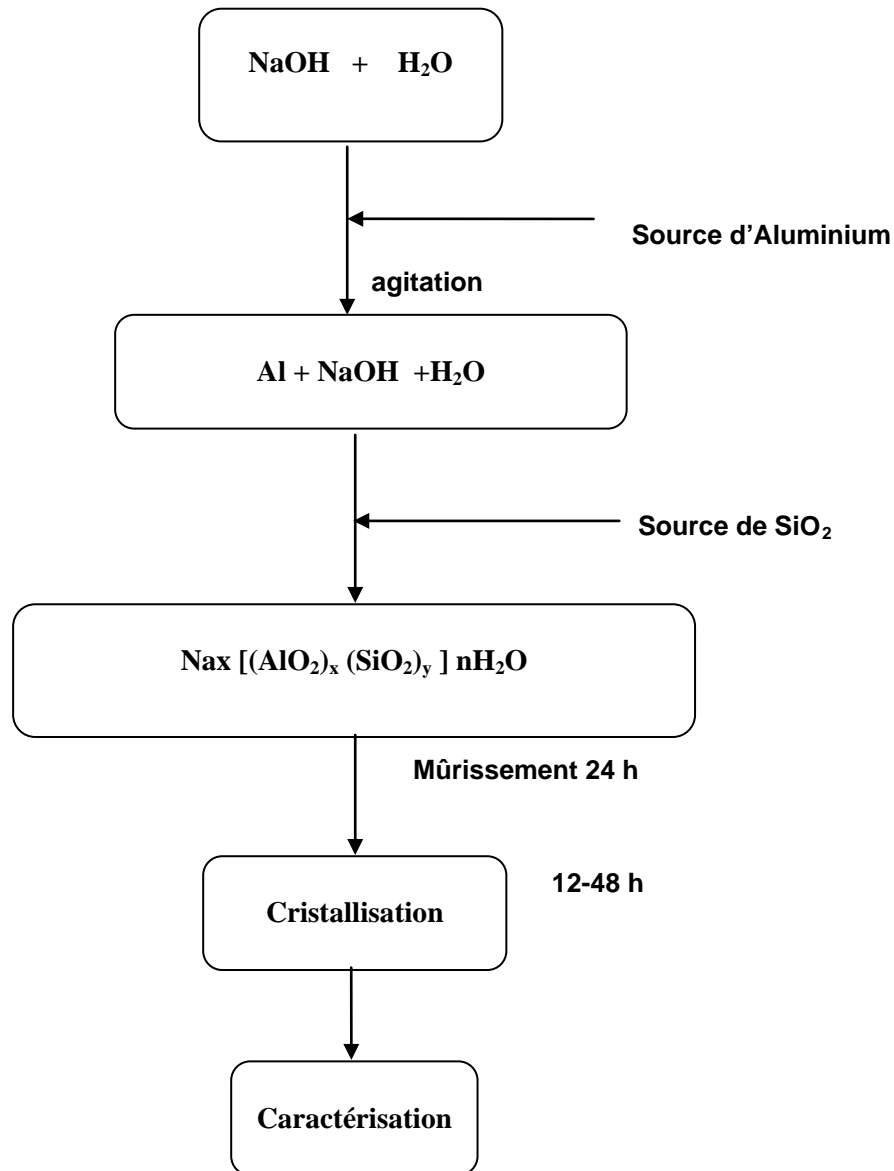


Figure 7 : Mode opératoire d'élaboration du matériau faujasite NaY

IV.2.2. Elaboration du matériau NaZSM-5

La zéolite ZSM-5 a été élaborée par cristallisation hydrothermale, dans des autoclaves en acier inoxydable, chemisés de téflon à une température de 170°C pendant 72 heures et cela à partir d'un mélange de solutions contenant du NaOH, de silicium, d'aluminium, de bromure de tétrapropylammonium TPABr et de l'eau distillée.

Les conditions d'élaboration sont données comme suit :

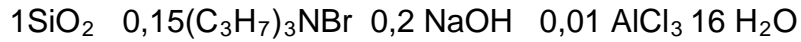
- Stœchiométrie du gel de départ selon D.W.Breck [80] :



- Nature de réactifs

Nature	Firme
SiO ₂	Degussa
NaOH	Merck
(C ₃ H ₇) ₄ NBr	Merck
AlCl ₃ 6H ₂ O	Merck
Al ₂ O ₃	Vista
Copeaux Al	Merck
Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	Merck

- Température de cristallisation =140-170°C
- Temps de cristallisation =72 h
- Rapport molaire =100

Pour NaZSM-5, échantillon N°5 (E5) :

pH initial =13

pH final =12,5

Pour E6 : $1\text{SiO}_2 \quad 0,15(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NBr} \quad 0,2 \text{ NaOH} \quad 0,01 \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad 20 \text{ H}_2\text{O}$

pH initial =13

pH final =12,5

Pour E7 : $1\text{SiO}_2 \quad 0,15(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NBr} \quad 0,2 \text{ NaOH} \quad 0,01 \text{ Al} \quad 20 \text{ H}_2\text{O}$

pH initial =7

pH final =9

Pour E8 : $\text{SiO}_2 \quad 0,15(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{NBr} \quad 0,2 \text{ NaOH} \quad 0,01 \text{ Al}[\text{O}(\text{CH}_3)_2]_3 \quad 18 \text{ H}_2\text{O}$

pH initial =12

pH final =11

Dans un autoclave en acier inoxydable chemisé en téflon, on fait dissoudre NaOH dans l'eau distillée, ensuite, on ajoute le bromure de tétrapropylammonium (TPABr). Une fois que ce dernier se dissout, on ajoute la source d'aluminium puis graduellement la source de silice tout en agitant durant tout le procédé, après 72 h de chauffage à 170°C, la solution contenue dans le godet est filtré, on recueille la phase solide qu'on lave à l'eau distillée jusqu'au pH neutre, puis la solution est séchée. La solution obtenue est une poudre blanche.

Le mode de préparation est présenté dans la figure 8:

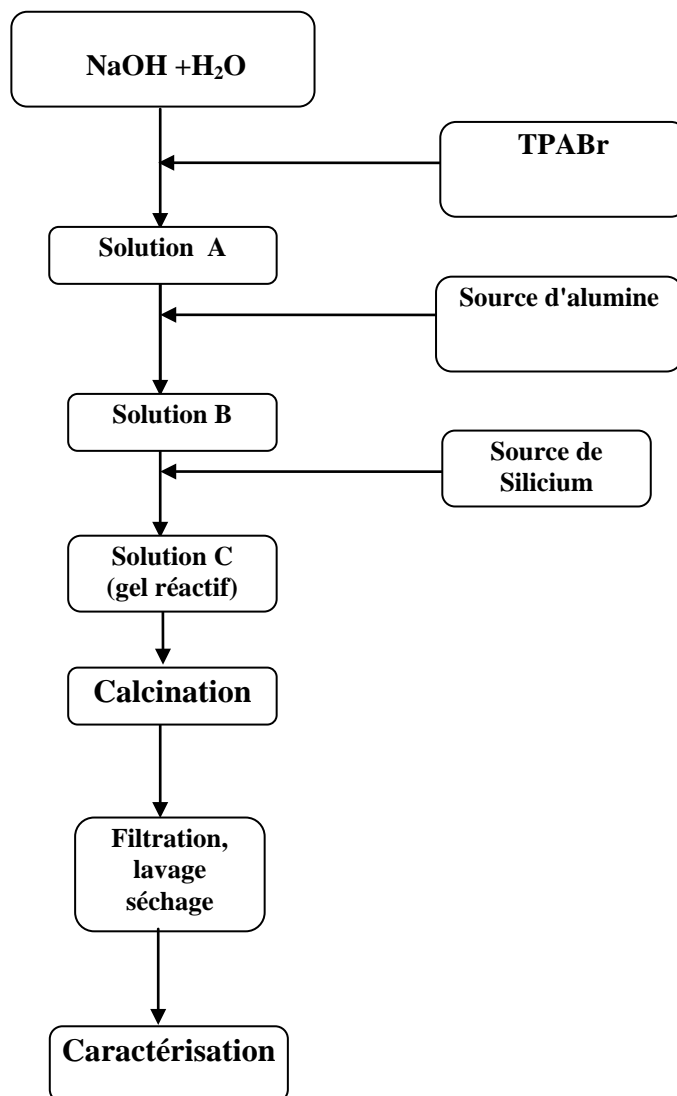


Figure 8: Mode d'élaboration du matériau NaZSM-5

L'autoclave en acier inoxydable chemisé en téflon utilisé pour l'élaboration des différents matériaux est illustré par la figure 9.



1 / Autoclave métallique



2 / Chemise en téflon

Figure 9 : Schéma de l'autoclave d'élaboration des matériaux microporeux

IV.3. Elaboration des matériaux aluminophosphates et leurs dérivées

IV.3.1. Elaboration du matériau $\text{AlPO}_4\text{-11}$

Le matériau $\text{AlPO}_4\text{-11}$ est élaboré par cristallisation d'un gel obtenu à partir d'aluminium sous forme d'oxyde et de phosphore sous forme d'acide et de template organique. Le mode de préparation est présenté dans la figure 10:

Les conditions d'élaboration sont données comme suit :

- Stœchiométrie du gel de départ selon J.L.Richardson [104] :



- Nature et quantité de réactifs

Réactifs	Quantité/ (g)	Firme
Triisopropylate d'aluminium	14,58	Merck
H_3PO_4 (85%)	16,14	Prolabo
Dipropylamine	7,22	Merck
HF	2,91	Prolabo
H_2O	56	

- Température de cristallisation =170°C
- Temps de cristallisation =24 h
- pH initial = 5
- pH final = 4

Procédure d'élaboration

Une masse de triisopropylate d'aluminium est ajouté à une solution constituée de l'acide phosphorique et l'eau distillée. Après une agitation du mélange, on ajoute l'acide fluorhydrique et le dipropylamine, l'ensemble est agité jusqu'à homogénéisation du gel. Le godet en Téflon est effectué dans un autoclave, le mélange est chauffé à 170°C pendant 24 h. Le produit obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'au pH neutre, puis séché.

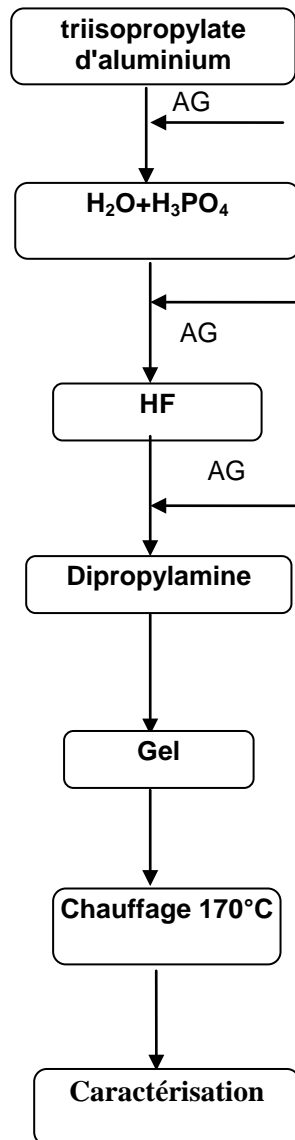


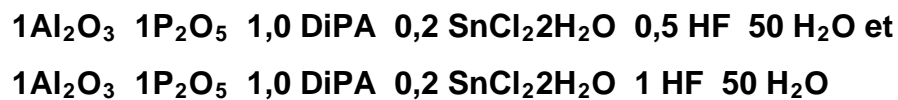
Figure 10 : Mode d'élaboration du matériau $\text{AlPO}_4\text{-11}$

IV.3.2. Synthèse du matériau SnAPO-11

Le matériau SnAPO-11 est élaboré par cristallisation d'un gel obtenu à partir d'aluminium et de silicium sous forme d'oxyde et de phosphore sous forme d'acide, de chlorure d'étain et de structurant organique. Ce matériau a été élaboré selon deux différentes stœchiométries en faisant varier le pourcentage de l'acide fluorhydrique. Le mode de préparation est présenté dans la figure 11:

Les conditions d'élaboration sont données comme suit :

- Stœchiométrie du gel de départ selon J.J.Pluth [105] :



- Nature et quantité de réactifs

Nature	Quantité/ (g)	Firme
Catapal B (Al_2O_3)	14,29	Vista
H_3PO_4 (85%)	16,14	Prolabo
DiPA	7,0	Merck
Chlorure d'étain	3,15	Merck
HF	1,5 et 2,9	Prolabo
H_2O	58,6	

- Température de cristallisation = 170°C
- Temps de cristallisation = 24 h
- Mûrissement = 21 h
- pH initial = 6
- pH final = 4

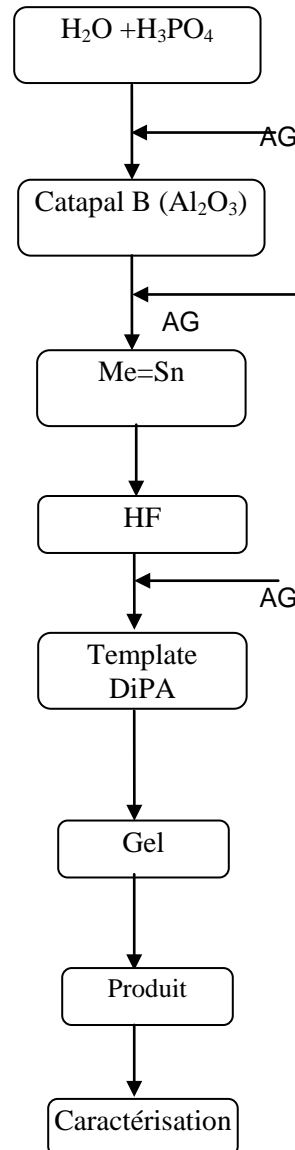


Figure 11. Mode opératoire d'élaboration du matériau SnAPO-11

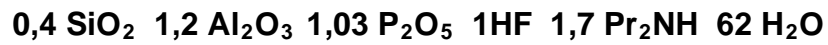
IV.3.3. Elaboration des silicoaluminophosphates

IV.3.3.1. Elaboration de la SAPO-31

Le matériau SAPO-31 est élaboré par cristallisation d'un gel obtenu à partir d'aluminium et de silicium sous forme d'oxyde et de phosphore sous forme d'acide et de structurant organique. Ce matériau a été élaboré avec et sans acide fluorhydrique. Le mode de préparation est présenté dans la figure 12.

Les conditions d'élaboration sont données comme suit :

- Stœchiométrie du gel de départ selon W.H. Baur [106] :



- Nature et quantité de réactifs

Réactifs	Quantité/ (g)		Firme
	Avec HF	Sans HF	
H ₃ PO ₄ (85%)	11,53	7,765	Prolabo
Catopal B	8,87	4,435	Vista
Ludox As-40	3,0	1,5	Merck
Pr ₂ NH	8,6	4,3	Merck
HF	2,5	-	Prolabo
H ₂ O	74,95	37,47	

- Température de cristallisation: 200°C
- Temps de cristallisation: 24 h

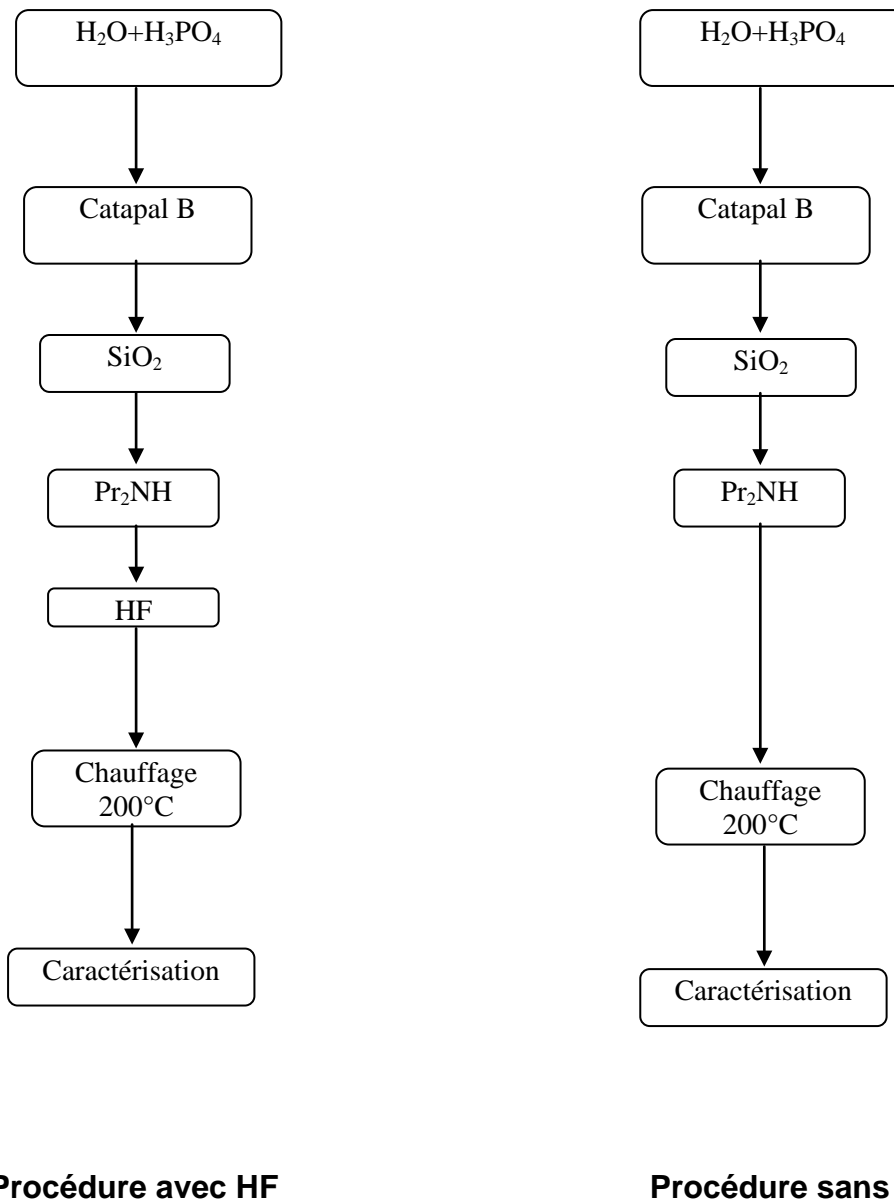
Elaboration avec HF

- pH initial =5
- pH final =8

Elaboration sans HF

- pH initial =4
- pH initial =7

La procédure d'élaboration est montrée par la figure suivante :



Procédure avec HF

Procédure sans HF

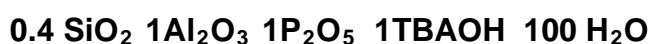
Figure 12. Mode opératoire d'élaboration du matériau SAPO-31 avec et sans HF

IV.3.3.2 Synthèse de la SAPO-41

Le matériau SAPO-41 est élaboré par cristallisation d'un gel obtenu à partir d'aluminium et de silicium sous forme d'oxyde et de phosphore sous forme d'acide et de structurant organique.

Les conditions d'élaboration sont données comme suit :

- Stœchiométrie du gel de départ selon R.M. Kirchner [107] :



- Nature et quantité de réactifs

Réactifs	Quantité/(g)	Firme
Catapal B (69%Al ₂ O ₃)	5.88	Vista
Aerosil (100%SiO ₂)	0.96	Degussa
H ₃ PO ₄ (85%)	4.6	Prolabo
TBAOH	3.77	Merck
H ₂ O	54	

- Température de cristallisation =200°C
- Temps de cristallisation =72 h
- pH initial = 7
- pH final =6

Procédure d'élaboration

Une quantité de catapal B est ajoutée à une solution constituée d'eau distillée et de l'acide phosphorique. Après agitation du mélange durant une nuit, on ajoute une masse de TBAOH et de la silice, l'ensemble est agité durant 2 h 30 jusqu'à homogénéisation du gel obtenu.

Le mélange est mis directement dans un autoclave en acier puis, il est chauffé à une température de 200°C pendant 72 h.

Le produit récupéré est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'au pH neutre ensuite séché à 100°C.

La procédure d'élaboration est montrée dans la figure suivante.

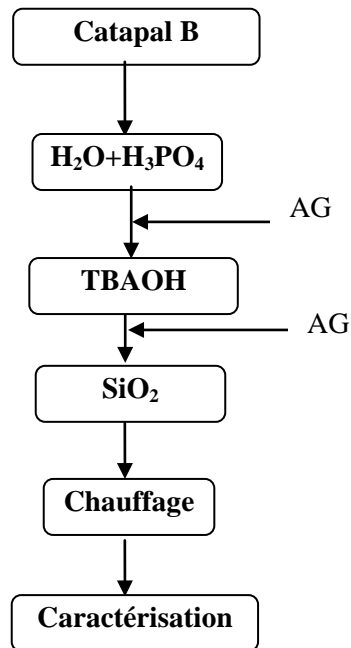


Figure 13. Mode opératoire d'élaboration du matériau SAPO-41

IV.4. Techniques de caractérisation utilisées

Les différents catalyseurs à base de matériaux élaborés ont été caractérisés à l'aide de différentes techniques. Dans ce qui suit nous allons donner les types d'équipement de caractérisation utilisés ainsi que les conditions opératoires des différentes analyses.

IV.4.1. Diffraction des rayons X

Les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X, les spectres ont été obtenues à l'aide de diffractomètres de marque Philips, type PW 1710 du Centre de recherche de Sonatrach (C.R.D.) (Boumerdes), et de type Philips PW 1800 du L.N.P.G (Grenoble) (France), et de type Philips PW 1710 du HCR (Frantz Fanon) en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre dans la gamme $5 < 2\theta < 80$.

IV.4.2. Spectroscopie infrarouge

Les catalyseurs ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type paragon 100 de marque Perkin Elmer du Commissariat à l'énergie atomique (C.O.M.E.N.A.), Draria (Alger). Les échantillons sont préparés sous formes de pastilles dans du KBr spectrale (1mg de catalyseur pour 300 mg de KBr) dans l'intervalle $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$.

IV.4.3. Fluorescence X

Les échantillons ont été analysés par fluorescence X en utilisant un appareil de type Burker-AXS SR S 3400 du Centre de recherche de Sonatrach (C.R.D.) (Boumerdes).

IV.4.4. Microscope électronique à balayage

Les microscopies électroniques à balayage utilisés pour l'observation de la morphologie des grains sont de type Philips XL 20 du CRD (Boumerdes) et de type Geole Philips XL 30 du INPG (Grenoble) (France).

IV.4.5. Microscope optique

Le microscope optique utilisé pour la caractérisation des matériaux élaborés est de type Leitz Metallux 3, l'observation des échantillons se réalise sous une lumière réfléchie (champs noir) ou lumière polarisée.

IV.4.6. Absorption atomique

Le spectromètre d'absorption atomique utilisé est de type Perkin Elmer modèle 1100B du Centre de recherche de Sonatrach (C.R.D.) (Boumerdes).

Avant l'analyse, on mélange 200 mg d'échantillon avec 1 g de fondant (méthaborate de lithium) dans des capsules en platine. Le mélange est chauffé à 1000°C pendant 15 mn et après refroidissement, on ajoute une quantité d'acide chlorhydrique. On ramène la solution dans un bain marie et sous agitation pendant

15 mn. La solution est récupérée dans un erlenmeyer puis ajustée avec de l'eau distillée jusqu'à 100 cc.

IV.4.7. Détermination de l'acidité de surface des phases élaborées

La détermination de l'acidité totale de surface des solides microporeux (acidité de Brønsted et Lewis) est basée sur le dosage en retour d'une base, mise en excès dans un milieu apolaire et anhydre par un acide approprié.

Réactifs utilisés :

Nature	Normalité / N	Préparé dans	Firme
HClO ₄	0.1	Ethanol	Merck
Butyl amine	0.1	Hexane	Merck
Ethanol (94%)			Merck
Hexane			Merck
Rouge de méthyle	0.1%	Ethanol	

Mode opératoire

0,1g de chaque catalyseur placé dans un tube à essai fileté sont activés à 150°C durant 6 h, cette activation permet d'évacuer les impuretés et l'eau dans les pores sous l'effet de la chaleur.

Les catalyseurs sont imprégnés avec 5 ml de butylamine. Les tubes sont fermés et mis sous agitation pendant 24 h, temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption s'établit. On filtre la solution et on ajoute 5 ml d'éthanol plus une goutte d'indicateur coloré, le tous est agité et dosé par l'acide HClO₄ (0,1N) préparé dans de l'éthanol.

Acidité totale

L'acidité totale est définie comme étant le nombre de mole de BuNH₂ adsorbée par unité de masse de catalyseur.

$$\text{Acidité totale} = (V1N1 - V2N2)/M$$

où

V1 : Volume de butylamine initial

N1 : Normalité de la butylamine initial

V2 : Volume de l'acidité hypochlorique

N2 : Normalité de l'acide hypochlorique

M : Masse du catalyseur

IV.5. Etude des performances catalytiques

La réaction d'amination de par l'octanol en phase gazeuse est utilisée comme réaction test, afin d'évaluer les performances catalytiques des différents solides microporeux élaborés. A cet effet, nous avons utilisé l'installation de catalyse montrée par les figures 14 (a,b).

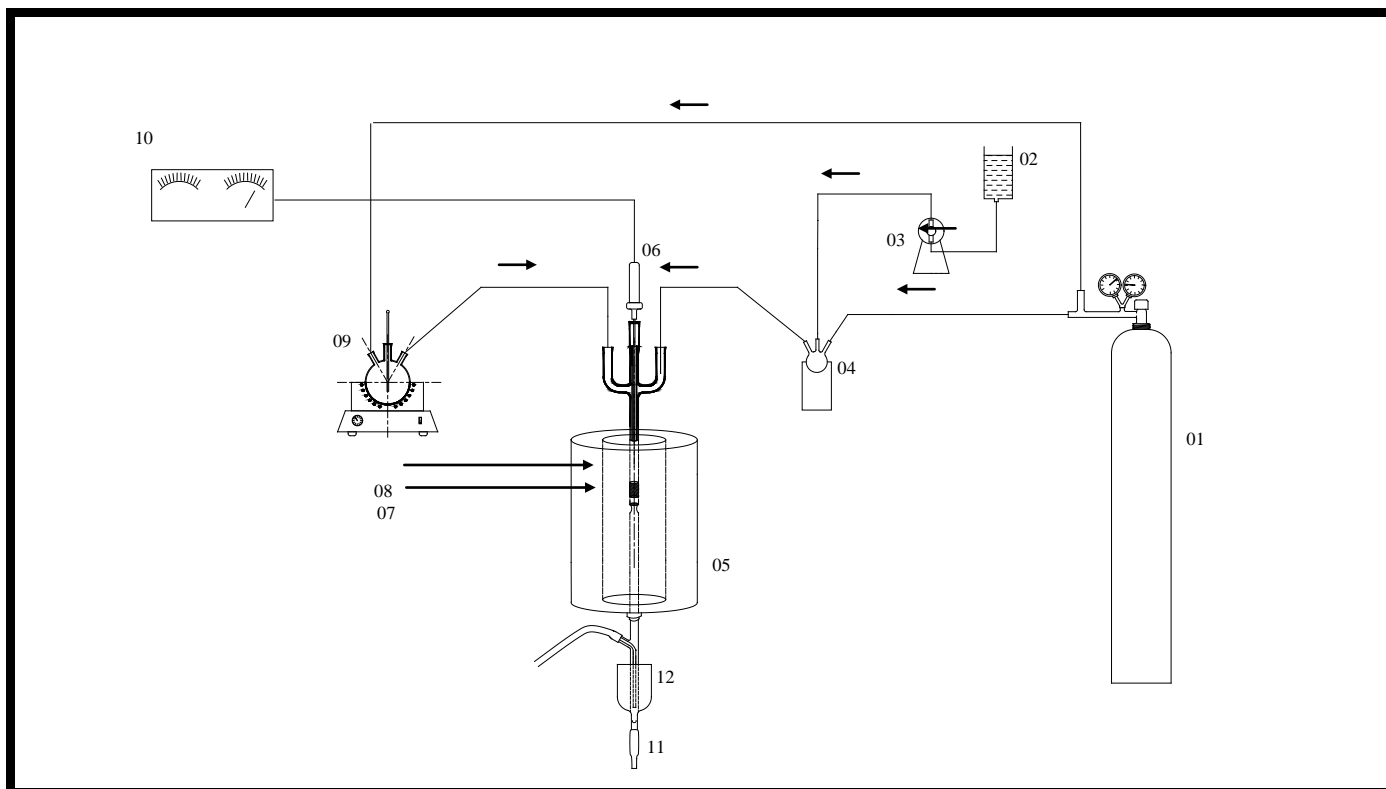
L'octanol(2) est injecté dans l'évaporateur(4) à l'aide d'une pompe doseuse(3), le réactif sous forme vapeur est entraîné à l'aide d'un gaz inerte (argon) (1). De même, l'ammoniac(9) est introduit dans le réacteur par la même manière.

