

N° d'ordre : 16/ 2012-DE / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
« HOUARI BOUMEDIENE »  
FACULTE DE CHIMIE



## THESE

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur d'Etat

En : Chimie

Spécialité : Chimie physique et théorique

Par : **Mme BENAMAR Aicha**

Sujet

**Transformation d'hydrocarbures aromatiques sur zéolithes modifiées. Etude de la formation du coke**

Soutenue publiquement le 16/07/2012, devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> C. CHELGHOUM	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Président
M <sup>r</sup> A. MILOUDI	Professeur	à l'USTHB	Directeur de thèse
M <sup>me</sup> O. MOHAMMEDI	Professeur	à l'U. Blida	Examinatrice
M <sup>me</sup> A. BARAMA	Professeur	à l'U.S.T.H.B	Examinatrice
M <sup>me</sup> C. RABIA	Professeur	à l' U.S.T.H.B	Examinatrice
M <sup>r</sup> S. HOCINE	Professeur	à l' U.M.M.T.O	Examinateur
M <sup>r</sup> Y. BOUCHEFFA	Professeur	à l'E.M.P	Examinateur

à la mémoire de mon père et de mes frères Amar et Mahdi

à ma mère

à mes frères et sœurs

# *REMERCIEMENTS*

# *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Etudes Physico-Chimiques des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie HOUARI BOUMEDIENE (USTHB) sous la direction du Professeur MILOUDI Mohamed Abdelhalim. Je le remercie vivement de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour ses qualités humaines, son encouragement et pour toute la confiance qu'il m'a assurée.

Je remercie Monsieur CHELGHOUM Chabane, Professeur à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Mes vifs remerciements vont à:

Madame MOHAMMEDI Ourida, Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida, d'avoir accepté de juger ce travail.

Madame BARAMA Akila, Professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de juger ce travail et pour son soutien et ses encouragements.

Madame RABIA Cherifa, Professeur à l'U.S.T.H.B, d'avoir accepté de juger ce travail et pour ses encouragements.

Monsieur BOUCHEFFA Youcef, Professeur à l'EMP, d'avoir accepté de juger ce travail, pour sa disponibilité et toute l'aide scientifique qu'il m'a apportée.

Monsieur HOCINE Smain, Professeur à l'Université de Tizi ousou d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont à Monsieur CHATER Mohamed, Professeur et Doyen de la Faculté de Chimie, pour ses encouragements et son soutien moral.

Je remercie Monsieur DJEGHRI Nacer, Directeur au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour ses encouragements et toute l'aide qu'il m'a apportée pour faire les caractérisations de mes échantillons. Qu'il soit assuré de mon profond respect.

Je suis particulièrement reconnaissante à Monsieur MELLAH Abdelhamid, Directeur Général du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour m'avoir toujours très bien accueillie au CRNA et pour m'avoir ouvert toutes les portes des laboratoires pour faire les caractérisations de mes échantillons. Je remercie également les équipes des

laboratoires de diffraction de rayons X, de fluorescence X, de spectroscopie infrarouge et du MEB.

Je remercie Monsieur GUERMOUCHE Hacene, Professeur à l'USTHB, pour l'aide qu'il m'a apportée en chromatographie.

Je n'oublierai de remercier Messieurs DJADOUN Tahar Enseignant à la Faculté des Sciences de la Terre et TAIBI Kamel enseignant à la Faculté des Génies des Procédés pour leurs aides respectives pour les analyses par DRX et MEB.

Mes remerciements vont à Madame Farida SADI pour ses encouragements, son aide et son soutien.

Je suis particulièrement reconnaissante à Mesdames BECHEKET Nacera et AOUN Mouna pour leur soutien permanent, leurs encouragements et l'aide pratique et efficace pour toute la mise en forme du manuscrit.

Mes remerciements vont également à Mesdames CHELAL Khalida, DAIKHI Siham, SOUKHAL Bachira et Messieurs CHATER Ahmed et ALIM Said pour leur soutien durant tout ce travail.

# *SOMMAIRE*

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b><i>CHAPITRE I : Etude bibliographique</i></b>	
<b>1. STRUCTURE DES ZEOLITHES</b> .....	3
1.1. La zéolithe Y .....	4
1.2. La zéolithe ZSM-5 .....	5
1.3. Les sélectivités de forme .....	6
<b>2. TRAITEMENTS MODIFICATEURS</b> .....	8
2.1. Echanges cationiques .....	8
2.2. Désalumination par traitement hydrothermal (steaming).....	8
2.3. Désalumination par des composés siliciques .....	9
2.4. Autres méthodes de désalumination.....	10
2.5. Désililation.....	10
<b>3. ACIDITE</b> .....	11
3.1. Acidité de Brønsted.....	11
3.2. Acidité de Lewis.....	13
3.3. Sites protoniques d'acidité exaltée.....	14
3.4. Caractérisation de l'acidité des catalyseurs .....	14
3.4.1. Les méthodes physiques et physico-chimiques.....	15
3.4.2. Les réactions modèles.....	16
<b>4. LA REACTION MODELE DE TRANSFORMATION DU m-XYLENE</b> .....	16
4.1. Mécanisme de transformation du m-xylène.....	16
4.1.1. Mécanisme de l'isomérisation du m-xylène.....	17
4.1.2. Mécanisme de dismutation du m-xylène.....	18
4.2. Caractérisation de la structure poreuse.....	19
4.3. Caractérisation de l'acidité.....	21
<b>5. DESACTIVATION DES ZEOLITHES</b> .....	21
5.1. Techniques de caractérisation du coke.....	21
5.2. Mode de formation du coke.....	23
5.3. Mode de désactivation des zéolithes .....	26

REFERENCES.....	28
-----------------	----

## ***CHAPITRE II : Techniques expérimentales***

<b>1. ORIGINE ET PREPARATION DES ZEOLITHES.....</b>	<b>31</b>
1.1. Les zéolithes HY .....	31
1.2. Les zéolithes HZSM-5.....	31
<b>2. TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS DES CATALYSEURS.....</b>	<b>31</b>
2.1. Analyse des éléments Na, Si et Al.....	31
2.2. Diffraction de rayon X.....	31
2.3. Spectroscopie infrarouge dans la région des bandes de structure.....	32
2.4. Spectroscopie RMN de <sup>27</sup> Al.....	32
2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	32
2.6. Adsorption de l'azote.....	32
2.7. Acidité.....	33
2.7.1. Thermodésorption de pyridine suivie par IR.....	33
a) Mode opératoire.....	33
b) Les bandes OH (3300-3800 cm <sup>-1</sup> ).....	34
c) Les bandes IR de la pyridine adsorbée (1400-1700 cm <sup>-1</sup> ).....	34
2.7.2. Thermodésorption d'ammoniac.....	35
<b>3. TRANSFORMATION DU m-XYLENE .....</b>	<b>36</b>
3.1. Description du montage.....	36
3.2. Conditions opératoires.....	37
3.3. Analyse chromatographique.....	38
<b>4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU COKE.....</b>	<b>40</b>
4.1. Cinétique de cokage.....	40
4.2. Analyse des teneurs en carbone et en hydrogène.....	40
4.3. Oxydation en température programmée du coke (TPO).....	40
4.3.1. Montage.....	40
4.3.2. Mode opératoire.....	41
4.4. Extraction du coke.....	42
4.4.1. Extraction du coke soluble dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	42
4.4.2. Extraction du coke insoluble dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	42
4.4.3. Analyse du coke soluble dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	43

4.4.4. Analyse du coke insoluble dans CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> .....	43
---	----

### ***CHAPITRE III : Activité et désactivation des Zéolithes HY***

1. LES ZEOLITHES HY.....	44
2. PROPRIETES ACIDES DES ZEOLITHES FRAICHES .....	45
2.1. Les groupements OH dans HY6.5.....	45
2.2. Force des sites protoniques de HY6.5.....	46
2.3. Les groupements OH dans HY51 et la force des sites protonique.....	47
2.4. Concentration des sites acides de Brønsted et de Lewis.....	48
3. PROPRIETES TEXTURALES DES ZEOLITHES FRAICHES .....	49
4. TRANSFORMATION DU m-XYLENE.....	50
4.1. Activité-désactivation .....	50
4.2. Sélectivités.....	51
5. FORMATION DU COKE.....	53
5.1. Cinétique du cokage.....	53
5.2. Composition du coke.....	55
5.2.1. Extraction et composition du coke.....	55
5.2.2. Oxydation en température programmée.....	57
6. EFFET DU COKE SUR LE VOLUME POREUX.....	58
7. EFFET DU COKE SUR L'ACIDITE DE LA ZEOLITHE HY6.5.....	59
CONCLUSION.....	60
REFERENCES .....	61

### ***CHAPITRE IV : Régénération de la zéolithe USHY***

1. PARTIE EXPERIMENTALE.....	63
1.1. Zéolithe USHY.....	63
1.2. Conditions de cokage et de régénération.....	64
1.3. Composition du coke.....	64
1.4. Oxydation du coke sous O <sub>2</sub> /He ou sous O <sub>2</sub> .....	65
2. RESULTATS.....	65
2.1. Transformation du m-xylène.....	65
2.1.1. Sur zéolithe fraîche .....	65

2.1.2. Sur zéolithe régénérée sous H <sub>2</sub> .....	66
a) Après régénération sous H <sub>2</sub> de USHY cokée à 2,7% C.....	66
b) Après régénération sous H <sub>2</sub> de USHY cokée à 19,3% C.....	67
2.1.3. Après régénération sous N <sub>2</sub> de USHY cokée à 19,3% C.....	68
2.1.4. Après régénération sous air de USHY cokée à 19.3% C.....	69
2.2. Caractérisation du coke.....	69
2.2.1. Composition du coke avant régénération.....	69
2.2.2. Oxydation en température programmée sous O <sub>2</sub> /He (TPO).....	70
a) TPO avant régénération de USHY cokée.....	70
b) Après régénération sous H <sub>2</sub> (2.7% C).....	70
c) Après régénération sous H <sub>2</sub> ou N <sub>2</sub> (19.3% C).....	71
d) Après régénération sous air (19.3% coke).....	72
2.2.3. Oxydation en température programmée sous O <sub>2</sub> en statique (TPO).....	72
2.3. Volume poreux.....	73
2.4. Discussion.....	74
CONCLUSION .....	77
REFERENCES.....	78

***CHAPITRE V : Synthèse des zéolites HZSM-5.  
Activité et désactivation***

2. SYNTHÈSE DES ZEOLITHES.....	83
1.1. Réactif de synthèse.....	83
1.2. Mode opératoire de synthèse .....	84
2. CARACTERISATION DES ZEOLITHES.....	85
2.1. Composition des zéolites.....	85
2.2. Diffraction de rayon X.....	86
2.3. Spectroscopie IR.....	88
2.4. Microscopie électronique à balayage.....	88
2.5. RMN de <sup>27</sup> Al.....	90
2.6. Les propriétés d'adsorption.....	90
2.7. Acidité.....	93
3. TRANSFORMATION DU m-XYLENE.....	95
3.1. Activité – désactivation.....	95

<b>3.2. Sélectivités.....</b>	<b>98</b>
<b>3.2.1. Sélectivité p/o.....</b>	<b>98</b>
<b>3.2.2. Sélectivité D/I.....</b>	<b>99</b>
<b>3.2.3. Distribution des TMB.....</b>	<b>101</b>
<b>4. OXYDATION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE.....</b>	<b>101</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>104</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>106</b>

***CONCLUSION GENERALE*** 110

*INTRODUCTION*  
*GENERALE*

## **Introduction générale**

La grande activité catalytique des zéolithes acides et la sélectivité particulière que leur confère leur structure poreuse (sélectivité de forme) font que ces solides sont utilisés dans de nombreux procédés industriels allant du craquage catalytique et la pétrochimie jusqu'à la catalyse environnementale. C'est le cas pour les zéolithes à larges pores telles les zéolithes Y (FAU) qui sont les catalyseurs les plus utilisés en raffinage du pétrole (craquage et hydrocraquage des coupes lourdes).

La zéolithe ZSM-5, à taille de pores intermédiaire, est l'un des catalyseurs industriels le plus fréquemment utilisé principalement dans la transformation des hydrocarbures aromatiques. Cette zéolithe est utilisée dans les procédés de conversion du méthanol en essence (MTG) ou en oléfine légères (MTO), de dismutation du toluène (TDP) et d'isomérisation des coupes C<sub>8</sub> aromatiques (xylènes, éthylbenzène).

Cependant, toutes ces transformations sont généralement accompagnées d'une désactivation progressive de la zéolithe due au piégeage à l'intérieur des micropores de composés organiques lourds appelés « coke ». Le cokage et la régénération des catalyseurs sous air à haute température sont de sérieux problèmes industriels. Par conséquent, plusieurs efforts ont été faits pour réduire la vitesse de désactivation par la variation des conditions opératoires de la réaction et en modifiant le catalyseur zéolithique.

Dans notre travail, nous avons utilisé la zéolithe Y à larges pores et la zéolithe ZSM-5 à taille de pores intermédiaire. La première est commerciale et la seconde est synthétisée au laboratoire. La principale modification apportée à ces zéolithes est la variation du rapport molaire Si/Al de charpente. Ce dernier peut entraîner des modifications dans les propriétés physico-chimiques et catalytiques (activité, stabilité et sélectivité) des zéolithes ainsi que dans la formation du coke. D'autres modifications comme l'échange par des ions Pt<sup>2+</sup> ont été également réalisées mais non portées dans cette thèse. Tous nos catalyseurs ont été testés en transformation du m-xylène sous pression atmosphérique.

L'isomérisation par catalyse acide des coupes C<sub>8</sub> aromatiques provenant essentiellement du reformage catalytique des naphthas présente un grand intérêt tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. La composition des xylènes est souvent obtenue dans son équilibre thermodynamique avec environ 25 % pour les deux isomères p- et o-xylène et 50 % pour le m-xylène, isomère le moins valorisable industriellement et surproduit par rapport à la demande.

Le m-xylène sur zéolithes acides s'isomérisent en o- et p-xylène. Il peut également se dismuter en toluène et triméthylbenzènes et se transformer en coke qui désactive les catalyseurs. Un choix judicieux de la zéolithe comme la zéolithe ZSM-5 permet de limiter ces deux réactions et d'orienter la réaction vers la production du p-xylène, isomère le plus utilisé industriellement. La nature des dépôts de coke formés dépend des conditions opératoires (température, pression, nature du réactif, nature du gaz vecteur, temps de contact,...) et des caractéristiques des zéolithes (acidité, porosité, taille des cristallites,...).

L'objectif de ce travail est de déterminer l'influence du rapport Si/Al de charpente sur les propriétés physico-chimiques (acidité, porosité) et catalytiques en transformation du m-xylène et sur le phénomène de désactivation des zéolithes HY et HZSM-5 par les dépôts de coke. Ces derniers doivent être limités au maximum.

Ce travail est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique.

Dans le second chapitre sont décrites toutes les techniques utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre est consacré aux zéolithes HY de rapport Si/Al de 6.5 et 51 tant du point de vue propriétés physico-chimiques, catalytiques et désactivation par le coke.

Le quatrième chapitre est consacré au phénomène de la régénération de la zéolithe HY (Si/Al = 6.5) par différents gaz après désactivation par le coke formé lors de la transformation du m-xylène.

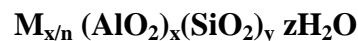
Le chapitre cinq est consacré à la synthèse des zéolithes HZSM-5 de rapport Si/Al allant de 15 à 69 et à leur caractérisation par diverses techniques. Leurs propriétés catalytiques en transformation du m-xylène sont ensuite déterminées et le coke formé analysé.

*CHAPITRE I :*  
*ETUDE*  
*BIBLIOGRAPHIQUE*

## 1. STRUCTURE DES ZEOLITHES

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés, parfaitement cristallisés qui existent à l'état naturel mais qui sont le plus généralement utilisées par l'industrie sous forme synthétique. La charpente zéolithique est construite par l'enchaînement tridimensionnel d'unités élémentaires tétraédriques  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$  liés par leurs sommets conformément à la règle de Lowenstein [1] qui dit que deux tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  ne peuvent pas être consécutifs à l'intérieur de la charpente. Ces enchaînements conduisent à des unités de construction plus complexes appelées unités secondaires, qui en s'assemblant, forment un réseau poreux régulier contenant des cavités (ou cages) et/ou des canaux de dimensions calibrées [2, 3].

La formule de la maille élémentaire peut s'écrire :



M étant un cation de compensation de valence n, z le nombre de molécules d'eau et la somme  $x+y$  représente le nombre total de tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  et  $\text{SiO}_4$  dans la maille.

Chaque type de zéolithe présente une distribution de taille de pores étroite et spécifique qui leur confère des propriétés de tamis moléculaires très utilisés en adsorption (sélectivité de taille). La présence d'aluminium trivalent à côté de silicium tétravalent induit des charges négatives dans la charpente compensées par des ions  $\text{H}^+$  ou par des cations en position extra réseau, d'où les propriétés d'acidité des zéolithes dans le cas des ions  $\text{H}^+$ . Les espaces intracristallins de dimensions moléculaires sont occupés par ces cations de compensation et par les molécules d'eau qui sont mobiles. L'échange de ces cations par d'autres cations et l'élimination des molécules d'eau peuvent être réalisés [2]. Le nombre de cations et/ou protons ainsi que le caractère hydrophile de la zéolithe augmentent avec la teneur en aluminium (limite  $\text{Si}/\text{Al}=1$ ).

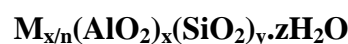
Le squelette de la zéolithe peut être modifié par l'introduction de cations métalliques autres que l'aluminium et le silicium, ou encore être désaluminé [4] dans le but d'augmenter le rapport  $\text{Si}/\text{Al}$  et le caractère hydrophobe de la zéolithe. La désilication partielle des zéolithes en milieu alcalin peu concentré à température relativement basse (ex  $\text{NaOH}$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 30 min) permet d'abaisser le rapport  $\text{Si}/\text{Al}$  de la charpente, d'introduire une mésoporosité intracristalline et d'augmenter la surface externe des cristallites [5]. Beaucoup de travaux sont actuellement consacrés à la synthèse de nanozéolithes [6] et de zéolithes dites « hierarchical »

ou mésoporeuses qui présentent simultanément des micropores et des mésopores. Ces zéolithes « hiérarchisées » peuvent être directement synthétisées en utilisant par exemple dans le gel de synthèse deux templates, le premier assurant la microporosité de la zéolite (ex. le bromure de tétrapropylamonium TPABr) et le second la mésoporosité (ex. carbone nm) [7]. Ces zéolithes mésoporeuses sont plus stables thermiquement et plus acides que les solides mésoporeux comme la MCM-41 et permettent de dépasser les limitations diffusionnelles observées dans les zéolithes microporeuses. Ainsi, des réactions passant par des intermédiaires très encombrés peuvent avoir lieu à la surface externe [8].

Dans notre travail, la variation du rapport Si/Al de 15 à 69 est obtenue directement par synthèse pour la série de zéolithes HZSM-5. Les zéolithes HY de rapport Si/Al de 6.5 et 51 ont été fournies par la société PQ Zeolites. Le rapport Si/Al de 51 a été obtenu par plusieurs traitements hydrothermaux suivis de lavages acides d'une zéolithe parente de faible rapport Si/Al d'environ 2.9. Le mode opératoire détaillé n'est pas donné par la firme.

### 1.1. La zéolithe Y

La zéolithe Y (Figure I-1) présente une structure identique à celle de la faujasite naturelle [3]. L'unité de base est un cuboctaèdre tronqué ou cage sodalite (cage  $\beta$ ), formé de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4^-$  réunis par leurs atomes d'oxygène. Chaque cage  $\beta$  est reliée par quatre prismes hexagonaux (D6R), sur quatre de ces huit faces hexagonales, à quatre autres cages sodalites. Le résultat est une disposition tétraédrique de cuboctaèdres connectés. Cet assemblage permet d'obtenir des grandes cavités appelées supercages  $\alpha$  (1 supercage = 10 cages  $\beta$ ) de diamètre interne de 13 Å, accessibles par des pores délimités par des anneaux de 12 atomes d'oxygène et d'ouverture libre de  $\approx 7.4$  Å. Ces grandes ouvertures permettent une circulation tridimensionnelle des molécules organiques. La succession des supercages reliées les unes aux autres dans les trois directions par leurs ouvertures dodécagonales constitue la microporosité de la zéolithe Y. La maille élémentaire comprend 192 tétraèdres  $\text{TO}_4$  (T = Si, Al), 8 cages sodalites, 8 cages  $\alpha$  et 16 prismes hexagonaux, formant une structure cubique à faces centrées. La formule chimique d'une maille élémentaire de la zéolithe Y de synthèse s'écrit :



(M : cation de compensation,  $x + y = 192$ )

Les cations de compensation qui sont généralement des alcalins, alcalino-terreux, protons, métaux de transition ou des terres rares peuvent occuper plusieurs positions. Ainsi Breck [3] propose trois types de sites pour les cations : les cations de type I localisés au centre des prismes hexagonaux reliant les unités sodalites (16 sites de type I par maille unitaire), les cations de type II localisés sur les faces hexagonales non partagées des cages sodalites (32 sites de type II par maille), les cations de type III localisés dans les supercages (48 sites de type III par maille). Les zéolithes Y font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevés de l'ordre respectivement de  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  et de  $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$  environ.

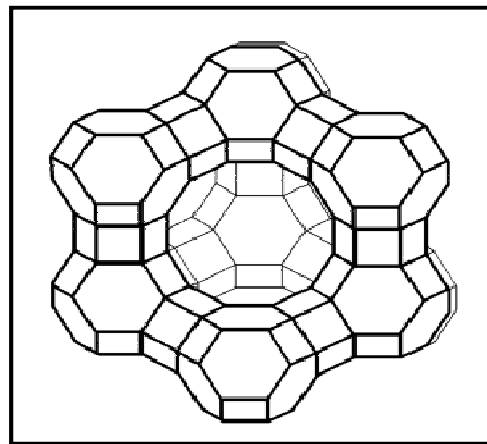


Figure I-1 : Structure de la zéolithe Y.

## 1.2. La zéolithe ZSM-5

La zéolithe ZSM-5 (Figure I-2) de code MFI [9] appartient à la famille de zéolithes pentasilées caractérisées par une haute teneur en silicium (Si/Al compris entre 15 et l'infini). La structure de ce solide est obtenue à partir d'unités de huit cycles de cinq tétraèdres  $\text{TO}_4$ . Chaque cycle ayant cinq atomes d'oxygène constitue l'unité de base. La combinaison de ces unités conduit à une structure tridimensionnelle de symétrie orthorhombique avec deux systèmes de canaux qui s'entre-croisent, l'un parallèle au plan [010] est rectiligne avec une ouverture circulaire d'environ  $5.3 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$ , l'autre parallèle au plan [001] est sinusoïdal avec une ouverture elliptique d'environ  $5.1 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$ . L'accès au système des canaux se fait par des ouvertures libres délimitées par des anneaux de 10 atomes d'oxygène. Chaque maille élémentaire contient quatre intersections de canaux et la formule chimique de la forme sodique est :  $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{96-x}\text{O}_{192} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  avec  $x < 27$ .

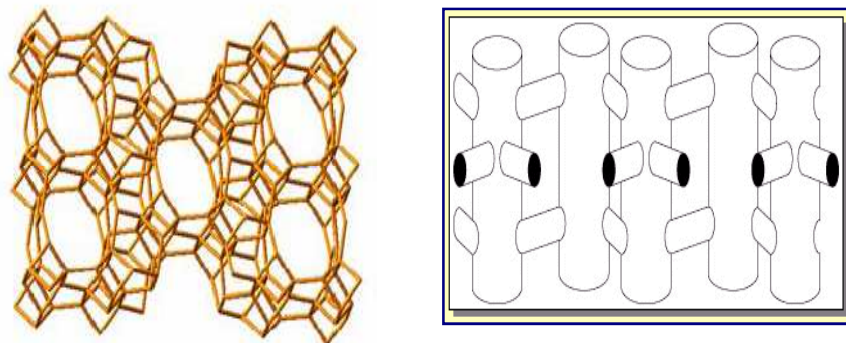
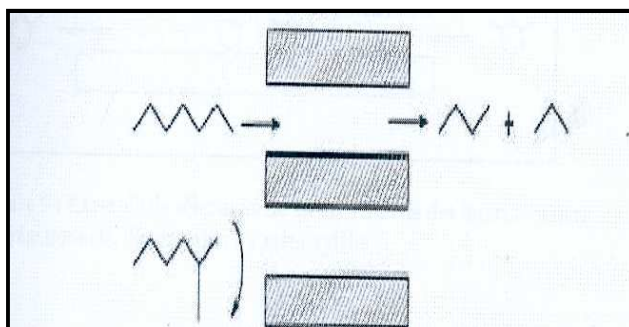


Figure I-2 : Structure de la zéolithe ZSM-5.

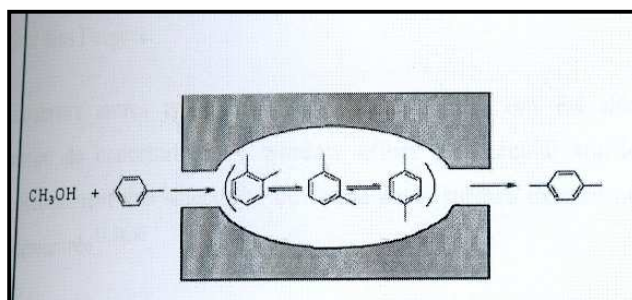
### 1.3. Les sélectivités de forme

Le fait que les zéolithes aient des tailles de pores voisines de celles des molécules organiques utilisées comme réactifs leur confère une sélectivité particulière appelée sélectivité de forme (Figure I-3). La sélectivité de forme se manifeste de façon très intéressante dans les zéolithes à taille de pores intermédiaire (ZSM-5, ZSM-11, ZSM-23, ZSM-48, EU1, etc.) et dans les zéolithes à petits pores. Trois types de sélectivité de forme ont été définis par Csicsery [10], sélectivité due à la difficulté ou à l'impossibilité :

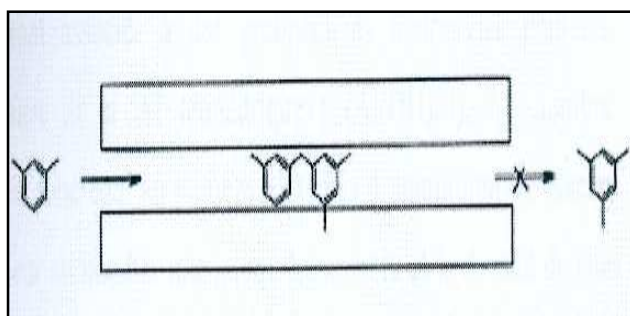
- pour certaines molécules de réactifs d'accéder aux sites actifs internes de la zéolithe (Figure I-3a),
- pour certaines molécules de produits de réaction de diffuser hors des pores de la zéolithe (Figure I-3b). C'est le cas des zéolithes ZSM-5, à taille de particules large ( $\mu\text{m}$ ) qui sont para-sélectives en isomérisation du m-xylène [11],
- pour certains intermédiaires réactionnels ou états de transition très encombrés de se former par suite de contraintes stériques au voisinage des sites actifs (Figure I-3c). Ceci se manifeste généralement au cours de réactions bimoléculaires comme la dismutation des xylènes, l'alkylation des aromatiques, ou la formation de coke sur zéolithe HZSM-5 [11].