Le réacteur est un tube en pyrex contenant un lit de catalyseur(8) et chauffé à l'aide d'un four(5). La lecture de la température de la réaction se fait à l'aide d'un thermocouple (Chrome/ Nickel)(6).

Les produits de réaction sont récupérés dans un vase de récupération(11) refroidi avec un mélange glace et de sel(12). La prise d'échantillon s'effectue dans le temps.

IV.5.1. Etude de l'évolution dans le temps

L'étude de l'évolution dans le temps du processus a été réalisée en analysant les différents échantillons pris dans le temps par chromatographie en phase gazeuse. La quantité du catalyseur utilisé lors des expériences a été fixée à 0,5 g avec une vitesse spatiale de 8 h^{-1} avec un rapport molaire octanol /ammoniac de 1 :3, débit d'azote= $0,2 \text{ ml s}^{-1}$. De même, le débit du gaz vecteur a été maintenu constant .La prise des échantillons se fait chaque 15 mn.

**Légende :**

- 1- Argon
- 2- Octanol
- 3- Pompe doseuse
- 4- Evaporateur
- 5- Four
- 6- Thermocouple
- 7- Laine de verre
- 8- Lit de catalyseur
- 9- Plaque chauffante
- 10- Régulateur de température
- 11- Vase de récupération
- 12- Mélange de refroidissement

Figure 14(a) : Schéma de l'installation de catalyse en phase gazeuse des différents matériaux élaborés.

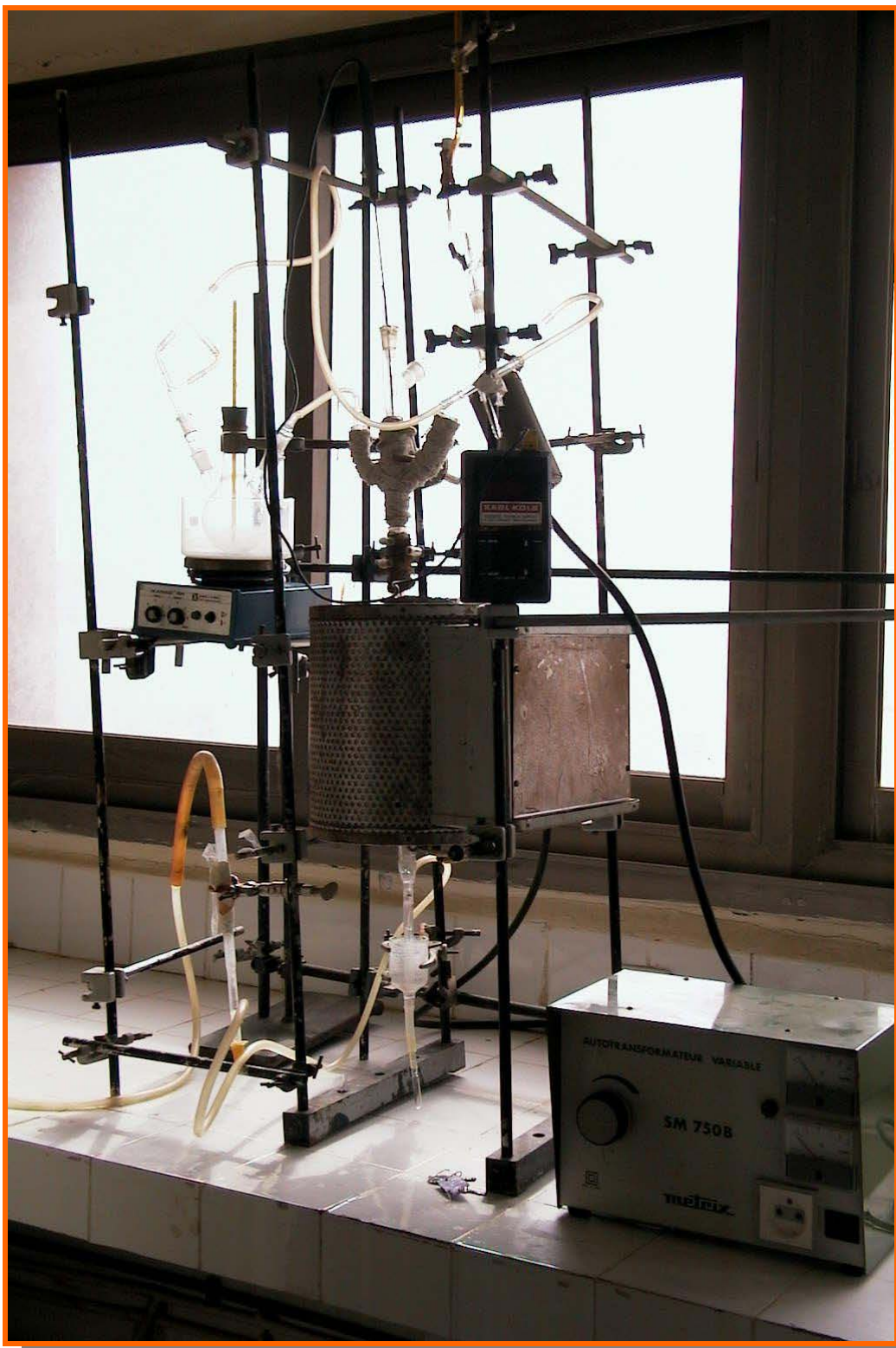


Figure 14 (b) : Schéma de l'installation des tests catalytiques en phase gazeuse.

IV.5.2. Analyse chromatographique des échantillons

L'analyse des échantillons a été réalisée en utilisant un chromatographe de marque HP-5890 série II du CRD (Boumerdes). IL est composé d'un injecteur, d'un détecteur FID, d'un four permettant d'effectuer des analyses en isothermes ou en programmation de température et d'une colonne capillaire en silice fondue se présentant comme un tube de faible section enroulé sur lui même, de 25 m de longueur et 0,32 mm de diamètre intérieur, elle referme une phase stationnaire de type HP-5 (méthylphenylsilicone 5% de phenyl) dont l'épaisseur du film est de 0,25 μm .

Le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène, on utilise une programmation de température allant de tinitiale =80°C et tfinale =230°C avec une pente de 3°C/min.

$P_{\text{H}_2} = 1,2 \text{ bar}$

$P_{\text{air comprimé}} = 1,8 \text{ bar}$

La quantité injecté par échantillon est de 0,4 μL

En ce qui concerne les échantillons élaborés de type $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et dérivés, l'analyse par chromatographie a été réalisée au COMENA (Draria), L'appareil utilisé est de type Perkin Elmer series 8500. La colonne utilisée est une capillaire : 50m de longueur et 0,25 mm de diamètre intérieur, (50% de methyl et 50% phenyl silicone), le gaz vecteur utilisé est l'hélium, on utilise une programmation de température allant de 180°C à 280°C avec une pente de 10°C/min.

$T^\circ = \text{injecteur} : 300^\circ\text{C}$

$T^\circ = \text{Détecteur (FID)} : 350^\circ\text{C}$

Pression du gaz vecteur = 8 Psig

V. Résultats et discussion

V.1. Elaboration des aluminosilicates

V.1.1. Influence de quelques paramètres de cristallisation

La représentation d'élaboration des aluminosilicates est décrite dans la tableau 2. Les compositions molaires des gels de NaY et de NaZSM-5 sont respectivement les suivantes :



Tableau 2. Description représentative des élaborations des aluminosilicates

Echantillon	Rapport molaire des gels			Source d'aluminium	T(°C)	t(h)	Résultats de DRX
	Si/Al	Na ⁺ /Si	H ₂ O/Si				
E1	5	0,41	24	Al ₂ O ₃	90	36	FAU + gel
E2	5	0,41	21	Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	100	12	Gel
E3	5	0,41	24	Al métallique	100	48	FAU (NaY)
E4	5	0,41	22	AlCl ₃ 6H ₂ O	90	24	Gel +FAU
E5	100	0,2	16	AlCl ₃ 6H ₂ O	170	72	MFI (NaZSM-5)
E6	100	0,2	20	Al ₂ O ₃	150	72	MFI
E7	100	0,2	20	Al métallique	150	72	MFI
E8	100	0,2	18	Al[OCH(CH ₃) ₂] ₃	140	7é	MFI

Les différentes élaborations ont été réalisées selon les conditions données dans la partie expérimentale (IV.2.1) et (IV.2.2). Nous avons fait varier quelques paramètres tels que la source d'aluminium, la température chauffage, le temps de cristallisation ainsi que le nombre de moles d'eau.

A partir des gels dont les rapports molaires H_2O/Si compris entre 16 à 24 (les échantillons E3 et E5, E6, E7, E8 respectivement), la cristallisation complète de NaY et de la NaZSM-5 a eu lieu pendant 48 h et 72 h. La transformation du gel (N° E3) avec un rapport molaire H_2O égale à 24 à un produit pur de faujasite (FAU) s'est effectuée en utilisant une source d'aluminium métallique et à 100°C. L'utilisation des autres sources d'aluminium dans ce cas n'a pas donner des produits purs malgré l'apparition de quantités mineures de faujasite NaY (FAU) (échantillon E1 et E4).

Le gel N°E1 obtenu à partir de Al_2O_3 et de rapport H_2O/Si égale à 24, s'est transformé en FAU mais en présence de phase amorphe à 90°C et pendant 36 h. Cette température et ce temps de cristallisation n'étaient pas suffisant pour obtenir un produit final pur. Par contre, à 100°C aucune cristallisation n'a lieu (échantillon E2) pendant 12h de chauffage. Le produit récupéré est une phase amorphe.

En faisant varier la source d'aluminium, le rapport H_2O/Si et la température de chauffage, les gels (échantillon E5 à E8) ont donné tous des produits purs (MFI) (mobil five ou ZSM-5). Il apparaît donc que la préparation des gels de départ de NaZSM-5 à partir de différentes sources d'aluminium n'a pas d'influence directe sur le produit final. Par contre, cette influence apparaît clairement dans l'obtention des cristaux de NaY (FAU). Effectivement, seul l'alumine métallique mélangé aux autres réactifs a permis l'obtention de produit pur à 100°C et pendant 48 h.

V.1.2. Microscope optique

Généralement avant de caractériser nos échantillons par la technique de diffraction des rayons X, nous effectuons des observations à l'aide de microscope optique.

Les micrographies des échantillons E5 à E8, illustrées par les figures 15 (a) à 15 (d) montrent l'existence de petits cristaux réfléchissant la lumière. Ces derniers sont plus au moins homogènes et ne forment pas d'agrégats comme c'est le cas de l'échantillon E2 (figure16).

L'apparition de ces petits cristaux est un indice de transformation du gel de départ en produit cristallisé recherché. Cette observation n'est pas suffisante et a été complétée par la suite d'analyse par diffraction des rayons X pour l'identification des phases.

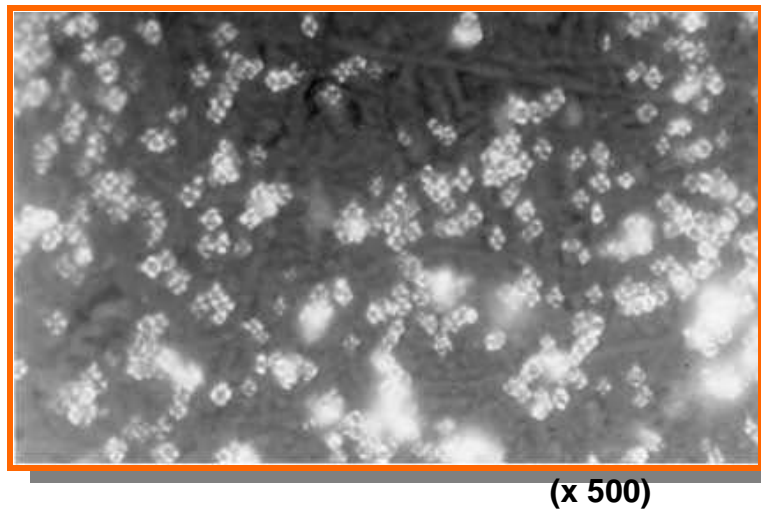


Figure 15(a). Micrographie de l' échantillon E5 après élaboration

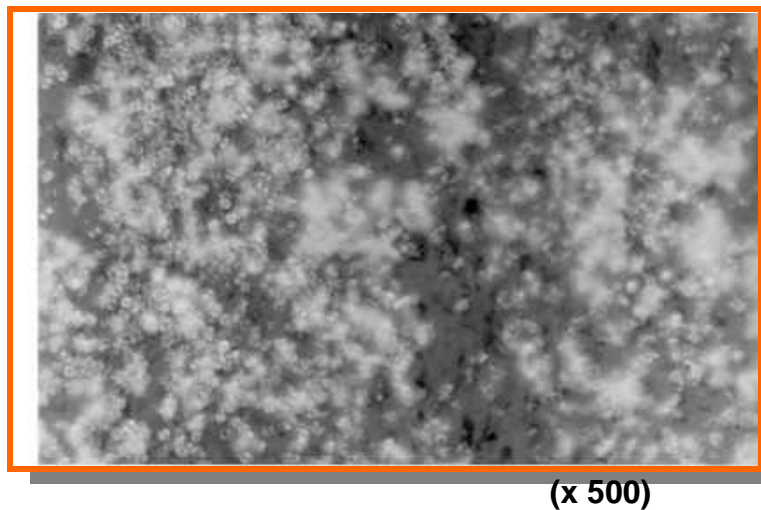
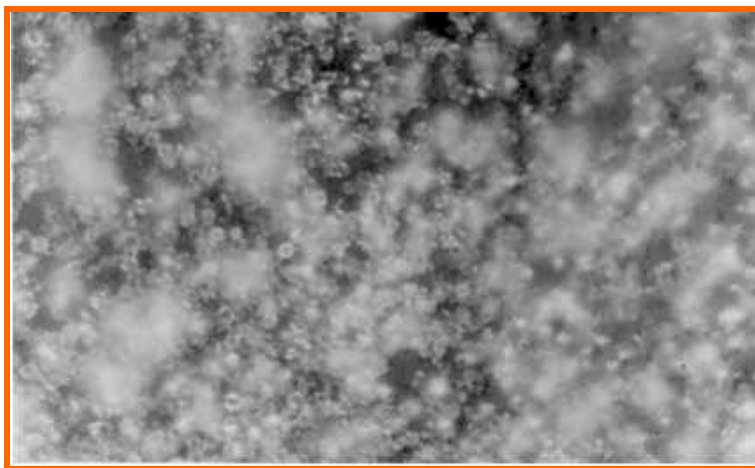
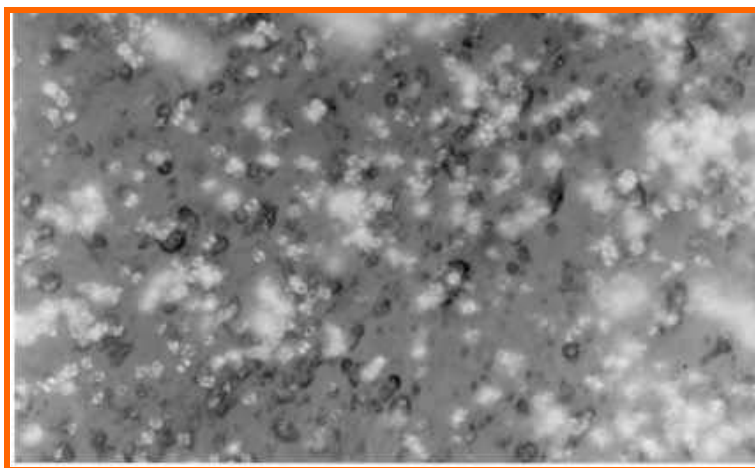


Figure 15 (b). Micrographie de l' échantillon E6 après élaboration



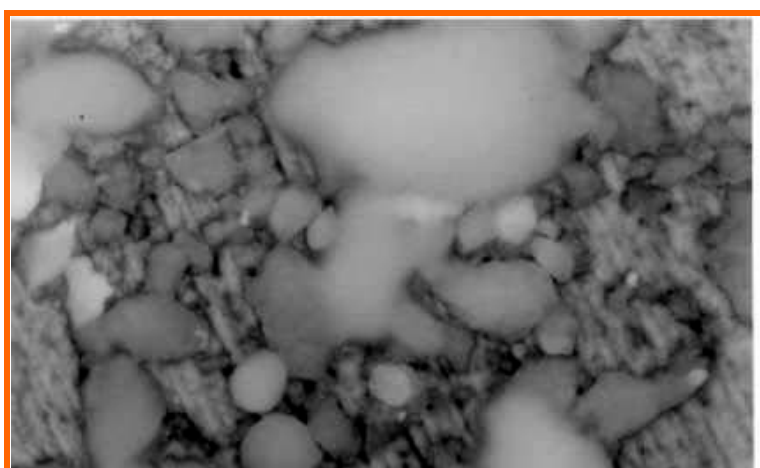
(x 500)

Figure 15(c). Micrographie de l' échantillon E7 après élaboration



(x 500)

Figure 15(d). Micrographie de l'échantillon E8 après élaboration



(x 100)

Figure 16. Micrographie de l'échantillon E2 après élaboration

V.1.3. Diffraction des rayons X

La figure 17 montre le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E3. Cet diffractogramme est caractéristique d'une faujasite NaY bien cristallisée. L'identification de cet échantillon (E3) a été réalisée par comparaison de ces pics de cristallisation par rapport à ceux donnés par M.M.Treacy [43]. Le tableau 3 illustre cette identification par comparaison.

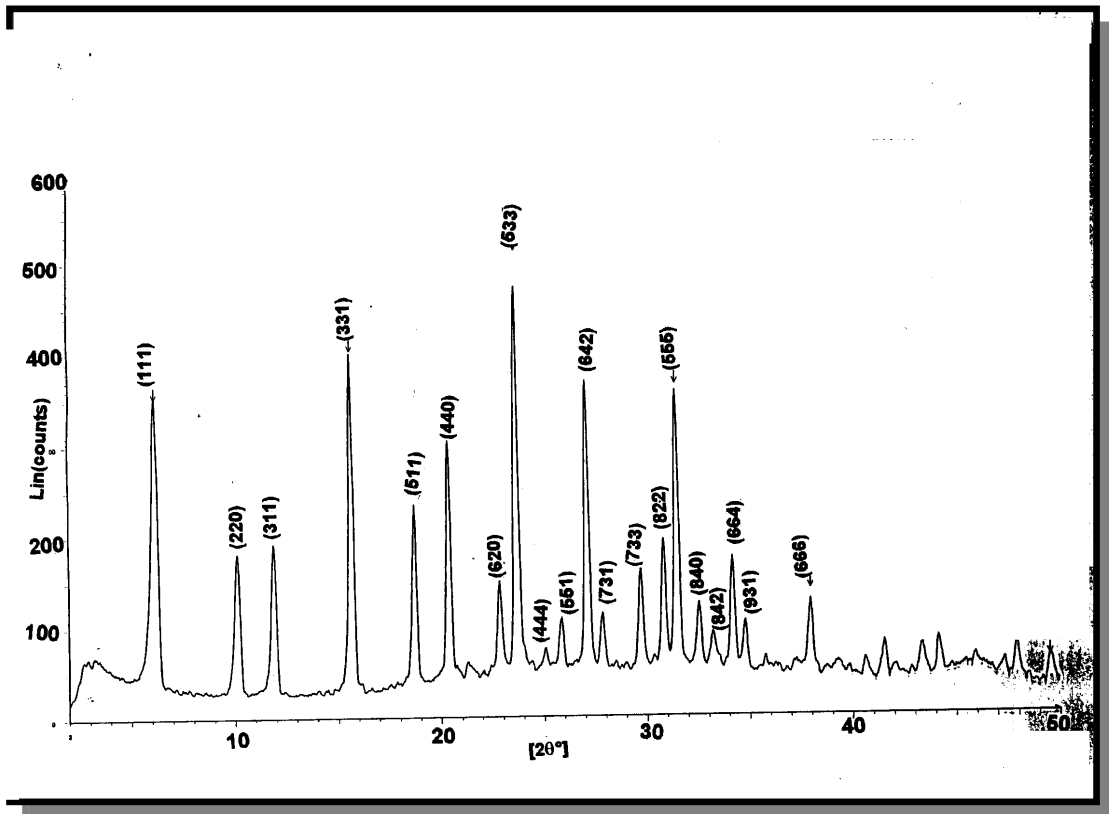


Figure 17 . Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E3 NaY (obtenu avec de l'aluminium métallique)

Tableau 3. Valeurs des distances inter-réticulaires et intensités relatives de NaY élaboré (échantillon E3).

Référence[43]			Echantillon E3	
d(A°)	I rel	h k l	d(A°)	I rel
14,282	100,0	111	14,31716	68,5
8,747	9,3	220	8,71530	38,9
7,459	7,4	311	7,4282	39,1
5,676	10,6	331	5,65098	78,4
4,761	4,1	511	4,73684	46,3
4,373	4,0	440	4,35297	63,8
3,912	0,7	620	3,88926	31,9
3,773	6,5	533	3,75161	100,0
3,571	0,2	444	3,54811	16,3
3,464	1,1	551	3,44146	21,8
3,306	3,9	642	3,28377	79,0
3,221	0,4	731	3,20273	21,6
3,022	1,2	733	3,00097	35,6
2,916	0,7	822	2,89758	43,8
2,857	3,5	555	2,83769	71,0
2,766	1,3	840	2,74730	28,4
2,699	0,2	842	2,69540	21,0
2,637	2,1	664	2,61976	35,8
2,593	0,8	931	2,57720	24,3
2,381	1,1	666	2,36715	27,0
2,231	0,3	775	2,21939	11,7
2,187	0,3	880	2,17103	17,3
2,098	0,3	1133	2,08581	16,7
2,062	0,6	884	2,04960	18,9
1,909	0,6	1082	1,89755	16,1
1,849	0,2	977	1,83844	12,1

De même, les diffractogrammes des échantillons E5 à E8 sont montrés par les figures 18 (a) à 18 (d) et sont caractéristiques de zéolites NaZSM-5 bien cristallisées.

L'identification de ces échantillons a été réalisée par le même principe que celui de l'échantillon E3.

D'après ces diffractogrammes (échantillon E5 à E8), il apparaît que tous les échantillons ont les mêmes pics de cristallisation mais en comparant toutes les distances inter-réticulaires ainsi que les plans hkl correspondant (tableau 4) nous pouvons faire les constatations suivantes :

- ✓ L'échantillon E6 de NaZSM-5 pur présente des plans de cristallisations (011), (020), (131), (040), (113), (601), (044), (080), (536) et (307) qui n'apparaissent pas dans les autres échantillons.
- ✓ L'échantillon E7 présente aussi des plans hkl tels que (201) et (153) qui n'apparaissent pas dans les échantillons E5 et E8 qui présentent les mêmes types de plans de cristallisations.