(a)



(b)



(c)

**Figure I-3:** Types de sélectivité

Frilette et al. [12] ont étudié en compétition le craquage du n-hexane et du 3-méthylpentane et ont déduit une mesure appelée indice de contrainte (C.I.) qui est égale au rapport des vitesses de craquage du n-hexane et du 3-méthylpentane. Cette mesure permet de classer les zéolithes classiques en trois catégories :

- les zéolithes à larges pores ( $6.0 \text{ \AA} < \varnothing < 8.0 \text{ \AA}$ ) telles que les zéolithes X, Y,  $\beta$  et la mordénite présentent des indices de contraintes entre 0.4 et 0.6. Ces valeurs traduisent les réactivités intrinsèques des deux hydrocarbures, les dimensions des pores de ces zéolithes étant suffisamment grandes pour que les vitesses de réactions ne soient altérées par des gênes stériques.

- les zéolithes à tailles de pores intermédiaires ( $5.0 \text{ \AA} < \varnothing < 6.0 \text{ \AA}$ ) présentent des valeurs de C.I. comprises entre 1 et 12.

- les zéolithes à petits pores ( $4.0 \text{ \AA} < \varnothing < 5.0 \text{ \AA}$ ) comme l'offretite présentent des valeurs très élevées de C.I. ( $> 30$ ). Le 3-méthylpentane ne peut pas accéder aux sites actifs intracrystallins de ces zéolithes et ne peut donc se transformer que sur les sites externes.

L'accès au système poreux des 3 types de zéolithe dans l'ordre cité au dessus se fait respectivement par des ouvertures de 12, 10 ou 8 atomes d'oxygène. En dehors des mesures

cristallographiques, une estimation de la taille des pores peut être faite à l'aide de réactions modèles [13]. La sélectivité de forme des zéolithes a été mise en évidence à l'aide de réactions modèles [13].

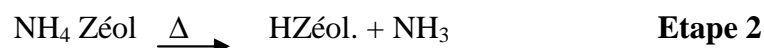
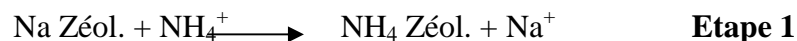
## 2. TRAITEMENTS MODIFICATEURS

### 2.1. Echanges cationiques

Les zéolithes sont généralement préparées avec des ions sodium comme cations de compensation. Elles n'ont pratiquement aucune activité pour les réactions catalysées par les acides. Il est donc nécessaire d'échanger partiellement ou totalement le cation alcalin par des protons ou par d'autres cations multivalents tels que les alcalino-terreux ou les terres rares (Mg, Ca, La) pour générer l'acidité des zéolithes. La forme acide des zéolithes est obtenue par les deux étapes suivantes:

(i) l'utilisation de sels d'ammonium permet tout d'abord d'échanger les ions sodiums par les ions ammonium.

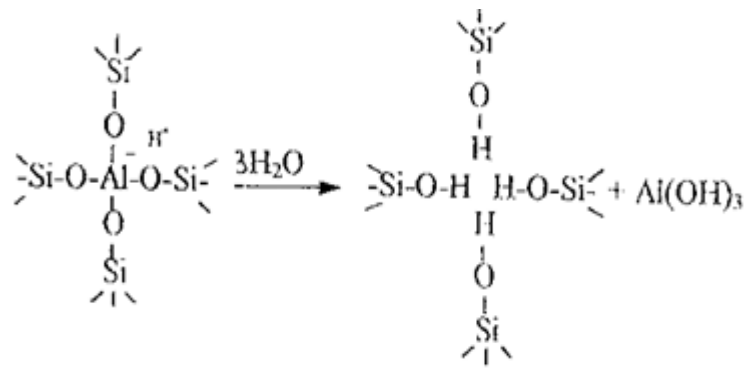
(ii) une calcination à haute température sous débit d'air sec est ensuite nécessaire à l'obtention de la forme protonique des zéolithes.



L'élimination de tous les ions sodium est souvent difficile et nécessite plusieurs étapes successives d'échange et de calcination. La température d'élimination de l'ammoniac est d'autant plus élevée que les sites acides sont forts.

### 2.2. Désalumination par traitement hydrothermal (steaming)

Le traitement hydrothermal consiste à traiter les zéolithes de forme protonique ou ammoniée en présence de vapeur d'eau à une température généralement supérieure à 500°C [14] ou en utilisant leur eau d'hydratation [15]. L'aluminium éliminé de la charpente se dépose dans les canaux sous forme d'espèces aluminiques cationiques ou neutres (Tableau I-1). L'eau permet l'hydrolyse des liaisons tétraédriques du réseau selon la réaction [15] :



L'extraction d'aluminium crée des nids d'hydroxyles qui forment des défauts de structure. La charpente est stabilisée soit par insertion de silicium provenant de la destruction partielle de la structure [16] soit à haute température par réarrangement du réseau zéolithique. La formation de liaisons Si-O plus courtes (1.61 Å) et plus stables que les liaisons Al-O (1.74 Å) explique la stabilité thermique des zéolithes désaluminées. Le début du traitement de la zéolithe Y entraîne une perte de cristallinité, due à une destruction de certaines cages sodalites [17] d'où l'apparition d'une porosité secondaire (mésopores). Ceci s'explique par l'absence d'espèces siliciques capables de remplacer les aluminiums extraits en début de traitement.

Les dépôts aluminiques restent dans les pores de la zéolithe en position extra-réseau mais ils peuvent aussi migrer vers la surface externe des cristallites [18]. Ces espèces extra-réseau peuvent être éliminées par traitement avec une solution acide.

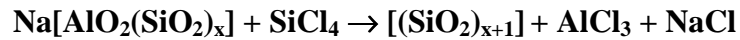
**Tableau I-1:** Espèces d'aluminium extra-réseau (AIER) cationiques ou neutres.

Espèces cationiques	Espèces neutres
$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlO(OH)}$
$\text{AlO}^+$	$\text{Al(OH)}_3$
$\text{Al(OH)}^{2+}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$[\text{Al-O-Al}]^{4+}$	

### 2.3 Désalumination par des composés siliciques

Certains composés siliciques sont capables à la fois d'extraire l'aluminium et de le remplacer dans la structure zéolithique. C'est notamment le cas du tétrachlorure de silicium ( $\text{SiCl}_4$ ) en phase gaz et de l'hexafluorosilicate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) en phase liquide.

Le traitement des zéolithes par  $\text{SiCl}_4$  à des températures comprises entre 200 et 500°C développé par Beyer et Belenykaya [19] permet la substitution des aluminium par le silicium suivant le schéma suivant :



La volatilité de  $\text{AlCl}_3$  permet d'obtenir des zéolithes pratiquement exemptes d'aluminium extra-réseau et parfaitement microporeuses. La méthode utilisant  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  a été développée par Skeels et Breck [20]. Elle consiste à traiter à 80°C la zéolithe placée dans une solution tampon par une solution aqueuse d'hexafluorosilicate d'ammonium. Des solides parfaitement cristallisés exempts d'AlER sont obtenus. Cependant, la désalumination semble être limitée à environ 60%.

#### 2.4. Autres méthodes de désalumination

Tous les composés pouvant engendrer une espèce stable avec l'aluminium sont capables de l'extraire du réseau. C'est le cas pour : les acides minéraux ( $\text{HCl}$ ), les composés chélatants (EDTA, acétylacétone, etc.), les halogénures volatils ( $\text{COCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ , etc.). L'attaque acide ne permet pas d'atteindre des taux élevés de désalumination. La dégradation de la structure est importante puisque les atomes d'aluminium ne sont pas remplacés par le silicium. Cette méthode est surtout appliquée sur des catalyseurs déjà fortement désaluminés par steaming ou traitement silicique de façon à obtenir des rapports Si/Al très élevés et à extraire les AlER de la zéolithe.

#### 2.5. Désililation

Le traitement d'une zéolithe dans un milieu alcalin peu concentré ( $\text{NaOH}$  0.2 N) pendant une courte durée (0.5 h) conduit à l'extraction du silicium de la charpente sans affecter l'aluminium de réseau et à une baisse du rapport atomique Si/Al de la charpente par rapport à celui de la zéolithe parente [5].

Cette technique est utilisée pour créer une mésoporosité dans la zéolithe microporeuse et augmenter de façon significative la surface externe des cristallites. Les zéolithes obtenues sont appelées mésoporeuses ou « hiérarchisées » [5].

### 3. ACIDITE

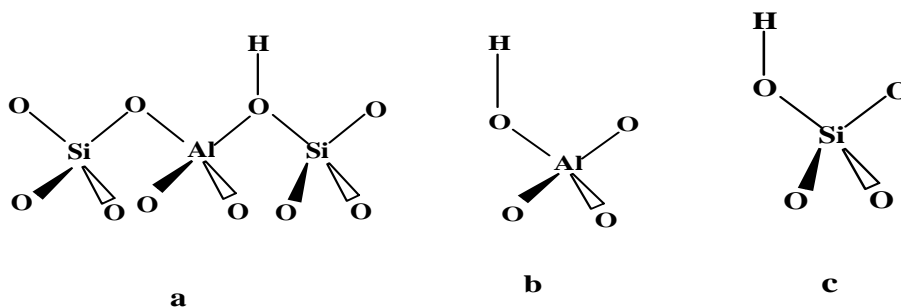
L'acidité des zéolithes résulte des sites de Brønsted (hydroxyles pontés) et des sites de Lewis [21]. La force, la distribution en force des sites acides, leur concentration, leur localisation et leur environnement dépendent de plusieurs facteurs tels que :

- le rapport Si/Al de réseau,
- la nature des cations compensateurs,
- la proportion et la nature d'aluminium extra-réseau,
- la structure (angles de liaisons, longueurs de liaison).

C'est pourquoi la caractérisation de l'acidité des solides acides est difficile et nécessite l'utilisation de techniques variées (méthodes physico-chimiques, réactions modèles, etc.). Le type de réactions qu'une zéolithe acide peut catalyser dépend du type de sites, de leur quantité, de leur force et de leur environnement [22].

#### 3.1. Acidité de Brønsted

Dans une zéolithe, les sites acides de Brønsted sont les groupements hydroxyles (OH) pontants entre un atome de silicium et un atome d'aluminium ou terminaux sur un atome d'aluminium. Les groupements silanols (Si-OH) sont aussi des groupements OH mais pas assez acides et ne sont donc pas considérés comme des sites de Brønsted (Schéma I-1).

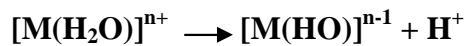


**Schéma I-1 :** Sites acides de Brønsted a) Al-OH-Si et b) Al-OH et c) groupements Si-OH dans les zéolithes.

La formation des sites de Brønsted peut découler de :

- l'échange ionique de cations par des ions  $\text{NH}_4^+$  suivi d'une calcination pour éliminer  $\text{NH}_3$ ,

- la réduction des cations compensateurs en métal (diminution de leur valence),
- la rupture d'une liaison dans la charpente de la zéolithe d'où la création de Al-OH et de Si-OH,
- l'hydrolyse de cations compensateurs multivalents  $M^{n+}$  (ex :  $M = Ca^{2+}$  ou  $La^{3+}$ ) qui créerait des protons  $H^+$  selon la réaction suivante :



En se recombinaut avec des atomes d'oxygène de la charpente, ces protons entraîneraient la formation d'un site de Brønsted (Al-OH-Si) [23].

Selon Barthomeuf et Beaumont [24], la force des sites protoniques des zéolithes dépend de l'environnement des tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$  engagés dans les groupements pontés Si-OH-Al. De ce point de vue, le rapport Si/Al est un facteur important. En effet, dans les zéolithes fortement siliciques ( $Si/Al \geq 10$ ), les sites sont isolés et donc forts, bien qu'en faible quantité et inversement, dans les zéolithes fortement aluminiques, les sites sont nombreux mais moins forts [21, 25, 26].

D'après le modèle topologique, qui considère une distribution homogène des aluminium dans le réseau, tous les sites protoniques des zéolithes Y, MOR et ZSM-5 seraient isolés et d'acidité maximale pour  $Si/Al \geq 6, 9$  et  $17$  respectivement [21, 25, 26]. Si on considère la désalumination homogène d'une zéolithe Y de rapport Si/Al initial de 2.4, on devrait observer une augmentation de la force et une diminution de la densité de sites acides jusqu'à  $Si/Al = 6$ . Une désalumination supplémentaire ne modifierait plus la force de ces sites acides mais réduirait seulement leur nombre. Ce modèle n'est pas toujours vérifié. En effet, Morin et al. [27] ont montré que l'augmentation du rapport Si/Al de HFAU de 4 à 100 entraînait une diminution du nombre et de la force des sites de Brønsted. Une même tendance est reportée par Meshram et al. [28] sur une série de zéolithe HZSM-5 ( $13.6 \leq Si/Al \leq 150$ ).

Beaucoup de réactions d'hydrocarbures sont catalysées par les sites acides de Brønsted. L'évolution de l'acidité des zéolithes à larges pores (ex : HY) en fonction de leur rapport Si/Al de charpente peut être suivie à l'aide de réactions modèles [22]. Cependant, les résultats catalytiques ne suivent pas toujours les prévisions du modèle topologique. Ceci peut s'expliquer par :



### 3.3. Sites protoniques d'acidité exaltée

Dans les zéolithes, la présence simultanée de sites de Lewis et de sites Brønsted permet d'envisager la formation d'une acidité exaltée (Schéma I-3) par interaction entre les deux types de sites [31]. Cette exaltation d'acidité a été montrée par FTIR sur une série de zéolithes Y ayant subies un traitement par steaming [32]. Les bandes OH à 3600 et 3525  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribuées à des sites de très forte acidité qui retiennent la pyridine au dessus de 350°C. Cette très forte acidité est due à l'interaction avec les espèces cationiques extra-réseau. Ces sites seraient responsables de la catalyse des réactions très difficile comme le craquage du n-hexane [33].

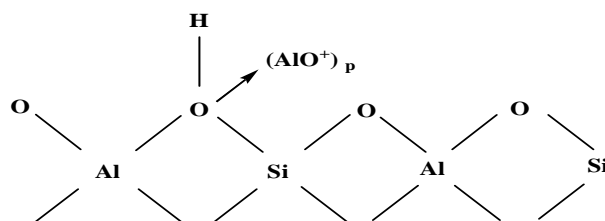


Schéma I-3 : Acidité exaltée

### 3.4. Caractérisation de l'acidité des catalyseurs

Il existe de nombreuses techniques de caractérisation de l'acidité des catalyseurs solides. La caractérisation est plus difficile que celle des liquides car il n'existe pas d'échelle d'acidité comme dans le cas des liquides. De plus, les zéolithes possèdent plusieurs types de sites acides de force différente. Ainsi, pour caractériser l'acidité des zéolithes diverses méthodes sont utilisées (TPD de bases ou d'hydrocarbures, calorimétrie, IR, RMN, titrages). Bien que riches en information, ces méthodes caractérisent généralement l'acidité des solides dans des conditions trop souvent éloignées de celles des applications industrielles. C'est pourquoi, les réactions modèles, qui sont mises en œuvre dans des conditions proches des applications industrielles, sont particulièrement intéressantes pour caractériser l'acidité des zéolithes à larges pores. Cependant aucune de ces méthodes ne permet à elle seule une caractérisation précise de l'ensemble des paramètres de l'acidité. Nous présentons ici succinctement les méthodes les plus utilisées.

### 3.4.1 Les méthodes physiques et physico-chimiques

- **La thermodésorption de bases**

La température de désorption d'une base dépend essentiellement de la force du site acide sur lequel elle est adsorbée. La désorption en température programmée (TPD) ou par paliers de température (STD) associée à des méthodes de détection de la base désorbée (CG - TCD et dosage en retour dans une solution acide HCl), permet de déterminer le nombre et la force des sites acides. Cette technique ne permet pas de différencier les sites de Lewis et de Brønsted.

- **La microcalorimétrie**

Cette méthode est basée sur la mesure de la chaleur libérée par adsorption de bases sur les sites acides. Elle permet la détermination du nombre et de la force des sites acides. Cependant, des limitations à la diffusion des molécules basiques dans les pores peuvent rendre difficile l'exploitation des résultats. Cette technique ne distingue pas entre les sites de Lewis et de Brønsted.

- **La spectrométrie IR**

C'est la méthode physico-chimique la plus performante pour caractériser l'acidité des solides. L'examen des bandes OH ( $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ ) permet d'identifier les différents types d'hydroxyles présents sur les catalyseurs (Si-OH, Al-OH, Si-OH-Al).

L'adsorption de bases fortes (pyridine,  $\text{NH}_3\dots$ ) permet de différencier les divers types d'hydroxyles : acides ou non et accessibles ou non à la base étudiée. De plus, des bandes spécifiques permettent de différencier les sites de Brønsted et de Lewis. La quantification des sites acides est possible par détermination des coefficients d'extinction liés aux bandes OH ou aux bandes résultantes de l'adsorption des bases fortes. Par ailleurs la thermodésorption en température programmée permet de déterminer la distribution en force des sites de Brønsted et des sites de Lewis. L'adsorption de bases encombrées comme la 2,4,6-collidine permet de caractériser les sites acides à la surface externe des cristallites.

L'adsorption de bases faibles telles que l'acétonitrile, l'éthylène, le benzène ou le monoxyde de carbone permet la détermination précise de la force acide des sites protoniques.

En effet plus l'acidité du site protonique est forte plus les bandes OH sont déplacées par formation de liaisons hydrogène avec la base.

- **La spectrométrie RMN**

La RMN à rotation à angle magique est une technique assez récente de caractérisation de l'acidité des solides. Cette méthode permet d'identifier et de dénombrer les protons. En effet le signal étant proportionnel à la concentration en hydroxyles, une détermination quantitative est donc possible.

### **3.4.2. Les réactions modèles**

Les réactions modèles peuvent être utilisées pour vérifier la qualité d'un catalyseur industriel mais aussi pour caractériser l'acidité des solides. Les sites actifs sont généralement les sites protoniques. La réaction choisie ne doit pas être sensible à la force et à la densité de sites acides à la fois. Ainsi, seules les réactions monomoléculaires peuvent être utilisées pour caractériser la force des sites (isomérisation squeletale des oléfines, désalkylation et isomérisation des aromatiques, craquage du n-heptane, etc.). La force acide nécessaire à la catalyse de diverses réactions a été déterminée formant ainsi une véritable échelle de référence d'acidité [22, 34].

## **4. LA REACTION MODELE DE TRANSFORMATION DU m-XYLENE**

La transformation du m-xylène est une des réactions modèles les plus intéressantes qui donne peu de produits et qui permet de caractériser la structure poreuse des zéolithes présentant des sélectivités de forme [13] et l'acidité des structures à larges pores [22].

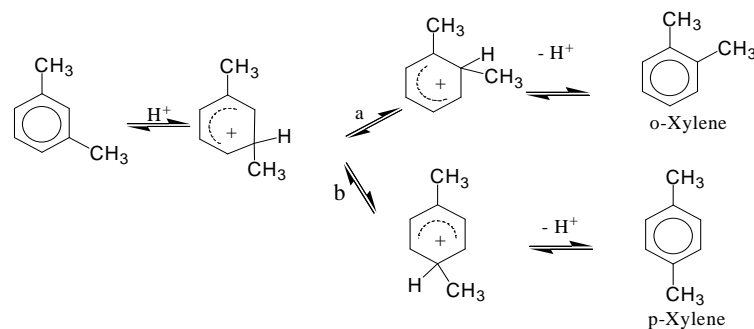
### **4.1 Mécanisme de transformation du m-xylène**

Sur catalyseurs acides, le m-xylène est transformé par isomérisation en p- et o-xylène. Il peut également être dismuté en toluène et en triméthylbenzènes. Plus généralement, l'isomérisation et la dismutation des hydrocarbures aromatiques se produisent sur les sites acides de Brønsted.

### 4.1.1 Mécanisme de l'isomérisation du m-xylène

Trois mécanismes ont été proposés pour rendre compte de l'isomérisation des hydrocarbures aromatiques.

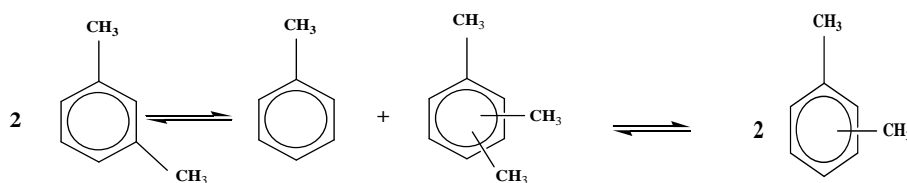
- Le mécanisme intramoléculaire (ou monomoléculaire), qui est le plus probable, se produit par saut 1,2 de méthyle dans des ions benzénium (schéma I-4).



**Schéma I-4 :** Mécanisme d'isomérisation intramoléculaire du m-xylène.

Ce mécanisme dans lequel le saut de méthyle est l'étape cinétique limitante est souvent rapporté sur zéolithes et silice-alumine [35]. Le principal argument en sa faveur est l'absence d'isomérisation directe des isomères ortho et para.

- Le second mécanisme est intermoléculaire. Il s'effectuerait via les triméthylbenzènes produits par dismutation des xylènes (Schéma I-5).



**Schéma I-5 :** Mécanisme d'isomérisation intermoléculaire du m-xylène.

Ce mécanisme a été proposé par Bolton et Lanewala [36] pour l'isomérisation du m-xylène en phase liquide à 170°C. L'existence d'un mécanisme bimoléculaire d'isomérisation des xylènes a été confirmé par Sastre et Corma [35] à l'aide de molécules marquées et par Morin et al. [27] sur une série de zéolithes HFAU de rapport Si/Al allant de 4 à 100. Sur zéolithes HY jusqu'à 25% de l'isomérisation s'effectuerait par le mécanisme bimoléculaire. Selon

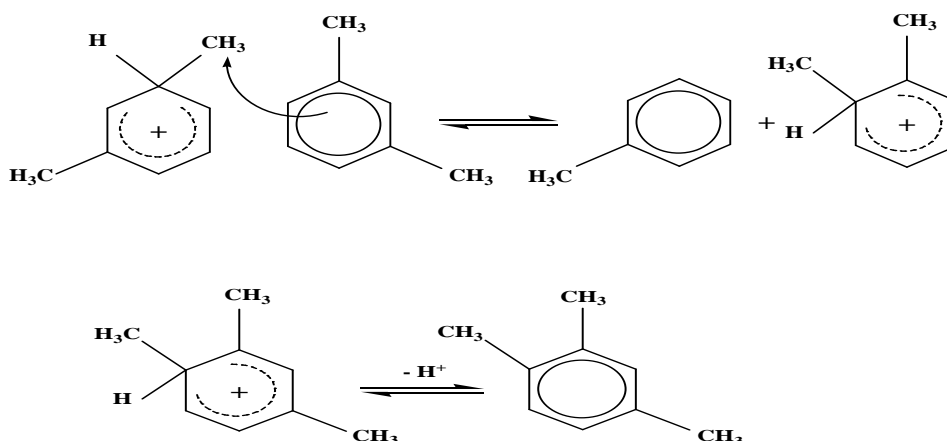
Morin et al. [27], le taux d'isomérisation bimoléculaire des zéolithes HY augmente avec le rapport Si/Al de la zéolithe, donc avec la diminution de la densité et de la force des sites acides de Brønsted. Ces auteurs ont proposé une formule mathématique très facile d'utilisation pour évaluer les taux d'isomérisation bimoléculaire et monomoléculaire dans les zéolithes HY. Ce mécanisme d'isomérisation bimoléculaire peu important sur les mordénites [35] est très peu probable sur les zéolithes à taille de pores intermédiaire telle que la HZSM-5.

- Le troisième mécanisme par désalkylation-alkylation n'existe que lorsque les groupements alkyles sont tertiaires ou à la rigueur secondaires [37]. Il est donc difficilement envisageable dans le cas du m-xylène.

#### 4.1.2. Mécanisme de dismutation du m-xylène

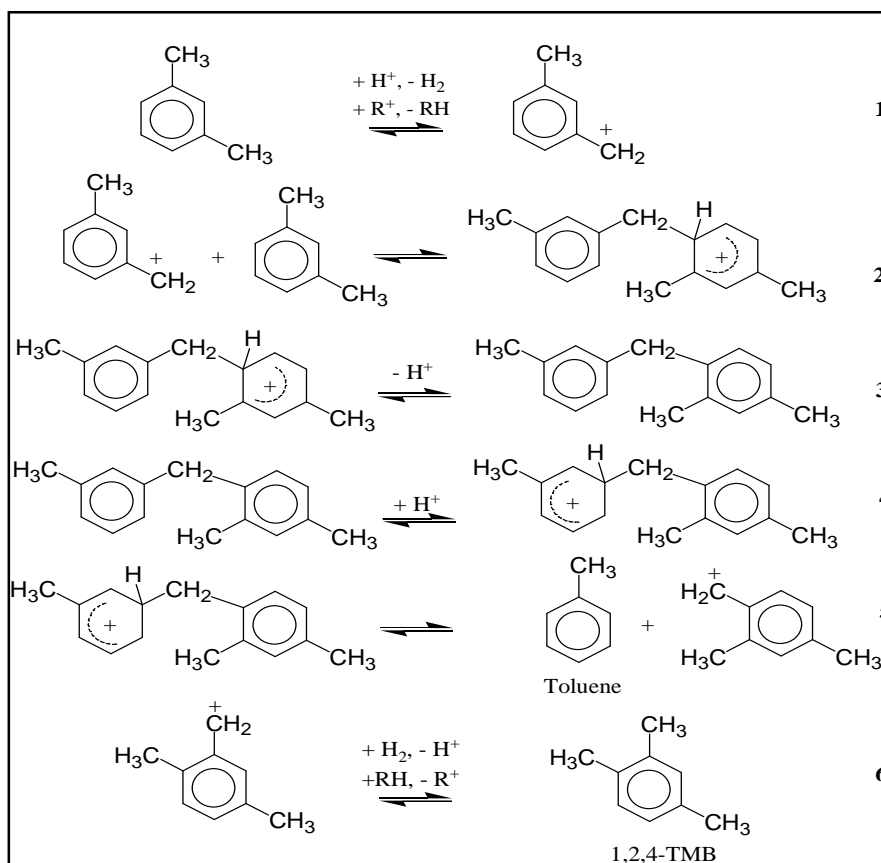
Deux mécanismes ont été proposés pour rendre compte de la dismutation du m-xylène sur les catalyseurs acides :

- le premier (Schéma I-6) résulte d'une attaque nucléophile de l'ion benzénium par le m-xylène [38]:



**Schéma I-6 :** Mécanisme de dismutation du m-xylène.

- le deuxième (schéma I-7) fait intervenir six étapes et deux types d'intermédiaires : des carbocations benzyliques et des intermédiaires triméthyl-diphénylméthane protonés ou pas [39]. L'étape cinétiquement limitante serait la formation du carbocation benzylique initiale.



**Schéma I-7 :** Mécanisme de dismutation du m-xylène. RH : xylènes, triméthylbenzènes, toluène, R<sup>+</sup> : leurs carbocations benzyliques correspondants.

Seul ce dernier mécanisme permet d'expliquer l'effet inhibiteur de l'hydrogène sur la réaction de dismutation du toluène [40]. De nombreuses études cinétiques montrent que la dismutation des alkylaromatiques suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood qui considère l'adsorption sur deux sites voisins de deux molécules aromatiques [40]. Cette réaction a probablement lieu entre un carbocation adsorbé et une autre molécule « stabilisée » par les champs électriques forts existants dans la structure des zéolithes [41]. Il semble en effet peu probable que des réactions puissent avoir lieu entre deux molécules cationiques, même si une délocalisation de la charge peut s'effectuer.

## 4.2. Caractérisation de la structure poreuse

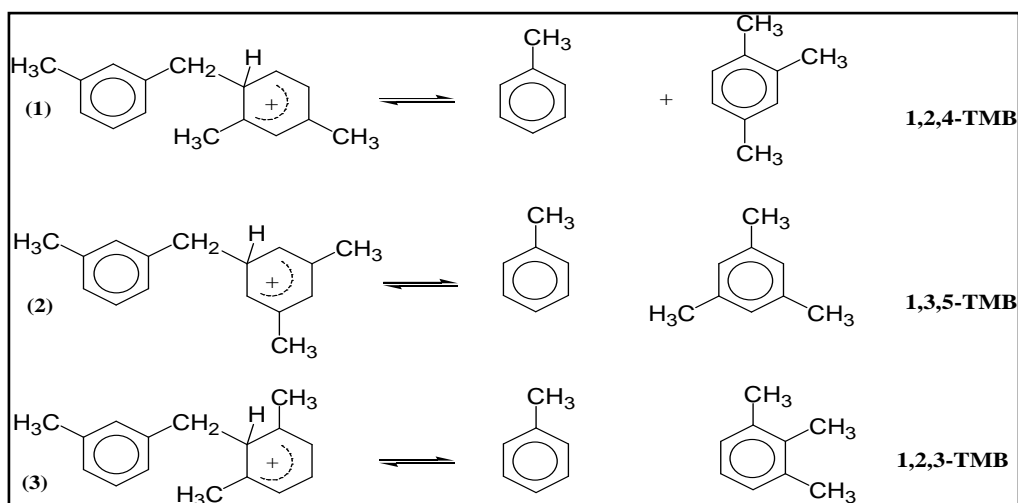
La réaction d'isomérisation/dismutation du m-xylène est une réaction très adaptée pour caractériser la structure poreuse des zéolithes à taille de pores intermédiaires telles que la ZSM-5 [11]. Elle a été également utilisée pour caractériser les zéolithes à larges et extra larges pores et pour sonder l'espace intracristallin vide de nouvelles zéolithes [13].

La taille des molécules (Tableau I-2) ou des intermédiaires de réaction est très proche de celle des pores ou canaux. Les sélectivités en transformation du m-xylène dépendent essentiellement du chemin de diffusion des molécules ou de l'espace intracristallin disponible près des sites actifs [10].

**Tableau I-2:** Diamètres minimums de Van der Waals des xylènes et méthylbenzènes.

Molécules	Diamètres minimums de Van der Waals (Å)
p-Xylène	6.7
m-Xylène	7.4
o-Xylène	7.4
1,2,3-Triméthylbenzène	7.9
1,2,4-Triméthylbenzène	7.4
1,3,5-Triméthylbenzène	8.6
1,2,3,4-Tétraméthylbenzène	7.9
1,2,3,5-Tétraméthylbenzène	8.6
1,2,4,5-Tétraméthylbenzène	7.4

La sélectivité de l'isomérisation donnée par le rapport para/ortho-xylène (p/o) donne une information concernant la largeur des ouvertures de pores tandis que les sélectivités de la dismutation représentées par le rapport toluène/triméthylbenzènes (T/TMB) et surtout la distribution des triméthylbenzènes donnent plus de renseignements concernant la géométrie de l'espace libre près des centres acides à l'intérieur des pores. La sélectivité de dismutation-isomérisation (D/I) est spécifique à l'espace disponible près des centres acides [13]. Les trois intermédiaires diphenylméthanes de la dismutation conduisant chacun à un des trois triméthylbenzènes sont donnés dans le schéma I-8.



**Schéma I-8 :** Intermédiaires 1,1-diphénylméthanes.

### 4.3. Caractérisation de l'acidité

Dans le cas des zéolithes à larges pores ou catalyseurs mésoporeux, l'acidité protonique peut être caractérisée par la vitesse de l'isomérisation (monomoléculaire) du m-xylène. Ainsi, une relation linéaire est trouvée par Hansford et Ward [42] entre la vitesse d'isomérisation de l'o-xylène et la quantité de sites acides de Brønsted. La densité de sites acides peut être caractérisée par la vitesse de dismutation du m-xylène. Cependant, cette vitesse dépend aussi de la force des sites acides. Le rapport des vitesses de réactions bimoléculaires et monomoléculaires (sélectivité D/I) paraît bien adaptée pour caractériser la densité de sites acides des zéolithes à larges pores [4].

## 5. DESACTIVATION DES ZEOLITHES

### 5.1. Techniques de caractérisation du coke

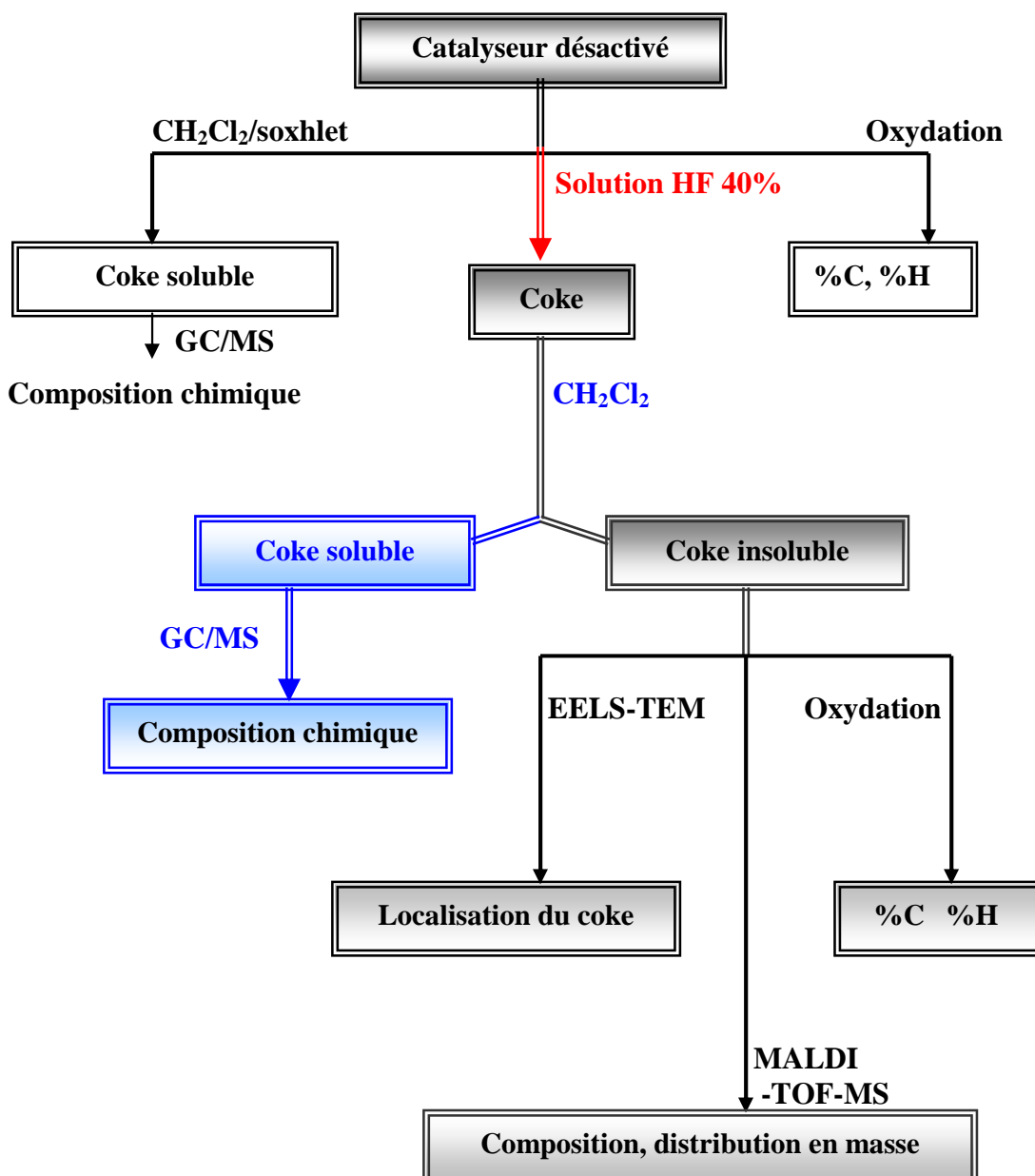
Les différentes techniques de caractérisation du coke sont résumées dans un article récent de Bauer et Karge [43]. Quelques caractérisations du coke sont données dans la Figure I-4. Dans les premières études sur la désactivation, la caractérisation du coke était souvent limitée à la mesure de son rapport atomique H/C. Plus faible est ce rapport plus grande est l'aromaticité du coke (coronène : H/C = 0.5). Pour élucider la nature du coke, une grande variété de techniques spectroscopiques (FTIR, UV, UV-Vis, ESR, XRD et XPS, RMN) est utilisée.

Les mesures d'adsorption avec divers adsorbats sur la zéolithe fraîche et cokée sont employées spécialement pour déterminer la localisation des dépôts de coke (coke intra ou extracrystallin) [43-46]. La localisation du coke peut être également déterminée par XRD. Contrairement au coke externe, le coke intracrystallin entraîne des déformations du réseau [47]. Le coke peut être visualisé par microscopie électronique à transmission (TEM).

Les investigations par FTIR sur l'effet du coke sur les bandes OH durant la conversion du méthanol sur HZSM-5 ont permis de mettre en évidence que ce sont les groupements silanols internes correspondant à des défauts dans la structure qui sont les plus affectés par le coke [48]. Sur USHY, ce sont les OH pontés de réseaux qui sont affectés par le coke [49].

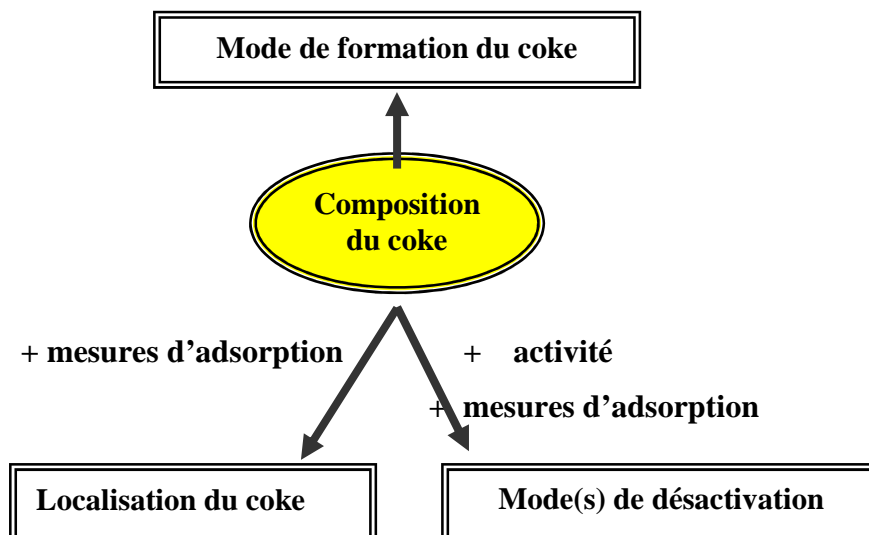
En plus des méthodes spectrales qui ne détruisent pas le système coke/zéolithe, des informations sur la nature du coke peuvent être obtenues par la combustion ou la pyrolyse des

dépôts carbonés comme l'oxydation en température programmée (TPO) ou par la libération du coke par destruction de la matrice de la zéolithe par une solution de HF (40%) suivie d'extraction dans un solvant organique comme le dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [43-46, 50]. Cette dernière méthode nous permet de connaître la composition des familles des molécules du coke soluble dans le solvant et de proposer un schéma ou un mécanisme éventuel de leur formation [43-46, 50]. Une nouvelle méthode, appliquée pour les polymères, est utilisée pour caractériser le coke insoluble dans le solvant par la méthode « neutron scattering and matrix-assisted laser desorption/ionisation time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS) [53].



**Figure I-4 :** Méthodes de détermination de la composition du coke. EELS : electron energy loss spectroscopy ; TEM : transmission electron microscopy ; MALDI-TOF MS : matrix-assisted laser desorption/ionisation/time-of-flight mass spectrometry.

La Figure I-5 résume les différentes informations que l'on peut tirer à partir de la composition du coke accompagnée des mesures d'adsorption, d'acidité et de l'activité catalytique.



**Figure I-5 :** Rôle de la composition du coke dans la détermination des modes de formation de coke, la localisation des molécules de coke et les modes de désactivation de la zéolithe.

## 5.2. Mode de formation du coke

De nombreux procédés industriels utilisent des catalyseurs à base de zéolithes. Durant la transformation des hydrocarbures sur zéolithes acides, des produits secondaires lourds appelés « coke » se forment à l'intérieur des pores ou/et à la surface externe des cristallites qui désactivent les catalyseurs. Cette désactivation est due à un empoisonnement des sites actifs ou/et à un blocage des pores [51].

La composition du coke dépend du système catalytique : la nature de la zéolithe, de la charge et des conditions opératoires (température, pression, gaz vecteur, débit de réactif, etc.) [43-52]. La température joue un rôle déterminant. Ainsi, la transformation d'hydrocarbures à une température supérieure à 350°C conduit à des dépôts carbonés hautement polyaromatiques et ce quelque soit la nature du réactif utilisé (alcane, naphène, aromatique, alcène, etc.) tandis que ceux formés à plus basse température (<200°C) ne sont pas polyaromatiques et dépendent de la nature du réactif [50]. Ces derniers résulteraient principalement des réactions de condensation [50]. La composition du coke dépend de

l'acidité et de la porosité de la zéolithe [44]. La réaction de formation de coke, dépendante de la porosité de la zéolithe, a été classée par Rollmann et Walch [53, 54] comme une réaction à sélectivité de forme.

Pour pouvoir proposer un mécanisme de formation du coke, il faut connaître sa composition, ce qui n'est pas toujours aisé malgré le nombre important de techniques utilisées pour caractériser le coke [43]. Selon Guisnet et Magnoux [44], la seule voie possible pour déterminer la composition chimique du coke est de le séparer de la matrice zéolithique en la dissolvant dans HF (40%) à la température de la salle. Le coke soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et la fraction insoluble dans ce même solvant sont récupérés. Les techniques de caractérisation des deux fractions sont données dans la Figure I-3. Dans le Tableau I-3 sont portées les formules des constituants du coke soluble obtenu sur HZSM-5 à partir du toluène à 120 et 450°C ( $P_{\text{N}_2} = 0.85$  bar,  $P_{\text{toluène}} = 0.15$  bar) [55]. Un mécanisme de formation de coke est également proposé par Magnoux et al. [55] (schéma I-9) pour chacune des températures de réaction. A basse température, le coke soluble est formé essentiellement de méthyldiphényl et triphénylméthanés. Cependant sur HFAU (Si/Al = 4.5), ces composés trouvés avec HZSM-5 sont rapidement convertis en composés anthracéniques et phénanthréniques via la cyclisation (cycl) et le transfert d'hydrure (HT) [55].

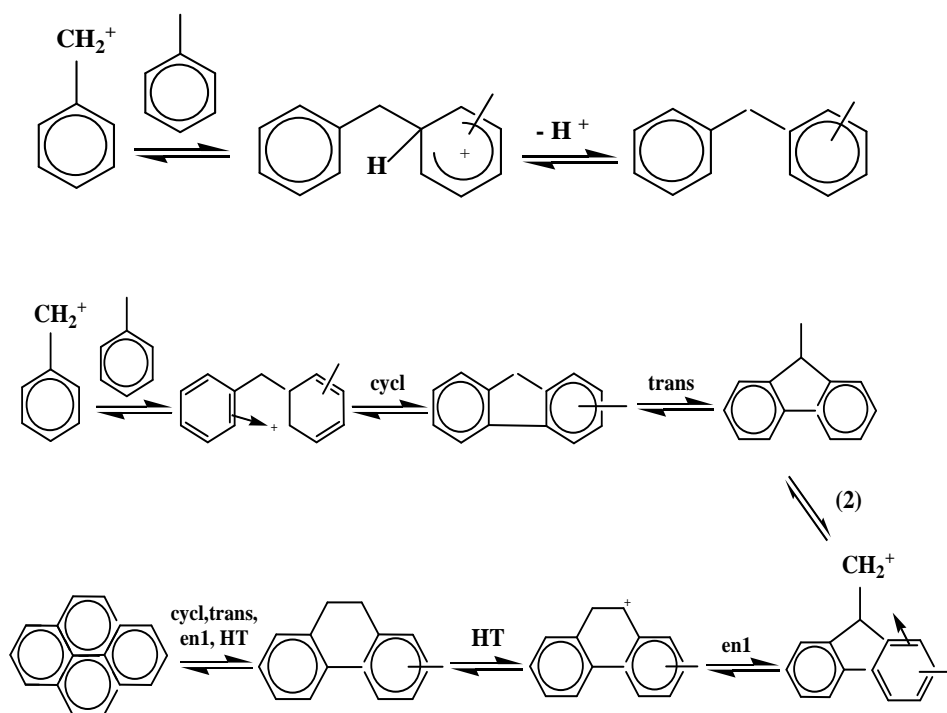
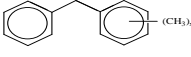
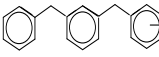
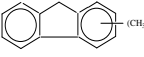
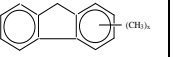
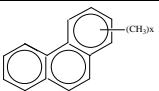
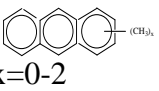


Schéma I-9 : Mécanisme de formation du coke [55].

**Tableau I-3.** Coke formé sur HZSM-5(Si/Al = 40) à partir du toluène à 120 et 450°C.

Composés du coke soluble [55].

Température de cokage (°C)	Formule générale	Formule développée	Formule	Température Ebullition (°C)	Taille (Å)
120	$C_nH_{2n-14}$	 $x=0-4$	$C_{15}H_{16}$ $x=2$	265	6x9.5
	$C_nH_{2n-16}$	 $x=0-2$	$C_{13}H_{10}$ $x=0$	290	6x9.5
	$C_nH_{2n-22}$	 $x=0-3$	$C_{23}H_{24}$ $x=3$	380	6x15.5
450	$C_nH_{2n-16}$	 $x=0-3$	$C_{15}H_{14}$ $x=2$	290	6x9.5
	$C_nH_{2n-18}$	 $x=0-2$	$C_{15}H_{12}$ $x=1$	340	6x9.5 6x8.5
	$C_nH_{2n-22}$	 $x=0-3$	$C_{19}H_{16}$ $x=3$	400	8.5x8.5

La taille des molécules de coke formées à l'intérieur des pores, ou sont localisés les sites acides actifs, est limitée par la taille des canaux ou des cages. A une température de 450°C, quelque soit le réactif utilisé propène, toluène ou le mélange des deux, les méthylpyrènes sont les principaux composés du coke soluble sur HZSM-5 pour une teneur en coke allant de 1.5 à 3. Sur HFAU (4.5), les molécules plus volumineuses que sur HZSM-5 sont constituées d'alkylcyclopentapyrènes ou alkylbenzofluoranthènes avec une formule générale de  $C_nH_{2n-26}$ , d'alkylbenzoperylènes ou alkylindénopyrène avec une formule générale de  $C_nH_{2n-32}$ , et d'alkylcoronènes ou alkylbenzoindénopyrène avec une formule générale de  $C_nH_{2n-36}$ . Toutes ces molécules ont une taille entre la taille des supercages et celle des ouvertures de pores.

Cerqueira et al. [46] ont étudié la formation du coke à 450°C sur zéolithe USHY(Si/Al = 4.5) lors de la transformation des réactifs suivants : n-heptane (alcane), propène (alcène), méthyl-cyclohexane (naphtène), m-xylène et 1-méthylnaphtalène (aromatiques). La vitesse de formation de coke suit la relation : 1-méthylnaphtalène > propène >> m-xylène > n-heptane > méthylcyclohexane. Tous ces composés conduisent aux mêmes familles du coke soluble. Le mécanisme de formation du coke diffère en fonction de la nature de l'agent cokant [46].

Lors de l'extraction du coke, on évalue le rendement en coke soluble et insoluble en fonction de la teneur en coke de la zéolithe. Ceci permet de voir si le coke soluble est un produit primaire de la formation de coke, et le coke insoluble une croissance de ce dernier. En effet, nos résultats sur USHY (Si/Al = 6.5) cokée au m-xylène à 350°C ont montré que pour une teneur en coke de 3%, le coke est totalement soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> alors que pour 19.3% de coke, 80% du coke est insoluble [56]. Le coke insoluble est composé de molécules polyaromatiques plus condensées que celles du coke soluble. Sa nature dépend de la zéolithe. En effet, l'analyse par EELS-TEM du coke insoluble formé lors du craquage du n-heptane a montré que le coke enveloppe la zéolithe HZSM-5 et est de structure similaire à celle du coronène (pré-graphitique). Sur USHY une partie du coke insoluble est sous forme de filaments qui sortent des pores de la zéolithe et sa structure est du type pentacène (polyaromatique linéaire) [44].

### 5.3. Modes de désactivation des zéolithes

Les zéolithes peuvent se désactiver par empoisonnement (ou couverture) de sites acides actifs ou/et par blocage des pores. Les modes de désactivation d'une zéolithe par le coke peuvent être déterminés en associant [43, 44, 45] :

- la composition chimique du coke,
- les données de l'activité catalytique,
- les mesures d'adsorption à différentes teneurs en coke.

On peut estimer à partir de la teneur et de la composition chimique du coke, la concentration en molécules de coke ( $C_k$ ). Les valeurs obtenues ne peuvent être exactes que si le coke est totalement soluble dans le dichlorométhane.

La décroissance de l'activité catalytique peut être reliée à  $C_k$  plutôt qu'à la teneur en coke, et ainsi l'effet désactivant des molécules de coke peut être établi.

La toxicité des molécules de coke (T) est définie comme le nombre de sites acides actifs désactivés par molécule de coke. Pour déterminer T, une relation entre l'activité et la

concentration de sites acides actifs est nécessaire. La valeur de  $T$  peut être déduite à partir du changement de la courbe de l'activité résiduelle ( $A/A_f$ ) en fonction de  $C_k/C_{Af}$ ,  $A_f$  étant l'activité initiale et  $C_k/C_{Af}$  le rapport entre les concentrations des molécules de coke et des sites acides actifs de la zéolithe fraîche.  $T$  est donnée par la pente de la courbe  $A/A_f = f(C_k/C_{Af})$ .

Le volume réellement occupé par les molécules de coke ( $V_R$ ) peut être estimé à partir de la concentration  $C_k$  et la nature des molécules de coke. Ce volume peut être comparé au volume apparemment occupé par les molécules de coke ( $V_A$ ), mesuré par adsorption et ce à différentes teneurs en coke.

A partir de la toxicité du coke  $T$  et de  $V_R/V_A$ , Magnoux et al. [44] ont déterminé les modes de désactivation de la zéolithe HZSM-5(Si/Al=40) lors du craquage du n-heptane à 450°C. Ainsi, la toxicité du coke de cette zéolithe augmente de 0.25 à 3 lorsque le rapport  $C_k/C_{Af}$  augmente de 0 à 1 tandis que  $V_R/V_A$  diminue de 1 à presque zéro. En conclusion, en fonction de la teneur en coke le mode de désactivation de la même zéolithe peut changer d'un simple recouvrement de sites actifs initialement à un blocage total des pores (Figure 5). Les auteurs montrent aussi que la porosité affecte le mode de désactivation. Ainsi, la mordénite ou la circulation des molécules se fait essentiellement dans les grands canaux se désactive très vite et ce dès les premiers instants de la réaction par blocage des pores [44].

## REFERENCES

- [1] W. Lowenstein, *Amer. Mineralog.* **39** (1954) 92.
- [2] R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*, Academic Press, London (1978)
- [3] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley-Interscience, New York (1974).
- [4] A. Benamar, N.S. Gnep, A. Miloudi, M. Guisnet, 1<sup>er</sup> Congrès Franco-Maghrebin de Catalyse, Hammamet, Tunis, 1990, p 69.
- [5] F. Thibault-Starzyk, I. Stan, S. Abelló, A. Bonilla, K. Thomas, C. Fernandez, J.-P. Gilson, J. Pérez-Ramirez, *J. Catal.* **264** (2009) 11.
- [6] A. Petushkov, S. Yoon, S.C. Larsen, *Microp. Mesopor. Mater.* **137** (2011) 92
- [7] Z. Musilová, N. Žilková, S.-E. Park, J. Čejka, *Top. Catal.* **53** (2010) 1457.
- [8] R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *Chem comm*, 2006, 4489.
- [9] G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D. Olson, *Nature* **272** (1978) 437.
- [10] S.M. Csicsery, *Zeolites* **4** (1984) 202
- [11] J.A. Martens, J. Perez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P. Jacobs, *Appl. Catal. A* **45** (1988) 85.
- [12] V.J. Frilette, W.O. Haag, R.M. Lago, *J. Catal.* **67** (1981) 218.
- [13] Y. Traa, S. Sealy, J. Weitkamp, *Mol Sieves* **5** (2007) 103.
- [14] C.V. Daniel et P.K. Maher, in « *Zeolite Chemistry and Catalysis* », ACS Monograph 171, Washington D.C., 1976, p. 285
- [15] G.T. Kerr, *J. Catal.* **15** (1969) 200
- [16] P. Gallezot, R. Beaumont et D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 1550.
- [17] A. Zúkal, V. Patzelova, U. Lohse, *Zeolites* **6** (1986) 133.
- [18] U. Kürschner, H.-G. Jerschke, E. Schreier, J. Völter, *Appl. Catal.* **57** (1990) 167.
- [19] H.K. Beyer et I. Belenykaya, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **20** (1980) 203.
- [20] G.W. Skeels et D.W. Breck, *Proceed. 6<sup>th</sup> Intern. Zeol. Conf.*, D. Olson, A. Bisio (Eds), (1983) 87.
- [21] A. Auroux, *Mol. Sieves* **6** (2008) 45.
- [22] J.A. Lercher, A. Jentys, A. Brait, *Mol Sieves* **6** (2008) 153.
- [23] R. Carvajal, P.-J. Chu, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **125** (1990) 131
- [24] D. Barthomeuf et R. Beaumont, *J. Catal.* **30** (1973) 288.
- [25] D. Barthomeuf, *Mat. Chem. Phys.* **17** (1987) 49.
- [26] D. Barthomeuf, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **38** (1988) 177.