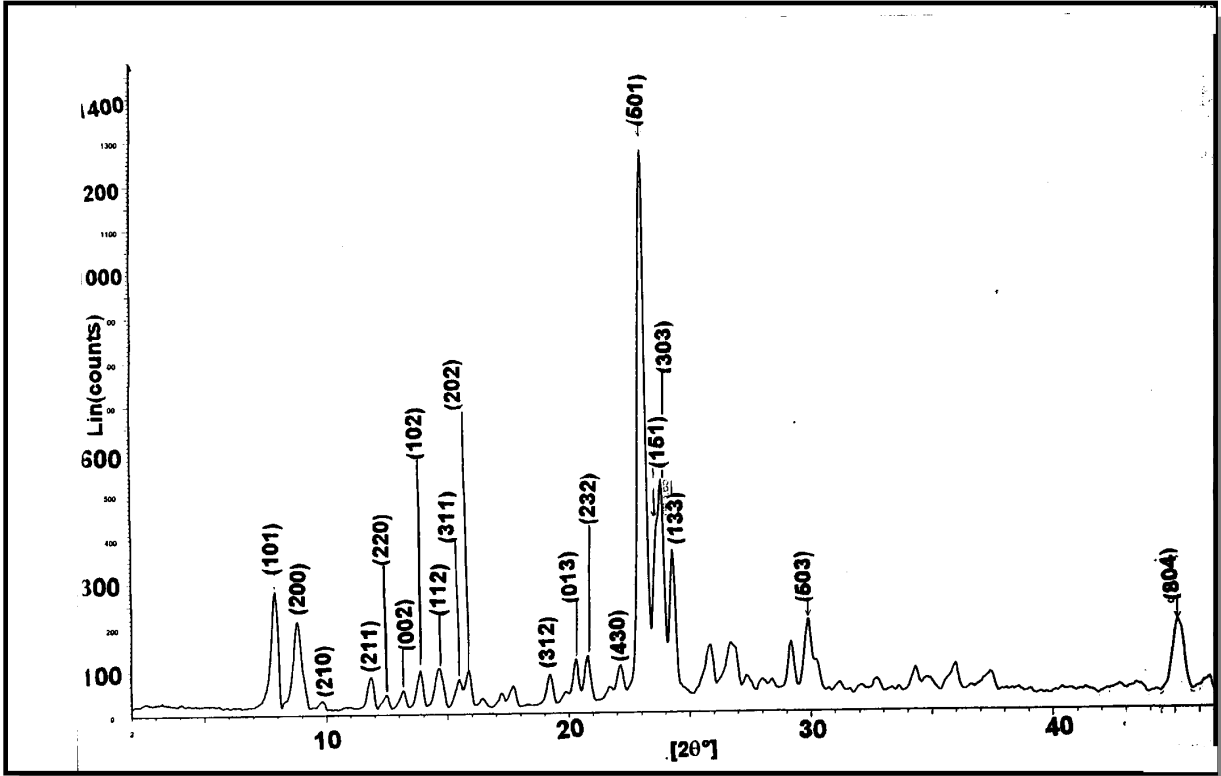


Figure 18 (a). Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E5 (NaZSM-5 obtenu avec AlCl_3)

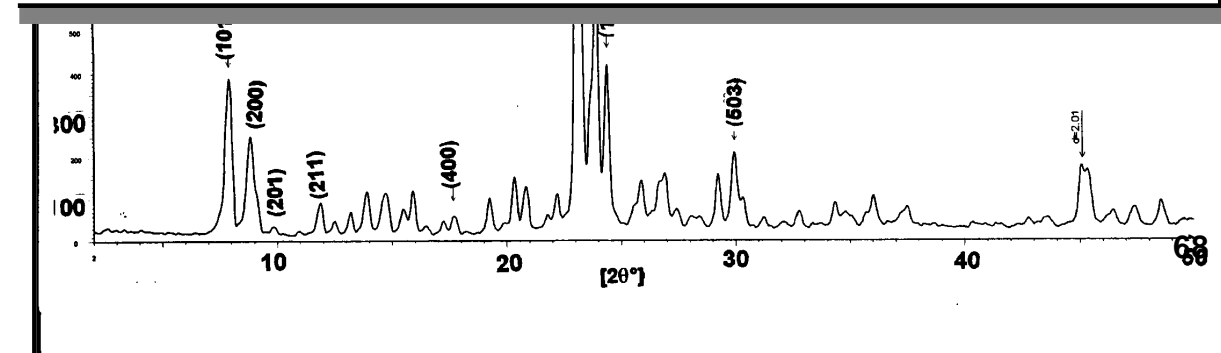
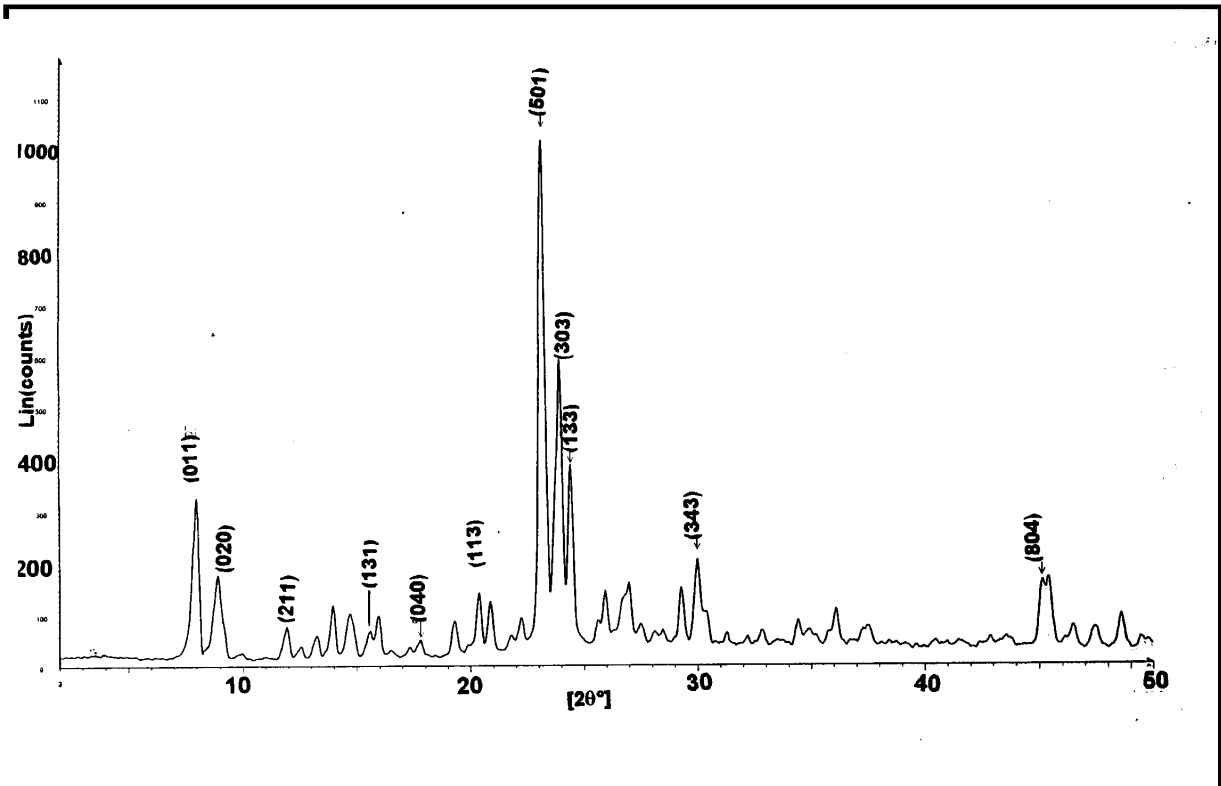


Figure 18 (c). Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E7 (NaZSM-5) obtenu avec Al métallique

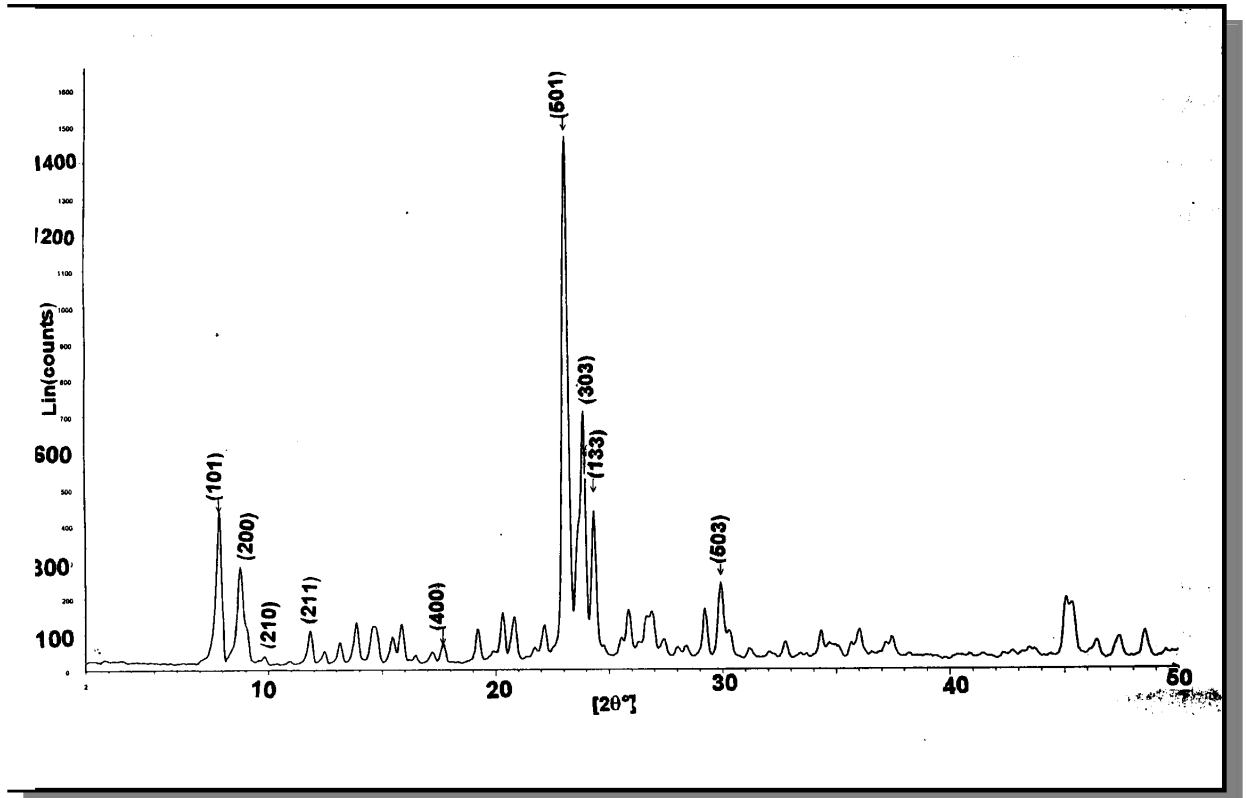


Figure 18 (d). Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E8 (NaZSM-5) obtenu avec $Al[OCH(CH_3)_2]_3$

Tableau 4. Distances inter-réticulaires et intensités des pics de cristallisation des échantillons E5, E6, E7, E8 (NaZSM-5)

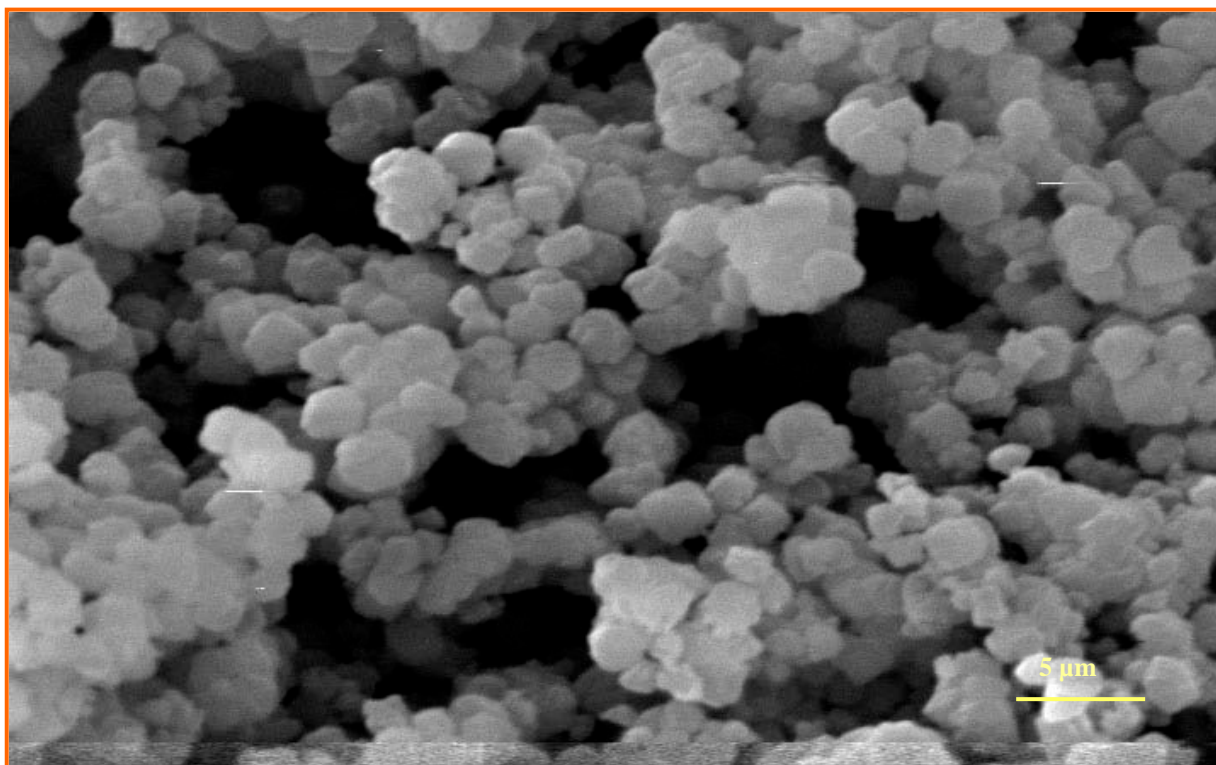
Référence [43]			Echantillon E5		Echantillon E6		Echantillon E7		Echantillon E8	
d(A)	I(Rél)	h k l	d(A°)	I(Rél)	d(A°)	I(Rél)	d(A°)	I(Rél)	d(A°)	I(Rél)

11,126	63,4	101	11,18782	21,6	-	-	11,25611	28,1	11,21522	31,9
11,105	46,7	011	-	-	11,09350	31,9	-	-	-	-
10,011	29,1	200	10,03970	16,0	-	-	10,07915	20,8	10,03697	20,4
9,949	34,1	020	-	-	-	9,94157	-	-	9,01319	2,9
8,943	4,4	210	8,98751	2,4	-	-	-	-	-	-
8,016	1,0	201	-	-	-	-	8,09674	1,4	-	-
7,436	2,7	211	7,45755	7,5	7,42734	7,4	7,47651	7,4	7,46061	6,1
7,057	5,3	220	7,09075	4,0	7,05951	3,6	7,11250	3,6	7,08988	4,3
6,691	6,4	002	6,71435	4,9	-	-	6,73315	5,3	6,71877	5,2
6,346	16,2	102	6,37707	8,5	6,34955	11,5	6,38474	8,9	6,37333	9,1
6,046	8,3	112	6,04887	8,7	6,03095	9,9	6,04021	8,0	6,02243	8,4
5,720	0,8	311	5,71710	6,5	-	-	5,73408	6,7	5,72202	6,2
5,697	9,5	131	-	-	5,68954	6,5	-	-	-	-
5,563	5,7	202	5,58264	8,1	5,55959	9,5	5,58439	8,7	5,56842	10,4
5,358	1,7	212	5,39973	2,5	-	-	5,38104	2,8	5,38062	2,8
5,521	3,4	321	5,14879	5,0	5,12014	3,3	5,15249	3,4	5,14260	4,1
5,005	2,4	400	5,01298	4,9	-	-	5,01324	4,3	5,00518	4,5
4,975	5,3	040	-	-	4,98615	4,7	-	-	-	-
4,598	8,1	312	4,61527	6,9	4,60018	8,5	4,61856	8,9	4,61054	9,5
4,438	2,6	331	4,46658	4,4	-	-	-	-	-	-
4,353	7,0	013	4,37261	10,1	4,35683	13,8	4,37262	11,4	4,36751	13,7
4,262	3,2	232	2,27553	11,0	-	-	4,26897	9,7	4,26205	10,3
4,254	4,0	113	-	-	4,25447	12,2	-	-	-	-
4,075	3,0	203	4,09315	4,6	4,07771	5,6	4,09162	8,2	4,07904	5,2
3,995	5,8	430	4,01509	9,2	3,99502	9,0	4,01278	8,2	4,00397	9,9
3,836	100	501	3,84589	100,0	3,83332	100,0	3,84578	100	3,84116	100,0
3,815	78,5	051	-	-	-	-	-	-	-	-
3,747	31,1	151	3,75731	32,4	-	-	-	-	-	-
3,709	48,2	303	3,72467	43,0	3,71085	58,0	3,72289	50,8	3,72038	56,9
3,640	40,3	133	3,65608	28,6	3,64181	38,1	3,65441	31,4	3,64811	35,2
3,475	3,0	323	-	-	3,47568	8,5	3,48349	5,8	-	-
3,430	13,8	432	3,44543	11,3	3,43323	14,1	3,44377	12,1	3,44008	12,2
3,337	2,7	600	3,33723	12,7	3,33355	12,8	-	-	-	-
3,316	2,8	060	3,31431	11,5	-	-	-	-	3,31494	13,0
3,300	9,9	104	-	-	3,30347	15,6	3,31529	11,0	-	-
3,256	0,7	114	3,25037	5,8	-	-	3,25201	6,1	3,25006	3,2
3,238	0,7	601	-	-	3,24266	7,7	-	-	-	-
3,178	0,7	161	3,18428	5,3	-	-	-	-	-	-
3,173	1,3	204	-	-	3,17338	6,3	3,18367	4,5	-	-
3,132	2,5	124	-	-	3,13365	6,6	3,14140	4,1	-	-
3,044	12,1	352	3,05755	14,0	3,04642	14,7	3,05374	11,8	3,05152	13,5
2,98	7,5	503	2,98608	16,0	-	-	2,98420	16,6	2,98008	18,2
2,973	1,1	343	-	-	2,97628	20,1	-	-	-	-
2,958	0,8	314	2,95258	9,6	2,94253	-	-	-	-	-
2,938	7,3	153	-	-	-	-	2,94990	8,0	-	-
2,855	1,9	523	2,86546	4,9	2,85789	6,0	2,86442	3,8	2,86191	4,2
2,782	0,6	404	2,78793	4,3	-	-	-	-	2,78426	3,6
2,776	0,7	044	-	-	2,77752	5,3	-	-	-	-
2,723	4,6	632	2,73088	5,4	2,72531	6,4	2,73214	5,6	2,73026	4,9
2,601	6,6	552	2,60876	9,3	2,60288	8,4	2,60989	7,4	2,60835	7,3
2,577	1,8	731	-	-	-	-	-	-	2,57683	5,4
2,565	1,7	434	-	-	2,56773	6,6	2,56157	4,2	-	-
2,512	0,5	651	2,51669	6,0	-	-	2,51555	4,6	-	-
2,503	2,6	800	2,49364	8,3	-	-	2,49198	8,0	2,49069	9,5
2,487	1,9	080	-	-	2,48589	10,8	-	-	-	-
2,408	2,6	703	2,40056	6,7	-	-	-	-	-	-
2,394	0,7	534	-	-	2,39683	7,3	2,39771	5,6	2,39762	6,0
2,230	0,5	006	-	-	2,22651	4,5	-	-	-	-
2,073	1,8	833	-	-	-	-	2,07858	4,0	2,07553	4,2
2,004	6,8	804	2,00582	15,0	2,00654	15,9	-	-	2,00712	14,8
1,996	3,3	084	-	-	1,99521	16,5	7,99894	11,6	-	-
1,990	9,1	0101	-	-	-	-	-	-	-	-
1,958	0,9	284	1,95409	5,6	1,95190	7,3	1,95454	5,2	1,95299	5,6
1,948	3,6	436	-	-	-	-	-	-	-	-
1,914	2,2	853	1,91821	6,4	1,91421	6,9	1,91618	5,6	1,91641	6,9
1,874	0,6	2102	1,87582	-	-	-	1,87403	6,7	1,87277	7,7
1,870	2,1	536	-	-	1,87165	9,4	-	-	-	-
1,838	0,9	307	-	-	1,84072	5,0	-	-	-	-

V.1.4. Microscopie électronique à balayage

Généralement la zéolite de type faujasite NaY élaborée en milieu basique (en présence de cations alcalins) se présente sous forme de petits cristaux ayant des dimensions comprise entre 0,5 à 2 μm [4,108].

La micrographie de l'échantillon E3 de NaY obtenue par microscopie électronique à balayage est montrée par la figure 19. La morphologie des cristaux obtenus se rapproche à la forme cubique. Ces petits cubes ont des dimensions comprises entre 2 à 2,5 μm , ce qui est en concordance avec la bibliographie [4,108].



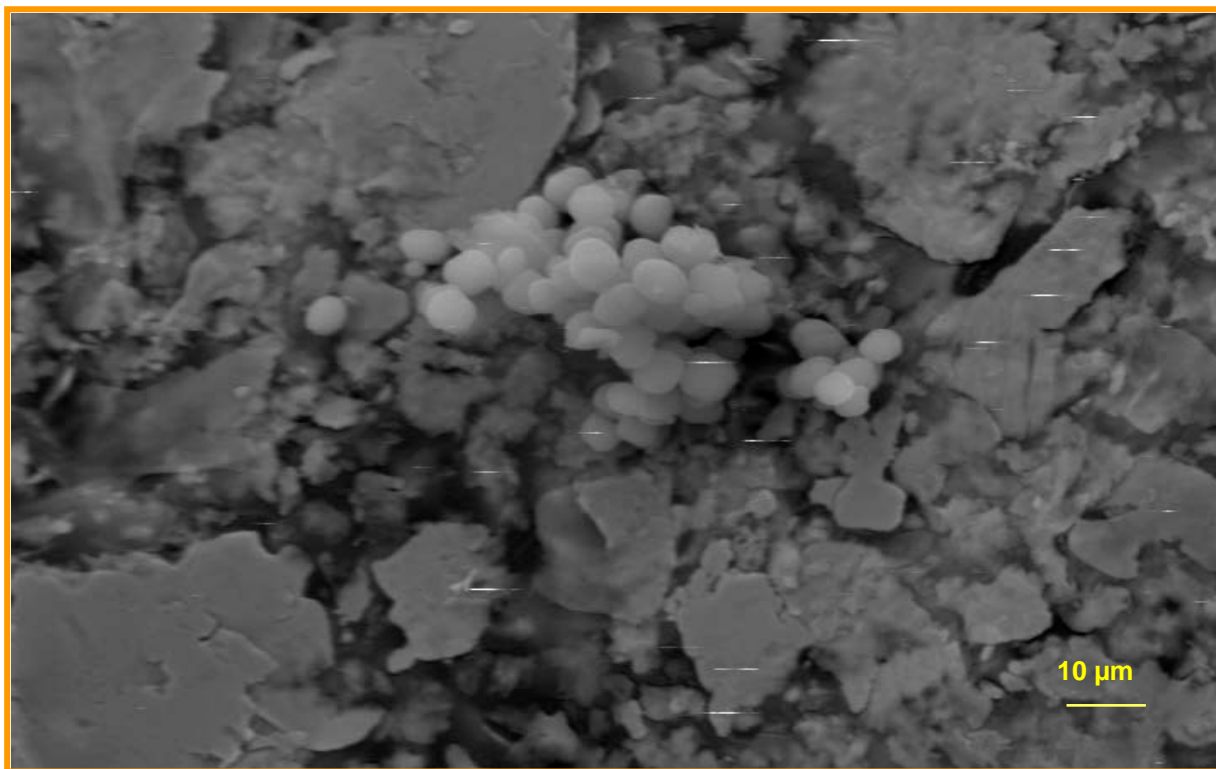
(x 5000)

Figure 19. Micrographie de l'échantillon E3 (NaY)

En ce qui concerne les zéolites de types pentasil NaZSM-5, les cristaux obtenus en présence d'ions OH^- sont de formes sphériques et ayant une dimension comprise entre 2 à 5 μm [27]. Par contre, en milieu acide et en présence d'ions F^- ,

les cristaux des ZSM-5 sont obtenus sous forme de bâtonnets prismatiques de dimension d'environ 30 μm [109,110].

Les micrographies des échantillons de NaZSM-5 avec différents rapport molaires $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ et différentes sources d'aluminium sont montrées par les figures 20 à 23.



(x1520)

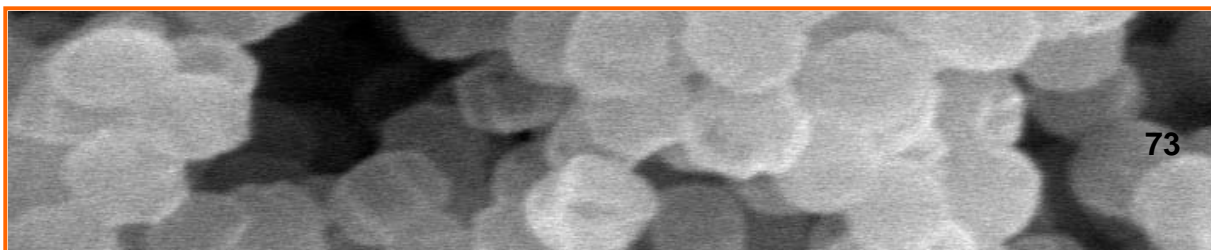
Figure 20. Micrographie de l'échantillon E5 (NaZSM-5)

Il apparaît que la morphologie et la dimension des cristaux sont influencées par le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$. En effet, les grains de NaZSM-5 élaborés en milieu basique sont tous sphériques et de dimensions différentes, pour un rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ égale à 16 (échantillon E5), nous avons observés des cristaux de dimensions d'environ 2 à 7 μm .

En augmentant ce rapport molaire, la dimension des cristaux de NaZSM-5 augmente jusqu'à 60 μm . Cette influence apparaît clairement dans le cas de l'échantillon E6. la figure 21(b) montre la grosseur des grains obtenus et leur morphologie. Nous observons ainsi, des grains homogènes et de dimensions comprise entre 50 et 60 μm .

Dans les cas de l'échantillon E7 et pour un même rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ que celui de E6, les grains ont des dimensions d'environ 5 à 8 μm (fig.22). Ce résultat est peut être lié probablement au changement de la source d'aluminium (Al métallique).

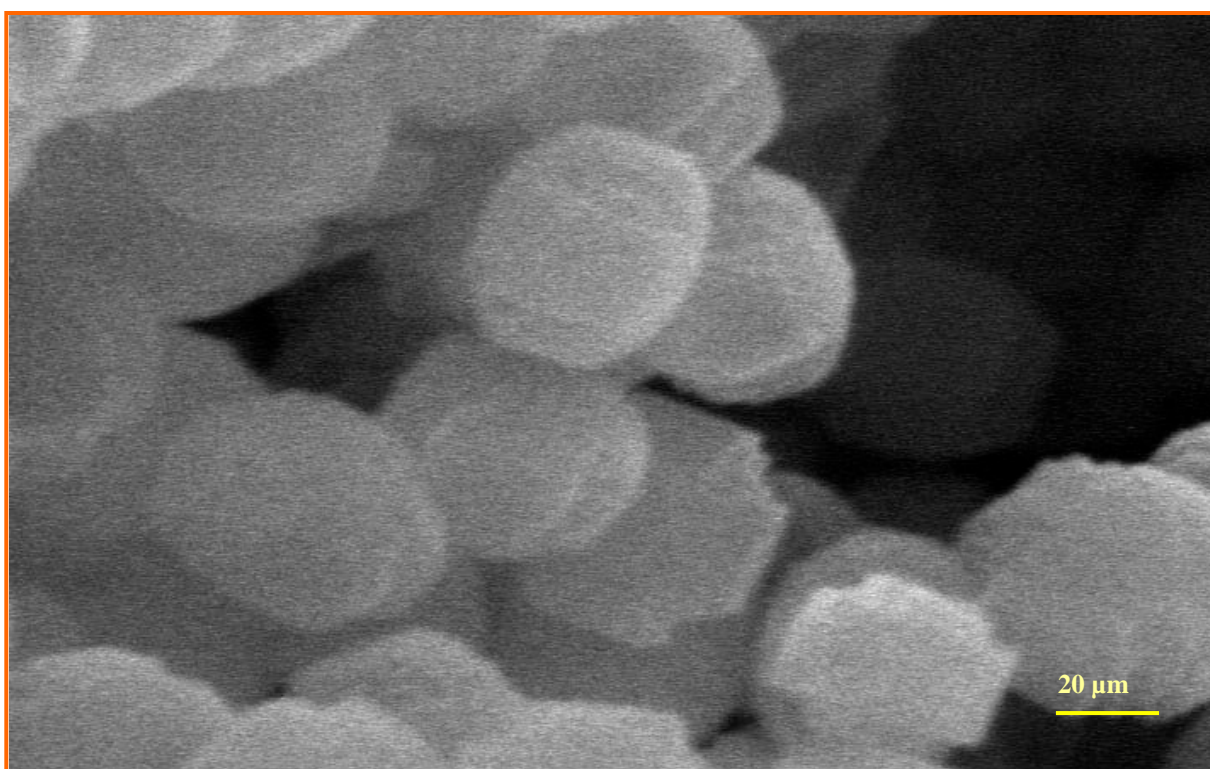
La température de cristallisation est aussi un paramètre influençant l'élaboration. En diminuant la température à 140°C, et en augmentant le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ à 18 et en utilisant de l'isopropoxyde d'aluminium (E8) nous avons observé des cristaux de dimensions d'environ 5 à 12 μm (fig.23). Cela prouve certainement, qu'il y a une relation entre tous ces paramètres qui influent directement sur la morphologie et la dimension des cristaux à élaborer.



S6 x 2038

(a)

(x 4076)



(b)

(x 10000)

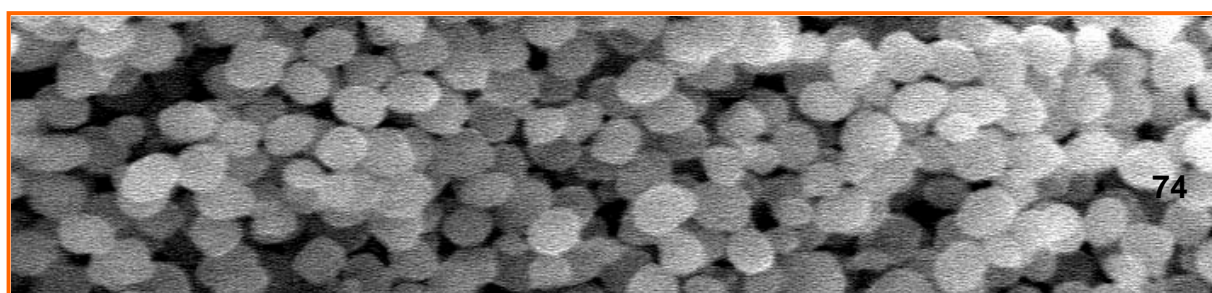
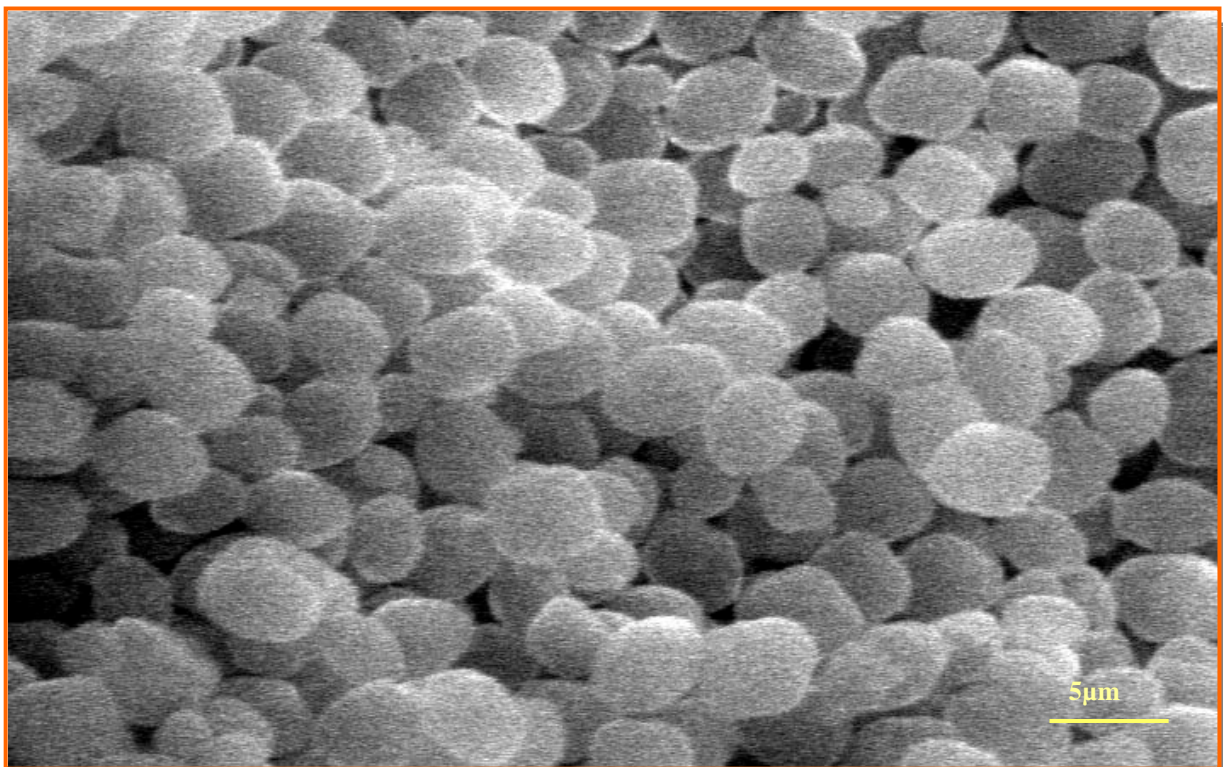


Figure 21. Micrographies de l'échantillon élaboré NaZSM-5 (E6)

(a)

(x 2260)



(b)

(x 4520)

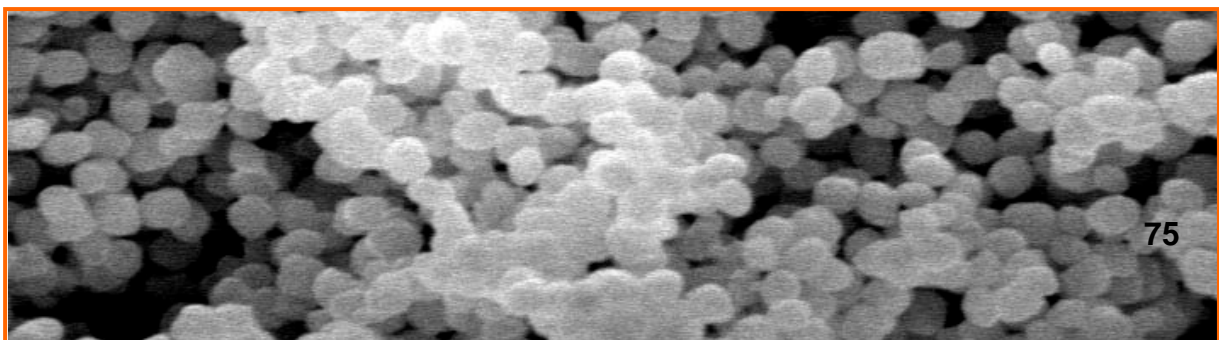
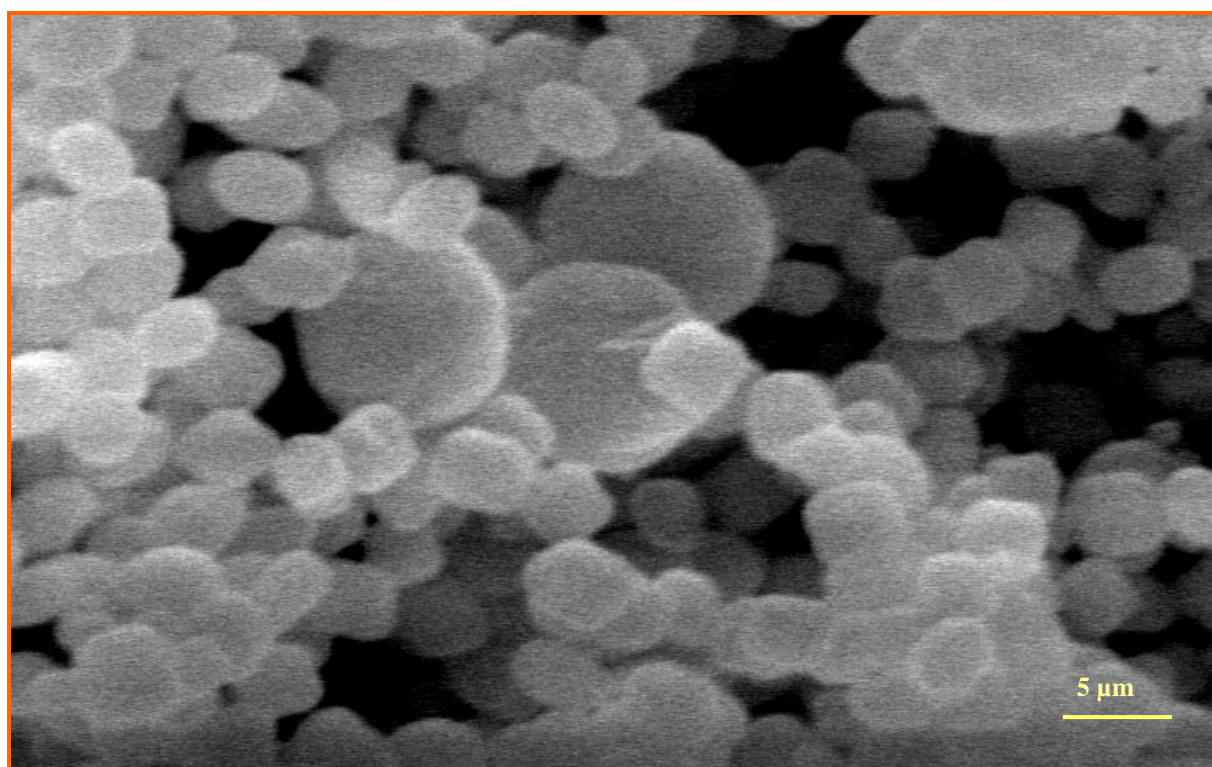


Figure 22. Micrographies de l'échantillon élaboré NaZSM-5(E7)

S8 x 4170a

(a)

(x 2085)



(b)

(x 4170)

Figure 23. Micrographies de l'échantillon élaboré NaZSM-5(E8)

V.1.5. Analyse chimique

La composition chimique des échantillons élaborés est donnée dans le tableau 5.

Tableau 5. Composition chimique anhydre des échantillons élaborés de NaY et de NaZSM-5.

Echantillon	Fraction molaire			Rapport molaire
	Na	Al	Si	Si/Al
E3	0,14	0,15	0,70	4,66
E5	0,02	0,01	0,97	97
E6	0,03	0,01	0,95	95
E7	0,04	0,01	0,93	93
E8	0,0"	0,01	0,96	96

Les valeurs du rapport molaire Si/Al des échantillons de NaY et de NaZSM-5 cristallisés sont systématiquement inférieures à ceux des gels de départ. Pour la zéolite NaY (E3), ce rapport est de 4,66 et est en concordance avec ceux des aluminosilicates [108,111]. En effet, l'incorporation de l'aluminium dans la charpente de base de la faujasite (Si, Al) est moins favorisée, ce qui permet d'obtenir un rapport assez élevé et comparable à celui du gel de départ. Dans ce cas, l'échantillon E3 est une faujasite NaY riche en silicium, c'est à dire de rapport molaire Si/Al élevé. Ce dernier permet à cette zéolite d'avoir des propriétés acides très intéressantes que nous allons mettre en évidence dans ce qui suit.

De même, le rapport molaire Si/Al des échantillons de NaZSM-5 (E5 à E8) est aussi proche à celui de départ. Les quatre sources d'aluminium utilisées lors de l'élaboration de la NaZSM-5 ont permis l'obtention de produits solides. L'incorporation de l'aluminium provenant des différentes sources dans la charpente de base de la pentasil (Si, Al) s'est effectuée et a lieu de la même manière que celui de la NaY. Généralement, cette zéolite est préparée à partir d'une source d'aluminium sous forme d'oxyde Al_2O_3 hydraté.

Par le biais de ce travail, nous avons voulu apporter une contribution en essayant d'autres sources d'aluminium afin de faciliter l'élaboration.

En conclusion, nous pouvons déduire que l'aluminium métallique a permis l'obtention de la faujasite NaY(E3) et la ZSM-5(E7) et que les 3 autres sources ont permis aussi l'obtention des pentasils (E5, E6, E8).

V.1.6. Spectroscopie infrarouge

D.W.Breck [108] fût le premier auteur à classer et à identifier les différentes liaisons constituant la charpente des aluminosilicates à l'aide de la spectroscopie infrarouge. Il existe deux modes de vibrations des liaisons internes et externes observés dans les spectres d'absorption infrarouge des zéolites dans le domaine $1300-400\text{cm}^{-1}$.

Les figures 24 à 26 montrent les spectres d'absorption infrarouge des échantillons élaborés E3 (NaY) et E5 à E8 (NaZSM-5) dans le domaine $4000-400\text{ cm}^{-1}$

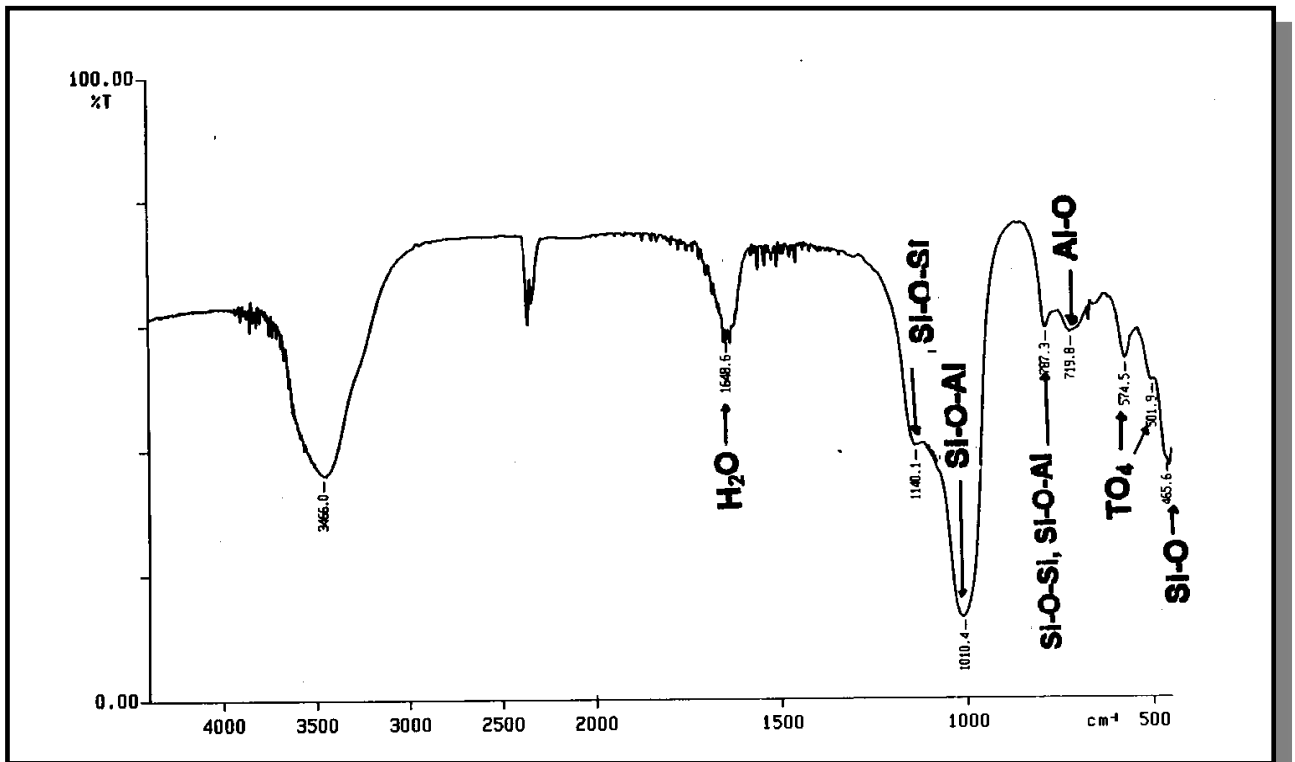


Figure 24. Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon E3 NaY

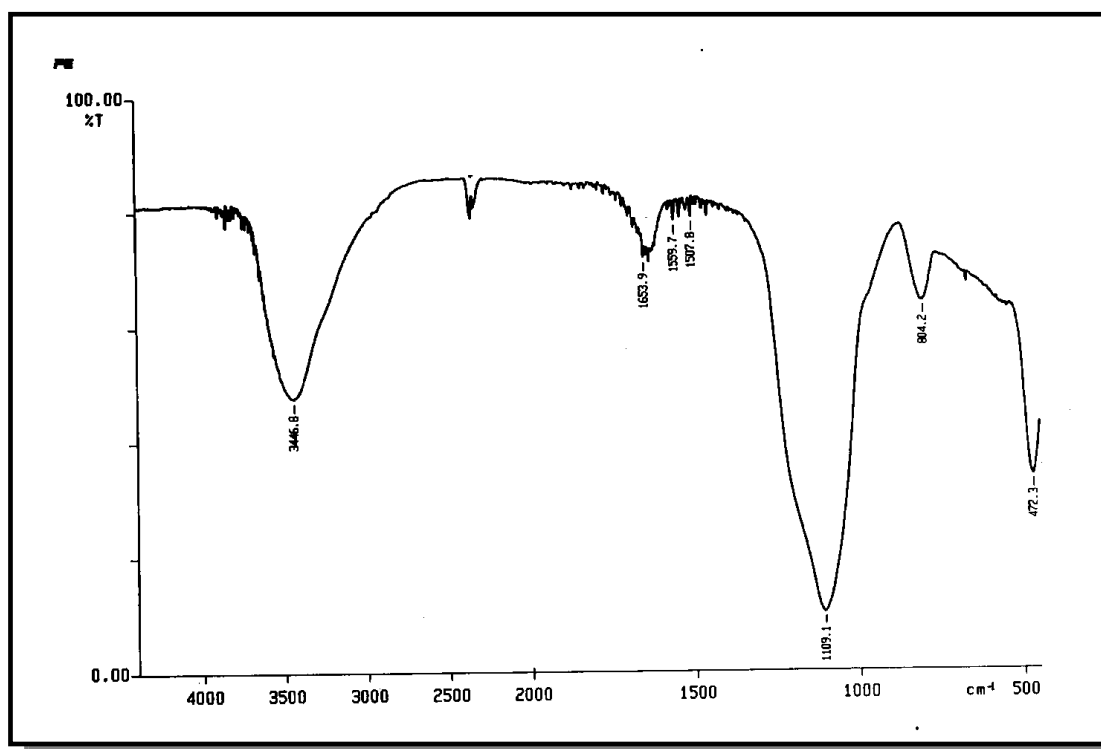


Figure25 (a). Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon NaZSM-5(E5)

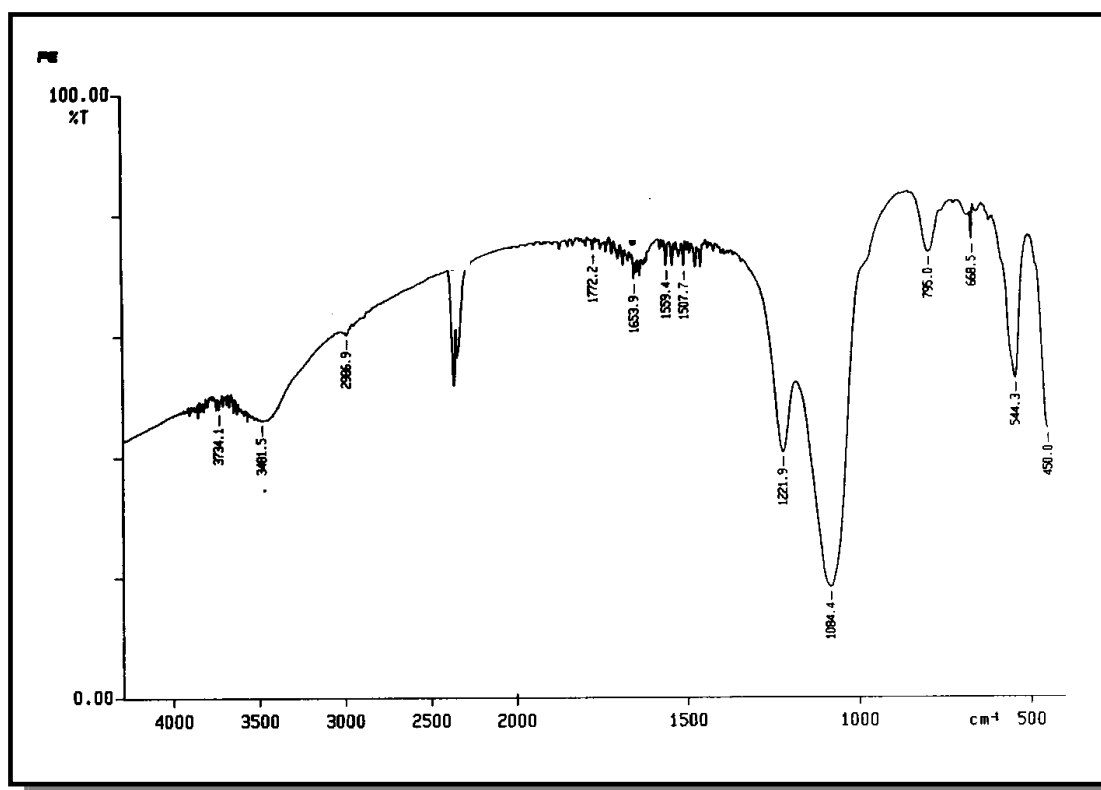


Figure 25(b). Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon NaZSM-5(E6)

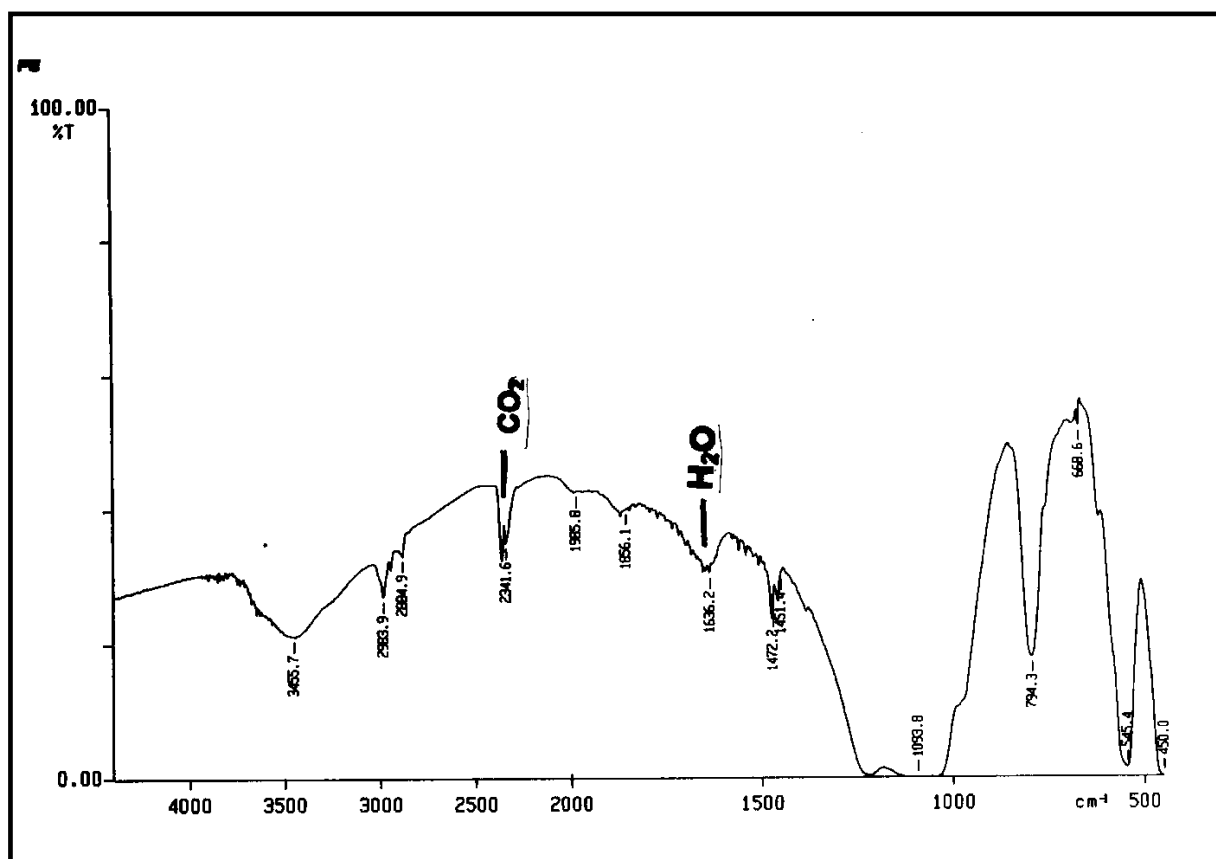


Figure 26(a). Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon NaZSM-5(E7)

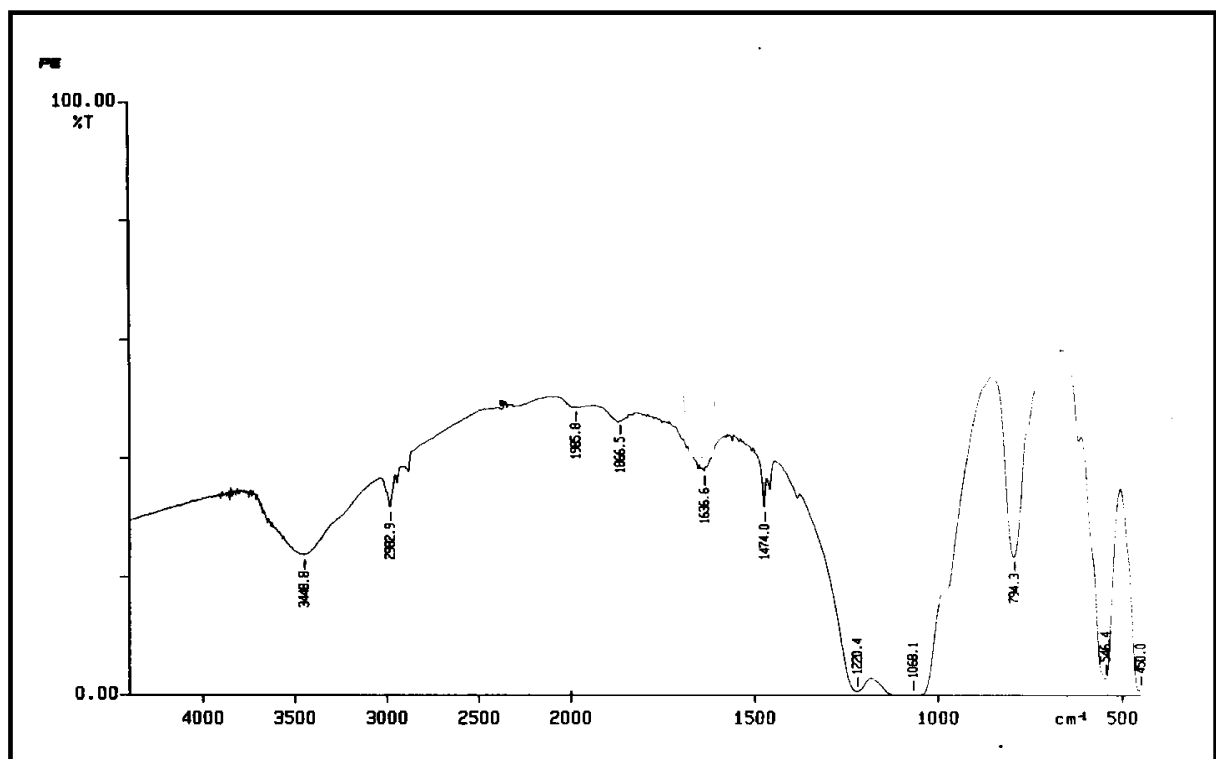


Figure 26(b). Spectre d'absorption infrarouge de l'échantillon NaZSM-5 (E8)

Nous pouvons observé plusieurs bandes d'absorption infrarouge de l'échantillon E3 (NaY) illustrées par la figure 24. IL s'agit de :

- La bande –OH des groupements hydroxyles Si-OH à 3500 cm^{-1} .
- La bande à 2325 cm^{-1} appartenant au gaz CO_2 existant dans l'équipement et qui n'a pas pu être purgé complètement. D'ailleurs, cette bande figure dans tous les autres spectres et n'appartient pas donc au différents échantillons élaborés sauf dans le cas de l'échantillon E8.
- La bande à 1600 cm^{-1} appartient au mode de vibration de la molécule d'eau H_2O .
- Enfin, une série de bandes d'absorption infrarouge entre 1250 à 450 cm^{-1} caractérisant le mode de vibration des différentes liaisons existantes dans la charpente de base des zéolites rapportées par D.W.Breck [108].