- [27] S. Morin, N.S. Gnep, M. Guisnet, *J. Catal.* **166** (1998) 281.
- [28] N.R. Meshram, S.G. Hegde, S.B. Kulkarni, *Zeolites* **6** (1986) 434.
- [29] M.L. Poutsma, *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monograph. Elsevier, Amsterdam (1976) 437.
- [30] M.H.W. Sonnemans, C.D. Heijer, M. Crocker, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 440.
- [31] C. Mirodatos et D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **39** (1981)
- [32] A. Berreghis, S. Morin, M. Guisnet, V. Le hanu, H. Kessler, *J. Chim. Phys.* **93** (1996) 1525.
- [33] F. Lonyi et J.H. Lunsford, *J. Catal.* **136** (1992) 566.
- [34] G. Bourdillon, C. Gueguen, M. Guisnet, *Appl. Catal.* **61** (1990) 123.
- [35] A. Cortes et A. Corma, *J. Catal.* **51** (1978) 338.
- [36] A. P. Bolton et M.A. Lanewala, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 3107.
- [37] G.A. Burwell et A.D. Shields, *J. Amer. Chem. Soc.* **77** (1955) 2766.
- [38] D.A.Mc. Cauley, "Friedel-Crafts and related reactions" (G.A. Olah, Ed), Vol II, p. 1049.
- [39] G.W. Pulkanic et F.E. Massoth, *J. Catal.* **93** (1973) 161.
- [40] N.S. Gnep et M. Guisnet, *Appl. Catal.* **1** (1981) 289.
- [41] A. Corma, F. Llopis, J. B. Monton, *J. Catal.* **140** (1993) 384.
- [42] R.C. Hansford et J.W. Ward, *J. Catal.* **13** (1969) 316.
- [43] F. Bauer et H.G. Karge, *Mol Sieves* **5** (2007) 249.
- [44] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal.* **54** (1989) 1.
- [45] M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **111**(1997) 1.
- [46] H.S. Cerqueira, P. Magnoux, D. Martin, M. Guisnet, *Appl. Catal. A.* **208** (2001) 359.
- [47] MA. Uguina, DP. Serrano, R. Van Grieken, S. Venes, *Appl. Catal.* **99** (1993) 97.
- [48] K. Barbera, F. Bonino, S. Bordiga , T. V.W. Janssens, P. Beato, *J. Catal.* **280** (2011) 196.
- [49] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.* **196** (2000) 149.
- [50] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A* **212** (2001) 83.
- [51] G.F. Froment, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **6** (1980) 1.
- [52] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, M. Guisnet, *Microp. Mesopor. Mater.* **38** (2000) 197.
- [53] L.D. Rollmann et D.E. Walsh, *J. Catal.* **47** (1977) 113.
- [54] L.D. Rollmann et D.E. Walsh, *J. Catal.* **56** (1979) 139.
- [55] P. Magnoux, F. Machado, M. Guisnet, *Proceeding of the 10<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, 19-24 July, 1992, Budapest, Guczi, L. et al. (Editors), New Frontières in Catalysis, p.435.*

[56] A. Benamar, Z. Bechket, Y. Boucheffa, A. Miloudi, C. R. Chimie **12** (2009) 706.

*CHAPITRE II :*  
*TECHNIQUES*  
*EXPERIMENTALES*

## 1. ORIGINE ET PREPARATION DES ZEOLITHES:

### 1.1. Les zéolithes HY

Les zéolithes HY sont des catalyseurs industriels fournis par la société PQ zeolites (série CBV) sous forme ammoniacale pour la zéolithe CBV500 et protonique pour la CBV760. Ces échantillons sont utilisés sans modifications supplémentaires. Seuls les traitements usuels nécessaires aux diverses techniques ont été appliqués. Leur formule de maille, la caractérisation de leur acidité et porosité sont présentées dans le chapitre III.

### 1.2. Les zéolithes HZSM-5

Quatre zéolithes de type MFI de rapport Si/Al allant de 15 à 69 ont été synthétisées au laboratoire par la méthode hydrothermale dans un autoclave en acier inoxydable. La synthèse est décrite dans le chapitre V.

Les zéolithes achetées ou synthétisées sont sous forme de poudre blanche. Avant utilisation pour la réaction catalytique et pour les mesures d'adsorption de l'azote, elles sont pastillées à l'aide d'une presse hydraulique puis broyées et enfin tamisées pour avoir des particules de diamètre compris entre 0.1 et 0.25 mm.

## 2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES CATALYSEURS

### 2.1. Analyse des éléments Na, Si et Al

L'analyse des éléments Na, Si, et Al de zéolithes a été réalisée au centre d'Analyse du CNRS à Vernaison par la technique ICP-AES. Cette analyse élémentaire permet de déterminer le rapport global Si/Al de la zéolithe.

### 2.2. Diffraction de rayons X

Les spectres de diffraction X ont été obtenus avec un diffractomètre SIEMENS D500 équipé d'une anticathode de cuivre avec  $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,541 \text{ \AA}$ ,  $V = 40 \text{ KV}$  et  $A = 30 \text{ mA}$ . Les échantillons sont préalablement hydratés pendant 16 heures à température ambiante. La cristallinité d'une zéolithe est déterminée comme le rapport de la somme des intensités de ses pics caractéristiques par rapport à la somme des intensités des mêmes pics d'une zéolithe de

référence. Le spectre de DRX permet de calculer le paramètre de maille des zéolithes HY qui est utilisé pour la détermination du rapport Si/Al de réseau.

### 2.3. Spectroscopie infrarouge dans la région des bandes de structure

Les spectres IR dans la région 400-1400  $\text{cm}^{-1}$  des zéolithes HY ont été obtenus avec un spectrophotomètre Nicolet 750 Magna-IR<sup>TM</sup> à transformée de Fourier sur des échantillons dilués dans le KBr (1 mg de zéolithe pour 200 mg de KBr) sous forme de pastilles de 16 mm de diamètre environ. Les spectres IR dans la région 400-1400  $\text{cm}^{-1}$  des zéolithes HY et HZSM-5 ont été obtenus avec une résolution de 2 et 4  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

### 2.4. Spectroscopie RMN de $^{27}\text{Al}$

Cette technique a été effectuée pour caractériser les zéolithes HZSM-5 au laboratoire LPCM de Mulhouse. Le rapport Si/Al de réseau est déterminé à partir des analyses élémentaires de Si et Al et des analyses RMN de  $^{27}\text{Al}$ . Les spectres RMN donnent la proportion relative d'atomes d'aluminium en position tétraédrique ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ , Al réseau) et en position octaédrique ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ , Al extraréseau).

### 2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les clichés de microscopie électronique à balayage des zéolithes HZSM-5 ont été pris dans un microscope JEOL 6360. Avant analyses, les échantillons sont préalablement recouverts d'un film de carbone.

### 2.6. Adsorption de l'azote

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196 °C des zéolithes HY ont été obtenues à l'aide d'un appareil micromeritics ASAP 2010 par injection automatique d'azote. Les échantillons frais sont prétraités sous vide primaire à 350 °C pendant 4 heures puis sous vide secondaire pendant 2 heures à la même température et sont ensuite maintenus à la température de l'azote liquide. Les zéolithes cokées sont prétraitées à 200°C pendant 1 heure. L'injection automatique d'azote est assistée par un ordinateur couplé au micromeritics. Une

cinquante de mesures sont généralement effectuées pour des pressions relatives d'azote variant de 0 à 1.

Le volume total ( $V_{\text{tot}}$ ) d'azote adsorbé est déterminé à  $P/P_0$  égal à 0.987. La surface externe ( $S_{\text{ext}}$ ) et le volume microporeux ( $V_{\text{micro}}$ ) des échantillons sont déterminés à l'aide de la méthode t-plot. La différence entre  $V_{\text{tot}}$  et  $V_{\text{micro}}$  donne le volume des mésopores ( $V_{\text{meso}}$ ). La distribution de la taille des mésopores est déterminée par la méthode BJH en utilisant la branche d'adsorption. La surface microporeuse ( $S_{\text{micro}}$ ) peut être calculée en soustrayant  $S_{\text{ext}}$  de la surface BET ( $S_{\text{BET}}$ ).

Les isothermes des zéolithes HZSM-5 fraîches ont été obtenues sur un appareil «Quantachrome NOVA 3200 surface analyzer».

## 2.7. Acidité

### 2.7.1 Thermodésorption de pyridine suivie par IR

L'acidité des zéolithes HY fraîches et cokées a été suivie par thermodésorption de pyridine suivie par IR. Les spectres IR dans la région  $1300-4000\text{ cm}^{-1}$  sont enregistrés à température ambiante avec un spectrophotomètre NICOLET 750 Magna-IR<sup>TM</sup> à transformée de Fourier (résolution  $2\text{ cm}^{-1}$ ) après prétraitement du catalyseur (avant adsorption de pyridine) et après désorption de pyridine. Dans les spectres on distingue les bandes hydroxyles dans le domaine  $3000-4000\text{ cm}^{-1}$ , les bandes pyridiniums ( $\text{PyH}^+$ ) vers  $1545\text{ cm}^{-1}$  et les bandes pyridine-Lewis (PyL) vers  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

#### a) Mode opératoire

Le catalyseur est compacté à l'aide d'une presse hydraulique (pression de  $4\text{ tonne/cm}^2$ ) en une pastille de  $16\text{ mm}$  de diamètre et de  $2\text{ cm}^2$  de surface ( $10 < \text{masse} < 25\text{ mg}$ ). L'activation est effectuée sous un débit d'air de  $60\text{ cm}^3/\text{min}$  pendant 12 heures à  $450^\circ\text{C}$  pour l'échantillon frais et pendant 1 heure à  $200^\circ\text{C}$  pour l'échantillon coké. La montée en température est de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Après refroidissement sous air de l'échantillon jusqu'à  $200^\circ\text{C}$ , la cellule est mise sous vide secondaire ( $4.10^{-5}\text{ bar}$ ) pendant 1 heure à cette température. On baisse la température à  $150^\circ\text{C}$  puis on coupe le vide. On fait adsorber la pyridine à  $150^\circ\text{C}$  sous une pression de 2 à 4 mbar pendant 10 à 15 minutes (2 mbar, 10 minutes pour l'échantillon frais, 3 à 4 mbar et 15 minutes pour l'échantillon coké). L'élimination de la totalité de la pyridine physisorbée est obtenue après traitement à  $150^\circ\text{C}$  pendant 1 heure sous

vide secondaire, puis un spectre est pris. On augmente par la suite la température de désorption de 150 à 500°C par palier de 100°C sauf pour le dernier palier qui est de 50°C. La vitesse de chauffage est de 5°C/min. Pour étudier l'acidité des catalyseurs six spectres IR sont enregistrés, le premier juste après activation du catalyseur et les cinq autres sont pris après désorption de la pyridine à 150, 250, 350, 450 et 500°C.

### **b) Les bandes OH (3300-3800 cm<sup>-1</sup>)**

Le spectre du catalyseur activé permet d'observer les différents types d'hydroxyles présents (région 3000-3800 cm<sup>-1</sup>). Ce spectre comprend tous les groupements hydroxyles acides ou non, accessibles ou pas à la pyridine. Par la décomposition et la déconvolution des massifs OH, il est possible de quantifier chaque type de groupe OH. Cependant, ces spectres peuvent s'avérer très complexes.

Après désorption de pyridine à 150 °C, le spectre dans la région des OH ne conserve que les hydroxyles non perturbés par cette base c'est-à-dire les OH très peu ou pas acides et les OH non accessibles à la pyridine pour des raisons stériques. L'obtention des OH acides perturbés par la pyridine est obtenue par soustraction des spectres pris après activation et après désorption de pyridine à 150°C.

Des informations sur la force des différents sites acides protoniques peuvent être obtenues par la comparaison des 6 spectres. Les OH liés aux sites acides les plus faibles réapparaissent aux plus basses températures de désorption de la pyridine. Ceux présentant une forte acidité réapparaissent par désorption de cette base aux plus hautes températures. Les hydroxyles qui réapparaissent entre deux paliers successifs de température sont déterminés par la différence des spectres (P<sub>250</sub> - P<sub>150</sub>), (P<sub>350</sub> - P<sub>250</sub>), (P<sub>450</sub> - P<sub>350</sub>) et (P<sub>500</sub> - P<sub>450</sub>), les chiffres en indice représentant la température de désorption de la pyridine et la lettre P vient du mot anglais pattern. Les groupements OH libérant la pyridine entre 150 et 250°C correspondent aux sites acides faibles tandis que ceux retenant la pyridine à 500°C donnés par la différence entre les spectres pris après activation et après désorption de base à 500°C sont très forts.

### **c) Les bandes IR de la pyridine adsorbée (1400-1700 cm<sup>-1</sup>)**

L'adsorption de pyridine permet de distinguer les sites acides de Brønsted des sites de Lewis et de les quantifier à partir des bandes pyridinium (PyH<sup>+</sup>, 1545 cm<sup>-1</sup>) et des bandes pyridine-Lewis (PyL, 1450 cm<sup>-1</sup>) respectivement. Les coefficients d'extinction molaire des bandes PyH<sup>+</sup> ( $\epsilon = 1.3 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$ ) et PyL ( $\epsilon = 1.5 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$ ) ont été respectivement déterminés

sur des zéolithes non désaluminées ne présentant pratiquement pas de sites acides de Lewis, et sur alumine (pas de sites de Brønsted) par ajout de quantités connues de pyridine. L'aire des bandes IR  $\text{PyH}^+$  et  $\text{PyL}$  permet la détermination des concentrations en sites acides de Brønsted et de Lewis. Les quantités ( $Q$ ) de sites acides, exprimées en  $\mu\text{mol}$  par gramme de catalyseur, peuvent être calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q (\mu\text{mol/g}) = A.S/(\epsilon.m)$$

avec :  $A$  = aire intégrée des bandes IR ( $\text{cm}^{-1}$ )

$S$  = surface de la pastille ( $2 \text{ cm}^2$ )

$\epsilon$  = coefficient d'extinction molaire en  $\text{cm}/\mu\text{mol}$

$m$  = masse de la pastille (g)

Le nombre total de sites de Brønsted et de Lewis est déterminé à partir du spectre obtenu après désorption de pyridine à  $150^\circ\text{C}$ . La comparaison des quantités de sites acides aux différents paliers de température permet d'obtenir leur distribution en force.

### 2.7.2. Thermodésorption d'ammoniac

Une masse de catalyseur d'environ 300 mg est introduite dans un réacteur en quartz (tube en U) et est supportée par de la laine en quartz. Le réacteur est ensuite placé dans un four vertical (Carbolite, 40 cm) qui est équipé d'un régulateur de température (Carbolite). La température du catalyseur est contrôlée à l'aide d'un thermocouple liée à un lecteur de température (Minicor).

Avant adsorption d'ammoniac à  $100^\circ\text{C}$ , l'échantillon est prétraité pendant 2 heures à  $450^\circ\text{C}$  sous un débit d'hélium de  $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Après refroidissement à  $100^\circ\text{C}$  sous hélium, l'échantillon est exposé à un débit de gaz ammoniac de  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$  pendant 1 heure. Puis, l'échantillon est purgé pendant 3 heures à la même température sous hélium ( $60 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) afin d'éliminer l'ammoniac en excès.

La désorption est alors effectuée sous courant d'hélium ( $60 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) en élevant la température jusque  $700^\circ\text{C}$  avec une vitesse de  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . Une vanne à trois voies est utilisée pour récupérer l'ammoniac désorbé entre  $350$  et  $700^\circ\text{C}$ .

On détermine la quantité d'ammoniac désorbée entre 350 et 700°C en faisant buller le courant He-NH<sub>3</sub> dans une solution d'acide chlorydrique (HCl 0.01 N) qui est alors titrée en retour par une solution de soude (NaOH, 0.01 N). La phénolphthaleine est utilisée comme indicateur coloré pour la détermination du point équivalent.

## . TRANSFORMATION DU M-XYLENE

### 3.1. Description du montage

La transformation du m-xylène à 350°C est réalisée en phase gazeuse dans un réacteur dynamique à lit fixe et sous pression atmosphérique. La figure II-1 représente le schéma du montage utilisé.

Le réacteur est constitué d'un tube en pyrex surmonté d'une spirale de préchauffage comportant dans sa partie centrale un verre fritté destiné à supporter le catalyseur. Il est également muni d'un puits thermométrique à l'intérieur duquel plonge un thermocouple du type nickel-chrome-nickel relié à un lecteur de température type minicor. L'ensemble est placé dans un four vertical (Hermann Moritz) d'une longueur de 70 cm et maintenu à température constante à l'aide d'un régulateur de température.

Les hydrocarbures liquides sont injectés à vitesse constante à l'aide d'un perfuseur « Braun » équipé d'une seringue de 50 cm<sup>3</sup>. L'alimentation du réacteur en différents gaz (N<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub> et air) se fait par des circuits indépendants. Ces gaz passent d'abord par des circuits de purification avant d'être introduits dans le réacteur. Le circuit d'hydrogène comprend un piège contenant du charbon actif, de la zéolithe 13X pour éliminer les composés organiques et du silicagel pour éliminer l'humidité. Le circuit d'azote ou d'hélium comprend un tube contenant du cuivre déposé sur zéolithe 13X et du silicagel. Le circuit d'air comprend un piège de zéolithe 13X et de silicagel. Les débits gazeux, réglés par des détendeurs de précision et des vannes aiguilles, sont mesurés à l'aide de débimètres à bulles de savon.

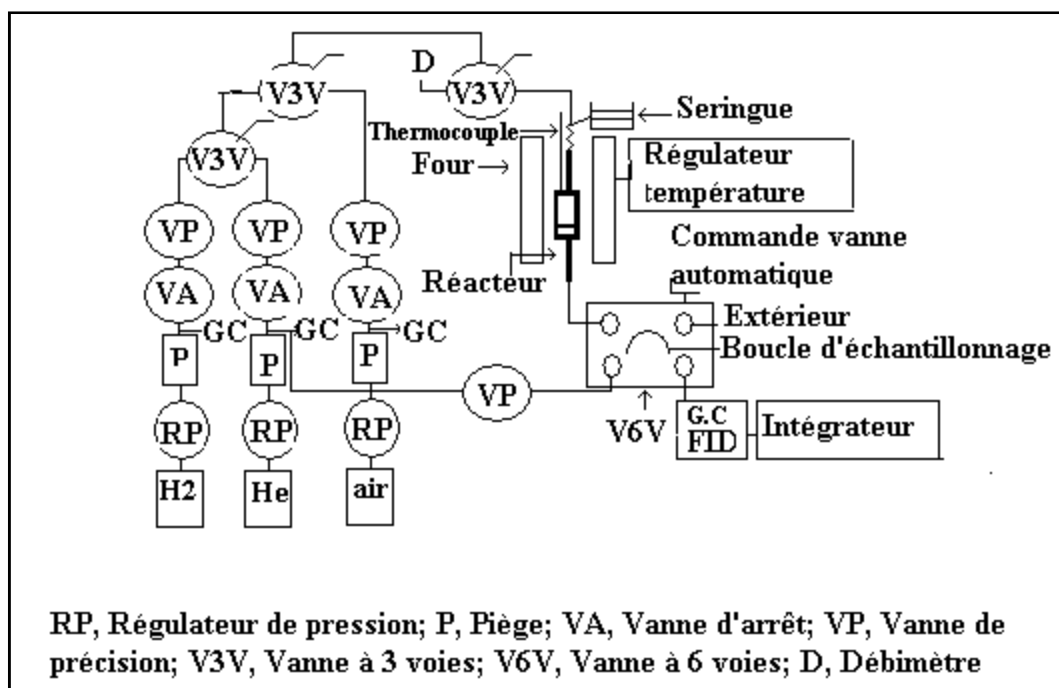


Figure II-1 : Montage catalytique utilisé pour la transformation du m-xylène.

### 3.2. Conditions opératoires

La transformation du m-xylène est étudiée dans les conditions suivantes :

- température de réaction : 350°C
- pression de m-xylène : 0.0625 bar
- pression de gaz vecteur (N<sub>2</sub> ou He) : 0.9375 bar
- le rapport  $P_{\text{gaz vecteur}}/P_{\text{m-xylène}}$  : 15
- la masse de catalyseur : de 5 à 600 mg
- la masse de catalyseur utilisée pour le cokage : 600 mg
- le débit de réactif : 2 ml/h.

Avant réaction, le catalyseur est calciné in situ à 500°C sous débit d'air sec (60 cm<sup>3</sup>/min) pendant 10 h.

Le m-xylène utilisé est un produit Fluka de pureté supérieure à 99.5%. Avant réaction, il est percolé sur gel de silice pour éliminer d'éventuelles traces de peroxydes qui désactivent les catalyseurs.

### 3.3 Analyse chromatographique

En sortie de réacteur, les effluents gazeux sont injectés directement, à l'aide d'une vanne d'injection automatique (vannes à six voies chauffée à 145°C), dans le chromatographe type HP5730A muni d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire bentone 34/DNDP de 15 m. Une colonne capillaire en silice fondue J&W DB WAX de 30 m de longueur de 0.25 mm de diamètre intérieur a été également utilisée. Les chromatogrammes des produits de réaction sont enregistrés sur un enregistreur-intégrateur qui donne directement les aires des pics. La séparation des produits de la réaction se fait dans les conditions d'analyse suivantes :

- programmation de la température du four : montée de 80 à 120°C et maintenance à cette température (120°C) pendant 10 minutes. La vitesse de chauffage est de 1°C/min.
- débit de gaz vecteur dans la colonne : 1 ml/min
- rapport by pass : 150
- pression de gaz vecteur en tête de colonne : 5 psi
- température de l'injecteur : 200°C
- température du détecteur : 230°C

Un chromatogramme type des produits de transformation du m-xylène est donné dans la Figure II-2.

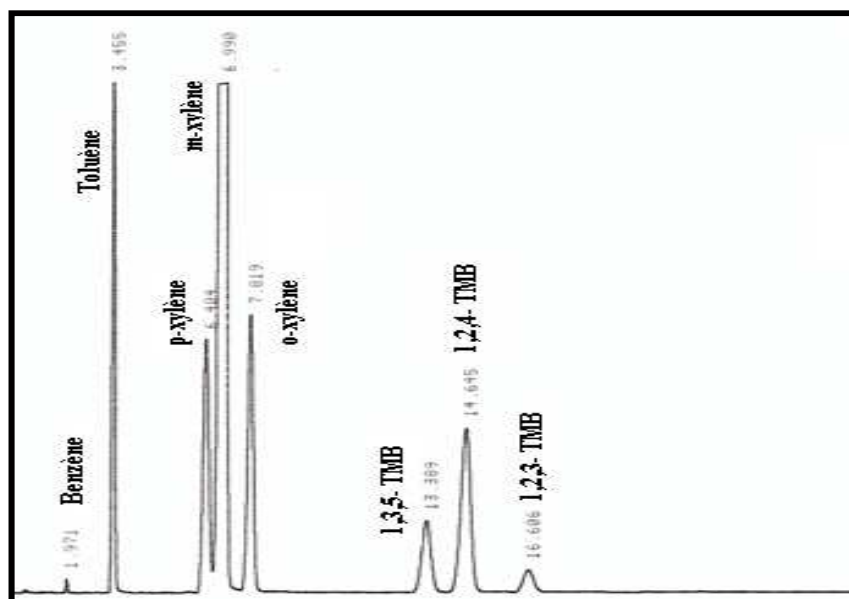


Figure II-2 : Exemple de chromatogramme des produits de transformation du m-xylène.

Le calcul du pourcentage molaire de chaque constituant du mélange se fait selon le principe suivant : avec une détection à ionisation de flamme, la réponse d'un produit *i*, donnée par l'aire  $a_i$  de son pic chromatographique est proportionnelle à sa fraction massique  $n_i$  et au nombre d'atomes de carbone  $C_i$  de sa molécule :

$$a_i = \alpha_i n_i C_i \quad n_i = a_i / \alpha_i C_i$$

ou  $\alpha_i$  est le coefficient de réponse. On notera que tous les hydrocarbures aromatiques utilisés ou obtenus ont des coefficients de réponse proches.

Le pourcentage molaire du produit *i* dans le mélange est donné par :

$$i (\%) = [(a_i / C_i) / (\sum(a_i / C_i))] \cdot 100$$

Le pourcentage de conversion (pourcentage de réactif converti en produits *i* d'aire  $a_i$ ) est donné par la relation :

$$X(\%) = [\sum(a_i / C_i) / (\sum(a_i / C_i) + a_r / C_r)] \cdot 100$$

ou  $a_r$  est l'aire correspondante au pic du réactif.

**Tableau II-1** : calcul des performances catalytiques à partir des chromatogrammes.

<b>Exploitation des chromatogrammes</b>	
Taux de conversion de m-xylène	$X (\% \text{ mol.}) = 100 - \% \text{ m-xylène non réagi}$
Taux d'isomérisation (I)	$I (\% \text{ mol.}) = \text{p-} + \text{o-xylène}$
Sélectivité en isomérisation	$p/o = \text{p-xylène} / \text{o-xylène}$
Taux de dismutation (D)	$D (\% \text{ mol.}) = T + \text{TMB}$
Sélectivité en dismutation	1) $T/\text{TMB} = \text{toluène} / \sum \text{triméthylbenzènes}$ 2) Distribution des TMB
Sélectivité en dismutation/isomérisation	D/I

## 4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU COKE

### 4.1. Cinétique de cokage

Les cinétiques de cokage des zéolithes HY ont été réalisées à 350°C pour des temps variables avec une masse de catalyseur de 600 mg et un débit de m-xylène de 2 ml/h. Le dispositif expérimental utilisé est celui de la réaction de m-xylène. La pression totale est de 1 bar et le rapport  $P_{N_2}/P_{m\text{-xylène}}$  de 15. Le temps de contact, défini comme le rapport de la masse de catalyseur (g) et de la masse de réactif injecté par heure (g/h) est de 0.347 heure. Les zéolithes HZSM-5 ont été cokées dans les mêmes conditions opératoires que les zéolithes HY et pour une durée de 6 heures. Avant réaction, les catalyseurs sont préalablement calcinés in situ sous air sec (60 ml/min) pendant 12 heures.