Les mêmes types de bandes d'absorptions infrarouge apparaissent aussi dans les échantillons de NaZSM-5 élaborés. Par contre, d'autres bandes d'absorption sont observées dans les figures 25 et 26 à $1550\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$, $1966\text{-}1867\text{ cm}^{-1}$ et $2983\text{-}2884\text{ cm}^{-1}$ respectivement appartenant aux modes de vibrations des molécules organiques du structurant le bromure de tripropylamine.

Afin d'exploiter ces spectres d'absorption infrarouge, nous avons représenté dans le tableau 5 les différentes bandes d'absorption infrarouge des échantillons de NaY et de NaZSM-5 dans le domaine de $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Nous avons ainsi comparer nos résultats à ceux donnés par D.W.Breck [108].

Tableau 6. Caractérisation par absorption infrarouge des échantillons de NaY et de NaZSM-5 dans le domaines 1300-400 cm⁻¹.

	Mode de vibration	Type de liaison et fréquence (cm ⁻¹)[108]	E3	E5	E6	E7	E8
Vibration des liaisons internes	Elongation asymétrique	Si-O-Si, Si-O-Al 1250-950	1140	1109	1221	1200	1222
	Elongation symétrique	Al-O 720-650	720	-	668	668	-
	Déformation T-O	Si-O 500-420	465	472	450	450	450
Vibration des liaisons externes	Vibration des sommets de TO ₄ (2C ₄ et 2C ₆)	TO ₄ (T=Si, Al) 650-500	502 574	550	544	545	546
	Elongation symétrique	Si-O-Al, Si-O-Si 820-750	787	804	795	794	794
	Elongation asymétrique	Si-O-Al 1150-1050	1010	-	1093	1093	1068

D'après le tableau 6, nous pouvons remarquer que les échantillons élaborés (E3, E5 à E8) présentent les mêmes types de mode de vibration des liaisons internes et externes que ceux rapportés par la littérature [109].

La spectroscopie infrarouge a permis aussi de mettre en évidence les bandes d'absorption des groupements hydroxyles –OH existantes dans les échantillons élaborés.

IL existe des groupements hydroxyles –OH qui apparaissent entre 3900 à 3750 cm⁻¹ et sont associés aux impuretés occluses dans la structure de la zéolite. Ces groupements hydroxyles n'ont pas de fonction structurale apparente comme rapporté dans la littérature [112]. Les groupements hydroxyles de fréquence 3690 cm⁻¹ sont attribués à l'interaction de –OH avec le cation de compensation ou échangé de la zéolite. Il existe aussi deux autres groupements –OH de fréquence respectives 3650 et 3550 cm⁻¹ attribuées à la localisation des atomes d'hydrogène avec deux différents atomes d'oxygène, dans la charpente d'une zéolite comme le montre le schéma de la figure 27.

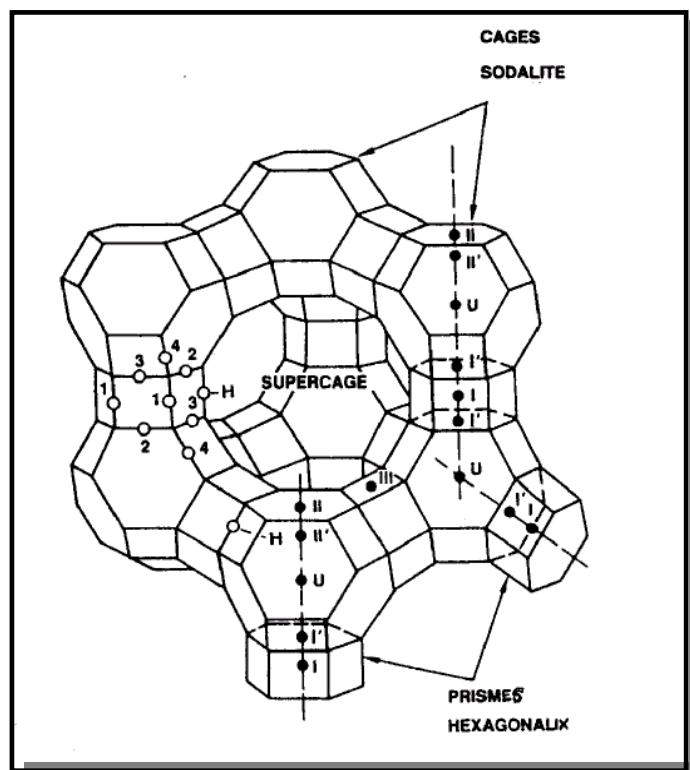


Figure 27. Schéma de la charpente aluminosilicate de type faujasite Y[109]

Le tableau 7, regroupe les différents groupements hydroxyles (-OH) observés par spectroscopie infrarouge des échantillons E3 et E5 à E8.

Tableau 7. Observation en infrarouge des groupements hydroxyles et acidité de surface des échantillons de NaY et de NaZSM-5 élaborés.

Echantillon	Fréquence des groupements hydroxyles-OH (cm^{-1}) selon [108]				Acidité de surface mmoleBuNH ₂ /g
	3900-3750 Si-OH	3690 OH- cation	3650 (O ₁ -H)	3550 (O ₃ -H)	
E3	3870	3700	3650	3570	1,4
E5	3901, 3751	3690, 3670	3649, 3629	3588, 3567	3,7
E6	3901, 3750	3689, 3677	3648, 3617	3566	3,5
E7	3902, 3817	3688, 3671	3650	-	3,2
E8	3903	3700	3600	-	3,0

Dans le cas des échantillons E3, E5 et E6, les groupements hydroxyles de fréquence 3650 et 3550 cm^{-1} sont associés effectivement aux groupements O₁-H

(bande de haute fréquence) et O₃-H (bande de basse fréquence) respectivement. Cette dernière bande n'apparaît pas dans le cas des échantillons E7 et E8.

Nous observons aussi que les échantillons de NaZSM-5 (E5, E6) génèrent beaucoup de groupements hydroxyles –OH par rapport aux autres échantillons. Cela prouve certainement, que ces deux matériaux sont plus acides que les autres. D'ailleurs, la formation des groupements hydroxyles –OH est due généralement à l'acidité générée par les cations de compensation et les molécules d'eau qui les accompagnent. Les bandes d'absorption infrarouge des échantillons de NaY et de NaZSM-5 qui apparaissent entre 3670 à 3700 cm⁻¹ caractérisent justement l'interaction de –OH et le cation de compensation (Na⁺).

Ainsi, il ressort d'après ces résultats et observations que tous les échantillons élaborés de NaY et de NaZSM-5 (E3 et E5 à E8) possèdent les mêmes types de groupements hydroxyles que ceux rapportés par la littérature [108,109].

De plus l'acidité de surface des échantillons de NaZSM-5 est supérieure à celle de l'échantillon E3 de NaY. Cette différence est due au rapport molaire Si/Al élevé des NaZSM-5 (93 à 97) donc à la quantité élevée de silicium dans la charpente de ZSM-5. En effet, il existe une corrélation entre l'acidité de surface et le rapport molaire Si/Al des aluminosilicates [110]. Ce dernier augmente avec l'augmentation de l'acidité de surface.

Les échantillons E5 et E6 présentent les acidités de surfaces les plus élevées par rapport à celles des autres échantillons. Cela confirme ainsi, les observations et déductions faites concernant la formation des groupements hydroxyles –OH dans le cas de ces deux échantillons (E5 et E6).

V.2. Elaboration des aluminophosphates et dérivées

V.2.1. Influence de quelques paramètres de cristallisation

La représentation d'élaboration des aluminophosphates et dérivées est décrite dans le tableau 8.

Tableau 8. Description représentative des élaboration des aluminophosphates et dérivées.

Echantillon	Composition molaire du gel de départ							T (°C)	T (h)	Résultats de DRX
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	HF	S.O	SnCl ₂	H ₂ O			
E12	1	-	1	1	1DIPA	-	50	170	24	AEL (AlPO ₄ -11)
E13	1	-	1	0,5	1DIPA	0,2	50	170	24	AEL (SnAPO-11)
E14	1	-	1	1	1DIPA	0,2	50	170	24	AEL (SnAPO-11)
E15	1,2	0,4	1	1	1,7DIPA	-	62	200	24	ATO (SAPO-31)
E16	1,2	0,4	1	-	1,7DIPA	-	62	200	24	ATO (SAPO-31)
E17	1	0,4	1	-	1TBAOH	-	100	200	72	AFI (SAPO41)+ amorphe

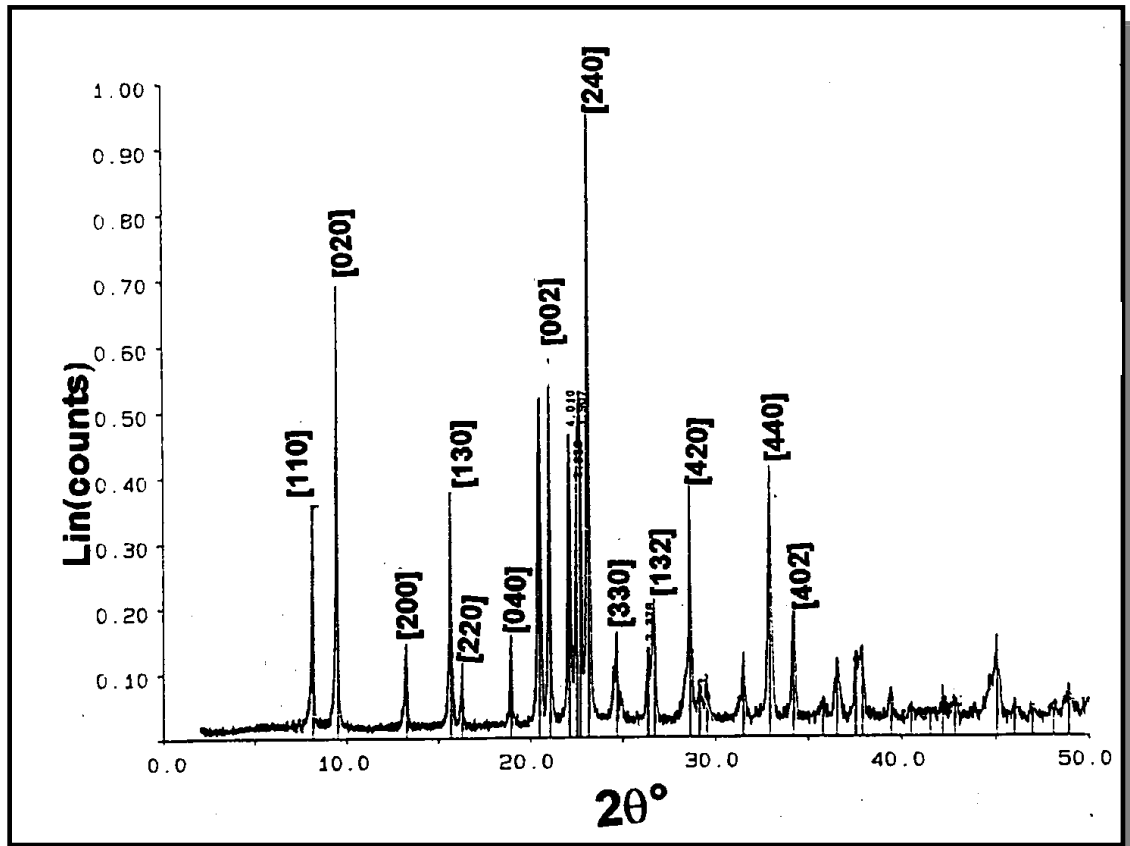
*S.O. Structurant organique

IL s'agit de la composition molaire des gels de départ de l'AlPO₄-11, le SAPO-31 et le SAPO-41. Les différentes élaborations ont été réalisées selon les conditions données dans la partie expérimentale. Pour les échantillons E13 et E14 de SnAPO-11, nous avons fait varier le nombre de mole de l'acide fluorhydrique HF. De même, nous avons réalisé deux élaborations concernant les échantillons E15 et E16. Le premier au milieu fluoré et le deuxième a été préparé sans HF.

La transformation du gel (17) à 200°C et pendant 72 h a donné un produit AFO (SAPO-41) mais en présence de phase amorphe. Par contre, les autres gels de E12 à E16 sont tous transformés en produits solides cristallisés et chacun selon sa condition d'élaboration de température et de temps de contact.

V.2.2. Diffraction des rayons X

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E12 est montré par la figure 30. Cet diffractogramme est caractéristique d'une aluminophosphate de type AlPO₄-11 bien cristallisée. L'identification a été réalisée par comparaison de ce spectre à celui de référence [113].



(a)

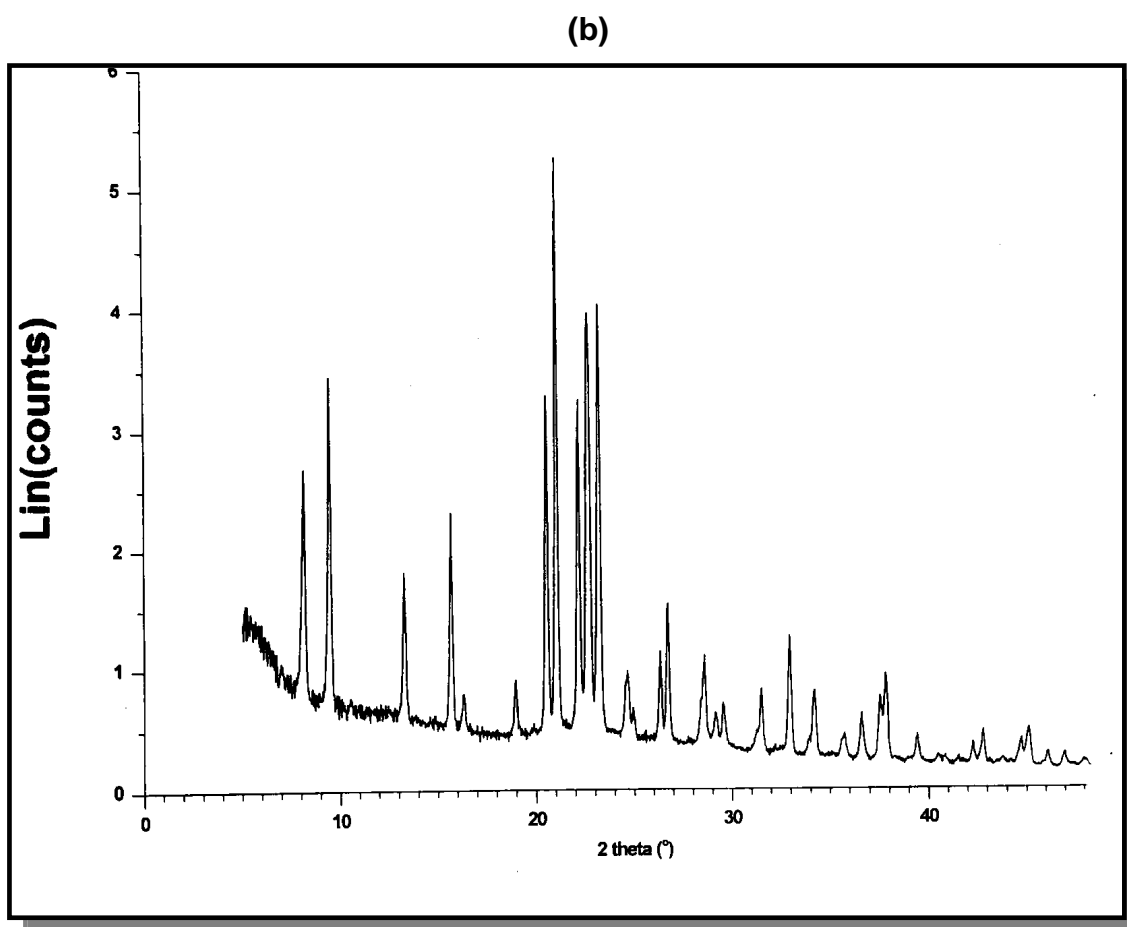


Figure 30. Spectre de DRX de l'échantillon de l' $\text{AlPO}_4\text{-11(a)}$: spectre de référence (b) spectre de l'échantillon E12.

De même, les échantillons E13 et E14 ont été identifiés comme étant des SnAPO-11. La figure 31 illustre le spectre identique de diffraction des rayons X des deux échantillons.

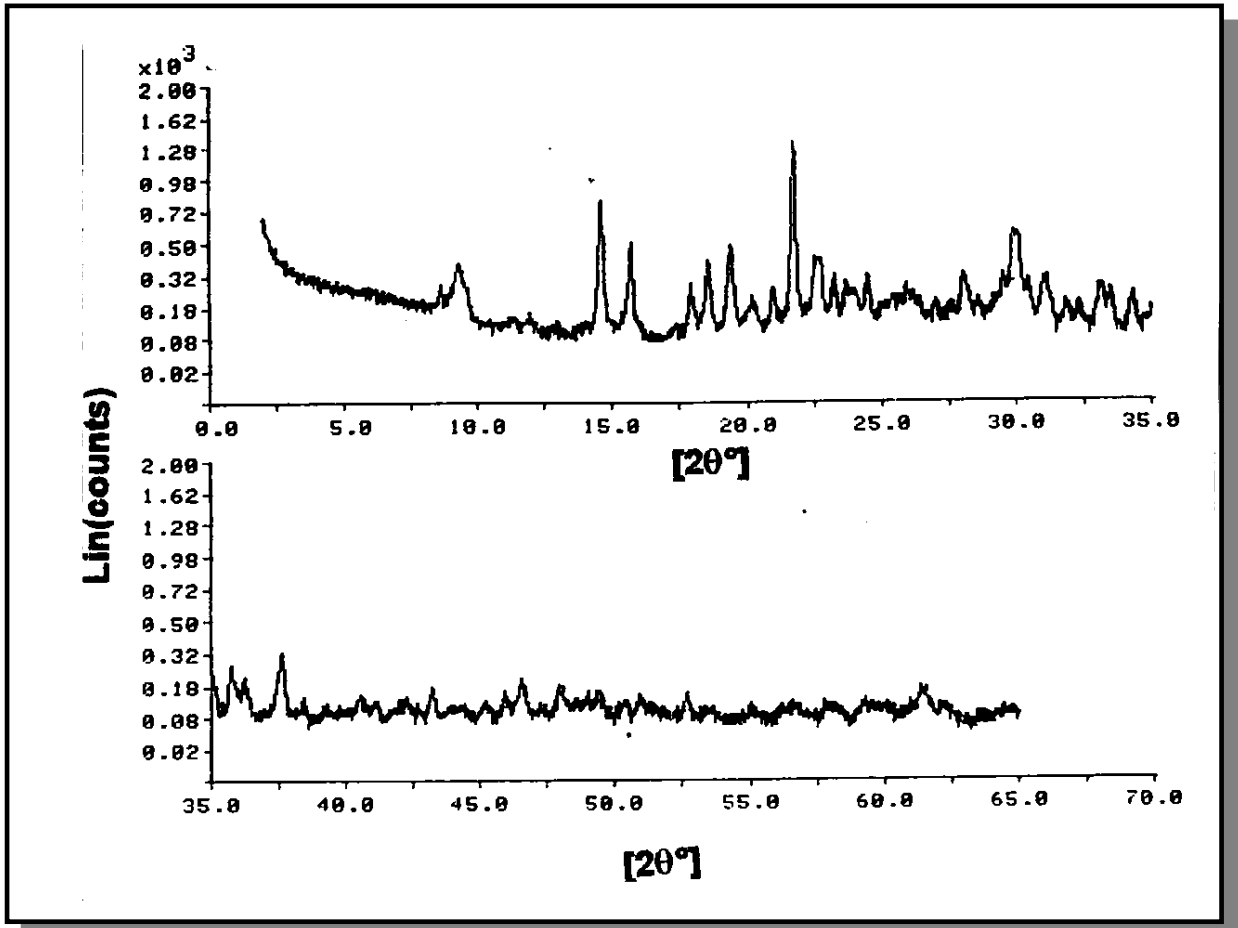


Figure 31. Spectre de diffraction des rayons X des échantillons E13 et E14

Nous avons comparé tous les plans de cristallisation des échantillons E13 et E14 par rapport à ceux donnés par M.M.Treacy [43], comme le montre le tableau 9. Nous avons remarqué un déplacement des premiers plans de cristallisation (110), (020), (200) et (220). Ces déplacements sont dus à l'incorporation de l'élément étain (Sn) dans le réseau de la charpente de l' AlPO_4 -11.

Tableau 9. Distances inter-réticulaires et intensités des pics de cristallisation du SnAPO-11.

Référence [43]				Echantillons E13 et E14					
d(A°)	I/I ₀	hkl	d(A°)	I/I ₀	hkl	d(A°)	I/I ₀	d(A°)	I/I ₀
10,92	100	110	2,631	3,1	402	10,2318	6,50	2,6739	10,12
9,242	82,5	020	2,592	5,2	170	9,4965	16,32	2,6130	7,88
6,767	19,3	200	2,531	1,0	422	6,0467	60,74	2,5561	8,38
5,608	36,9	130	2,481	1,9	062	5,6326	31,86	2,5090	11,63
5,460	1,3	220	2,478	4,9	530	5,1260	1,52	2,4738	6,07
4,621	0,7	040	2,379	4,7	233	4,5711	33,17	2,3862	17,50
4,382	19,6	310	2,352	6,2	143	4,3897	8,05	2,3408	2,86
4,185	77,2	002	2,286	2,9	442	4,2383	12,42	2,2951	1,52
4,001	29,4	231	2,278	1,2	460	4,0818	100,0	2,2238	3,80
3,971	21,3	301	2,163	0,9	611	3,9367	22,08	2,1932	3,36
3,908	5,8	112	2,138	0,9	413	3,9009	22,35	2,1411	2,96
3,816	29,6	240	2,093	5,6	004	3,8214	14,09	2,0914	6,80
3,812	6,6	022	2,001	1,8	462	3,7530	10,67	2,0054	1,81
3,649	2,1	321	1,961	0,7	134	3,6336	12,83	1,9747	4,38
3,556	1,0	150	1,936	0,9	552	3,4356	9,58	1,9489	8,71
3,354	5,9	132	1,884	2,0	701	3,3011	0,89	1,8963	7,41
3,177	2,6	420	1,845	0,9	730	3,1804	14,09	1,8432	6,21
3,093	2,7	411	1,824	0,9	642	3,1223	4,02	1,8092	0,84
3,027	3,5	312	1,789	1,8	1 10 1	3,0247	10,30	1,7911	1,97
3,013	1,5	341	1,668	1,7	473	2,9885	32,51	1,6662	1,81
2,859	0,7	350	1,622	1,6	4 10 0	2,8797	11,63	1,6243	3,05
2,804	1,0	260	1,601	0,8	831	2,8078	3,91	1,5939	2,14
2,795	0,7	431	1,589	1,4	703	2,7732	4,62	1,5914	1,45
2,730	12,8	440	1,563	3,9	145	2,7035	11,82	1,5589	3,05

En ce qui concerne les échantillons E15 et E16, la figure 32 montre leur spectre de diffraction caractéristique d'une SAPO-31.

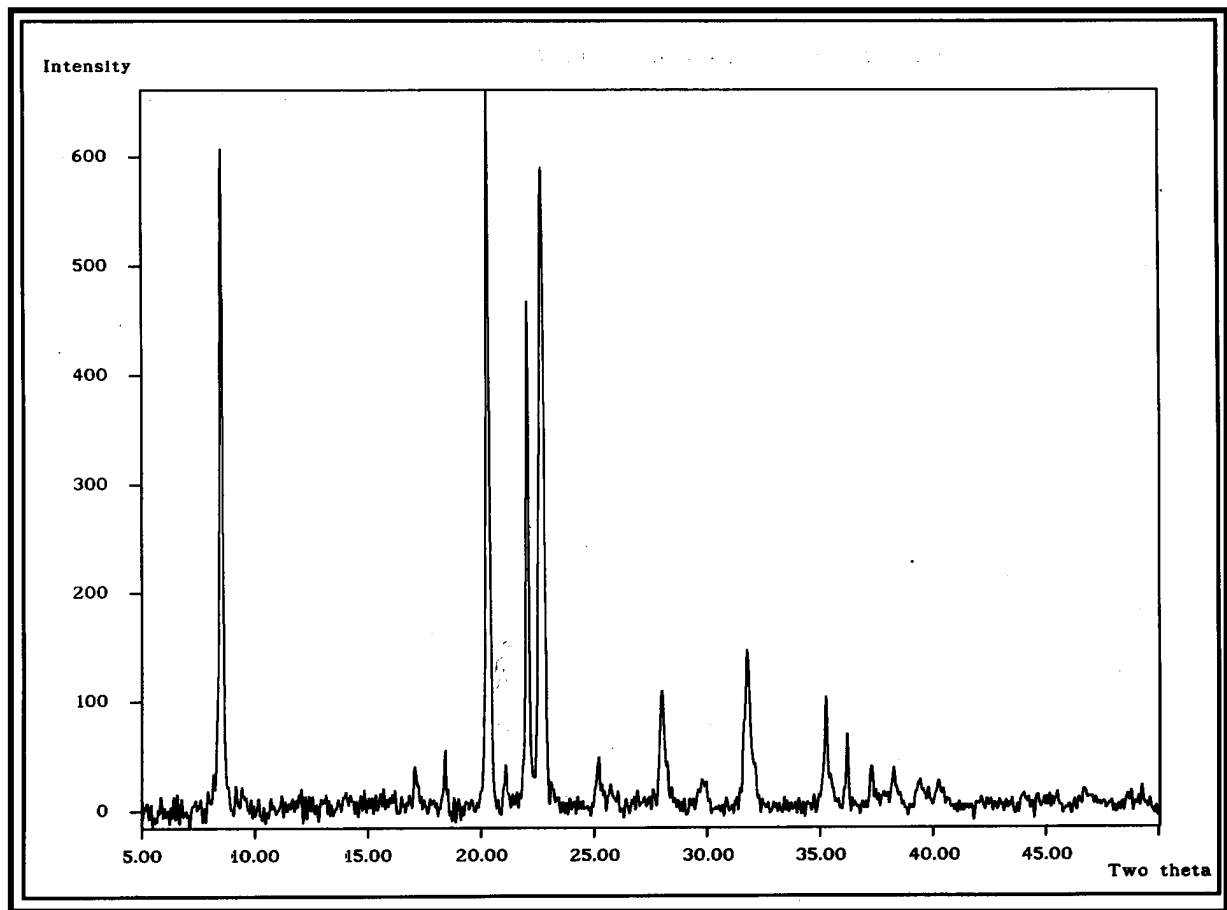


Figure 32. Spectre de diffraction des rayons X des échantillons E15 et E16

Tous les plans de cristallisation de ces deux échantillons ont été comparés à ceux données par B..Zebrowins [57] comme le montre le tableau 10.