### 4.2. Analyse des teneurs en carbone et en hydrogène

Les teneurs en carbone et en hydrogène des zéolithes cokées HY ont été effectuées au Service Centrale d'Analyse du CNRS à Vernaison (France) et au laboratoire de Catalyse Organique à Poitiers sur un appareil d'analyse élémentaire C,H, O, S, N. Le calcul du rapport atomique H/C des dépôts carbonés nous renseigne sur leur aromaticité. En effet, plus faible est le rapport H/C, plus grande est la polyaromaticité du coke. Une référence généralement citée est la molécule de coronène dont le rapport H/C est de 0.5.

### 4.3. Oxydation en température programmée (TPO) du coke

#### 4.3.1. Montage

Les analyses TPO sont réalisées dans le dispositif schématisé dans la figure II-3. Ce dispositif est constitué des éléments suivants :

- un four vertical de 40 cm (Carbolite) au sein duquel est placé le réacteur en quartz (tube en U) et commandé par un régulateur de température (Carbolite).
- une vanne d'injection automatique de gaz permettant d'envoyer à intervalles de temps réguliers (2 minutes) les produits sortant du réacteur.
- un détecteur à conductibilité thermique (TCD, HP5710A) balayé par le gaz vecteur hélium (He).

- un système de vannes de précision et de vannes à trois voies permettant de mesurer les débits de l'oxygène et de l'hélium séparément. La dilution de l'oxygène dans l'hélium dans la proportion volumique choisie ( $O_2/He = 2.6\%$ ) se fait à l'aide d'une union en T avant d'être envoyé en continu vers le réacteur.

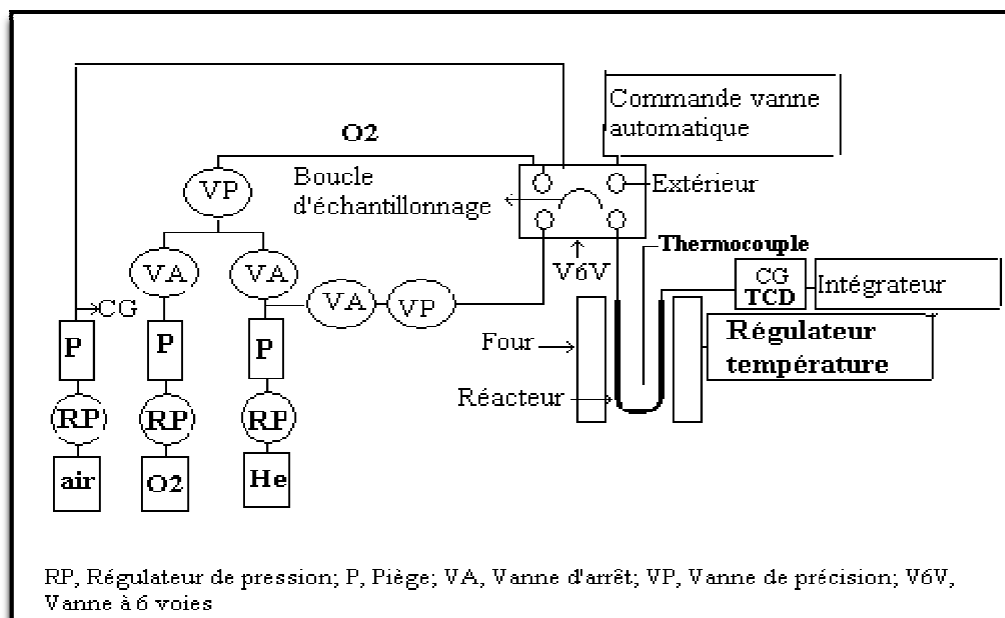


Figure II-3 : Dispositif expérimental utilisé pour les analyses de coke par TPO.

#### 4.3.2. Mode opératoire

Avant oxydation, le catalyseur coké (300 mg), supporté dans le réacteur par la laine de quartz, est prétraité in situ sous hélium pur ( $30\text{ cm}^3/\text{mn}$ ) pendant deux heures à  $200^\circ\text{C}$ . Puis, le coke est brûlé sous flux d'oxygène dilué dans l'hélium ( $V_{O_2+He} = 30\text{ cm}^3/\text{min}$ ,  $O_2/He = 2.6\%$ ) de  $200$  à  $900^\circ\text{C}$  avec une vitesse de chauffage de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . L'eau libérée est piégée par de l'anhydride (perchlorate de magnésium) tandis que le dioxyde de carbone formé et l'oxygène non consommé sont injectés toutes les deux minutes dans un chromatographe gaz (HP5710A) muni d'un détecteur TCD et d'une colonne de 2 m de tamis moléculaire Porapak Q. Les profils TPO sont ainsi obtenus. Les produits gazeux ont été analysés à  $60^\circ\text{C}$  sous hélium. Les gaz formés durant les expériences TPO sont identifiés en utilisant des gaz étalons ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  et  $O_2$ ) et un mélange de gaz calibrés de  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $H_2$ , et  $CH_4$  de composition connue. Dans toutes nos expériences, le seul produit détecté est le dioxyde de carbone à cause de l'excès en oxygène.

#### 4.4. Extraction du coke

La zéolithe cokée, environ 0.5 g, est solubilisée à température ambiante dans 10 cm<sup>3</sup> d'acide fluorhydrique à 40 % dans un becher en téflon sous agitation magnétique. La solution obtenue reste sous agitation pendant 30 minutes. Après arrêt de l'agitation, le solvant organique CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est ajouté (20 cm<sup>3</sup>) et les deux phases restent sous agitation pendant 15 minutes. L'agitation est ensuite interrompue pendant 15 minutes pour permettre une bonne séparation des phases organique et aqueuse.

Remarque : la technique de dissolution de la charpente d'une zéolithe avec la solution de HF est très dangereuse, elle se fait sous hotte. Beaucoup de précautions doivent être prises pour éviter tout contact avec cette solution ou ses vapeurs.

##### 4.4.1. Extraction du coke soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Le coke soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est récupéré à l'aide de pipettes Pasteur. Le coke dans les pipettes est versé dans une tulipe en verre muni d'un verre fritté contenant du carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Le coke soluble est récupéré dans un ballon placé au dessous de la tulipe. Les traces de l'acide HF dans le coke soluble sont éliminées grâce à Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Trois extractions successives sont effectuées. Le solvant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> est éliminé du ballon à l'aide d'un rotavapeur. On remet 2 à 3 gouttes de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dans le ballon pour récupérer le coke soluble dans un petit flacon en verre que l'on a préalablement pesé (m<sub>0</sub>). Le solvant est évaporé à température ambiante à l'aide d'un courant d'azote. Le flacon est de nouveau pesé (m). La différence de masse (m – m<sub>0</sub>) nous donne la masse de coke soluble extrait. En attendant l'analyse, le flacon est placé dans un réfrigérateur.

##### 4.4.2. Extraction du coke insoluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Les particules de coke non dissoutes dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> lorsqu'elles existent sont visibles à l'œil nu dans le becher avant même l'extraction de la fraction de coke soluble. Après extraction de la fraction de coke soluble, la solution acide et les particules de coke insoluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> restantes dans le béccher sont versées dans une tulipe contenant un verre fritté placé au dessus d'un béccher en téflon contenant Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui sert à neutraliser l'acide HF. On lave avec l'eau distillée les particules solides dans le fritté jusqu'à élimination totale de HF. Cette phase solide du coke est ensuite séchée à l'étuve puis pesée.

#### 4.4.3. Analyse du coke soluble dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Les extraits de coke ont été analysés par spectroscopie de masse (SM). Deux types d'analyses ont été faites :

- introduction directe des extraits dans la source ( $T = 350\text{ °C}$ ,  $P = 10^{-5}$  torr, énergie d'ionisation = 10 eV). L'introduction directe dans la source permet de connaître les masses molaires des principaux constituants du coke et la faible énergie d'ionisation utilisée permet de limiter les fragmentations. Ces fragmentations sont totalement évitées dans le cas des composés aromatiques mais restent importantes pour les composés paraffiniques ou naphthéniques.

- couplage CPV-SM avec une colonne capillaire en silice fondue de type CP Sil 5 (25 m) et une énergie d'ionisation de 40 eV (SM).

#### 4.4.4. Analyse du coke insoluble dans $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Le coke insoluble est caractérisé par son rapport atomique H/C en utilisant l'analyse élémentaire.

*CHAPITRE III :*  
*ACTIVITE ET*  
*DESACTIVATION DES*  
*ZEOLITHES HY*

Les zéolithes sont utilisées dans de nombreux procédés industriels à cause de leurs propriétés de sélectivité de forme et de leur acidité qui peut être modulée sans détruire la charpente. La transformation du m-xylène, isomère le moins valorisable industriellement parmi les 3 xylènes et surproduit par rapport à la demande, conduit sur zéolithes acides comme la zéolithe HY à son isomérisation en p- et o-xylène (p, o), à sa dismutation en toluène (T) et triméthylbenzènes (TMB) et malheureusement aussi à sa désactivation inévitable par des dépôts de coke. Ces composés se forment à l'intérieur des pores, à la surface externe des cristallites ou dans les deux positions. La formation de coke et la régénération des catalyseurs usés par le coke sont un grand problème industriel. Ces deux réactions dépendent de l'acidité et de la porosité de la zéolithe et sont classées parmi les réactions à sélectivité de forme.

Dans ce chapitre, on s'est intéressé à l'effet de la modification du rapport Si/Al de la zéolithe HY sur les propriétés catalytiques (activité, stabilité et sélectivité) en transformation du m-xylène et les propriétés physico-chimiques des zéolithes afin de corrélérer les deux propriétés. On s'est également intéressé à l'effet du rapport Si/Al sur la formation du coke.

## 1. LES ZEOLITHES HY

Les deux zéolithes utilisées proviennent de la firme PQ zéolites et sont sous forme ammoniacale pour la HY6.5 (CBV500) et protonique pour la HY51 (CBV760). Les chiffres après HY sont les rapports Si/Al de charpente. La forme protonique HY6.5 est obtenue après calcination de  $\text{NH}_4\text{Y}$  sous air sec ( $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ ) à  $500^\circ\text{C}$  pendant 12 heures.

Le Tableau III-1 donne le rapport Si/Al de charpente, la formule de la maille élémentaire, le nombre d'atomes d'aluminium extra-réseau par maille (AIER), la cristallinité et le paramètre de maille  $a_0$ . Ce dernier est déterminé via la méthode ASTM-D 3942-80 à partir du spectre de diffraction X. Une contraction de la maille est observée avec la désalumination de la zéolithe qui s'explique par la distance plus courte de la liaison Si-O par rapport à Al-O.

Le rapport Si/Al de réseau est calculé à partir de  $a_0$  utilisant l'équation de Breck et Flanigen [1]. Le nombre d'atomes d'aluminium extraréseau (AIER) est calculé à partir de Si/Al global de la zéolithe et Si/Al de réseau.

**Tableau III-1** : Caractéristiques des zéolithes fraîches HY6.5 et HY51.

Zéolithe	Si/Al réseau	Formule de la maille élémentaire	N <sub>ALER</sub> / maille*	Crist.** (%)	a <sub>0</sub> (Å)
HY6.5	6.5	Na <sub>0.2</sub> H <sub>25.4</sub> Al <sub>25.6</sub> Si <sub>166.4</sub> O <sub>384</sub>	16	100	24.41
HY51	51	Na <sub>0.06</sub> H <sub>3.63</sub> Al <sub>3.69</sub> Si <sub>188.31</sub> O <sub>384</sub>	10	65	24.22

\* Nombre d'aluminium extraréseau par maille unitaire.

\*\* Cristallinité calculée à partir des spectres DRX.

## 2. PROPRIETES ACIDES DES ZEOLITHES FRAICHES

### 2.1. Les groupements OH de HY6.5

L'acidité de la zéolithe Y a été étudiée par beaucoup d'auteurs [1-10]. Une étude détaillée des propriétés acides de zéolithes commerciales HFAU de la série CBV (500, 610, 712, 720, 740, 780 et 760) ayant un rapport Si/Al allant de 4 à 100 a été reportée par Morin et al. [7] en utilisant la thermodésorption de pyridine suivie par IR. Dans notre travail, nous avons utilisé les zéolithes CBV500 et CBV760.

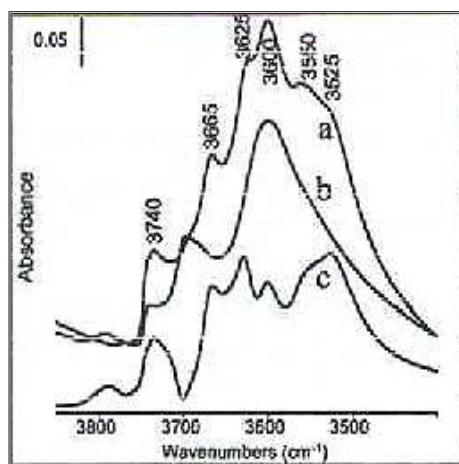
Pour distinguer les hydroxyles acides des non acides ou inaccessibles à la pyridine, on soustrait le spectre pris après désorption de la pyridine physisorbée à 150°C du spectre pris juste après prétraitement de la zéolithe (avant adsorption de base). Ce premier spectre donne tous les OH acides ou pas et le second ne donne que les OH non acides ou inaccessibles à la pyridine.

Sur la Figure III-1 sont portés les spectres de tous les groupements OH acides ou pas (a), les OH n'ayant pas réagi avec la pyridine (b) et les OH acides (c = a – b) ayant réagis avec la pyridine de HY6.5. Le spectre a montre six bandes OH distinctes à 3525, 3550, 3600, 3625, 3665 et 3735-3740 cm<sup>-1</sup>.

Le spectre des OH non acides (spectre b) montre trois bandes distinctes : (i) la première à 3600 cm<sup>-1</sup> correspondante aux groupements **OH** dans les espèces Al extra-réseau Al-OH, (ii) la deuxième à 3740 cm<sup>-1</sup> attribuée aux groupements silanols, et (iii) la troisième à 3700 cm<sup>-1</sup> due aux groupements silanols Si-OH à 3745 cm<sup>-1</sup> déplacés à des fréquences plus basses à cause des interactions avec la pyridine. Ceci peut être justifié par la diminution de l'intensité de la bande à 3745 cm<sup>-1</sup> avec l'apparition de celle à 3700 cm<sup>-1</sup> et par l'intensité plus élevée de cette bande à 3700 cm<sup>-1</sup> après adsorption de pyridine qu'avant (Figure III-1, b).

Le spectre des OH acides (c) comporte cinq bandes : les bandes à 3550 et à 3625  $\text{cm}^{-1}$  non interagissant avec les espèces aluminium extra-réseau (AIER), les bandes OH très acides à 3525 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  interagissant avec les espèces AIER et la bande à 3665  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes des OH dits basses fréquences OH(BF) à 3525 et 3550  $\text{cm}^{-1}$  sont localisées dans les cages  $\beta$  et celles dites hautes fréquences OH(HF) à 3600 et 3625  $\text{cm}^{-1}$  dans les supercages. [2]. La bande OH à 3665  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée soit aux groupements silanols localisés dans les défauts de la structure [3] ou aux espèces AIER [4, 5]. Selon Lonyi et Lunsford [4], les espèces AIER seraient localisées dans les cages sodalites.



**Figure III-1** : Spectres IR des groupements OH de la zéolithe fraîche **HY6.5** : spectres de tous les OH (a), des OH non acides ou inaccessibles à la pyridine (b) et des OH acides (c) donné par la différence des spectres ( $c = a - b$ ).

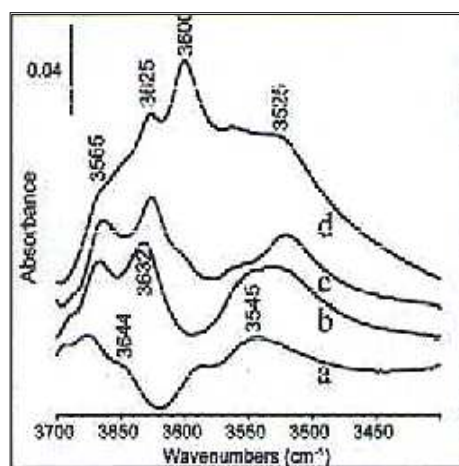
## 2.2. Force des sites protoniques de HY 6.5

Pour évaluer la force acide des groupements OH, la pyridine est désorbée de 150 à 450°C par palier de température de 100°C. Dans la Figure III-2, sont portés les spectres de la zéolithe HY6.5 obtenus par soustraction de spectres obtenus à différentes températures de désorption 250 et 150°C (a), 350 et 250°C (b), et 450-350°C (c). Le spectre différence correspond aux OH apparaissant entre  $T+100^\circ\text{C}$  et  $T$ . Le spectre des OH les plus acides est obtenu en soustrayant le spectre des OH avant adsorption de pyridine de celui après désorption de pyridine à 450°C (d).

La température de désorption de la pyridine augmente avec la force du site acide. Donc, les sites acides protoniques qui libèrent la pyridine entre 150 et 250°C (spectre a) correspondent aux sites les plus faibles et ceux retenant la pyridine à une température supérieure à 450°C sont les plus forts (spectre d).

Les hydroxyles les moins acides sont ceux qui n'interagissent pas avec les ALER (OH à 3550 et 3625  $\text{cm}^{-1}$ ) [2, 7] et les plus acides ceux interagissant (3525 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ ). Les bandes à 3603 et 3525  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux sites acides très forts ou la pyridine peut être éliminée au dessus de 450°C (3600  $\text{cm}^{-1}$ ) et au dessus de 350°C (3525  $\text{cm}^{-1}$ ). Les OH représentés par la bande à 3665  $\text{cm}^{-1}$  ont une force d'acidité moyenne (OH apparaissant entre 350 et 450 °C) [2, 7].

Le déplacement de la position de la bande des OH, localisés dans les supercages et n'interagissant pas avec les ALER, de 3644 à 3625  $\text{cm}^{-1}$  avec l'augmentation de la température de désorption de la pyridine (Figure III-2) laisse suggérer la présence de groupements OH de diverses forces dans la zéolithe HY6.5.



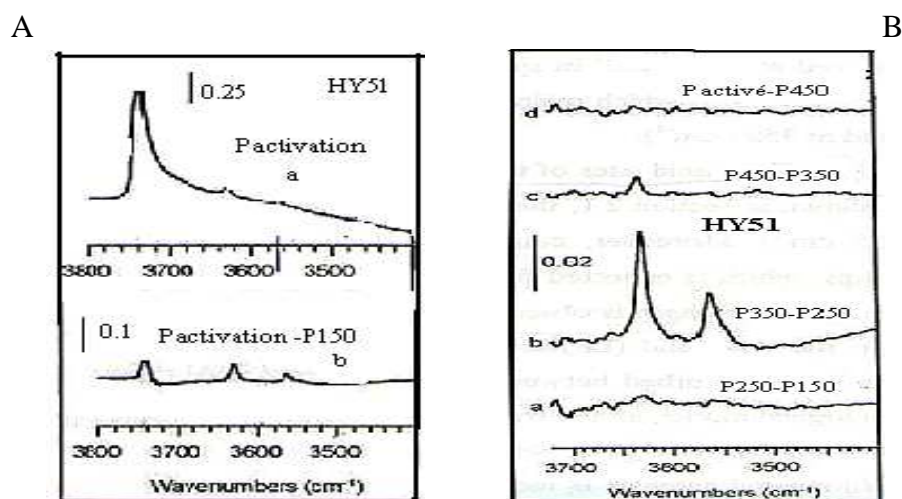
**Figure III-2 :** Les groupements OH de HY6.5 après désorption de pyridine à différentes températures. Différence entre les spectres après désorption de pyridine à 150 et 250°C (a), après désorption à 250 et 350°C (b), après désorption à 450 et 350°C (c), et après activation et désorption à 450°C (d).

### 2.3. Les groupements OH dans HY51 et la force des sites protoniques

La Figure III-3 A représente le spectre de tous les OH de HY51 (spectre a) et celui des OH acides (spectre b). Dans le Figure III-3 B sont portés les spectres différences. La Figure III-3 A montre clairement que le spectre des OH de la zéolithe très désaluminée HY51 ne contient que les trois bandes caractéristiques à 3630, 3565 et la bande des silanols à 3735-3745  $\text{cm}^{-1}$  (spectre a). L'intensité de cette dernière bande est relativement plus élevée par rapport à celle observée sur HY6.5. Ce fait est probablement lié à la sévérité du traitement de désaluminé (plusieurs traitements successifs de steaming/lavage acide).

Comme le montrent les deux Figures III-3 A et B, les sites acides de la zéolithe très désaluminée HY51 ont une force moyenne. En effet, les deux bandes OH à 3600 et 3525  $\text{cm}^{-1}$

correspondantes aux sites acides très forts ne sont pas observées dans les spectres de cette zéolithe très désaluminée. Ce résultat n'est pas en accord avec le modèle topologique qui stipule des sites acides isolés et forts à partir de  $Si/Al > 6$  pour la zéolithe HY. Selon ce modèle, le nombre de sites acides diminue mais leur force devrait augmenter avec la désaluminisation poussée [8]. Morin et al. [7] attribue cette acidité particulière de HY51 à la méthode de préparation de cette zéolithe.



**Figure III-3** : Spectres IR des OH de HY51: A : Spectres de tous les OH après le traitement d'activation (a), des OH acides obtenu par soustraction des spectres après activation et après désorption de pyridine à 150°C (b) ; B : Spectres différences après désorption de pyridine à 250 et 150°C (a), à 350 et 250°C (b), à 450 et 350°C (c) et après activation et désorption à 450°C (d).

#### 2.4. Concentration des sites acides de Brønsted et de Lewis

Dans le Tableau III-2 sont portées les concentrations totales en sites acides de Brønsted (B) et de Lewis (L) des deux zéolites qui sont déterminées à partir des bandes IR pyridiniums ( $PyH^+$ ,  $1545\text{ cm}^{-1}$ ) et Lewis-pyridine ( $LPy$ ,  $1455\text{ cm}^{-1}$ ) respectivement. Quel que soit l'échantillon, la concentration en sites acides de Lewis déterminée par IR est plus faible par rapport à celle de Brønsted. Un grand nombre de sites protoniques de la zéolithe HY6.5 semble inaccessible à la pyridine. En effet, la concentration en sites protoniques calculée à partir de la formule de la maille élémentaire est approximativement cinq fois plus grande que celle déterminée par spectroscopie IR. Ce fait peut s'expliquer par une présence relativement importante d'espèces extraréseau dans HY6.5 qui pourrait limiter les interactions de la pyridine avec les groupements hydroxyles (ex. les sites dans les cages sodalites). La différence est relativement moins importante pour HY51. D'autres explications peuvent être avancées comme la non rétention de cette base à 150°C due à la force trop faible de certains

sites et/ou à une déshydroxylation des zéolithes durant le prétraitement sous air à 500°C suivi d'un traitement sous vide à 400°C.

La densité de sites acides de Brønsted de HY51 représente 17% de celle de HY6.5. La même proportion est observée pour la densité en aluminium de réseau.

**Tableau III-2 :** Concentration en sites acides de Brønsted et de Lewis.

Zéolithe	B *	N <sub>AIR</sub> **	B	L
	μmol/g	μmol/g	μmol/g	μmol/g
HY6.5	3365.5	3400.2	717	190
HY51	315.1	320.27	120.2	34.3

\* Concentration calculée à partir de la formule de la maille élémentaire.

\*\* Nombre d'aluminium de réseau.

### 3. PROPRIETES TEXTURALES DES ZEOLITHES FRAICHES

Les propriétés texturales des zéolithes fraîches HY6.5 et HY51 ont été obtenues à partir des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> à -196°C. Dans le Tableau III-3 sont portés le volume total (V<sub>tot</sub>) de N<sub>2</sub> adsorbé à P/P<sub>0</sub> de 0.987, le volume des micropores (V<sub>micro</sub>) évalué par la méthode *t*-plot et le volume des mésopores (V<sub>méso</sub>) déduit de la différence entre V<sub>tot</sub> et V<sub>méso</sub>. La surface spécifique totale est mesurée par la méthode BET, la surface externe par la méthode *t*-plot et la surface des micropores (S<sub>micro</sub>) par la différence entre S<sub>BET</sub> et S<sub>ext</sub>.

On note une augmentation du volume total avec le rapport Si/Al de la zéolithe. Ceci est dû à la création de mésopores lors du traitement de désalumination. En effet, un volume relativement important de mésopores est créé sur HY51 avec V<sub>méso</sub> = 0.5xV<sub>tot</sub> ≈ V<sub>micro</sub>. La surface des micropores de HY51 a diminué de presque 20% par rapport à celle de HY6.5 tandis que la surface externe est augmentée de 300%.

**Tableau III-3.** Caractéristiques texturales des zéolithes fraîches : volumes des pores et surfaces.

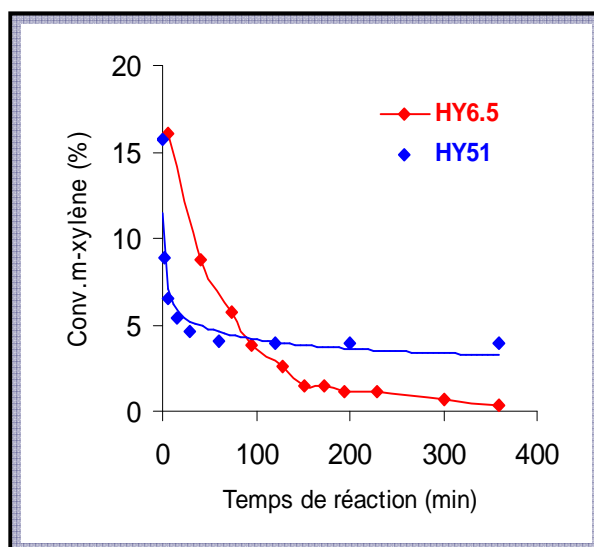
Zéolithe	V <sub>total</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>micro</sub> cm <sup>3</sup> /g	V <sub>méso</sub> cm <sup>3</sup> /g	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>ext.</sub> m <sup>2</sup> /g	S <sub>micro</sub> m <sup>2</sup> /g
HY6.5	0.348	0.258	0.090	610.73	70.35	540.38
HY51	0.426	0.215	0.211	648.1	211.31	436.80

## 4. TRANSFORMATION DU m-XYLENE

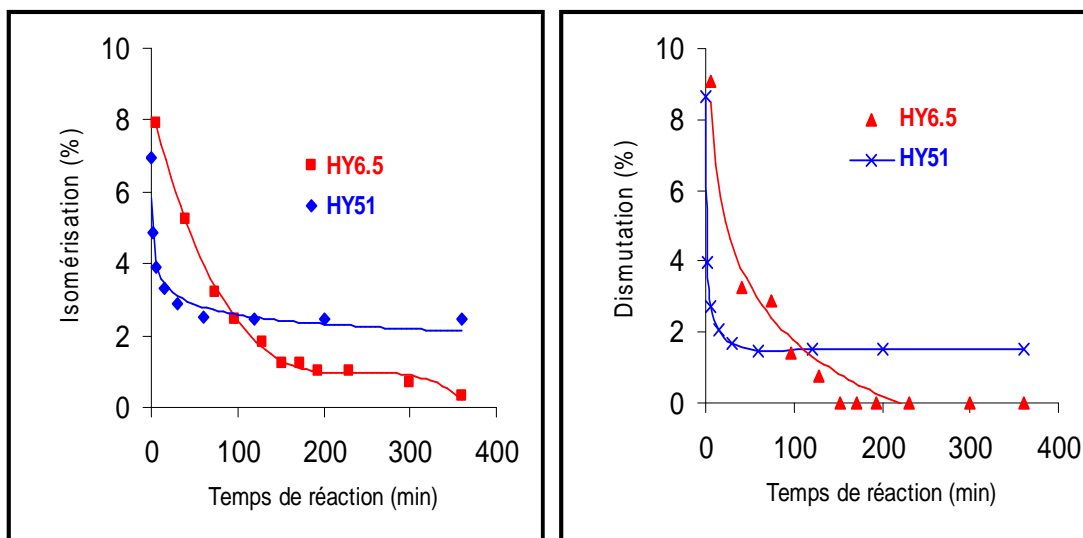
### 4.1 Activité-désactivation

Les Figures III-4 à III-6 montrent clairement que, sur les deux zéolithes HY6.5 et HY51, le m-xylène s'isomérisise (I) en o- (o) et p-xylène (p) et se dismute (D) en toluène (T) et triméthylbenzènes (TMB). Au cours de la réaction, les deux zéolithes se désactivent à cause de la formation et de la rétention de coke.

Sur la Figure III-4 sont comparés les taux de conversion de m-xylène en fonction du temps de réaction des zéolithes HY6.5 et HY51. Les conditions opératoires ont été choisies (masse de catalyseur) de sorte que les conversions initiales (t = première minute de réaction) des deux zéolithes soient proches et relativement basses (<20%). Sur les Figures III-5 et III-6 sont comparés respectivement les taux d'isomérisation et de dismutation obtenus. On note une désactivation initiale très rapide de HY51 avant de se stabiliser au bout de trente minutes de réaction, tandis que HY6.5 se désactive progressivement au cours du temps. Après six heures de réaction, HY51 est relativement plus stable en transformation du m-xylène que HY6.5. En effet, elle perd respectivement 75, 65 et 80% de son activité initiale totale, isomérisante et dismutante pour 98, 96 et 100% pour HY6.5. Selon Guisnet et al. [11], ces deux réactions d'isomérisation et de dismutation sont catalysées par des sites acides de Brønsted capables de retenir la pyridine à 350°C.



**Figure III-4** : Taux de conversion de m-xylène en fonction du temps de travail de HY6.5 et HY51.



**Figure III-5 :** Taux d'isomérisation du m-xylène en fonction du temps de travail des zéolithes. **Figure III-6 :** Taux de dismutation du m-xylène en fonction du temps de travail des zéolithes.

## 4.2 Sélectivités

Trois types de sélectivité sont généralement définis lors de la transformation du m-xylène qui sont : la sélectivité en isomérisation donnée par le rapport des vitesses de formation du p- et de l'o-xylène (p/o), la sélectivité en dismutation/isomérisation (D/I) et la distribution des TMB issus de la dismutation du m-xylène. Les produits de la dismutation peuvent être aussi caractérisés par le rapport T/TMB.

Les Figures III-7 et III-8 montrent que l'augmentation du rapport Si/Al de la zéolithe fraîche HY de 6.5 à 51 n'a pratiquement aucun effet sur la sélectivité initiale de l'isomérisation, déterminée à taux de conversion de m-xylène proche de zéro. En effet, la valeur du rapport p/o est proche de 1, valeur à l'équilibre thermodynamique [12]. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Cerqueira et al. [13] lors de l'isomérisation du m-xylène à 250 et 450°C sur la zéolithe fraîche USHY (CBV500). Ces auteurs [13] notent que la sélectivité en isomérisation est indépendante de la conversion et de la température de réaction. Cependant, ce rapport p/o diminue avec la désactivation à 250°C et ne change pas à 450°C [13]. Pour une température de réaction de 350°C, le rapport p/o de nos deux zéolithes diminue avec la désactivation (Figure III-9 et III-10). Les rapports des vitesses initiales de la dismutation et de l'isomérisation (D/I) tendent vers une valeur inférieure à 1 tandis que T/TMB est proche de 1 (Figure III-9 à III-10).

Une valeur du rapport p/o de 1 est reportée pour des zéolithes HY traitées par SiCl<sub>4</sub> [13]. Morin et al. [7] ont reporté une diminution de la sélectivité p/o pour les zéolithes HFAU fortement désaluminées ( $47 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 100$ ) qu'ils attribuent à une diminution de la densité des sites acides protoniques et de leur force. Ces sites faibles favoriseraient le mécanisme bimoléculaire d'isomérisation en plus du mécanisme classique intramoléculaire. Le mécanisme bimoléculaire favorise la formation de l'o-xylène par rapport au p-xylène.

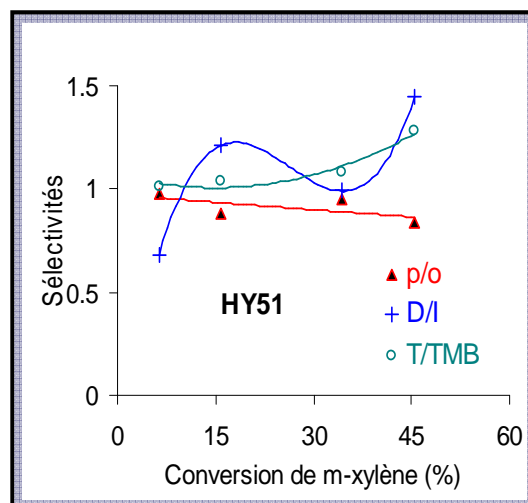
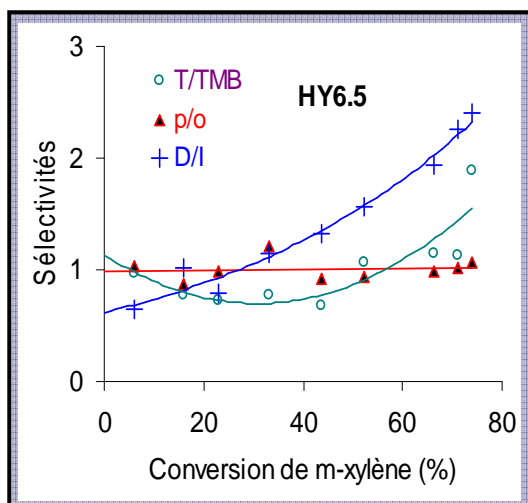


Figure III-7 : Sélectivités sur HY6.5 fraîche. Figure III-8 : Sélectivités sur HY51 fraîche.

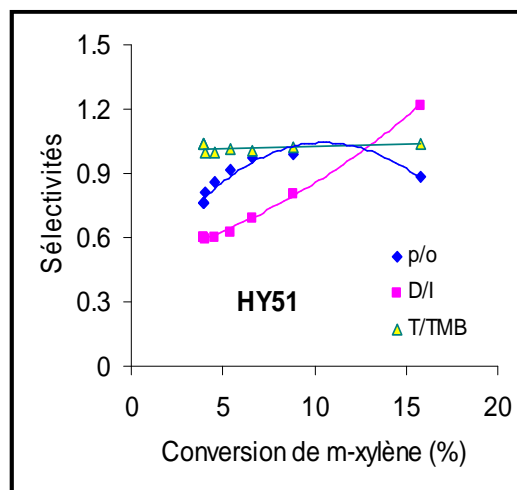
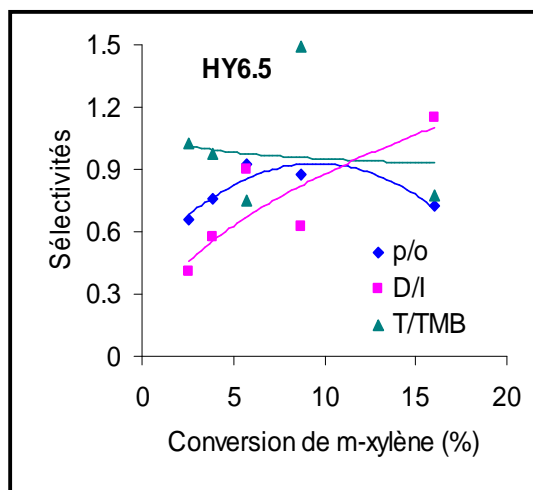
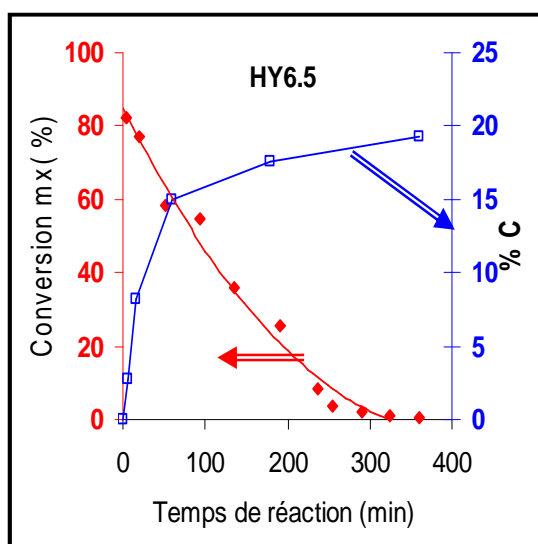


Figure III-9 : Sélectivités sur HY6.5 désactivée. Figure III-10 : Sélectivités sur HY51 désactivée.

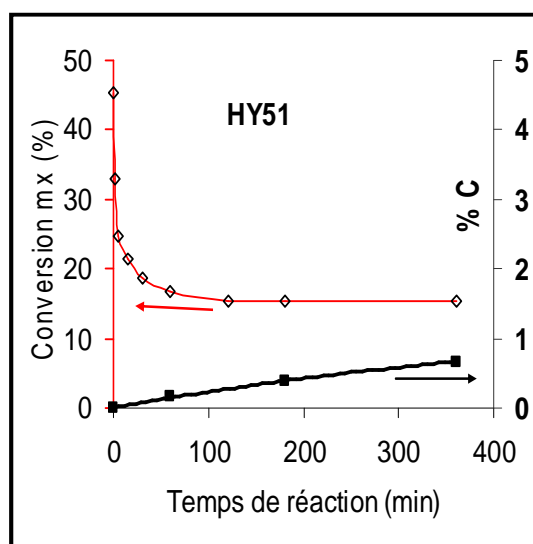
## 5. FORMATION DE COKE

### 5.1 Cinétiques de cokage

Les zéolithes HY6.5 et HY51 ont été cokées à 350°C pour différents temps de réaction dans les conditions opératoires suivantes :  $P_{N_2} = 0.9375$  bar,  $P_{m\text{-xylène}} = 0.0625$  bar, masse de zéolithe = 0.6 g et débit de réactif de 2 ml/h. Le temps de contact est de 0.347 h. En plus des produits de dismutation et d'isomérisation du m-xylène, des alcènes légers en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> sont détectés à haute conversion de m-xylène sur HY6.5 et HY51 avant de disparaître au bout de quelques minutes de réaction. Ces derniers composés sont des grands précurseurs de coke.



**Figure III-11** : Conversion de m-xylène (mx) et teneur en coke (% C) de **HY6.5** en fonction du temps de réaction.



**Figure III-12** : Conversion de m-xylène (mx) et teneur en coke (% C) de **HY51** en fonction du temps de réaction de

La Figure III-11 montre que HY6.5 se désactive progressivement au cours du temps donc avec la teneur croissante en coke. La teneur en coke augmente très vite dès les premiers instants de la réaction avant de tendre lentement vers une valeur limite. Les deux Figures III-11 et III-12 montrent clairement que la vitesse initiale de formation de coke est plus rapide sur HY6.5 que sur HY51 ( $v_0$  (HY6.5)  $\approx 33 \times v'_0$ (HY51)). La vitesse initiale peut être calculée à partir de la pente de la courbe  $\%C = f(\text{temps})$ . Le gain de la stabilité catalytique des zéolithes désaluminées par rapport aux zéolithes de base est lié au ralentissement de la vitesse de formation du coke et à la présence de mésopores qui peuvent faciliter la diffusion des précurseurs de coke [13].

La Figure III-12 montre que HY51, cokée dans les mêmes conditions opératoires que HY6.5, se désactive initialement très vite pour des teneurs en coke très faibles avant de se stabiliser au bout de trente minutes. En effet, une teneur en coke inférieure à 1% est obtenue après six heures de réaction pour 19.3% sur HY6.5.

Cette vitesse très faible de formation de coke sur HY51 peut s'expliquer par une densité très faible de sites acides forts de Brønsted. Il est bien connu que la formation de coke nécessite des sites acides protoniques forts notamment ceux du réseau en interaction avec les espèces AIER ( $\text{OH}$  à  $3525$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$ ), qui sont les premiers à être affectés par les dépôts de coke [2, 6]. Ces derniers sont absents dans le spectre IR de HY51. La figure III-13 montre que quatre jours de cokage sont nécessaires pour atteindre une teneur en coke de presque 10% alors que ce temps est réduit à seulement quinze minutes sur HY6.5.

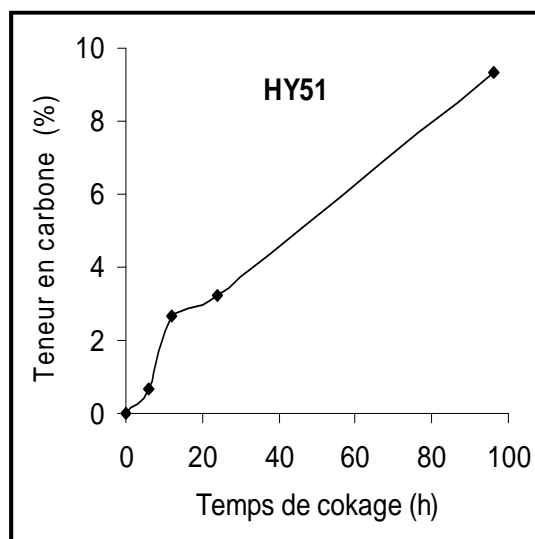


Figure III-13 : Cinétique de cokage sur HY51.

## 5.2. Composition du coke

Les zéolithes cokées ont été caractérisées par la technique de dissolution de la zéolithe dans la solution d'acide fluorhydrique à 40% suivie de l'extraction du coke dans un solvant organique [17] et par oxydation en température programmée sous oxygène dilué dans l'hélium (TPO).

### 5.2.1. Extraction et composition du coke

La dissolution de la matrice de la zéolithe dans HF permet d'extraire le coke soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de même que le coke insoluble dans ce solvant lorsqu'il existe. Ce dernier est constitué de molécules polyaromatiques hautement condensées par rapport à celles du coke soluble.

La spectrométrie de masse permet l'identification des principales familles du coke soluble dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La formule générale de chaque famille est  $\text{C}_n\text{H}_{2n-Z}$  avec  $Z/2 + 1$  le nombre d'insaturations plus cycles. Dans chaque famille, la différence de poids moléculaire de 14 correspond à la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement  $\text{CH}_2$ . Une estimation de la distribution de chaque famille dans le coke soluble est faite à partir de la hauteur des pics SM. Le pourcentage d'une famille est égal à la somme des hauteurs de pics d'une même famille rapporté à la somme des pics de toutes les familles.

Le coke soluble formé à partir du m-xylène sur HY (Si/Al = 6.5) est un mélange complexe constitué de molécules polyaromatiques condensées substituées ou non par des groupements méthyles avec un nombre de noyaux allant de 4 à 6. En plus des cycles à six atomes de carbone, il existe des cycles à cinq atomes de carbone.

La Figure III-14 montre clairement l'évolution de la composition du coke formé sur HY6.5 avec la teneur en coke, du coke soluble pour les faibles teneurs en carbone total ( $\leq 3\%$ ) au coke pratiquement insoluble à forte teneur en carbone (19.3%). Les molécules du coke insoluble qui sont des composés aromatiques polynucléaires plus condensés et plus larges que les molécules du coke soluble contribuent à la désactivation de la zéolithe HY6.5. Comme le montre la Figure III-15, la nature du coke formé sur la zéolithe fortement désaluminée HY51 semble différent de celui de HY6.5. En effet, le coke insoluble semble se former sur HY51 très rapidement même pour des teneurs en carbone très faibles ( $< 1\%$ ), ce qui justifierait la chute très brutale de la conversion initiale de m-xylène. Henriques et al. [16] ont montré que pour une même teneur en carbone total, le coke formé durant l'isomérisation de l'o-xylène sur

une H-mordénite très désaluminée est essentiellement insoluble contrairement à celui de la mordénite de base [16].

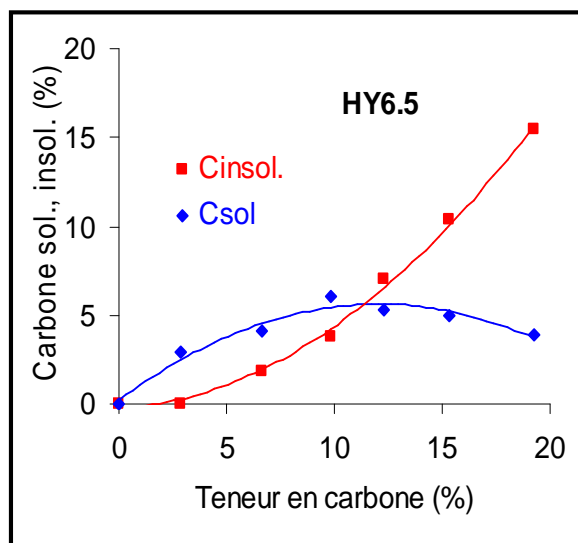


Figure III-14 : Teneur en carbone soluble et insoluble de HY6.5.

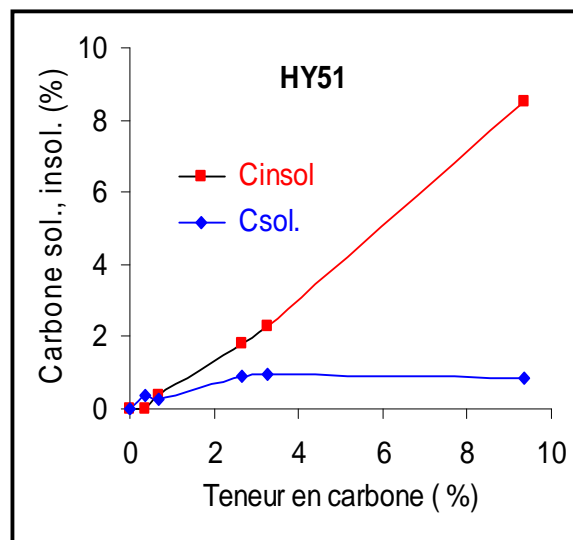


Figure III-15 : Teneur en carbone soluble et insoluble de HY51.

Les quatre principales familles constituant le coke soluble formé sur HY6.5 sont constituées de composés aromatiques: les méthylpyrènes ou méthylfluoranthènes ( $C_nH_{2n-22}$ ), les méthylbenzopyrène ou méthylindénoanthracène ou phénanthrène ( $C_nH_{2n-28}$ ), les méthylindenopyrène ou dibenzochrysène ( $C_nH_{2n-32}$ ) et des composés aromatiques plus lourds avec une formule générale  $C_nH_{2n-34}$  et  $C_nH_{2n-38}$ . La proportion de chacune des familles dépend de la teneur globale en carbone de l'échantillon. En effet, pour une teneur de 3%, les familles  $C_nH_{2n-22}$  et  $C_nH_{2n-28}$  sont prépondérantes avec respectivement 61 et 39%. Pour une teneur en coke de 15.3%, on obtient 46, 35 et 19% pour les familles  $C_nH_{2n-22}$ ,  $C_nH_{2n-28}$  et  $C_nH_{2n-32}$  respectivement. L'aromaticité des molécules augmente avec la teneur en carbone total.

Le coke soluble formé sur HY51 est essentiellement constitué de produits relativement légers. Deux principales familles  $C_nH_{2n-16}$  ( $n = 12-21$ ) et  $C_nH_{2n-28}$  ( $n = 21-26$ ) apparaissent pour les extraits des échantillons cokés pendant 6 h (%C = 0.7) et 12 h (%C = 2.67) avec une prépondérance de la famille  $C_nH_{2n-16}$ . Les familles  $C_nH_{2n-22}$  et celles à haut poids moléculaire  $C_nH_{2n-32}$  ( $n = 22-28$ ),  $C_nH_{2n-34}$  ( $n = 26-30$ ) et  $C_nH_{2n-38}$  ( $n = 28-32$ ) existent à très faible proportion. La quantification par famille n'a pas pu se faire à cause de la présence de beaucoup de produits légers qui sont majoritaires dans le mélange. L'extrait de coke soluble de l'échantillon coké pendant 96 h (%C = 9.35) ne contient que des produits légers telle que la famille  $C_nH_{2n-16}$ , toutes les autres familles  $C_nH_{2n-(22 \text{ à } 38)}$  ont pratiquement disparu.

Le coke insoluble est caractérisé par le rapport atomique H/C. Plus faible est ce rapport, plus grande est l'aromaticité du coke (H/C du coronène est de 0.5). Pour la zéolithe HY6.5 fortement désactivée (19.3% C), un rapport H/C de 0.43 est trouvé à partir du dosage des éléments C et H (analyse CNRS Vernaison).

### 5.2.2. Oxydation en température programmée (TPO)

Les profils TPO de HY6.5 et HY51 cokées pendant 6 h dans les mêmes conditions opératoires sont données dans la Figure III-16. Les seuls produits détectés par TCD, lors de l'oxydation du coke de 200 à 900°C, sont le dioxyde de carbone et l'oxygène non consommé. La formation initiale de CO<sub>2</sub> commence à 320°C avec un maximum de CO<sub>2</sub> formé à 580-680°C et la température finale d'oxydation du coke est dans l'intervalle 725-750°C.

Pour HY51, la température initiale d'oxydation du coke, celle correspondante à la production maximale de CO<sub>2</sub>, de même que la température finale d'oxydation sont déplacées vers des températures plus élevées de 360, 640-730 et 780°C respectivement. Ce résultat peut s'expliquer par la densité plus faible de sites acides de Brønsted de cette zéolithe. Selon Moljord et al. [17, 18], la vitesse d'oxydation du coke des zéolithes acides est contrôlée par le nombre d'atomes d'aluminium de réseau. Plus grand est le nombre de sites acides de Brønsted, plus facile est la combustion du coke. Les résultats d'extraction du coke ont montré une nature de coke plutôt insoluble donc dur.

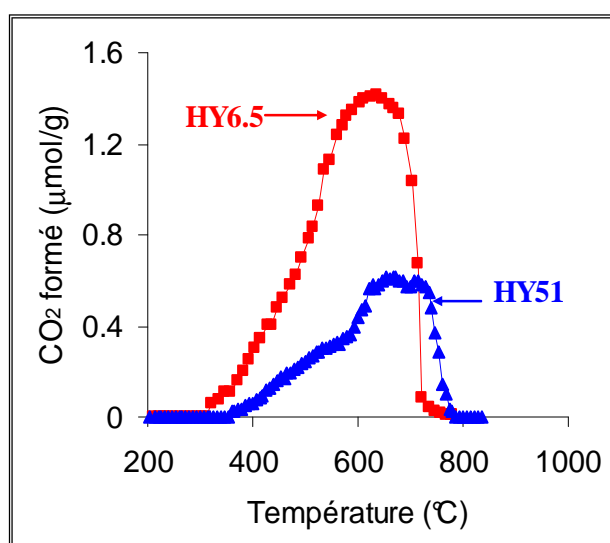
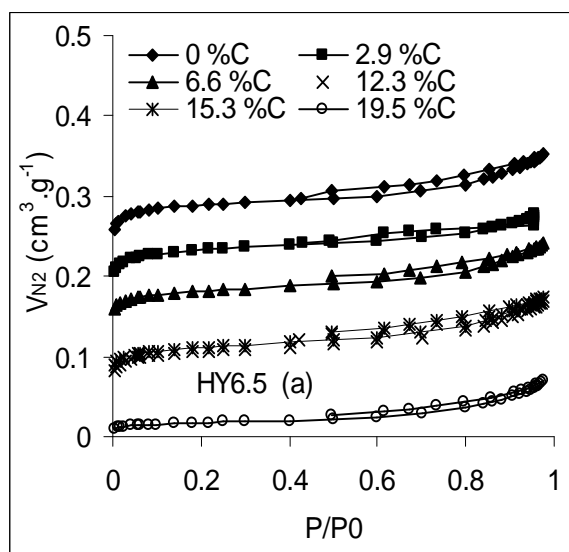


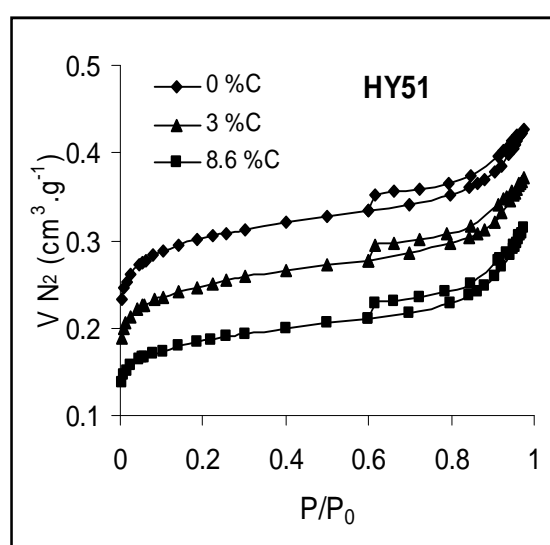
Figure III-16 : Profils TPO des zéolithes cokées.

## 6. EFFET DU COKE SUR LE VOLUME POREUX

Dans les Fig. III-17 et III-18 sont respectivement comparées les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à  $-196^{\circ}\text{C}$  des zéolithes HY6.5 et HY51 fraîches et cokées. Les isothermes des deux zéolithes fraîches HY6.5 et HY51 sont de type IV confirmant ainsi la présence de mesopores en plus des micropores. Comme le montrent les Figures III-19 et III-20, quelque soit la zéolithe utilisée, la diminution du volume total des pores déterminé à  $P/P_0$  de 0.987 avec l'augmentation de la teneur coke est essentiellement due à la diminution du volume microporeux, le volume mésoporeux étant très peu affecté même pour une teneur en carbone de 19.3 % pour la zéolithe HY6.5. On note que pour cette dernière teneur, la zéolithe HY6.5 est pratiquement totalement désactivée. Selon Cerqueira et al. [3], sur cette même zéolithe, la désactivation durant la transformation du m-xylène est initialement due au recouvrement des sites acides actifs de Brønsted à faible teneur en coke, puis par blocage des pores au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en coke. La surface externe de HY6.5 est surtout affectée à des teneurs en coke supérieures à 15 %.