Tableau 10. Distances inter-réticulaires et intensités des pics de cristallisation des échantillons E15 et E16.

Echantillon		Référence [112]		
d(A°)	I(Rel)	d(A°)	I(Rel)	hkl
10,4023	92,1	10,413	100,00	110
5,2075	6,2	5,206	10,33	300
4,83	8,6	4,83	12,13	220
4,3844	100,00	4,370	32,49	201
4,0371	71,7	4,033	25,11	211
3,9253	90,1	3,935	48,31	410
3,5405	7,5	3,471	2,93	330
3,1923	16,7	3,188	11,4	321
3,0042	4,4	3,006	5,23	600
2,8199	22,3	2,817	17,28	421
2,5488	15,9	2,550	8,16	431
2,4153	6,2	2,410	2,20	202
2,3555	5,9	2,348	3,49	212
2,2424	4,2	2,237	1,01	621

D'après cette comparaison, il ressort que les gels (échantillon E15 et E16) ont donné des produits purs de SAPO-31 élaborés en milieu fluoré et non fluoré. Par contre le gel de l'échantillon E17 a donné un produit de SAPO-41 en présence de phase amorphe comme le montre le diffractogramme de la figure 33.

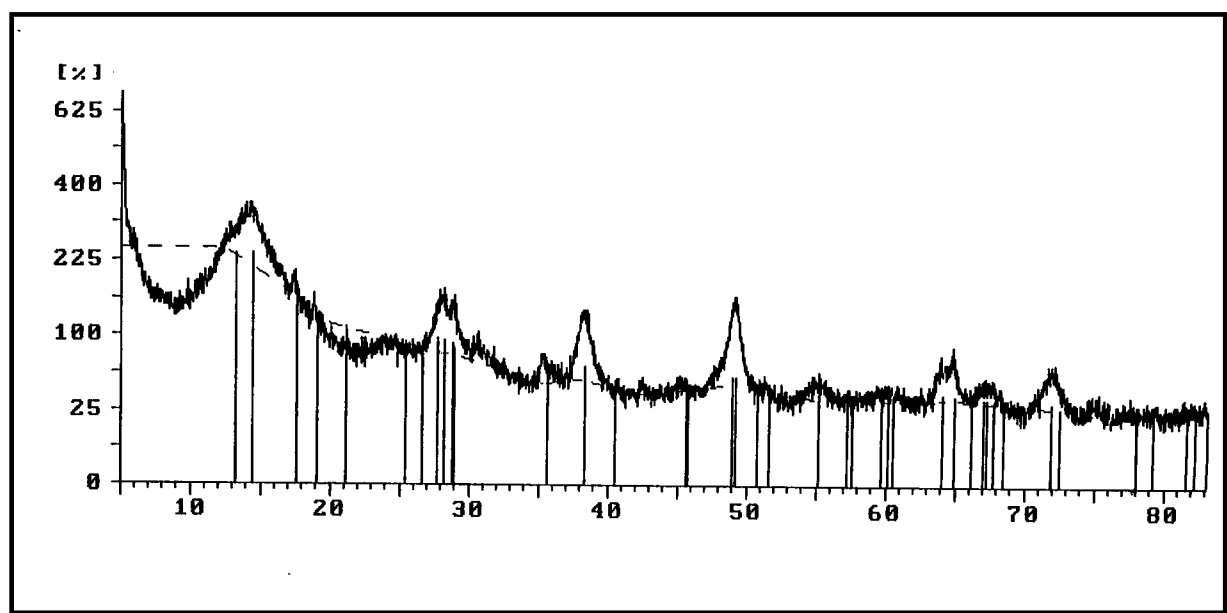


Figure 33. Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E17

Selon la littérature, le SAPO-41 se contamine par la SAPO-11 et la

SAPO-31 selon le nombre de mole du structurant organique utilisé [114]. Des concentrations faibles de structurant transforment le gel d'élaboration aux SAPO-11 et SAPO-31. Même, des concentrations élevées de silicium donnent des produits aussi contaminés par du SAPO-46.

Cela prouve que l'élaboration du SAPO-41 est très difficile. Il suffit l'influence d'un seul paramètre d'élaboration pour que le produit final serait contaminé. C'est le cas de l'échantillon E17 car il apparaît que le temps de cristallisation de 72 h n'était pas suffisant et que le nombre de mole de structurant organique TBAOH était aussi faible. A.M.Prakash [115] a obtenu du SAPO-41 pur pendant un temps de cristallisation de 11 jours à 170°C.

V.2.3. Microscopie électronique à balayage

La micrographie de l'échantillon E12 obtenue par microscopie électronique à balayage est illustrée par la figure 34. Effectivement le gel de cet échantillon s'est transformé en des gros cristaux d' AlPO_4 -11 de dimension d'environ 50x15 μm et 30x10 μm . Ces derniers ont une morphologie bien distincte. Ils sont sous forme de prismes hexagonaux ayant 3 faces à leurs extrémités



Figure 34. Micrographie de l'échantillon E12 obtenue par microscopie électronique à balayage

IL a été rapporté que l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a été élaborée en milieu fluoré en utilisant des concentrations un peu plus élevées en HF (1,5) et H_2O (70) par rapport à celles de l'échantillon E12 [110]. Les cristaux obtenus ont une dimension d'environ 5 à 10 μm . L'incorporation de l'étain (Sn) dans la structure de la base de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a permis l'obtention de petits cristaux sous forme d'aiguilles et de petits bâtonnets très fins comme le montre les micrographies des échantillons E13 et E14 de la figure 35.

(a)

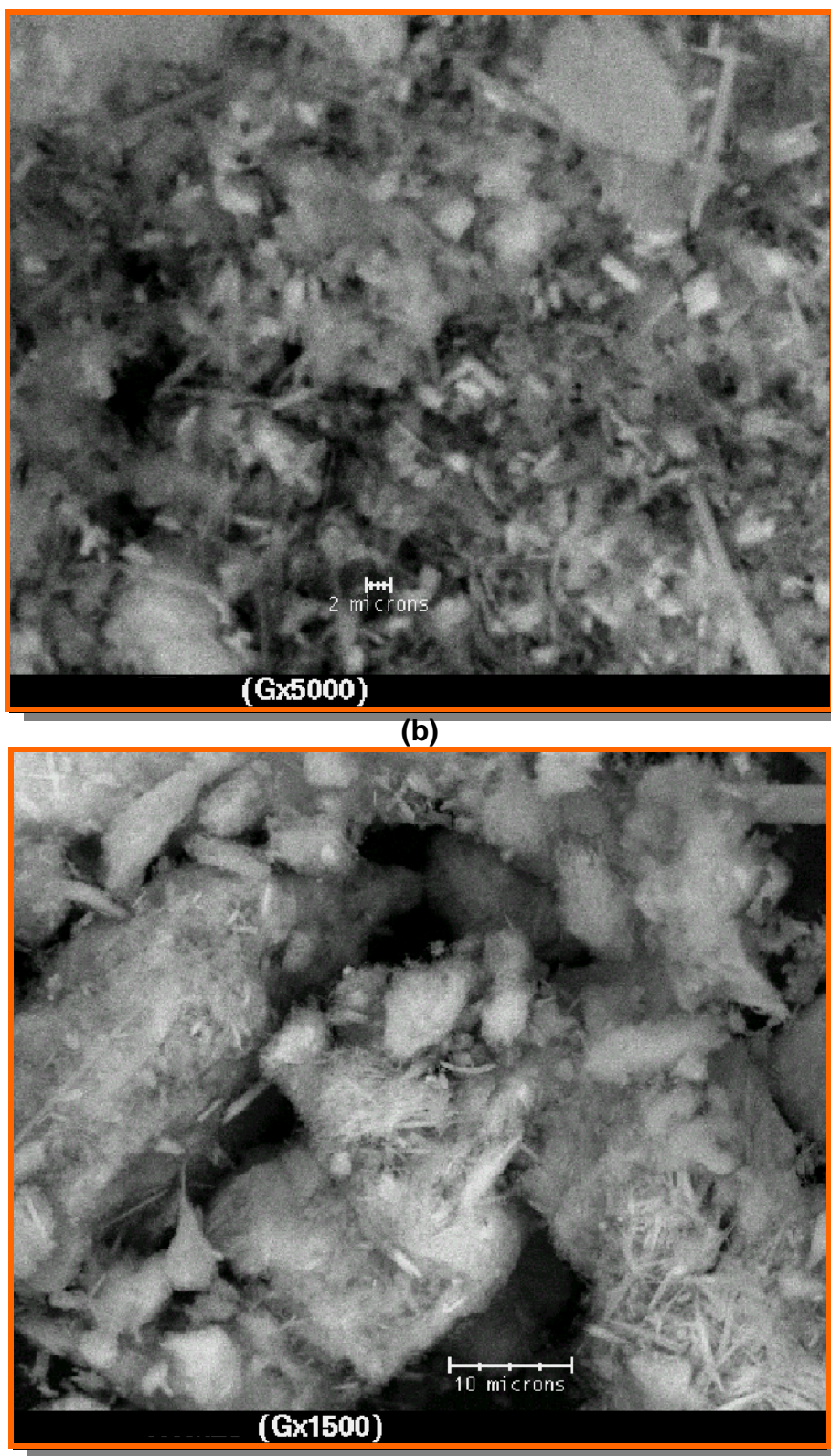


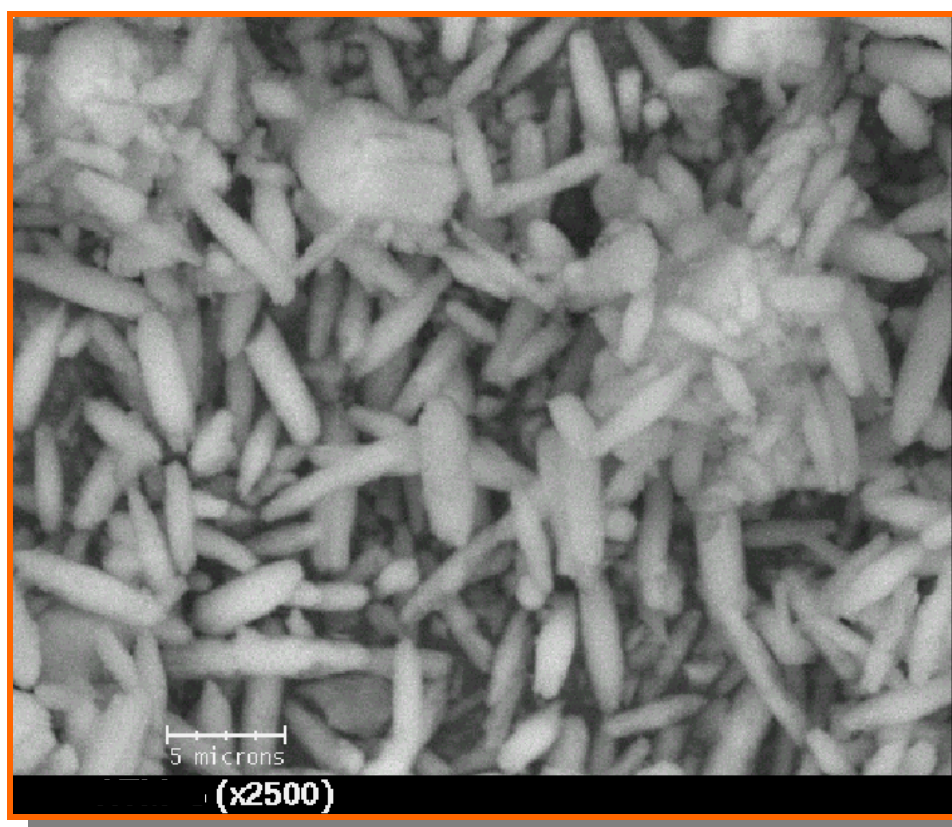
Figure 35. micrographies des échantillons E13(a) et E14(b) obtenues par microscopie électronique à balayage.

Ces cristaux ont une dimension comprise entre 2 à 14 μm . Nous observons

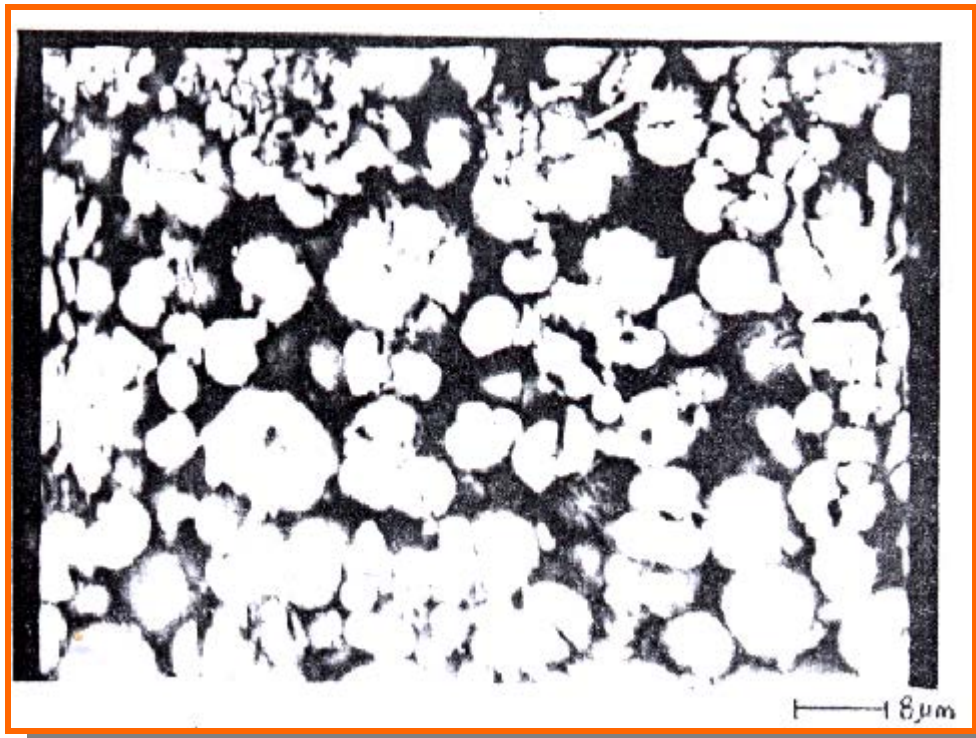
aussi dans les mêmes micrographies des agrégats constitués certainement de ces petites aiguilles.

En ce qui concerne les échantillons E15 et E16, ces gels préparés en milieu fluorhydrique (E15) et sans HF (E16) se sont transformés en cristaux de SAPO-31 comme le montre les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage de la figure 36.

Nous avons ainsi observé deux formes différentes de cristaux. Celles de l'échantillon E15 se présentant comme des bâtonnets de dimension 5 à 10 μm et celles de l'échantillon E16 ayant la forme sphérique et de dimension 4 à 6 μm .



(a) E15 (avec HF)



(b) E16 (sans HF)

Figure 36. Micrographies des échantillons E15(a) et E16(b) obtenues par microscopie électronique à balayage.

Selon B.Zebrowius et al. [57], le SAPO-31 se présente sous forme de petits cristaux sphériques en l'élaborant en absence de l'acide fluorhydrique (HF). Par contre, en milieu acide et en présence des ions F^- , le SAPO-31 cristallise sous forme de bâtonnets [116,117]. Ce qui est en concordance avec nos résultats obtenus par microscopie électronique à balayage sur les échantillons E15 et E16.

La figure 37 illustre quant à elle la micrographie de l'échantillon E17 qui semble être formé par des cristaux sous forme d'agrégats sphériques de diamètres d'environ 5 à 10 μm . Cependant, aucune morphologie de SAPO-41 n'est mise en évidence pour cet échantillon. D'ailleurs, ce qui confirme les résultats de diffraction des rayons X, c'est à dire, que l'échantillon E17 n'est pas bien cristallisé et qu'il y a présence de phase de contamination.

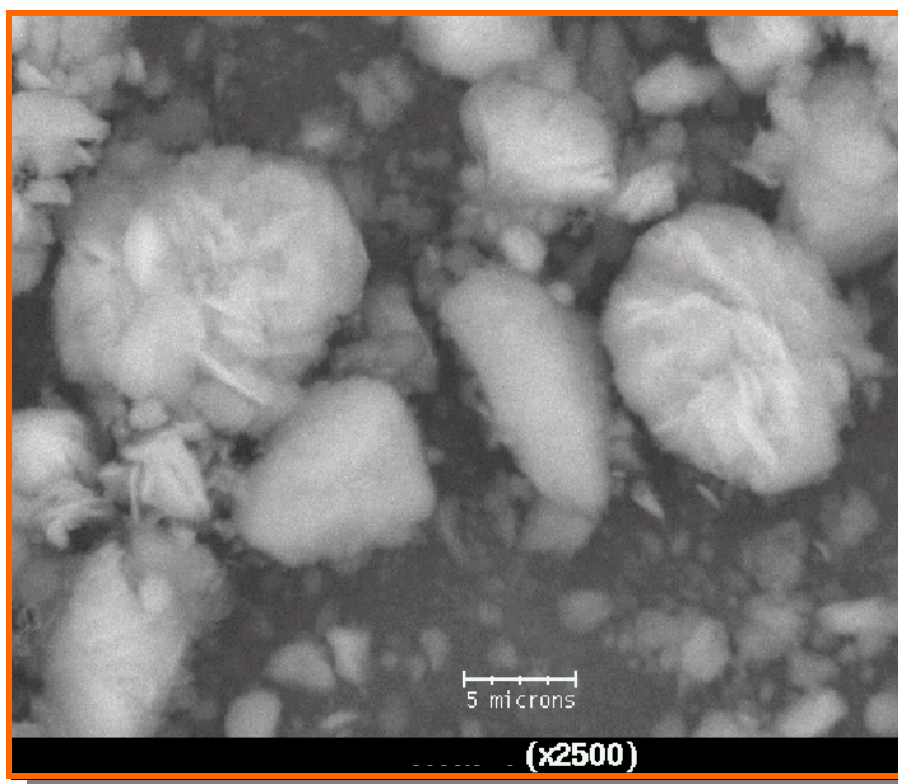


Figure 37. Micrographie de l'échantillon E17 obtenue par microscopie électronique à balayage.

V.2.4. Analyse chimique

La composition chimique des échantillons élaborés de types aluminophosphates et dérivées est donnée dans le tableau 11.

Tableau 11. Composition chimique, charges par TO₂ et acidité totale des échantillons élaborés d'aluminophosphates et dérivées.

Echantillon	Fraction molaire				Al/P	Charge / TO ₂	Acidité totale mmoleBuNH ₂ /g
	Al	P	Si	Sn			
E12	0,499	0,498	-	-	1,002	-0,001	0,8
E13	0,304	0,5	-	0,196	0,609	-0,196	3,8
E14	0,403	0,49	-	0,107	0,822	-0,127	3,4
E15	0,5	0,48	0,02	-	1,04	-0,02	3,3
E16	0,487	0,406	0,106	-	1,199	-0,085	3,7
E17	0,5	0,425	0,075	-	1,176	-0,075	3,5

La composition chimique des échantillons est donnée sous la forme anhydre (où T= Al, Si, P, Sn).

Les valeurs des rapports molaires Al/P des produits obtenus (E13 à E17) sont systématiquement inférieurs à ceux des gels de départ. L'échantillon E12 qui s'est cristallisé en AlPO_4 -11 manifeste un rapport molaire Al/P égale à l'unité. Ce qui est conforme aux données de la bibliographie [104]. De plus, la charpente de l' AlPO_4 -11 est constituée seulement par les éléments T^{III} (Al) et T^{V} (P). Sa charge par TO_2 résultante serait alors neutre ($\text{T}^{\text{III}}/\text{T}^{\text{V}} = 1$ [55]).

Les rapports molaires Al/P des échantillons E13 et E14 sont inférieurs à l'unité 0,609 et 0,822 respectivement. Ces produits sont obtenus en incorporation de l'étain (Sn^{+2}) dans la charpente de base de AlPO_4 -11.

Il est rapporté par E.M. Flanigen [56,58] que les éléments T^{I} et T^{II} peuvent se substituer à T^{III} selon: $\text{T}^{\text{I}} + \text{M}^{+2}$ et $\text{T}^{\text{II}} + \text{M}^{+}$ et où M est un cation organique. Aussi, les éléments T^{IV} se substituent à T^{V} selon: $\text{T}^{\text{IV}} + \text{M}^{+} \rightarrow \text{T}^{\text{V}}$ puis selon, $2\text{T}^{\text{IV}} \rightarrow \text{T}^{\text{V}} + \text{T}^{\text{III}}$.

Mais dans ce cas, il n'y aurait pas de changement de charge.

Dans ce sens, le tableau 10 donne les charges par TO_2 des échantillons élaborés. Les différentes charges des charpentes cristallisés ont été déterminées à partir de leurs compositions molaires anhydres :

($([\text{T}^{\text{II}}]_w [\text{T}^{\text{III}}]_x [\text{T}^{\text{IV}}]_y [\text{T}^{\text{V}}]_z) \cdot \text{O}_2$): Charge / $\text{TO}_2 = 2(w) + 3(x) + 4(y) + 5(z) + 2(-2)$ où w, x, y, z sont les fractions molaires de T^{II} , T^{III} , T^{IV} , et T^{V} respectivement ($w+x+y+z=1$).

En utilisant toutes ces informations, nous pouvons déduire que dans le cas des échantillons E13 et E14, l'étain (Sn^{+2}) a substitué l'aluminium (Al^{+3}) selon le mécanisme $\text{Sn}^{+2} + \text{M}^{+} \rightarrow \text{Al}^{+3} \cdot \text{M}^{+}$ dans ce cas est le structurant organique DIPA utilisé pendant le processus d'élaboration. Après calcination à 600°C pendant 6h sous air, cette matière organique s'extrait de la charpente. Ainsi, la charge compensatrice du cation M^{+} donne un proton attaché au squelette sous forme de liaisons de groupements hydroxyles -OH.

Les charges /TO₂ de E13 et E14 (tableau 11) sont effectivement négatives et prouvent donc que l'incorporation de l'élément étain a lieu principalement via ce mécanisme.

De même, pour les échantillons E15 à E17 l'incorporation de l'élément silicium (Si⁺⁴) s'est effectuée selon le mécanisme $\text{Si}^{+4} + \text{M}^+ \rightarrow \text{P}^{+5}$. Cette déduction vient du fait que les charges par TO₂ des échantillons E15 à E17 sont obtenues négatives comme le montre le tableau 10. De plus, les rapport molaires Al/P de ces échantillons sont supérieurs à l'unité, prouvant ainsi que le phosphore (P) se substitue par le silicium (Si). D'ailleurs, la quantité d'alumine est restée stable, éliminant ainsi la possibilité de substitution du phosphore et de l'alumine par le mécanisme: $2\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{P}^{+5} + \text{Al}^{+3}$.

Après calcination des échantillons E15 à E17 pour extraire le structurant organique, la charge compensatrice du cation M⁺ donne aussi un proton comme dans le cas précédent.

Ces protons attachés aux squelettes des charpentes sous forme de groupements hydroxyles -OH génèrent une acidité de surface. Cette acidité a été déterminée par la technique d'adsorption de solvants organiques. Le tableau 11 montre effectivement que tous les échantillons cristallisés ont manifesté une certaine acidité.

En ce qui concerne l'échantillon E12, la faible acidité observée est due à sa neutralité de charge. Par contre, les échantillons E13 et E14 enregistrent une acidité de surface appréciable due à l'incorporation de l'étain. C'est le cas des échantillons E15 à E17 qui ont manifesté une forte acidité de surface due à l'élément silicium.

L'acidité des échantillons, E14 (élaboré avec 1HF) et E15 (élaboré aussi avec 1HF) est inférieure par rapport à celle des échantillons de la même structure élaborés avec 0,5 HF (E13) et sans HF (E16). Il semble donc qu'en présence des ions F⁻ et en excès, l'acidité de surface est affectée et que les taux d'étain incorporés (Sn⁺²) (E14) et celui du silicium (Si⁺⁴) sont aussi affectés. D'où l'existence d'une corrélation entre le taux de substitution d'éléments incorporés, la concentration de HF et l'acidité de surface.

V.3. Etude des performances catalytiques.

Tous les échantillons élaborés (catalyseurs) ont été testés dans la réaction d'amination de l'octanol selon les conditions mentionnées dans la partie expérimentale (IV.5) afin d'étudier leurs performances catalytiques dans cette réaction. Chaque catalyseur a été préalablement calciné à 500°C sous courant d'air afin d'extraire la matière organique contenue dans ces pores et de libérer sa surface active en éliminant l'eau adsorbée. Cette étape de calcination ou d'activation du catalyseur est très importante car les performances catalytiques de ce dernier en sont liées [26, 27].

Le tableau 12 montre les résultats des réactions d'amination de l'octanol-1 sur différents échantillons élaborés. Généralement, l'activité catalytique (conversion de l'octanol) et la sélectivité en amines (primaires, secondaires et tertiaires) dépendent fortement du type de matière et de ses propriétés acides et de sa porosité (sélectivité de forme).

Dans ce travail, nous avons défini l'activité catalytique comme étant le pourcentage de la conversion de l'octanol dans la réaction d'amination d'octanol-1 par l'ammoniac en phase gazeuse.

Par ailleurs, nous avons aussi défini la sélectivité en amines, comme étant le pourcentage massique de chaque isomères d'amines par rapport à la somme des trois isomères [amines primaires (MOA), amines secondaires (DOA), amines tertiaires (TOA)].

De même, le rendement en amines est défini comme étant le pourcentage massique de chaque isomères d'amines par rapport à la conversion de l'octanol.

Dans le calcul des sélectivités en amines, nous n'avons pas tenu compte des différents pourcentages des produits secondaires obtenus dans la présente réaction d'amination de l'octanol-1 par l'ammoniac.

**Tableau 12. Performances catalytiques des matériaux élaborés
(E3, E5 à E8, E12 à E17)**

	Conversion	Sélectivité en amines	Rendements en	Coke*	PS
--	------------	-----------------------	---------------	-------	----

Catalyseur	de l'octanol (% Mass)	(%Mass)			amines (%Mass)			% mass	%mass
		MOA	DOA	TOA	MOA	DOA	TOA		
NaY (E3)	16	90,15	9,85	-	53,71	5,86	-	0,34	6,46
NaZSM-5 (E5)	13,15	100	-	-	75,28	-	-	0,26	3,25
NaZSM-5 (E6)	9,54	100	-	-	80,81	-	-	0,11	1,84
NaZSM-5 (E7)	5,86	100	-	-	73,37	-	-	0,19	1,54
NaZSM-5 (E8)	17,38	100	-	-	73,70	-	-	0,17	4,56
AlPO ₄ -11 (E12)	18,08	99,40	0,60	-	74,44	0,44	1,42	0,12	4,53
SnAPO-11(E13)	33,50	94,43	3,38	2,18	61,43	2,2	1,22	0,19	11,70
SnAPO-11(E14)	49,12	96,42	1,93	1,63	72,00	1,45	1,22	0,17	12,43
SAPO-31 (E15)	10,51	85,99	2,47	11,52	21,50	0,62	2,88	0,15	7,88
SAPO-31 (E16)	27,07	99,75	0,24	-	90,32	0,22	-	0,19	2,54
SAPO-41 (E17)	62,77	93,84	3,18	2,97	73,80	2,50	2,34	0,31	13,38

(valeurs des conversions prises à t = 60mn, %coke à 75mn, P.S. produits secondaires).

Parmi les catalyseurs de types aluminosilicates NaY et NaZSM-5, l'échantillon E8 est le plus actif et le plus sélectif dans ces échantillons et parmi les catalyseurs de types aluminophosphates et dérivées, l'échantillon E14 (SnAPO-11) est le plus actif et le plus sélectif dans ces conditions. Enfin, parmi les catalyseurs de type silicoaluminophosphates, l'échantillon E17 (SAPO-41) est le plus actif aussi et le plus sélectif. Comparativement, il apparaît que les catalyseurs à base d'aluminophosphates et de silicoaluminophosphates sont beaucoup plus actifs que ceux de types aluminosilicates.

V.3.1. Evolution de l'activité catalytique dans le temps

Les figures 38 à 40 montrent l'évolution de l'acidité catalytique dans le temps des 3 types de catalyseurs élaborés.

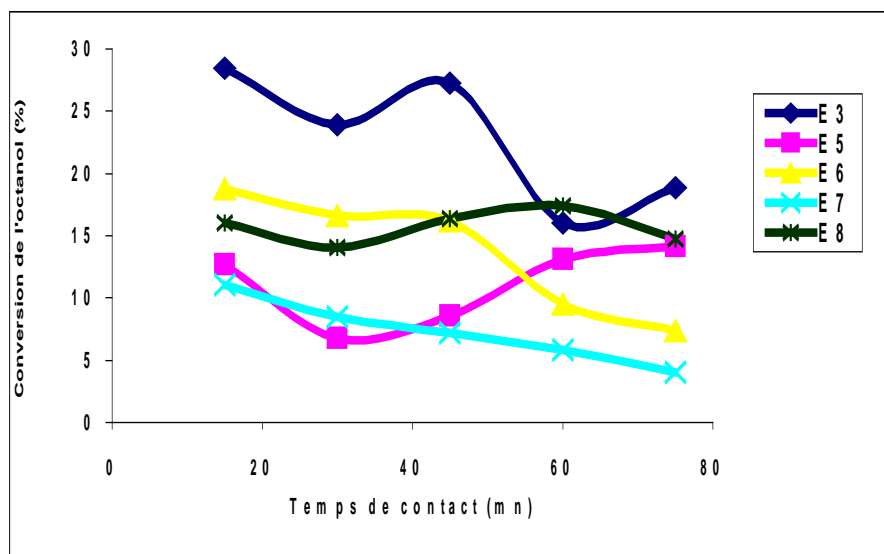


Figure 38. Evolution de l'activité catalytique des catalyseurs aluminosilicates E3, E5, E6, E7, E8 dans le temps.
 $T=300^{\circ}\text{C}$, $\text{ROCT}/\text{NH}_3 = 3$, $\text{WSHV} = 8 \text{ h}^{-1}$

D'après la figure 38, nous pouvons observer que le catalyseur E3 présente une meilleure activité dans la réaction d'octylation de l'ammoniac en phase gazeuse par rapport à celles des autres catalyseurs à base de NaZSM-5 (E5 à E8). Au début de la réaction, tous les catalyseurs présentent le maximum d'activité car leurs sites acides sont très actifs.

Dans le temps, ces sites s'empoisonnent de coke et l'activité catalytique chute après environ 45 mn de réaction (cas de catalyseur E3). Ce catalyseur est une faujasite NaY ayant une acidité de $1,4 \text{ mmole BuNH}_2/\text{g}$, plus faible que celles des NaZSM-5 et une dimension des pores d'environ 8 \AA .

En comparant ces deux données par rapport à celles des NaZSM-5 (acidités de surface égales à 3 à $3,7 \text{ mmole butylamine/g}$ et dimension des pores égale à $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$), la performance de E3 (NaY) est due principalement à sa moyenne acidité nécessaire dans ce type de réaction de substitution.

Par contre, les NaZSM-5 sont plus sélectifs pour l'amine primaire monoocylamine (MOA). Ceci est due à la sélectivité de forme de ces catalyseurs vue la dimension moyenne de leurs pores. D'ailleurs, des travaux similaires effectués sur des catalyseurs de types faujasites échangées par des cations multivalents ont donné des résultats comparables aux nôtres [2,39].

Il a été rapporté que la faujasite NaY non échangée présente des activités plus faibles que celles obtenues par notre échantillon, le catalyseur E3. Par contre, les faujasites échangées par des éléments multivalents présentent des performances appréciables. Nous signalons que ces études de performances catalytiques de ces catalyseurs ont été réalisées dans les mêmes conditions que nos présents travaux. Le catalyseur E7 présente la plus faible évolution catalytique dans le temps avec une chute presque linéaire.

D'après la figure 39, l'acidité catalytique des 3 catalyseurs E12(AlPO_4 -11), E13 (SnAPO-11 avec 0,5HF) et E14 (SnAPO-11 avec 1HF) évolue presque de la même manière. Elle subit une augmentation jusqu'à 30mn de réaction puis une légère chute avant qu'elle se stabilise (E12 et E13). Pour le catalyseur E14, elle subit, après 30mn, une légère augmentation. Il semble que ces catalyseurs sont encore actifs après 75 mn de réaction en les comparant aux aluminosilicates (figure 38) qui après 45 mn présentent une diminution de l'activité.

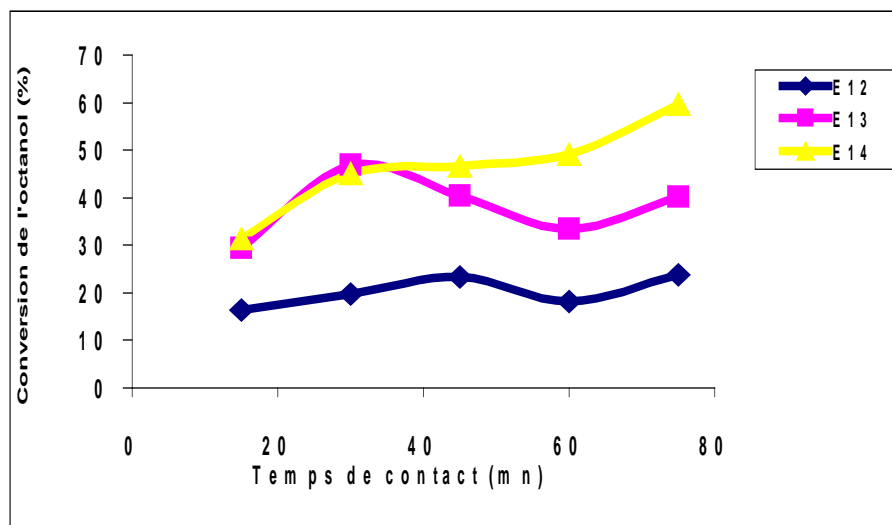


Figure 39. Evolution de l'activité catalytique des catalyseurs aluminophosphates E12, E13, E14 dans le temps. T=300°C, ROCT/NH₃ =3, WSHV = 8 h⁻¹

Le catalyseur E12 s'est avéré actif dans la réaction d'amination de l'octanol malgré sa neutralité de sa charpente et sa faible valeur d'acidité de surface (0,8 mmoleBuNH₂/g).

Le catalyseur de type AlPO₄-11 est rarement utilisé dans les réactions de catalyse vue la neutralité de sa charpente et la faible acidité de sa surface active. Mais selon le brevet américain, S.T. Wilson et al. [51] ont pu observer certaines activités du matériau dans le craquage de n-butane prouvant ainsi l'existence de sites actifs dans sa surface catalytique. Ce qui explique donc l'activité du catalyseur E12 dans la réaction d'amination de l'octanol.

Nous pouvons observé aussi que les activités des catalyseurs E13 et E14 sont assez élevées, au cours du temps, par rapport à celle de E12 (AlPO₄-11). Cela peut s'expliquer par l'introduction de l'élément étain (Sn) dans la structure topologique de l'AlPO₄-11. Ces catalyseurs deviennent alors très actifs par rapport à l'échantillon initial. Comme nous l'avons déjà prouvé et montré dans le tableau 10, les charges par TO₂ de ces 2 catalyseurs sont négatives et par conséquent il y a génération, après calcination des échantillons, de groupements hydroxyles sous forme de protons attachés à leurs squelettes.

Ces groupements sont des sites acides de types Brønsted [117] et responsables donc de ces performances catalytiques des catalyseurs E13 et E14.

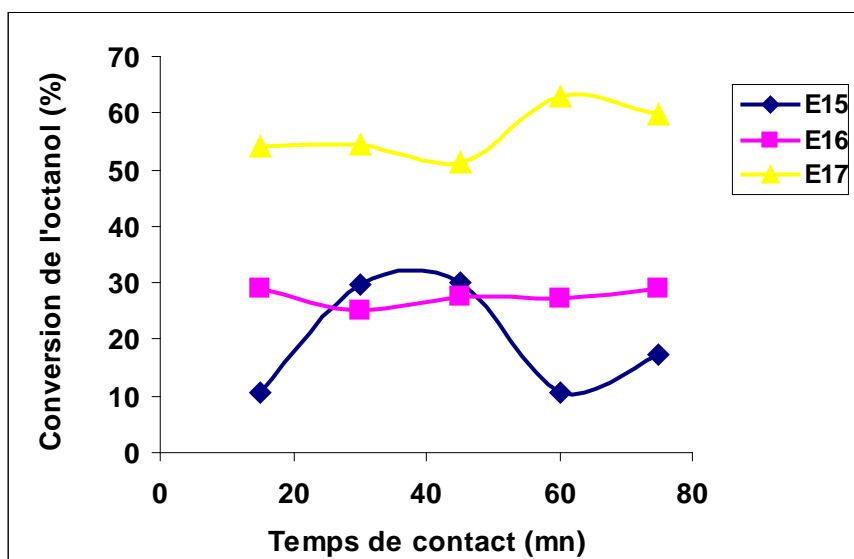


Figure 40. Evolution de l'activité catalytique des catalyseurs silicoaluminophosphates E15, E16, E17 dans le temps. $T=300^{\circ}\text{C}$, $\text{ROCT}/\text{NH}_3 = 3$, $\text{WSHV} = 8 \text{ h}^{-1}$

A partir de la figure 40, nous pouvons voir aussi l'évolution de l'activité des catalyseurs E15 et E16 (SAPO-31) et E17 (SAPO-41) dans le temps. Le catalyseur E17 manifeste une meilleure activité et une stabilité dans le temps de la conversion d'octanol jusqu'à 75mn de réaction. Les catalyseurs de types SAPO-31 manifestent une activité moindre que celle du catalyseur E17 mais importante par rapport aux catalyseurs NaZSM-5. L'acidité catalytique du catalyseur E15 (SAPO-31) subit une augmentation puis une diminution après un temps de réaction de 45 mn.

Quant à celle du catalyseur E16 de la même famille que E15, elle semble avoir une évolution presque linéaire dans le temps.

Dans le cas de ces catalyseurs, l'activité est due aussi à l'acidité de leurs surfaces où le silicium a permis la génération de groupements hydroxyles acides principalement de types Brønsted. Il ressort aussi de cette étude qu'il y a une dépendance entre l'activité catalytique et l'acidité de surface et spécialement la force des sites acides.

Selon la bibliographie [109], il y a des sites acides de différentes forces. On trouve, généralement, des sites acides faibles, moyennement forts, forts et très forts. Ce qui explique la différence d'activité catalytique entre ces catalyseurs E16, E17. Ces deux matériaux ne se comportent pas de la même manière bien que l'acidité du catalyseur E16 est supérieure (tableau 11) à celle de E17, l'activité de ce dernier est bien meilleure. Ceci s'explique probablement par le fait que les forces des sites acides sont différentes et que celles du catalyseur E17 sont très favorables à la réaction d'amination de l'octanol.

V.3.2. Evolution de la distribution des isomères d'octylamines dans le temps.

Dans cette étude, nous avons obtenu principalement les isomères primaires puis secondaires mais en faibles quantités. Les catalyseurs de types aluminosilicates E3 (NaY) et E5 à E8 (NaZSM-5) sont très sélectifs pour l'isomère primaire d'octylamine. La figure 41 montre la distribution de la sélectivité des isomères d'octylamine dans le temps du catalyseur E3. La distribution obtenue est linéaire et augmente dans le temps pour l'isomère primaire (mono-octylamine, MOA). Par contre, celle de l'isomère secondaire (dio-octylamine, DOA) diminue dans le temps.

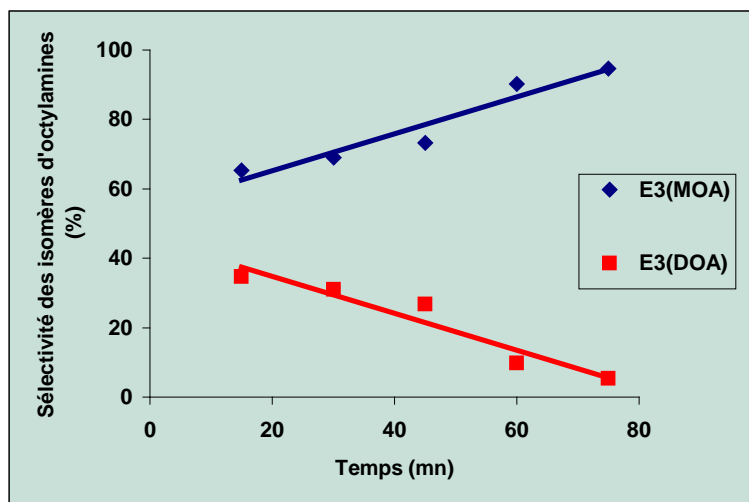


Figure 41. Distribution de la sélectivité des isomères d'octylamines en fonction du temps du catalyseur E3 (NaY).

Cependant, selon la bibliographie [87,90,95] les 3 isomères d'alcool s'obtiennent par réactions successives, l'ammoniac réagit avec l'alcool pour donner en premier l'amine primaire qui réagirait à son tour avec l'alcool en excès pour former l'amine secondaire puis l'amine tertiaire. Dans le cas du catalyseur E3, la distribution des isomères d'octylamine indique que l'amine primaire augmente dans le temps et que l'amine secondaire, par contre, diminue. Ceci s'explique par le fait que le catalyseur est sélectif pour l'amine primaire et que l'amine secondaire formée à l'intérieur des pores du catalyseur E3 se transforme en amine primaire par réaction de dismutation. Ce qui explique la diminution de la DOA dans le temps et l'accroissement de la quantité de MOA.

D'ailleurs, toutes ces explications et constatations sont valables pour les catalyseurs de types NaZSM-5 (E5 à E8) car ils se sont tous manifestés très sélectifs pour la mono-octylamine. Des sélectivités en MOA de 100% ont été obtenues à l'aide de ces catalyseurs comme le montre le tableau 13.

Tableau 13. Sélectivité et rendement des catalyseurs NaZSM-5 (E5 à E8) dans la réaction d'amination de l'alcool.

Echantillon	Activité catalytique Conv. Oct. (%Mass)	Sélectivité MOA (% Mass)	Rendement MOA (%Mass)	Temps de réaction (mn)
E5	12,68	100	64,58	15
	6,8	100	65,29	30
	8,59	100	70,08	45
	13,15	100	75,28	60
	14,14	100	81,89	75
E6	18,8	100	77,97	15
	16,66	100	78,15	30
	16,22	100	89,51	45
	9,54	100	80,81	60
	13,35	100	84,50	75
E7	11,1	100	68,10	15
	8,47	100	70,83	30
	7,2	100	64,44	45
	5,86	100	73,37	60
	4,00	100	65,5	75
E8	16,01	100	44,66	15
	14,09	100	63,52	30
	16,39	100	65,83	45
	17,38	100	73,70	60
	14,78	100	78,41	75

Effectivement, ces catalyseurs ont manifesté une sélectivité en MOA de 100% et des rendements en MOA variant de 44 à 89%.

En ce qui concerne les catalyseurs $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (E12), SnAPO-11 (E13 et E14), la distribution de la sélectivité des isomères d'octylamines suit le même processus dans le temps comme le montre les courbes des figures 42 à 44. Même dans ce cas, ces catalyseurs se sont avérés très sélectifs pour l'amine primaire qui est prédominante. Le peu d'isomères DOA et TOA qui se forment, se transforment par dismutation en MOA dans le temps.

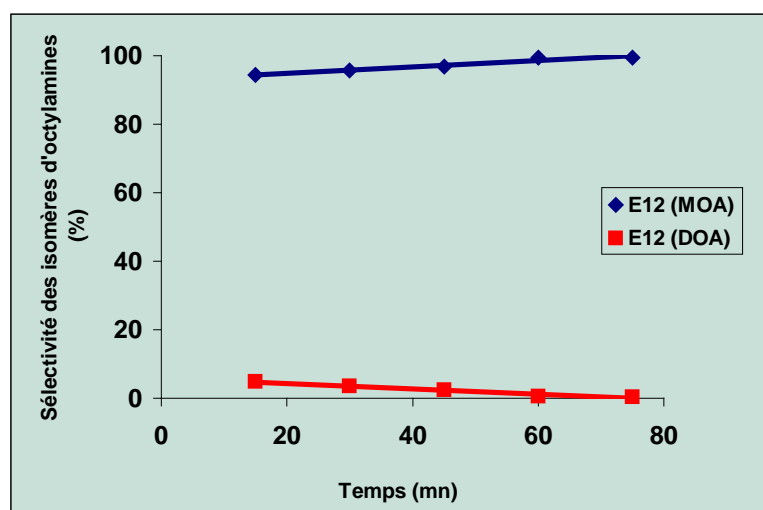


Figure 42. Distribution de la sélectivité des isomères d'octylamines en fonction du temps du catalyseur E12 ($\text{AlPO}_4\text{-11}$)

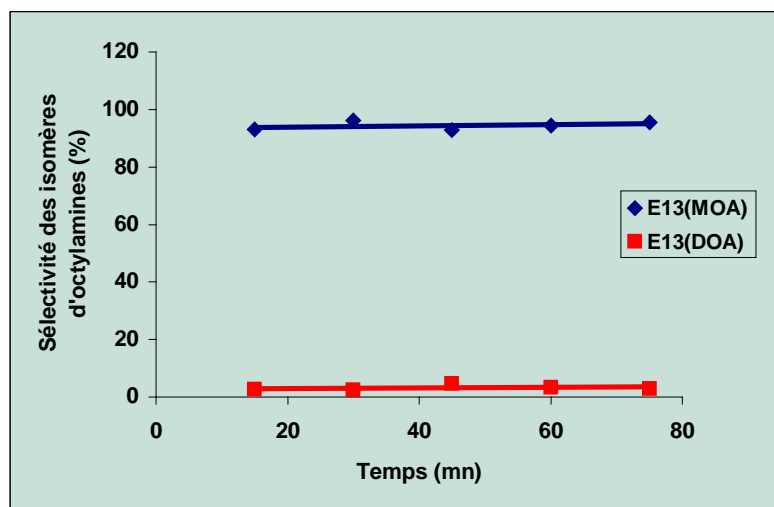


Figure 43. Distribution de la sélectivité des isomères d'octylamines en fonction du temps du catalyseur E13 (SnAPO-11).

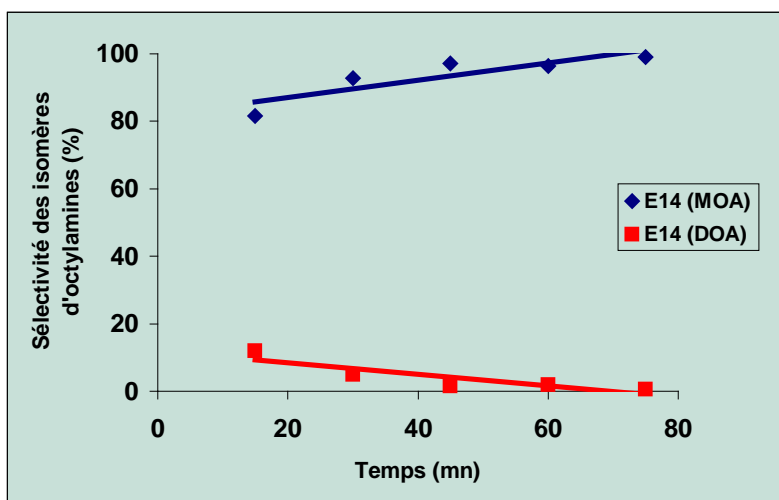


Figure 44. Distribution de la sélectivité des isomères d'octylamines en fonction du temps du catalyseur E14 (SnAPO-11)

A partir des figures 45 à 46, nous pouvons suivre aussi la distribution de la sélectivité des isomères d'octylamine dans le temps. Le catalyseur E16 semble très sélectif pour la MOA, des sélectivités presque de 100% sont enregistrées. Cette distribution est presque constante dans le temps car il n'y a que peu de DOA qui s'est formé durant la réaction d'octylation de l'ammoniac.

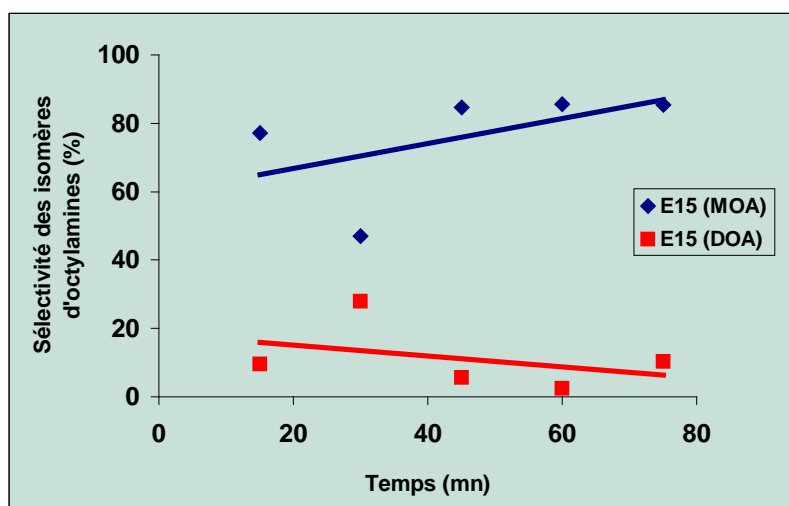


Figure 45. Distribution de la sélectivité des isomères d'octylamines en fonction du temps du catalyseur E15 (SAPO-31)

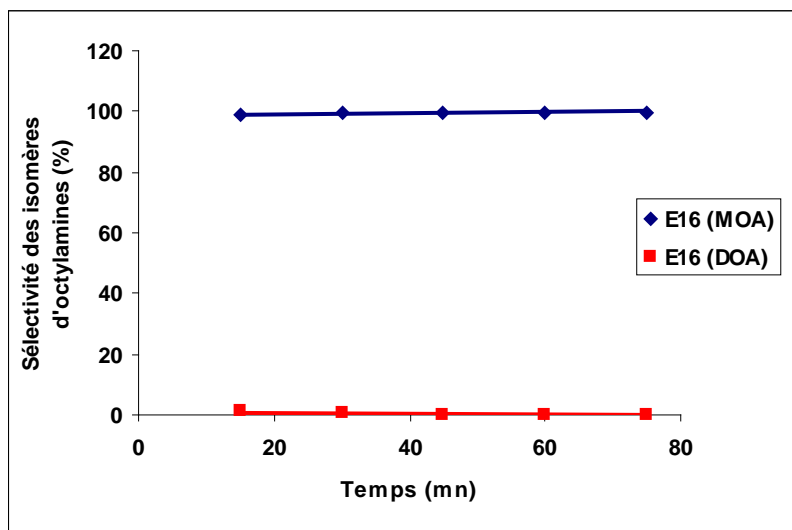


Figure 46. Distribution de la sélectivité des isomères d'octylamines en fonction du temps du catalyseur E16 (SAPO-31)

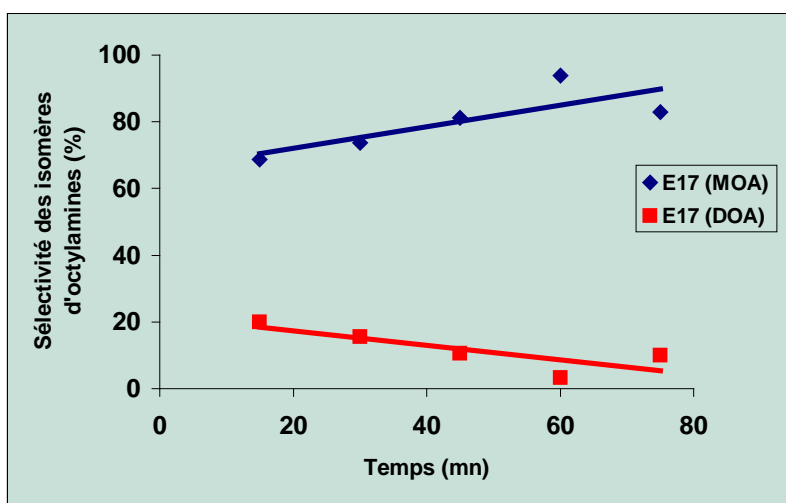


Figure 47. Distribution de la sélectivité des isomères d'octylamines en fonction du temps du catalyseur E17 (SAPO-41)

Par contre, le catalyseur E17 (SAPO-41) s'est avéré intéressant car en plus de sa performance de sélectivité pour la MOA, il a permis aussi l'obtention des deux autres isomères en quantités modérées.

Vu la dimension de ces pores ($4,3 \times 7 \text{ \AA}$), la DOA peut diffuser à travers ces derniers parmi les produits de la réaction. Mais la TOA, ne peut pas diffuser à travers les pores de ce catalyseur et reste piégée à l'intérieur pour se transformer finalement en MOA et DOA par réaction de dismutation. L'obtention dans ce cas de la TOA, s'est effectuée probablement sur la surface externe du catalyseur. D'ailleurs, les résultats de diffraction de rayons X ont montré l'existence de phases amorphes dans la structure du catalyseur E17. Ces phases peuvent générer des groupements hydroxyles $-\text{OH}$ responsables certainement de cette formation de TOA. Ces mêmes observations ont été faites dans des travaux similaires [118].

La réaction d'amination de l'octanol en utilisant le catalyseur E15 (SAPO-31) élaboré en milieu HF et ayant un nombre de mole de Si de 0,02 semble ne pas avoir eu lieu dans ces conditions. En observant la distribution des isomères d'octylamines obtenus en très faibles proportions (tableau 14), il semble que cette dernière est affectuée. Elle ne suit pas une progression linéaire comme dans le cas des autres catalyseurs.

Tableau 14. Distribution des produits de la réaction d'octylation et performances du catalyseur E15.

Temps de réaction (mn)	Distribution des produits %					L'activité catalytique (% Mass)	Sélectivité % Mass			Rendement % Mass		
	OCT	MOA	DOA	TOA	P.S		MOA	DOA	TOA	MOA	DOA	TOA
15	89,36	2,09	0,26	0,36	7,92	10,64	77,12	9,59	13,28	19,64	2,44	3,38
30	70,28	2,53	1,50	1,36	24,31	29,72	46,93	27,82	25,23	8,51	5,05	4,57
45	69,78	2,01	0,13	0,23	27,83	30,22	84,59	5,68	9,72	6,65	0,45	0,76
60	89,49	2,26	0,06	0,30	7,88	10,51	85,99	2,47	11,52	21,50	0,62	2,88
75	82,53	2,39	0,28	0,12	14,65	17,47	85,32	10,21	4,46	13,68	1,64	0,71

Effectivement, nous avons obtenu beaucoup plus de produits secondaires (P.S) que de produits principaux (MOA,DOA,TOA) à l'inverse des autres catalyseurs. Ces produits secondaires sont principalement des alcènes (C=C) et des éthers oxydes (C-O-C) [118] provenant des réactions qui accompagnent généralement la réaction d'amination des alcools comme celles de déshydratation, d'isomérisation et de craquage. Ce qui explique donc la faible performance du catalyseur E15. Il suffit que la température de réaction dépasse 320°C , il y a des fortes chances de favoriser la formation de l'alcène [119].