**Figure III- 17 :** Isothermes d'adsorption de  $\text{N}_2$  sur zéolithes HY6.5 fraîche et cokées.



**Figure III-18 :** Isothermes d'adsorption de  $\text{N}_2$  sur zéolithes HY51 fraîche et cokées.

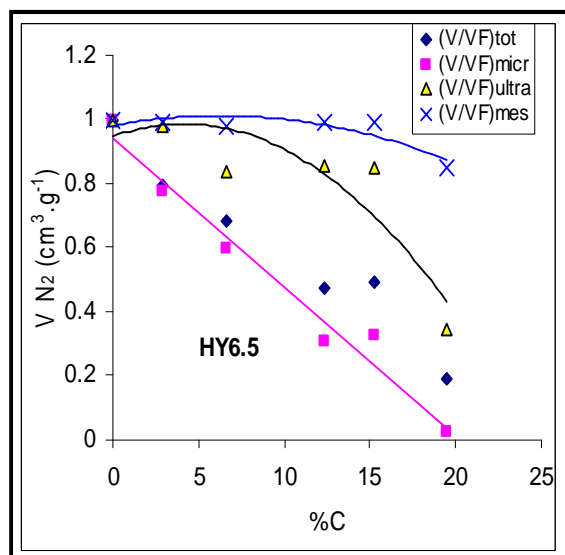


Figure III-19 : Effet désactivant du coke sur les volumes poreux de HY6.5

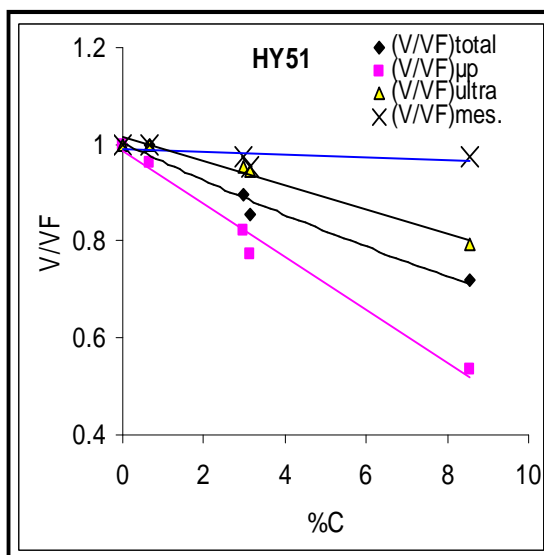


Figure III-20 : Effet désactivant du coke sur les volumes poreux de HY51.

### 7. EFFET DU COKE SUR L'ACIDITE DE LA ZEOLITHE HY6.5

Sur la Figure III-21 sont portées les quantités des sites acides de Brønsted déterminées à partir des spectres IR obtenus lors de la thermodésorption progressive de pyridine de 150 à 500°C par palier de 50°C et pour une durée de 1 h par palier. Comme attendu, la formation du coke affecte l'acidité globale de la zéolithe, plus grande est la teneur en carbone total, plus forte est la diminution du nombre total de sites acides déterminé à la température de désorption de 150°C. La Figure III-21 montrent que ceux sont surtout les sites acides les plus forts retenant la pyridine à partir de 350°C qui sont le plus affectés par les dépôts de coke comme déjà reporté par plusieurs auteurs [2, 3, 5, 6].

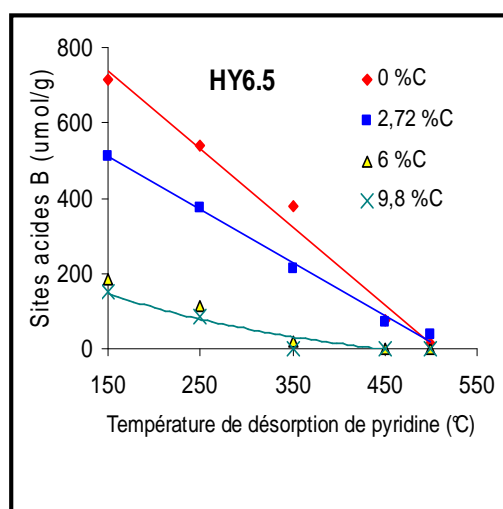


Figure III-21 : Effet de la teneur en carbone sur l'acidité de Brønsted de HY6.5. Quantité de sites acides protoniques en fonction de la température de thermodésorption.

## CONCLUSION

Les résultats obtenus mettent en évidence l'influence de la désalumination sur l'acidité et la porosité et les conséquences sur les propriétés catalytiques en transformation du m-xylène. La désalumination diminue la concentration en sites protoniques actifs de la zéolithe et par la même l'activité catalytique mais améliore considérablement la stabilité catalytique en ralentissant la formation de coke et en facilitant la diffusion des précurseurs de coke via les mésopores créés. La nature du coke soluble ou insoluble dans un solvant organique est liée au rapport Si/Al de la zéolithe et à la teneur en coke. Plus faible est cette dernière, plus grande est la proportion de coke soluble par rapport au coke insoluble sur HY6.5. Le coke soluble semble un produit primaire de la formation de coke et le coke insoluble se formerait via le coke soluble. Il est difficile de suggérer la même hypothèse pour HY51 à cause de la formation très rapide du coke insoluble à des teneurs en coke très faibles de la zéolithe et la prédominance de la fraction insoluble.

## REFERENCES

- [1] D.W. Breck et E.M. Flanigen, *Mol. Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
- [2] J. Datka, B. Gil, *Micropor. Mesopor. Mater.* **103** (2007) 225
- [3] M.W. Anderson et J. Klinowski, *Zeolites* **6** (1986) 455.
- [4] F. Lonyi et J.H. Lunsford, *J. Catal.* **136** (1992) 566.
- [5] S. Khabtou, T. Chevreau, J.C. Lavalley, *Micropor. Mater.*, **3** (1994) 133
- [6] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, M. Guisnet, *Micropor. Mesopor. Mater.* **38** (2000) 197.
- [7] S. Morin, P. Ayrault, N.S. Gnep, M. Guisnet, *Appl. Catal. A* **166** (1998) 281.
- [8] D. Barthomeuf, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 10092.
- [9] B. Gil, K. Mierzynska, M. Szczerbinska, J. Datka, *Micropor. Mesopor. Mater.* **99** (2007) 328.
- [10] A. Auroux, *Mol. Sieves* **6** (2008) 45.
- [11] S. Morin, N.S. Gnep, M. Guisnet, *J. Catal.* **166** (1998) 281
- [12] D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organics Compounds", Wiley Sons Editors, New York, 1969.
- [13] A. Benamar, N.S. Gnep, A. Miloudi, M. Guisnet, 1<sup>er</sup> Congrès Franco-Maghrebin de Catalyse, Hammamet, 1990, p. 69.
- [14] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.* **196** (2000) 149.
- [15] M. Guisnet et P. Magnoux, *Appl. Catal.* **54** (1989) 1.
- [16] C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.* **172** (1997) 436.
- [17] K. Moljord, M. Guisnet, P. Magnoux, *Catal. Lett.* **28** (1994) 53.
- [18] K. Moljord, M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal.* **121** (1995) 245.
- [19] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A: Gen.* **212** (2001) 83.

*CHAPITRE IV :*  
*REGENERATION DE*  
*LA ZEOLITHE USHY*

La désactivation des catalyseurs zéolithiques acides durant la transformation des hydrocarbures est due à la formation de dépôts carbonés appelés « coke ». Ces composés se forment à l'intérieur des pores, à la surface externe des cristallites ou dans les deux positions [1-9]. L'activité catalytique des catalyseurs usés peut être régénérée par diverses techniques telles que la combustion sous air ou sous oxygène dilué dans un gaz inerte à haute température [10-13], le traitement sous ozone [14, 15], l'hydrocraquage [16, 17], l'extraction avec un fluid supercritique [18], etc.

Comparant les vitesses d'oxydation des zéolithes HY, HMOR et HZSM-5 cokées durant le craquage du n-heptane à 450°C, Guisnet et Magnoux [10] ont montré que la vitesse d'oxydation dépend très peu de la teneur en coke mais fortement de la structure de la zéolithe. Pour beaucoup d'auteurs [1, 2, 6], l'oxydation est une réaction de sélectivité de forme comme la réaction de cokage. Quelque soit la zéolithe, l'oxydation se fait par plusieurs étapes successives avec la formation de composés oxygénés comme intermédiaires (aldehydes, cétones, etc.).

Selon Maljord et al. [12, 13], la vitesse d'oxydation du coke des zéolithes acides est contrôlée par le nombre d'atomes d'aluminium de réseau. Plus grande est la densité de sites acides de Brønsted de la zéolithe, plus facile est la combustion du coke. Datka et al. [19] et Gil et al. [20] ont montré que les sites acides les plus forts (les groupements OH pontés) d'une zéolithe USHY qui sont en interaction avec les espèces aluminium extraréseau sont les premiers sites à être affectés par les dépôts de coke durant la transformation du m-xylène à 530 K et les premiers à être régénérés durant l'oxydation en température programmée.

Jong et al. [21] ont rapporté que le coke intracristallin localisé près des sites acides de Brønsted est sélectivement éliminé durant la première étape d'oxydation sous air d'une zéolithe HZSM-5 cokée durant la transformation de l'éthylbenzène. Puis, le coke interne et externe sont éliminés par oxydation. Une élimination sélective est plus prononcée avec une régénération sous H<sub>2</sub> ou le coke interne est préférentiellement enlevé par des réactions de craquage tandis que le coke externe est seulement partiellement craqué.

La régénération sous ozone élimine une large partie du coke et rend plus aisé la combustion du coke restant [14, 15] au contraire du coke très dur laissé après régénération sous He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ou sous alcanes gaz [11, 14, 21-25]. Ainsi après régénération sous une

pression de 1 bar de H<sub>2</sub>, et avec une montée de la température jusque 700°C, du coke réfractaire au traitement est obtenu sur une zéolithe 0.4%PtLaY cokée durant l'alkylation de l'isobutène avec le 1-butène [14]. Une régénération totale n'est atteinte à 300°C que sous 15 bar de H<sub>2</sub> [16, 17].

Magnoux et al. [24] ont montré que le coke formé sur une zéolithe HY durant la transformation du m-xylène à 250°C est principalement formé de coke soluble dans le solvant dichlorométhane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. En laissant cet échantillon sous azote pendant 6 heures à la température de réaction (sans réactif) la nature du coke change et devient insoluble dans le solvant donc plus polyaromatique.

Selon Tsai [25], une mordénite cokée durant la dismutation du toluène à 374°C peut être complètement régénérée par un balayage à 400°C sous H<sub>2</sub> que sous N<sub>2</sub> ou He. Cependant, la régénération sous H<sub>2</sub> n'est efficace que si le rapport H/C du coke formé est léger ou « soft » avec une valeur supérieure à 1.

L'objectif de ce travail est d'étudier la régénération d'une zéolithe USHY (Si/Al=6.5) cokée durant la transformation du m-xylène à 350°C sous courant de N<sub>2</sub> pendant 6 heures. Les échantillons cokés sont d'abord régénérés in situ à 500°C sous air, H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> puis de nouveau testés au m-xylène à 350°C sous N<sub>2</sub> pour voir l'efficacité du traitement de régénération. La régénération sous H<sub>2</sub> d'un échantillon coké pendant 5 minutes est examinée. Le coke est caractérisé par la technique en oxydation en température programmée (TPO) sous un débit continu d'O<sub>2</sub>/He. La technique TPO est également utilisée en thermobalance sous une pression constante d'O<sub>2</sub>. Les isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> de l'échantillon frais, coké et régénéré in situ sont obtenues en thermobalance de même que les volumes poreux (N<sub>2</sub>).

## **1. PARTIE EXPERIMENTALE**

### **1.1. Zéolite USHY**

La zéolithe protonique est obtenue par calcination sous air à 500°C de la zéolithe ammoniacale ultrastabilisée NH<sub>4</sub>USY de PQ zeolites (CBV500). Les caractéristiques de la zéolithe USHY sont données dans le tableau IV-1.

**Tableau IV-1:** Caractéristiques de la zéolithe USHY.

Formule de la maille unitaire	$\text{Na}_{0.2} \text{H}_{25.4} \text{Al}_{25.6} \text{Si}_{166.3} \text{O}_{384}$
Paramètre de maille $a_0$ (Å)	24.4142
$(\text{Si}/\text{Al})_{\text{total}}$	4
Si/Al de réseau	6.5
$N_{\text{AIER}}/\text{maille}^*$	16

\* Nombre d'aluminium extraréseau.

## 1.2 Conditions de cokage et de régénération

La transformation du m-xylène (pureté >99.5%, Fluka) est réalisée dans un réacteur dynamique à lit fixe. Le montage utilisé et les conditions d'analyse sont donnés dans le chapitre III. La régénération sous  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  ou air est réalisée in situ après la réaction de cokage. Les conditions de cokage et de régénération sont données dans le tableau IV-2. Après régénération, le catalyseur est testé de nouveau in situ en réaction de m-xylène dans les mêmes conditions que le cokage.

**Tableau IV-2.** Conditions de cokage et de régénération.

	Cokage	Régénération in situ		Réaction in situ après régénération
		$\text{H}_2 / \text{N}_2$	Air	
Réactif	m-xylène			m-xylène
$P_{\text{m-xylène}}$ (bar)	0.0625			0.0625
$P_{\text{N}_2}$ (bar)	0.9375			0.9375
Débit m-xylène (ml/h)	2			2
Température (°C)	350	500	500	350
Masse catalyseur (mg)	600			
Débit de gaz (ml/min)	100	100	100	100
Temps (h)	0-6	15	5	6

## 1.3 Composition du coke

Le coke présent dans nos échantillons (%C, %H) est analysé par une combustion totale du coke à 1020°C sous  $\text{O}_2/\text{He}$  dans un Thermoquest Analyzer. La méthodologie développée par Guisnet et Magnoux [6] est utilisée pour extraire le coke de la zéolithe. La zéolithe cokée est d'abord traitée à la température de la salle dans une solution de HF à 40% dans le but de dissoudre la matrice de la zéolithe et de libérer le coke. Les composés solubles dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

sont extraits. Le rendement d'extraction est défini comme la fraction du coke total extrait dans le solvant :

$$Y (\%) = (\text{masse de coke extrait/masse théorique de coke}).100$$

Le rendement en coke insoluble Y' est donné par:

$$Y'(\%) = 100 - Y$$

#### **1.4. Oxydation du coke sous O<sub>2</sub>/He ou sous O<sub>2</sub>**

L'oxydation sous O<sub>2</sub> est réalisée dans une Microbalance Setaram liée à un ordinateur via une interface. L'oxydation sous O<sub>2</sub>/He est réalisée dans un réacteur dynamique en U (quartz) et les produits de combustion sont analysés par chromatographie gaz à l'aide d'un détecteur TCD.

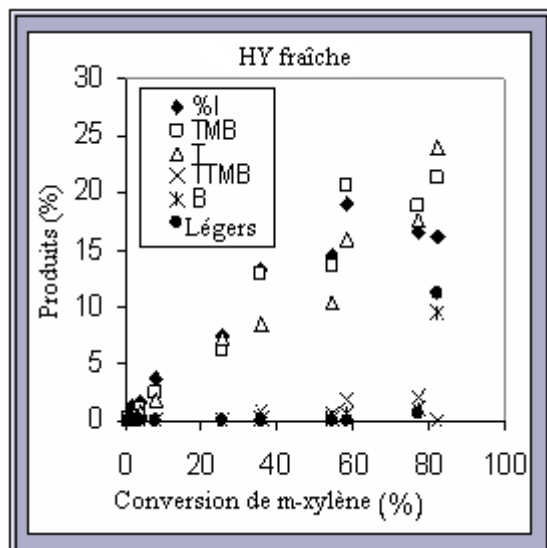
## **2. RESULTATS**

### **2.1 Transformation du m-xylène**

#### **2.1.1 Sur zéolithe fraîche**

Deux principales réactions sont observées durant la transformation du m-xylène sur la zéolithe acide USHY qui sont l'isomérisation (I) en o- et p-xylène (o, p) et la dismutation (D) en toluène (T) et triméthylbenzènes (TMB). A haute conversion de réactif, des produits gazeux légers (alcanes et alcènes en C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub>), du benzène (B) et des tétraméthylbenzènes (TTMB) sont formés (figure IV-1).

La désactivation par le coke est très rapide et ce dès les premiers instants de la réaction (figure 1). La zéolithe continue à se désactiver avec le temps de réaction, donc avec l'augmentation de la teneur en coke. Cette dernière passe de 2.7% après 5 minutes de réaction à 19.3% après 6 heures ou le catalyseur est pratiquement totalement désactivé.

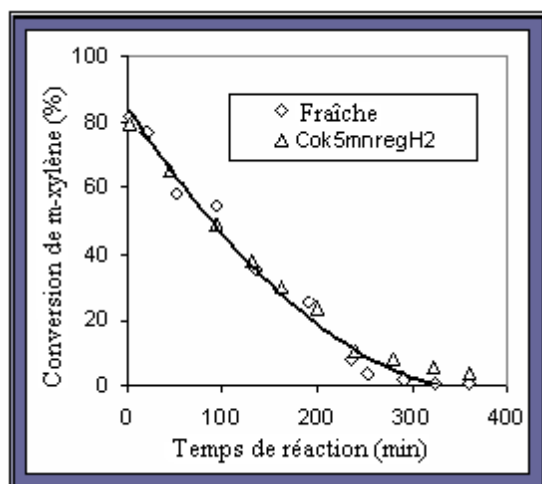


**Figure IV-1** : Produits formés sur USHY fraîche: I (◆), TMB (□), T (Δ), TTMB (×), B (\*), et produits légers (●) en fonction de la conversion en m-xylène.

### 2.1.2. Sur zéolithe régénérée sous H<sub>2</sub>

#### a) Après régénération sous H<sub>2</sub> de USHY cokée à 2.7%

Dans la figure IV-2 sont comparées les courbes de désactivation avant et après régénération sous H<sub>2</sub> de l'échantillon cokée pendant 5 minutes avec une teneur en coke de 2.7%. L'activité initiale est totalement restaurée et la courbe de désactivation avec le temps de réaction est similaire à celle de l'échantillon frais. Cependant, le coke n'est pas complètement éliminé du catalyseur. En effet, la couleur blanche de l'échantillon frais devient gris foncé après cokage (2.7% C) puis gris clair après régénération avec une teneur en coke de 1.47%. La faible teneur en coke de la zéolithe avant régénération expliquerait le comportement catalytique similaire de la zéolithe régénérée et fraîche.



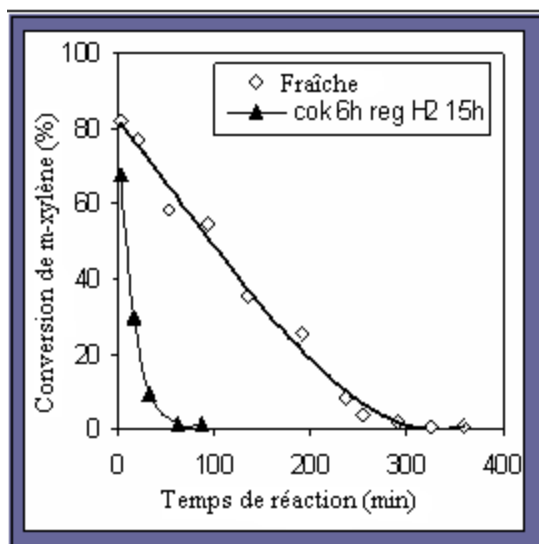
**Figure IV-2 :** Conversion du m-xylène sur USHY fraîche (◇) et H<sub>2</sub>-régénéré USHY (Δ) en fonction du temps.

**Tableau IV-3 :** Teneur en carbone (%), perte de coke (%) et couleur du catalyseur avant et après régénération sous H<sub>2</sub> et après TPO.

	USHY fraîche	Avant régénération Sous H <sub>2</sub>	Après régénération Sous H <sub>2</sub>
Teneur en coke (%)	0	2.7	1.74
Perte en coke (%)	0	0	35.3
Couleur	Blanc	Gris foncé	Gris clair
Couleur après TPO		Blanc	Blanc

**b) Après régénération sous H<sub>2</sub> de USHY cokée à 19.3% C**

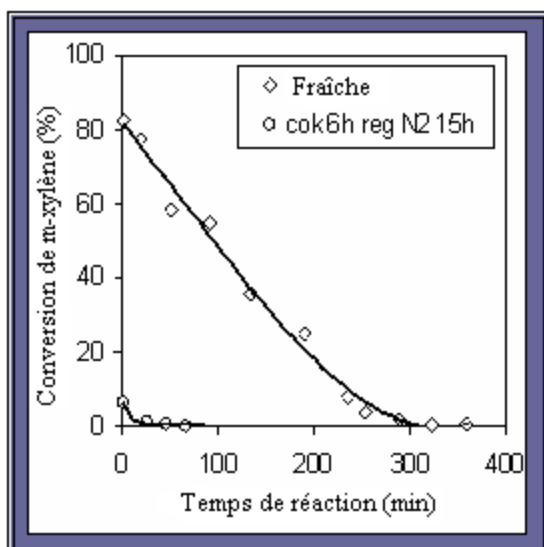
La figure IV-3 montre que l'activité initiale de l'échantillon cokée pendant 6 h avec une teneur en coke de 19.3% est restaurée partiellement avec 67% de conversion de m-xylène au lieu de 82% pour la zéolithe fraîche. Cependant, la désactivation est par la suite plus prononcée sur la zéolithe régénérée. En effet, après presque 1 h de réaction, elle est totalement désactivée, tandis que 6 h sont nécessaires pour la zéolithe fraîche.



**Figure IV-3 :** Conversion de m-xylène sur USHY fraîche ( $\diamond$ ) et régénérée sous  $H_2$  ( $\blacktriangle$ ) en fonction du temps.

### 2.1.3. Après régénération sous $N_2$ de USHY cokée (19.3% C)

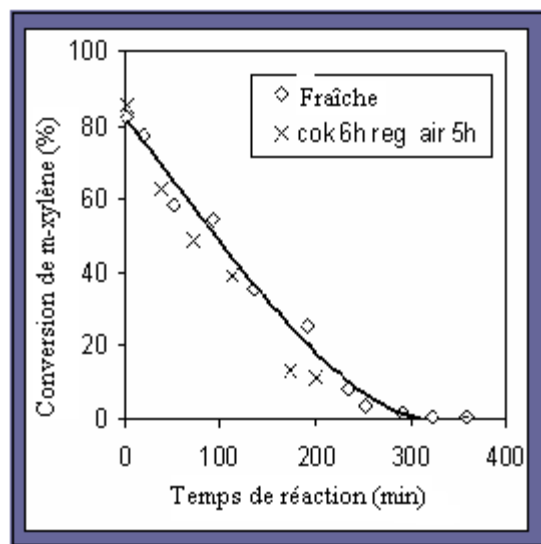
Comme le montre la figure IV-4, la régénération sous  $N_2$  de la zéolithe fortement cokée (19.3% C) n'induit aucune régénération de l'activité catalytique.



**Figure IV-4 :** Conversion de m-xylène sur USHY fraîche ( $\diamond$ ) et régénérée sous  $N_2$  ( $\circ$ ) en fonction du temps de réaction.

### 2.1.4. Après régénération sous air de USHY cokée

Les courbes de désactivation dans la figure IV-5 montre une régénération totale de l'activité catalytique après traitement sous air pendant seulement 5 h de l'échantillon fortement coké (19.3 % C ).



**Figure IV-5 :** Conversion de m-xylène sur USHY fraîche ( $\diamond$ ) et régénérée sous air ( $\times$ ) en fonction du temps de réaction.

## 2.2. Caractérisation du coke

### 2.2.1. Composition du coke avant régénération

Les résultats de l'extraction du coke dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  après dissolution des échantillons cokés sont portés dans le tableau IV-4. La teneur en coke augmente avec le temps de réaction. Nous notons que la fraction de coke soluble diminue avec la teneur en coke. Ceci est dû à la formation de composés polyaromatiques plus condensés des molécules de coke

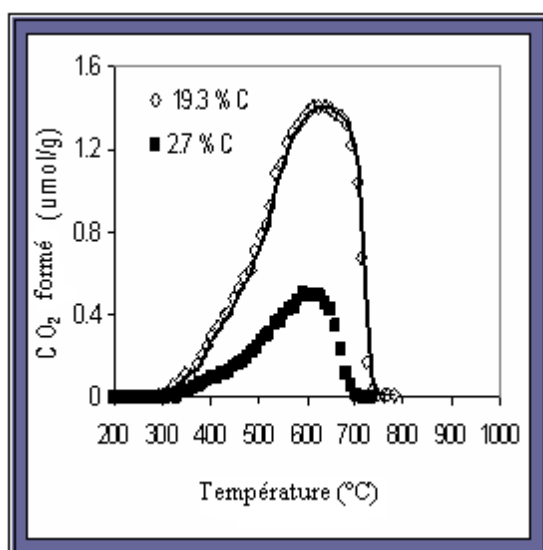
**Tableau IV-4 :** Rendements d'extraction du coke.

Temps de réaction (min)	5	360
Coke (%)	2.7	19.3
Rendement en coke soluble (%)	100	20
Rendement en coke insoluble (%)	0	80

## 2.2. 2. Oxydation en température programmée (TPO) sous O<sub>2</sub>/He

### a) TPO avant régénération de USHY cokée

Dans la figure IV-6 sont portés les profils TPO des échantillons cokés à 2.7 et 19.3% en coke et ce avant régénération. Le dioxyde de carbone et l'oxygène non consommé sont les seuls produits détectés par TCD. Les profils TPO montrent que la formation de CO<sub>2</sub> commence à 320°C avec un maximum de production à 580-680°C et la température finale d'oxydation est à 725-750°C. Après oxydation, le catalyseur devient blanc comme la zéolithe fraîche. Aucune modification particulière n'est observée dans l'allure des profils TPO avec l'augmentation de la teneur en coke.