En conclusion, nous pouvons déduire que les matériaux que nous avons élaborés se sont comportés comme des catalyseurs acides dans la réaction d'amination de l'octanol. Il s'agit des aluminosilicates E3 (NaY) et E5 à E8 (NaZSM-5), des aluminophosphates et dérivées E12 ($\text{AlPO}_4\text{-11}$), E13 et E14 (SnAPO-11) et des silicoaluminophosphates (SAPO-31) et E17 (SAPO-41). Tous ces catalyseurs acides sont très sélectifs pour l'amine primaire, la mono-octylamine MOA. Ces performances sont dues principalement grâce à la sélectivité de forme de ces catalyseurs microporeux et au second lieu, grâce à l'introduction d'éléments dans leurs structures topologiques tels l'étain (Sn) et le silicium (Si). Ces éléments sont responsables de l'acidité de type de Brønsted générée sous forme de groupements hydroxyles.

En utilisant ce type de catalyseur acide dans la réaction d'amination de l'octanol, nous avons pu obtenir l'extractant aminé primaire MOA avec des sélectivités très élevées et des rendements appréciables de l'ordre de 90% (E16).

En comparant les performances catalytiques des catalyseurs $\text{AlPO}_4\text{-11}$, SnAPO-11, SAPO-31 (E16) et SAPO-41 par rapport à celle des catalyseurs classiques NaY et NaZSM-5, les plus utilisés industriellement, ces nouveaux matériaux microporeux ont montré une activité catalytique et une sélectivité de forme comparables et même meilleures que celles des matériaux classiques.

Conclusion générale

Toutes les expériences et observations effectuées dans le présent travail permettent de tirer les conclusions suivantes :

1. La préparation des catalyseurs à base de matériaux solides microporeux a permis de comprendre et de maîtriser ces procédés d'élaboration hydrothermaux. Ainsi, les catalyseurs à base d'aluminosilicates NaY et NaZSM-5 sont obtenus pour des temps de cristallisation de 48 et 72 h et à des température de chauffage respectives de 100 et 170°C. L'utilisation de l'aluminium sous forme métallique a permis l'obtention de la faujasite NaY. Par contre, toutes les autres formes (hydroxydes, chlorures, isopropoxyde) ont permis aussi l'obtention de la ZSM-5. L'échantillon E6 a donné des cristaux de NaZSM-5 de dimension très appréciable de l'ordre de 50 à 60 μm .

2. La technique de spectroscopie infrarouge a permis de mettre en évidence toutes les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons formant la charpente de NaY et NaZSM-5 entre 1300 à 450 cm^{-1} . Elle a permis aussi de caractériser les propriétés acides de ces matériaux en mettant en évidence les groupements hydroxyles -OH. Ainsi, les bandes d'absorption infrarouge de fréquence 3690, 3650 et 3550 cm^{-1} sont responsables de l'acidité de type Brönsted.

3. Les catalyseurs à base d'aluminophosphates $\text{AlPO}_4\text{-11}$ et SnAPO-11 sont obtenus pour un temps de contact de 24 h et une température de cristallisation de 170°C. Il a été montré que l'incorporation de l'étain (Sn) dans la charpente topologique de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}$ s'est effectuée par substitution de l'aluminium selon le mécanisme : $\text{Sn}^{+2} + \text{M}^+ \rightarrow \text{Al}^{+3}$ où M^+ est le cation organique DIPA.

4. Le départ du cation organique (M^+) par calcination des échantillons E13 et E14 génère un proton attaché au squelette sous forme de groupements hydroxyles

–OH. La technique d'absorption de butylamine comme molécule sonde, a permis de caractériser ces sites acides de type Brönsted.

5. Les catalyseurs à base de silicoaluminophosphates SAPO-31 et SAPO-41 sont obtenus pour une température de cristallisation de 200°C et pour des temps de contact respectifs de 24 et 72 h. Les gels des échantillons E15 et E16 sont transformés en des SAPO-31 purs. Par contre, le gel de l'échantillon E17 a donné du SAPO-41 avec la présence d'une phase amorphe.

6. Il a été montré que l'incorporation du silicium (Si) dans les charpentes topologiques de l'AlPO-31 et l'AlPO-41 s'est réalisée, dans les deux cas, par substitution du phosphore selon le mécanisme :

$Si^{+4} + M^+ \rightarrow P^{+5}$ où M^+ est le cation organique DIPA dans le cas de SAPO-31 et TBAOH dans l'autre cas.

7. De même, l'incorporation du silicium dans ces structures est la source d'acidité de leurs surfaces par l'apparition de groupements hydroxyles –OH.

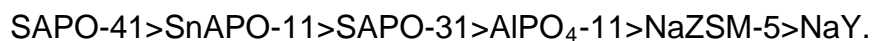
8. Il a été montré l'existence d'une corrélation entre le taux de substitution d'éléments incorporé (S_n), la concentration de l'acide fluorhydrique (HF) et l'acidité de surface des catalyseurs élaborés.

9. L'élaboration des matériaux SAPO-31 en milieu fluorhydrique (HF) permet l'obtention de cristaux prismatiques. Par contre, en absence des ions F^- , les cristaux de SAPO-31 sont obtenus sphériques.

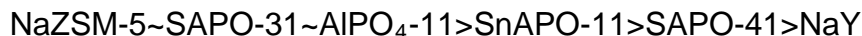
10. Il faut rappeler que l'utilisation des matériaux élaborés NaY, NaZSM-5, AlPO_4 -11, SnAPO-11, SAPO-31 et SAPO-41 dans la catalyse est un moyen de valorisation. Ils sont ainsi utilisés comme des catalyseurs dans la réaction d'amination de l'octanol en phase gazeuse.

11. Ces matériaux peuvent être donc utilisés comme des catalyseurs dans la présente réaction car ils manifestent des propriétés acides mises en évidence par les techniques d'absorption infrarouge et d'adsorption de molécules organiques.

12. Tous les catalyseurs ont manifesté une acidité catalytique dans la réaction d'amination de l'octanol. Cette sélectivité varie comme suit :



13. Ces catalyseurs se sont tous manifestés très sélectifs pour l'amine primaire, la monoctylamine(MOA). Cette sélectivité en MOA varie aussi comme suit :



Les trois premiers catalyseurs manifestent presque le même taux de sélectivité en MOA. En comparant la sélectivité de tous les catalyseurs, nous remarquons une faible différence qui ne dépasse pas les 14% en MOA.

14. Il a été montré que l'activité des catalyseurs SnAPO-11, SAPO-31 et SAPO-41 est due à l'activité générée par l'étain et le silicium incorporés dans ces structures. D'où l'existence d'une corrélation entre l'acidité de surface et l'activité catalytique.

Les modifications convenables du réseau cristallin AlPO_n peuvent donner naissance à des matériaux valables pour la réaction d'amination de l'octanol en

phase gazeuse afin de produire des extractants aminés primaires et même secondaires. Ces matériaux doivent avoir nécessairement une surface acide et une porosité adéquates qui limitent les réactions secondaires et la diffusion des produits indésirables. En effet, les résultats obtenus ont révélé que l'obtention de l'amine primaire est possible en utilisant les catalyseurs que nous avons élaboré.

Ces catalyseurs sont performants dans cette réaction d'amination de l'octanol et offrent une sélectivité de forme très élevée. Cependant, pour l'obtention des autres isomères secondaires et particulièrement tertiaires, nous suggérons l'utilisation de catalyseurs de porosité supérieure tels les mésoporeux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Mittai. Cruceanu ,Trav .1^{er} Sym. Techn. Scien (Jassy) « Les zéolites dans la technologie moderne » Roumanie 28-29 OCT (1983).
2. A. Azzouz, D. Nibou, B. Abbad and M. Achache, J.of molecular catalysis. 68, P187-197 (1991).
- 3 . H.G. Karge and C.Jozefowicz « Zeolites and Related Microporeous Materials ; Studies in surface Science and catalysis“, Eds, J.WeitKamps, H.G.Karge, H.Pfeifer and W. Holderich, ELSEVIER Science VOL 84, P685-692 (1994).
4. R.M. Barrer Fres ; « Hydrothermal Chemistry of Zeolites » Academic press London (1982).
5. D. Nibou and S. Lebaili. Quimica analitica, 16, P147-152 (1997).
6. J. Ellis, J. Korth and L. Peng, Fuel, 74(6), P860-864 (1995).
7. C. Chamon “Zéolites et environnement” 9 ème Réunion du groupe Français des zéolites Mulhouse, Mars 10-12 Ed IFP (1993).
- 8 . I.E. Maxwell and W.H.J. Stork in Introduction to zeolites Science and practice, H.Van Bekkum, E.M.Flanigen et J.C Jansen (Eds, Elsevier Amesterdam) P571(1991).
9. B. Garrot ; « Thèse de doctorat »,Novembre 2000, Université de Bourgogne, Paris
10. L. Moscou in Introduction To zeolites Science and Practice, H.Van.Bekkum, E.M. Flanigen et J.C Jansen (Eds, Elsevier Amesterdam) (1991).
11. A.Ghorbel, D.Olivier, J.L.Portefaix et M.Vrimat « Premier colloque franco-Maghrebin de catalyse » Hammamet 4-9 Juin (1990).
12. J. Thomas « Les catalyseurs acides en phase solide » Pour la science N° 176 Juin (1992).
13. J.M. Thomas et J. Thomas « Introduction to The Principes of Heterogenous catalysis » Academic Press London (1967).
14. J.C. Barlier, T. Moeller, J.K. Beng, C. Ugucs, M.E. Castellion, C. Metz “Chemistry” Academic Press New york, SanFrancisco, London (1978).
15. J.B. Black, N.J. Clayden, P.L. Gai, J.D. Scott, E.M. Servoicka, J.B. Goodenouck, J.of Catalysis, 106, 1-15 (1987).
16. S. Gaillère, S. Henin « Matériaux Argileux » Masson et Cie (1982).
17. A. Vaten « Manuel de Sidimentologie » Edition Techni Paris (1967).
18. B. Velde « Developements in Sedimentologie, Clay Minerals Physico Chem Explanation of The Occurrence » Elsevier (1989).
19. K. Hussain, M. Rumeau, Bull. Soc. Chem, N°5 173-181 (1979).
20. R.B. Diemer, K.M. Droley, B.C. Gales and R.L. Albright, J of Catalysis 74,373-381 (1984).
- 21.J.L.Cortina, M. Miralles, A.M.Sastre, M.Aguilar, A.Profumo and M.Pesavento « Reactive polymers » 21.103-116 (1993).
22. E.M. Flanigen « Zeolites and Molecular Sieves. An Hystorical perspective in Introduction to Zeolites Sciences and Practice, H.Van Bekkum, E.M. Flanigen et J.C. Jansen (Eds), Elsevier, Amesterdam, P13 (1991).
23. I.G. Sumelius “Attempt Translation of The original Old Swedish paper of Gronsted in Molecular Sieve; Eds M.L. Ocelli and H.E. Robson; Amesterdam, New york,(1992).

24. G. Gottardi and E. Galli "Minerals and Rocks, Natural Zeolites" Springer-Verlag Berlin (1985).
25. L.V. Rees "Proceeding of The International Conference on Zeolites" E.d. Heyden et Son LTD London, Philadelphia, Rhein 2-6 Juin (1980).
26. J.W. Ward " Applied Industrial Catalysis" , 3 (1984), Ed. B.E. Leach, Academic Press London (1984).
27. A. Dyer "Introduction To Molecular Sieves", John Wiley et Sons, New York (1988).
28. R.M. Barrer " Zeolites and Clay Minerals as sorbents and Molecular Sieve", Academic Press London (1978).
29. G.W. Qiao, J. Lu, J. Zhou and K.H. Kuo " High Resolution Electron Microscopic Studies of some Y and A Zeolites, J. Catal. 130.P 170-176 (1978).
30. G.A. Ozin, A. Kuperman, A. Strein " Advanced Zeolites Materiels Sciences", Augen. Chem. Int. Ed. Engl 28 (1989).
31. M. Derewinski, S. Dzuigaj, J. Haber, Acta. Phy. Chem, 31, P535-544 (1985).
32. Y.F. Chu, A.W. Chester, " Zeolites" , 6(3), 195-200 (1985).
33. M. Kojima, M.W. Rantenbach and C.T. O'Connor, Journal of catalysis. 112.P495-500 (1988).
34. K.K. Pitale, M.G. Warax Olekar, R.A. Reyed. Hyaksha, Adv. Cat. 71th (1985) Proc. Nathl. Symp.
35. A. Cointot, G. Joly, V. Perperas, J. Chem. Phys. 8, 2 (1983).
36. B. Frank, K. Dahlke, G. Emig, E. Aust, R. Broucek, M. Nywolt " Microporous Materiels" 1 P43-56 (1993), Elsevier Sciences Publishers by Amesterdam.
37. J. Scherzer „ Octane Enhancing Zeolites FCC Catalysts" Catal. Rev. Sci. Eng, 31(3), 215-354. Copyright 1989 By Marcel Dekker INC (1989).
38. B. Chich, A. Finiels. C. Gauthier and P. Geneste, J.Org. Am. Soc. 51 P21-28 (1986).
39. D. Nibou " Elaboration de catalyseurs Faujasitiques contenant des cations multivalents don't l'ion uranyle en vue de l'obtention de solvants aromatiques et d'amines lourdes" , Thèse de Magister, USTHB,(1990).
40. J. Sherzu, Cat. Rev. Sci. Eng 31(3), 215-354 (1989).
41. G.D. Chukin, B.H. Khusid, M.I. Lupina, P. Zhadan "KinetKatal" , 28/5 P1211-1216 (1987).
42. P. Magnaux, V. Fautré et M. Guisnet , Bull. Soc. Chim. Fra 869-878 (1987).
43. M.M. Treacy and J.B. Higgins " Collection of Simulated XRD powders Patterns for Zeolites" Elsevire, Fourth, Revised Edition (2001).
44. G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson and W.M. Meier. Nature 272, 437 (1987).
45. J. Datka et E. Tuznik. J of Catalysis 102, 43-51 (1986).
46. J.P. Gilson et E.G. Derouane, J. Cat. 88, 538-541(1984).
47. J.J.Vander. Gaag, F. Router et H.Van Bekkum, in Proc, 7th. Int. Zeol. Conf. Tokyo, Eds. Y. Murakami, A. Lijima et J.W. Ward, P763 (1986).
48. S. Bahacia , Cat. Rev . Sci. Eng. 31(4), 431-480 (1990).
49. R. Szostak, B. Ducan, R. Aiello, A. Nastro, K. Vinje and K. Lillirud in synthesis of Microporous Materiels. Vol I (Molecular Sieves), M.L. Occelli and H.E. Robson (Eds) Copyright 1992 By Van Nostrand. Reinhold, Publishers, New York P241(1992).
50. H. Kessler " Materiaux microporeux solides" in Proceed. 9Th Inter. Zeolites Conf, R. Von Ballmoos, J. B. Higgins and M.M.J. Treacy (Eds), Vol II. Butherworth, Heineman. Montreal (1992).
51. S.T. Wilson, B.M. Lok et E.M. Flanigen; USPat 4310 440 (1982).

52. J. Das, S.P. Lohokare and D.K. Chakrabarty, Indian J. of Chemistry Vol 31 P742-746 (1992).
53. L.Heide. Zubowa, E. Alsdorf, R. Frikke, F. Neissein D'ofer, J. Richler, J. Chem. Soc. Faraday. Trans 86 (120) 2307-2312 (1990).
54. M. Achache, H. Kessler, A. Azzouz „Advanced Materials research“ Vol 1-2, 195-200 (1994).
55. E.M. Flanigen, R.L. Patton and S.T. Wilson in Innovation in Zeolites Materials Science E.F. Vansant and G. Shultz, Ekloff (Eds), Sci. Stud. Surf. Sci. Catal, Vol 37, Elsevier, Amesterdam p13 (1988).
56. E.M. Flanigen, R.L. Patton and S.T. Wilson “ Studies in Surface Science and Catalysis, Innovation in Zeolites Materials Sciences, Proceedings of an International symposium, Niew poit (Belgium) 1987, Editors P.J. Grobet W.J. Mortier, E. F. VanSant and G. Schulz. Ekloff. Amesterdam, Oxford, New york, Tokyo. 37 P13-27 (1988).
57. B. Zibrowins, E. Loffler, M. Hunger “ Zeolites “ Vol12 P167-174 (1992).
58. E.M. Flanigen, B.M. Lok, R.L. Patton and S.T. Wilson, “ New Developments in Zeolites Sciences and Technology, Tokyo, Edited by Y. Murakami, A. Lijima end J.W. Ward, Kodansha, Tokyo, Amesterdam, Oxford, Newyork P103-112 (1986).
59. M.E. Davis, C.H. Saldarriaga, Dec. Montes, J.M. Graces and C. Growder “Synthesis structure and Topology of an aluminophosphate Nature” 331, 698 (1988).
60. W.M. Meier, D.H. Olson and C.Baerlocher „ Atlas of The Zeolite Structure types“, 17(1-2) (1992).
61. J.Michael. Benneth, R.M. Kirchner „ Zeolites“ Vol 12 P 338-342 (1992).
62. R.F. Parton, C.P. Bezoukhanova, F.Tibault. Starzyk, R.A. Reynders, P.J. Grobet and P.A. Jacobs “Zeolites and Related Microporous Materials; Studies in Surface Science and Catalysis“ Eds. J. WeitKamp, H.G. Karge, H. Pfeifer and W. Holderich, Elsevier Science, 84 P 813-820 (1994).
63. J.P. Lowrenco, M.F. Ribeiro, J. Roche, Z. Gabelica, N. Dumont and E. G. Derouane “ Studies in Surface Science and catalysis” Eds. J. WeitKamp, H.G. Kange, H. Pfeifer and W. Holderich, Elsevier Science, 84, 867-874 (1994).
64. S.J. Miller “ Zeolites and Related Microporous Materials” 84, P2326-2319 (1994).
65. N.B. Mileston et N.J. Tapp. Stud. Surf. Scien Catal 36 P553-562 (1988).
66. V. Hulea, N. Bilba, M. Lupascu, E. Dimitriu, D. Nibou, S. Lebaili and H. Kessler “ Microporous Materials” 8(1) P 201-206 (1997).
67. J.C. Vendrine, A. Auronx, G. Coudrier . Proc. Int. Zeolites , Conf 6Th P 457-507 (1983).
68. O. Mato, K. Motomitsu. Bull. Chem. Soc. Jpn. 59(6) 1761-5 (1986).
69. C. Clement, P. Leprince, R. Montarna. Bull. Soc. Chem. Fra 2(127) P709 (1966).
70. A. Azzouz, V. Hulea, B. Zaoui, M. Attou et E. Dumitriu. Actes 2^{ème} Coll. Franco Maghreb, Cat. Sidi Fredj 1-5 Juin 1992. Tome 2 P38-50.
71. P.B. Venuto “ Molecular Sieve Zeolite II “ Robert .F. Could Editor. Copyright (1971).
72. R. Ledied, D. Dominiak et R. Wey “ Etude de l'acidité des produits poreux obtenus par traitement d'un minéral inter stratifié micavermiculite » Bull de Minéralogie Vol 103 P139 (1990).
73. Y.F. Chu, A.W. Chester, « Zeolites » 6(3) P 195-200 (1986).
74. D.W. Breck . J.of. Chem Ed 41(12) 678-684 (1964).
75. B.F. Mentzen, M. Rees. Bull 22 (3) P337 (1987)
76. M. Varayana, J. Michalik, S. Contarini, L. Kevan. J. Chem. Phys 98(18) P3895 (1985).

77. M.T. Aronson, R.J. Crote, W.E. Farneth. *J. of Cat* 98(2) P434-443 (1986).
78. S. Cavallaro, L. Piro, P. Tsiakaras, *J. of Zeolite* 7(5) P 408-411(1987).
79. A. Ghosh, G. Curthorp. *J. of. Chem. Soc. Faraday .Trans* 1(80) P 99-109(1984).
80. D.W. Breck " Zeolite Molecular Sieve structure chemistry and use" Ed. Wiley Interscience, Newyork, Chap 7. P588 (1974).
81. M. Pinta " Spectrometrie d'absorption atomique" Tome 1 Ed Masson et Cie Paris (1971).
82. G.W. Qiao, J. Luzhon, K.H. Kiro, *J of Cat* 103 (1) P107 (1987)
83. D.J. Crouse, J.O. Dennis, (O.A.K. Redge Nall. Labo. Kidge USA. T. Energy Com. *Orinl* 1859-30 (1955).
84. T. Sato, *Naturwissen . Schefter* 51(2) P36-7 (1964).
85. S. Stenstron, M. Daleme, G. Skarping. *Analytica. Chemica. Acta.* 117 P267-284 (1985).
86. Brevets d'invention N° 791000 3120 Avril (1979).
87. A. Baiker, W. Richarz. *Tetrahedron letters* N°22 P1937-38 (1978).
88. *Solvnoms ,, Organic Chemistry ,, John Willey et Sons Inc. New york, Chichester. Brisban. Tomoto* (1992).
89. J.R. Clayton, H.H. Heach " Introduction à la chimie organique" OPU Alger (1986).
90. V.A. Nekrasova, N.I. Shuikin. *J. Russian . Chemical . Reviews* Vol 34 N° 11 P843-853 (1965).
91. F.V. Belchev, N.I. Shuiken , S.S. Norikoo (N.D. Zelin *Skin Inst Org. Chem. Moscow I. Z. Vest. Akad. Neuk. Cssa. Odel. Khim Nauk* V51 p710-714 (1959).
92. R. Lerman, R. Meyerley. *US Seb* 20 / 1962 *Appl* Decembre 30 (1987).
93. J. Pasek, J.D. Rozhnal, J. Volf, J. Palvales, C. Zechcs P237-663 (cl co7. C87/62 01Juin 1987).
94. M.L.Grood, F.F. Holland . *J. Inorg. Nich. Chem* V 24 P1683-5 (1962).
95. A. Baiker, W. Coprezand William. *J. Ing. Eng. Chem. Proc. Res. Dev* 22 P217-225 (1983).
96. Brevets d'invention N° 800 6451 (1980).
97. Brevets d'invention N° 7432868 (1978).
98. G.A. Klinger, L.F. Lozutina, R.A. Fruiderman, Y.U.B. Krynkov, A.N. Bashkirov, Y.U.S. Smagavski, R.M. Smunova. A.V. Top Institute of petrochemical synthesis academy of Science of the URSS. Moscow. Tralated from *Kinitika in Kataliz* VOL 16 N°3 (1975).
99. C.H.R. Herman, F. Fetting, C. Plong. *Applied Catalysis* 39 P219-226(1988).
100. Papparatto. Grueppe, Moretti Ennico, Loefinti. Guiseppe. *J. of Catal* 105(1) P227-232 (1985).
101. S.T. Wilson " Introduction To Zeolite Science and Practice" EdSH. Van Bekkum, E.M. Flanigen, J.C. Jansen . Elsevier Amserdam Oxford . New york . Tokyo 58 P137-151(1991).
102. N. Bilba, A. Azzouz, N. Naum and D. Nibou "Zeolites and Related Microporous Materials Studies in Surface Science and Catalysis" Eds J. Weitkamp. H.G. Karge. H.Pfeifer and W. Holderich, Elsevier Science 84 P605-612 (1994).
103. E.V. Spinace, D. Candoso and U. Schuchardt "Zeolites" 19(1) P6-12 (1997).
104. J. W. Richardson et al. *Acta Cryst.* B44 367-373 (1988).
105. J. J. Pluth. *J. Phys. Chem.* 92. 2734-2738 (1988).
106. W. H. Baur et al. *Acta Cryst.* B50 290-294 (1994).
107. R. M. Kirchuer " Zeolites" 14. 523-528 (1994).

- 108.** D. Nibou, A. Azzouz, E. Dimitriu et V. Bilba « Etude comparative sur l'effet de l'introduction de UO^{++}_2 et de cations multivalents divers dans la NaY et d'une bentonite algérienne. Rev. Roum. Chem 39(9). 1099-1108(1194).
- 109.** J. C. Jansen « The preparation of oxide molecular sieves » in Introduction to Zeolite Science and practice. Eds Van Bekkum, Flanigen, Jacobs and Jansen. Elsevier, 2nd Edition, 2001, New York.P135-260.
- 110.** Kristin Vinje, in" Verified synthesis of Zeolitic materials" Ed. H. Robson, K.P. Lillerud, XRD Patterns, S^d Rev. Ed 2001, Elsevier, Amesrdam-NewYork-Tokyo,P89
- 111.** H. L. Zubowa, E. Alsdorf, R. Fricke, F. Neissendorfer, J. R. Mendau, E. Schreber, D. Zeigan and B. Zebrowius „ Synthesis and properties of Silicoaluminophosphatess molecular Sieve SAPO-31 . J. Chem. Soc. Faraday, 86(12), 2307-2312 (1990).
- 112.** E. M. Flanigen, R.L. Patton and S.T. Wilson in “ Inovation in Zeolite Materials Science” E.F. Vansant and G. Shultz-Ekloff (Eds), Sci. Stud. Surf. Sci. Catal, Vol 37, ELSEVIER, Amesterdam, P13 (1988).
- 113.** B. Abbad, H. Kessler and M. Attou “Synthesis of SAPO-31 in the presence of fluoride ions and its characterisation”, Mesoporous and Microporous Materials, 21,13-18 (1998).
- 114.** S. Amokrane, R. Rbiai, D. Nibou, S. Lebaili and G. Marcon, in Stud.Surf Scien.Catal.“Zeolites and Mesoporous materials at the dawn of the 21st Century” Ed. A.Galarneau,F.Direnzo,F.Fajula.andJ.Vedrine,2001,Elsevier,Amesrdam,Tokyo,P230.
- 115.** A.M.Prakash. in" Verified synthesis of Zeolitic Materials" Ed. H. Robson, K.P. Lillerud, XRD Patterns, S^d Rev. Ed 2001, Elsevier, Amesrdam-NewYork-Tokyo,P102.
- 116.** D. Nibou « Thèse de Doctorat d'état » USTHB ALGER (1999).
- 117.** D. Nibou, S. Lebaili et G. Marcon « Revue de métallurgie de la société Française de Métallurgie et de Matériaux. N° hors série 2000 P134.
- 118.** A. Baiker « Catalytic amination of alcohols and its potentiel for the synthesis of amines” in Catalytic of organic reaction. J.R.Kosak and T.A.Johnson (Eds) Marul dekker, Inc, Newyork,P91 (1994).
- 119.** D. Nibou, S.Lebaili et M. Attou « Procédé d'obtention de monoocetylamine sur des matériaux solides microporeux » Brevet, INAPI (ALGERIE), N° 960157 (1996).