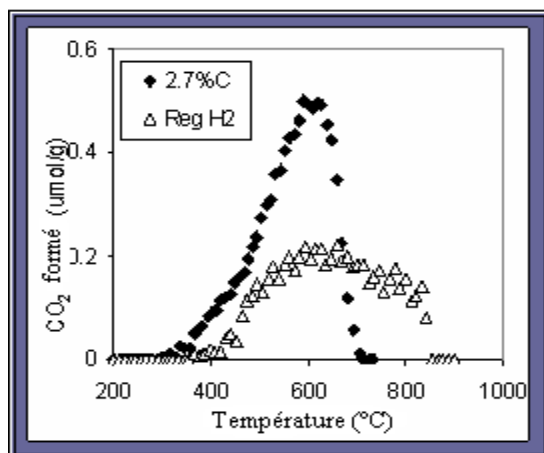


**Figure IV-6 :** Profils TPO de USHY cokée avant régénération (■ 2.7 %C, ◇ 19.3 %C).

### b) Après régénération sous H<sub>2</sub> (2.7 %coke)

Les profils TPO de USHY cokée à 2.7% et régénérée sous H<sub>2</sub> (figure IV-7) montrent que H<sub>2</sub> ne peut éliminer complètement le coke du catalyseur même si la teneur en coke avant régénération est faible. En effet, les deux températures initiale et finale de formation de CO<sub>2</sub> sont déplacées à des températures d'oxydation plus élevées après régénération sous H<sub>2</sub>. La formation de CO<sub>2</sub> commence à 400°C au lieu de 320°C avant régénération et la température finale d'oxydation est déplacée à 900°C au lieu de 750°C. Ceci confirme que le coke resté

après régénération est plus dur qu'avant ce traitement. Cependant, ceci n'affecte pas l'activité catalytique de la zéolithe régénérée qui est similaire à celle de la zéolithe fraîche.



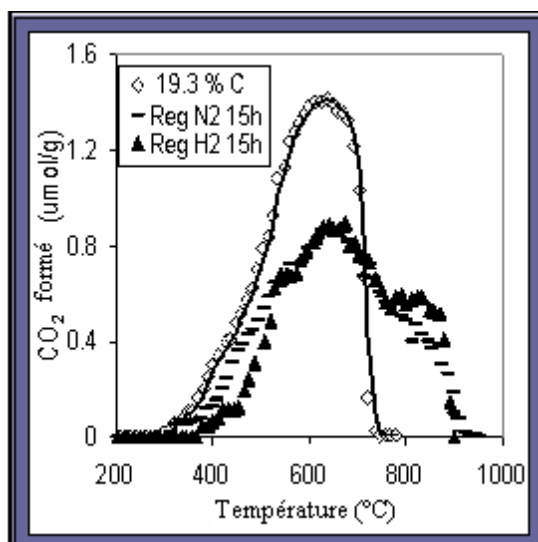
**Figure IV-7 :** Profils TPO de USHY avant (◆2.7 %C) et après régénération sous H<sub>2</sub> (△).

### c) Après régénération sous H<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> (19.3% coke)

Dans la figure IV-8 sont comparés les profils TPO des zéolithes USHY avant et après régénération sous H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Après traitement sous N<sub>2</sub>, la température initiale de formation de CO<sub>2</sub> est la même qu'avant régénération (320°C), tandis que sous H<sub>2</sub> elle est déplacée vers une température plus élevée (400°C). Quelque soit le gaz utilisé, N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>, la température finale de formation de CO<sub>2</sub> est déplacée à 900°C. Le déplacement des profils TPO vers des températures plus élevées après régénération confirme la nature plus dure du coke restant. La faible perte en coke (tableau IV-5) et la nature plus réfractaire du coke restant peut expliquer le comportement catalytique en transformation du m-xylène après régénération sous H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>. Une perte en coke de 10 et 15 % est obtenue avec N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> respectivement.

**Tableau IV-5 :** Teneur en carbone (%), perte de coke (%) et couleur du catalyseur avant et après régénération sous H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>.

	USHY Cokée 6 h	Après régénération sous N <sub>2</sub> 15 h	Après régénération Sous H <sub>2</sub> 15 h
Coke (%)	19.3	17.4	16.4
Perte en coke (%)	0	10	15
Couleur	Noir	Noir	Noir



**Figure IV-8** : Profils TPO de USHY avant (◇ 19.3 % C) et après régénération sous N<sub>2</sub> (-) et H<sub>2</sub> (▲).

#### d) Après régénération sous air (19.3% coke)

Après régénération sous air, aucune combustion du coke n'est observée. C'est la raison pour laquelle aucun profil TPO n'est donné.

### 2.2.3. Oxydation en température programmée (TPO) sous O<sub>2</sub> en statique

Cette technique TPO, réalisée à l'aide d'une thermobalance sous pression fixe de O<sub>2</sub> (200 mbar), n'est appliquée que pour la zéolithe cokée USHY avec 19.3% de coke.

Dans la figure IV-9 sont portées la masse résiduelle relative appelée « coke résiduel » et la dérivée de la courbe gravimétrique durant l'augmentation de la température de 50 à 500°C. Durant la TPO, le catalyseur est maintenu pendant 15 h à 500°C. La masse de l'échantillon coké diminue durant le traitement d'oxydation jusque stabilisation. La courbe dérivée montre un petit maximum à 250°C due au rejet de l'eau et de produits légers bloqués dans la zéolithe. La température initiale d'oxydation du coke est proche de celle obtenue sous O<sub>2</sub>/He. Nous notons que malgré un temps long de 15 h, des particules noires de coke réfractaires à l'oxydation sont visibles sur l'échantillon après TPO.

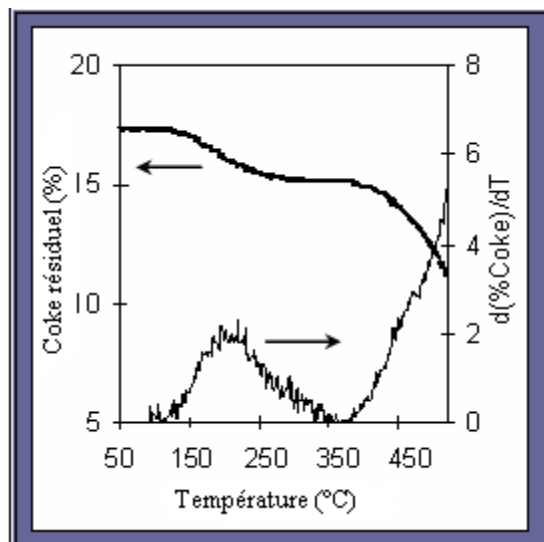


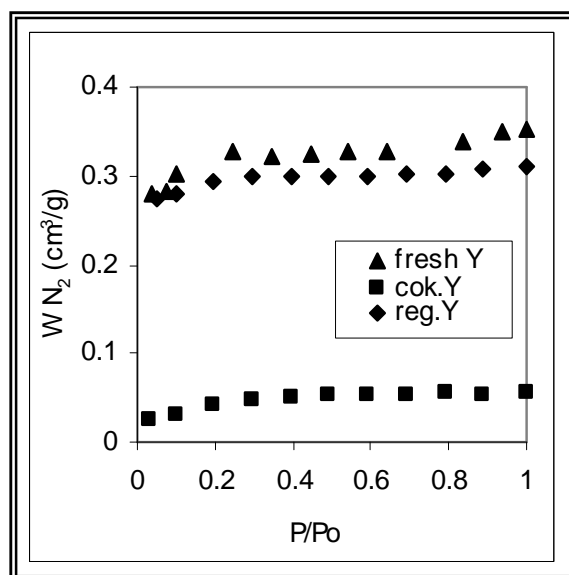
Figure IV-9 : Coke résiduel (%) et la DTG durant la TPO.

### 2.3. Volume poreux

Sur la figure IV-10 sont portées les isothermes d'adsorption de  $N_2$  à 77 K des échantillons de zéolithe USHY fraîche, cokée (19.3 % C) et régénérée après TPO (sous  $O_2$ ). Le volume des micropores et le volume total de la zéolithe (Tableau IV-6) sont fortement affectés par la teneur élevée en coke de 19.3%. On note une perte de 90 et 84% pour les deux volumes respectivement. Après TPO, le volume microporeux est totalement régénéré, tandis que seul 89% du volume total est récupéré. Après TPO, des particules noires de coke sont visibles à la surface de l'échantillon. La régénération n'est donc pas totale.

Tableau IV-6 : Mesures d'adsorption de  $N_2$  sur USHY fraîche, cokée et régénérée (TPO).

	USHY Fraîche	USHY Cokée 6 h	USHY régénérée (TPO)
Volume total ( $cm^3/g$ )	0.350	0.056	0.310
Volume des micropores ( $cm^3/g$ )	0.278	0.025	0.275



**Figure IV-10 :** Adsorption de N<sub>2</sub> de USHY fraîche, cokée (19.3%) et régénérée par TPO (O<sub>2</sub>).

## 2.4. Discussion

La désactivation de la zéolithe fraîche USHY est due à une formation très rapide du coke qui accompagne les réactions d'isomérisation et de dismutation du m-xylène. La teneur en coke de la zéolithe augmente de 2.7 à 19.3% avec l'augmentation du temps de cokage de 5 min à 6 h. selon Cerqueira et al. [27], la désactivation de la zéolithe USHY durant la transformation de m-xylène est initialement due à un empoisonnement des sites acides de Brønsted, le blocage des pores apparaissant à des temps plus long donc à des teneurs plus élevées en coke. Les dépôts de coke affectent principalement le volume des micropores et la densité de sites acides de Brønsted [19, 20, 27-30]. Les sites acides forts de Brønsted qui sont en interaction avec les espèces aluminium extraréseau (Si-OH-Al...Al, IR OH à 3600 et 3525 cm<sup>-1</sup>) sont les premiers à être éliminés par des dépôts de coke. Ces sites acides sont localisés dans les micropores. Dans ce travail, 19.3% de coke élimine pratiquement tout le volume microporeux ainsi que le volume total (tableau IV-6).

La nature du coke formé dépend de la teneur en coke [9, 31]. Notre étude montre clairement que le coke est totalement soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> à faible teneur en coke (2.7%) et qu'il est principalement insoluble dans le même solvant à forte teneur (19.3%). Le coke insoluble est constitué de molécules polyaromatiques plus larges et plus condensées que le coke soluble, ce qui contribue à la forte désactivation de la zéolithe USHY [27, 31, 32].

Après la réaction de cokage à 350°C, la zéolithe USHY est régénérée à 500°C sous courant de N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou air. Comme attendu, indépendamment de la nature du gaz de régénération utilisé, la teneur en coke de la zéolithe régénérée diminue. L'efficacité de gaz est indiquée par la perte en coke (%) qui est de 10, 15 et de 100% pour N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ou air respectivement. La proportion de coke éliminé dépend de la teneur initiale de coke de l'échantillon (avant régénération). Effectivement après la régénération sous H<sub>2</sub>, 35% du coke est enlevé de l'échantillon faiblement coké (2.7%) contre seulement 15% dans le cas de l'échantillon fortement désactivé (19.3%).

Les profils TPO des échantillons cokés (2.7 et 19.3%) et non régénérés montrent que l'oxydation commence sous O<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>/He à 300°C et que la vitesse d'oxydation est presque indépendante de la teneur en coke comme reportés par certains auteurs [10, 33].

La comparaison des profils TPO de la zéolithe USHY cokée et régénérée montre clairement la nature plus dure du coke restant dans la zéolithe après régénération sous N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Ceci est indiqué par le déplacement de la température finale d'oxydation vers des températures plus élevées. Une observation similaire est reportée par plusieurs auteurs [11, 14, 15, 21-24] pour diverses zéolithes et réactions. La faible régénération de l'activité catalytique des échantillons régénérés sous H<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> peut être liée à cette nature du coke restant et à la faible élimination du coke. Cependant, la régénération semble relativement un peu plus efficace sous H<sub>2</sub> que sous N<sub>2</sub>. Ceci est reporté dans la littérature pour différentes réactions et zéolithes [21, 25]. Dans le présent travail, aucune régénération significative de l'activité catalytique n'est observée après le traitement sous N<sub>2</sub> pour l'échantillon fortement désactivé (19.3%). Magnoux et al. [24] ont montré que le coke résultant de la transformation du m-xylène à 250°C est principalement soluble dans CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Après traitement in situ de cet échantillon pendant 6 h sous N<sub>2</sub>, le coke insoluble apparaît. La détérioration de l'activité catalytique de cet échantillon vieilli sous N<sub>2</sub> est due au changement du mode de désactivation de l'empoisonnement de sites au blocage des pores. Les molécules de coke insolubles sont vraisemblablement formées par couplage déshydrogénant. Dans notre étude après la régénération sous N<sub>2</sub>, pratiquement tout le coke est insoluble (80%). Aussi, la très faible activité après traitement n'est pas étonnante.

Après le traitement sous H<sub>2</sub> de USHY désactivée (19.3%), l'activité initiale en transformation du m-xylène est presque totalement récupérée, mais la désactivation est

instantanée et très brutale. La régénération partielle pourrait être due à l'élimination d'un peu de coke par des réactions d'hydrocraquage comme reportés par plusieurs auteurs [21-23]. Bauer et al. [22, 23] expliquent la réactivation après le traitement sous  $H_2$  de la zéolithe HZSM-5 désactivée durant la conversion de méthanol en hydrocarbures par l'adsorption dissociative de  $H_2$  sur peu de sites de la zéolithe et/ou sur les molécules de coke qui faciliterait les étapes d'hydrocraquage du coke. Selon Jong et al. [21], après le traitement sous  $H_2$  de HZSM-5 cokée durant la dismutation de l'éthylbenzène, le coke intracristallin, localisé près des sites acides de Brønsted, est sélectivement éliminé par des réactions d'hydrocraquage tandis que le coke externe est partiellement craqué. Nos résultats sont en accord avec ceux reportés par Tsai [25] qui trouve que la régénération sous  $H_2$  d'une mordénite cokée durant la dismutation du toluène ne peut être efficace que si le rapport H/C du coke avant régénération est supérieur à 1, c'est à dire du coke léger. Le rapport atomique H/C de notre échantillon (19.3%C) est inférieur à 0.5 (coronène : H/C = 0.5) ; Cependant, le recouvrement de l'activité catalytique de l'échantillon faiblement coké et régénéré sous  $H_2$  ne signifie pas que le coke est totalement éliminé du catalyseur, comme montré par les profils TPO.

Après traitement sous air à 500°C de l'échantillon fortement désactivé, toutes les propriétés catalytiques sont retrouvées. Ceci peut être expliqué par la régénération totale du volume microporeux, ou sont localisés les sites acides actifs de Brønsted, comme montré par les isothermes d'adsorption de  $N_2$  des échantillons de USHY frais, coké et régénéré après TPO (sous  $O_2$ ).

Datka et Gil [19] ont montré que, lors de l'oxydation en température programmée de HY cokée durant la transformation du m-xylène (9.8% C), les sites forts de Brønsted (bande OH IR à  $3600\text{ cm}^{-1}$ ) localisés dans les pores et en interaction avec les espèces d'aluminium extraréseau, sont les premiers à être régénérés ; l'activité est récupérée en même temps que ces sites. De plus, la force des groupements hydroxyles libres, qui sont en interaction avec les molécules de CO, est plus élevée sur les zéolithes régénérées que sur la zéolithe fraîche.

D'un autre côté, Jong et al. [21] ont reporté que, durant l'oxydation sous air à 500°C de la zéolithe cokée HZSM-5, la vitesse d'oxydation est beaucoup plus élevée au début de la réaction d'oxydation et qu'une large proportion du coke interne est enlevé préférentiellement avant que tout le coke interne et externe ne soit brûlé.

**CONCLUSION**

Durant la transformation du m-xylène, la zéolithe USHY se désactive rapidement à cause de la formation du coke. Les propriétés catalytiques de la zéolithe fraîche sont totalement récupérées après traitement sous air de USHY fortement désactivée.

Une régénération partielle de l'activité initiale est obtenue sous H<sub>2</sub> mais est suivie d'une très rapide désactivation. Aucune réactivation du catalyseur n'est observée après régénération sous N<sub>2</sub>. Si le coke est totalement éliminé du catalyseur sous air, une large proportion est restée après régénération sous N<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>. De plus, la nature du coke resté est plus réfractaire que le coke avant régénération. H<sub>2</sub> est relativement plus efficace que N<sub>2</sub> dans la régénération de l'activité catalytique.

## REFERENCES

- [1] L.D. Rollmann, D.E. Walsh, *J. Catal.* **47** (1977) 113.
- [2] L.D. Rollmann, D.E. Walsh, *J. Catal.* **56** (1979) 139.
- [3] E.G. Derouane, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **20** (1985) 221.
- [4] H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58** (1991) 531.
- [5] D.M. Bibby, R.F. Howe, G.D. McLellan, *Appl. Catal. A* **93** (1992) 1.
- [6] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal.* **54** (1989) 1.
- [7] M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **111**(1997) 1.
- [8] G.F. Froment, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **68** (1991) 53.
- [9] H.S. Cerqueira, M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, *Appl. Catal. A* **208** (2001) 359.
- [10] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal.* **38** (1988) 341.
- [11] J. Novakova, Z. Dolejšek, *Zeolites* **10** (1990) 189.
- [12] K. Moljord, M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal.* **121** (1995) 245.
- [13] K. Moljord, M. Guisnet, P. Magnoux, *Catal. Lett.* **28** (1994) 53.
- [14] C.A. Querini, *Catal. Today* **62** (2000) 135.
- [15] C.L. Pieck, C.R. Vera, C.A. Querini, J.M. Parera, *Appl. Catal. A* **278** (2005) 173.
- [16] R. Klingmann, R. Jose, Y. Traa, R. Glaser, J. Weitkamps, *Appl. Catal. A* **281** (2005) 215.
- [17] R. Jose, R. Klingmann, Y. Traa, R. Glaser, J. Weitkamp, *Catal. Commun.* **5** (2004) 239.
- [18] D.N. Thompson, D.M. Ginosar, K.C. Burch, *Appl. Catal. A* **279** (2005) 109.
- [19] J. Datka, B. Gil, *Micropor. Mesopor. Mater.* **103** (2007)225.
- [20] B. Gil, K. Mierzynska, M. Szczerbinska, J. Datka, *Micropor. Mesopor. Mater.* **99** (2007) 328.
- [21] S.J. Jong, A.R. Pradhan, J.F. Wu, T.C. Tsai, S.B. Liu, *J. Catal.***174** (1998) 210.
- [22] F. Bauer, E. Geidel, W. Geyer, Ch. Peuker, *Micropor. Mesopor. Mater.* **29** (1999) 109.
- [23] F. Bauer, H. Ernest, E. Geidel, R. Schoedel, *J. Catal.* **164** (1996)146.
- [24] P. Magnoux, H.S. Cerqueira, M. Guisnet, *Appl. Catal. A* **235** (2002) 93.
- [25] T.C. Tsai, *Appl. Catal. A* **301** (2006) 292.
- [26] D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
- [27] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.* **196** (2000) 149.
- [28] A. Benamar, N.S. Gnep, A. Miloudi, M. Guisnet, *1ier Congrès Franco-Maghrebin de Catalyse*, Hammamet, 1990, p. 69.

- [29] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, M. Guisnet, *Micropor. Mesopor. Mater.* **38** (2000) 197.
- [30] A.K. Ghosh, R.A. Kydd, *J. Catal.* **100** (1986) 185.
- [31] K. Moljord, M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal.* **122** (1995) 21.
- [32] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A* **212** (2001) 83.
- [33] C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.* **172** (1997) 436.

*CHAPITRE V :*  
*SYNTHESE DES*  
*ZEOLITHES HZSM-5*  
*ACTIVITE ET*  
*DESACTIVATION*

La zéolithe ZSM-5 de code MFI [1] cristallise dans le système idéal orthorhombique. Sa structure contient deux systèmes de canaux qui s'entrecroisent, tous deux formés par des anneaux de 10 atomes d'oxygène. Un des systèmes est droit avec une ouverture presque circulaire de  $5.3 \text{ \AA} \times 5.6 \text{ \AA}$ , tandis que l'autre est sinusoïdal avec une ouverture elliptique de  $5.1 \text{ \AA} \times 5.5 \text{ \AA}$ . Chaque maille unitaire contient 4 intersections de canaux et la formule de la zéolithe sodique est  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \approx 16 \text{ H}_2\text{O}$ . Cette zéolithe a été classée par les chercheurs de Mobil dans les zéolithes à taille moyenne [2].

A cause de cette structure unique, sa stabilité thermique et sa forte acidité, la zéolithe ZSM-5 est largement utilisée comme catalyseur de sélectivité de forme dans beaucoup de procédés industriels incluant la conversion du méthanol en essence MTG [3], les réactions d'alkylation, de dismutation, de transalkylation, et d'isomérisation des hydrocarbures aromatiques [4-10]. Parmi les xylènes, le m-xylène est l'isomère le moins valorisable industriellement et est surproduit par rapport à la demande. Sa conversion sélective sur zéolithes ZSM-5 par isomérisation en p-xylène (p), isomère le plus demandé sur le marché, a été étudiée en détails par beaucoup d'auteurs [5, 11-14].

Les réactions d'isomérisation (I) et de dismutation (D) du m-xylène sont utilisées pour caractériser l'acidité des zéolithes à larges pores [15] aussi bien que pour sonder la largeur effective des pores et la topologie des pores des zéolithes connues et nouvelles [16].

Il est bien connu que, sur zéolithe HZSM-5, le m-xylène est principalement converti en p- et o-xylène tandis que la réaction de dismutation en toluène (T) et triméthylbenzènes (TMB) ainsi que la réaction de formation de coke sont très défavorisées à cause des contraintes stériques dans les intersections de canaux [17-23] ou sont localisées les sites acides actifs [24]. Selon Guisnet et al. [21], les réactions d'isomérisation et de dismutation sont catalysées par les sites acides de Brønsted forts qui sont capables de retenir la pyridine à  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Durant la transformation du m-xylène, trois types de sélectivité sont généralement définies: (i) la sélectivité de l'isomérisation qui est donnée par le rapport p-xylène/o-xylène (p/o), (ii) le rapport des vitesses de l'isomérisation et de la dismutation (I/D) ou le rapport inverse (D/I), et (iii) la distribution des isomères TMB [16, 17-23]. Ces deux dernières sélectivités apportent plus d'information concernant l'espace intracristallin vide que le rapport p/o [16, 17-23]. La sélectivité de l'isomérisation (p/o) des zéolithes ZSM-5 est gouvernée par

le chemin de diffusion des xylènes (taille des pores, taille des cristallites) [26-29], sélectivité interprétée en termes de sélectivité de forme des produits [30], tandis que la distribution des isomères TMB [17-23] est reliée à une sélectivité de forme due à la restriction de l'état de transition. [29].

Les modifications dans l'acidité d'une zéolithe, causées par les changements du rapport Si/Al, du degré d'échange des ions  $H^+$  ou des conditions de prétraitement de la zéolithe, affectent ses performances catalytiques dans diverses réactions catalysées par des acides [30-38].

Comme reporté par plusieurs auteurs [30, 33, 34], le nombre de sites acides forts déterminé par TPD de bases [30, 33] ou par spectroscopie IR [34] augmente avec la teneur en aluminium par maille unitaire de la zéolithe ZSM-5. Ainsi, une augmentation linéaire du nombre de sites forts avec la teneur en aluminium (Al/uc : 0.6 - 5) et de l'activité catalytique spécifique en dismutation du toluène avec la concentration en sites acides forts est reportée par Meshram et al. [33]. Pour ces auteurs [33], la force des sites forts augmente avec la teneur en Al de réseau. Ceci a été montré par un déplacement des profils TPD de  $NH_3$  des sites forts vers des températures plus élevées [33]. Nayak et Choudhary [30] ont étudié l'effet de la variation du rapport Si/Al de réseau de 13.6 à 39.7 sur les propriétés acides et les propriétés catalytiques de la zéolithe NaHZSM-5 en transformation du m-xylène à 400°C (méthode pulsée). Les auteurs ont montré que la concentration en sites acides forts (ceux retenant la pyridine à 400°C) augmente en continu avec la teneur en aluminium tandis que la conversion de m-xylène augmente puis passe par un maximum pour un rapport Si/Al de la zéolithe de 17.2. Ce maximum correspondrait aux sites acides les plus forts [30]. Des changements dans les sélectivités p/o et T/TMB avec le rapport Si/Al sont également reportés [30].

Datka et Piwowarska [34] ont montré, par la spectroscopie IR, que les sites acides d'une série de zéolithes NaHZSM-5 ( $27 \leq Si/Al \leq 95$ ) sont essentiellement constitués par les groupements hydroxyles pontés forts (Si-OH-Al,  $3609 \text{ cm}^{-1}$ ), leur nombre augmentant avec la teneur en Al de réseau tandis que leur force diminue.

La conversion des aromatiques en isomérisation des xylènes [31, 35], en alkylation du toluène [35], de même que la conversion des alcanes dans les réactions de craquage [31, 38] est proportionnelle à la concentration en sites acides protoniques forts.

Morin et al. [37] ont reporté une décroissance de la densité et de la force des sites acides de Brønsted d'une série de zéolithes HFAU avec l'augmentation du rapport Si/Al de 4 à 100. L'évolution de la force acide avec l'augmentation du rapport Si/Al ne suit pas le modèle topologique qui préconise une augmentation de la force.

Les mésopores peuvent être introduits dans les zéolithes via différentes méthodes [36, 37, 39-45]. Leur présence conduit à une augmentation de l'activité et de la stabilité catalytique des zéolithes dans diverses réactions en diminuant les longueurs des chemins de diffusion améliorant ainsi la diffusion des réactifs, des produits et des précurseurs de coke vers et/ou à partir des sites actifs localisés dans les micropores [39-45]. Une littérature abondante et récente est dédiée aux zéolithes ZSM-5 dites mésoporeuses ou "hierarchical" ayant des micropores et des mésopores, à des nanozéolithes et à leur comportement catalytique dans des réactions nécessitant des gros intermédiaires réactionnels [39-45].

Srivastava et al. [39] ont reporté une meilleure résistance à la désactivation par des dépôts de coke des zéolithes mésoporeuses HZSM-5 par rapport aux zéolithes conventionnelles de même rapport Si/Al en isomérisation du 1,2,4-TMB, en craquage du cumène et en estérification de l'alcool benzylique par l'acide hexanoïque. Des conclusions similaires ont été reportées par Kim et al. [44] en conversion du méthanol. Ces auteurs [44] attribuent également cette meilleure stabilité catalytique des zéolithes mésoporeuses à la localisation des dépôts de coke dans les mésopores au lieu des micropores pour les zéolithes microporeuses. Ce dépôt de coke dans les mésopores a été également mis en évidence par Gnep et al. [46] après examen par TEM d'une HMOR (Si/Al=80) très désaluminée cokée durant la conversion du diméthylether.

Cependant, les mésopores peuvent avoir un effet négatif sur la para-sélectivité des zéolithes ZSM-5 en transformation d'aromatiques conduisant aux dialkylbenzènes. Ainsi, Musilová et al. [43] notent que la sélectivité, en p-xylène lors de la dismutation du toluène et la sélectivité en p-cymène en alkylation du toluène par l'alcool isopropylique, observée sur une zéolithe microporeuse décroît en augmentant le volume des mésopores dans la zéolithe HZSM-5. Cependant, la réaction d'alkylation du p-xylène par l'alcool isopropylique qui se fait à la surface externe des cristallites est plus favorisée par l'augmentation du volume des mésopores donc de la surface externe.

Dans notre précédent travail [36], nous avons montré que la création de mésopores dans une zéolithe HMOR fortement désaluminée entraînait une perte de la para-sélectivité en isomérisation du m-xylène observée sur la mordenite microporeuse. En effet, le rapport p/o passe de 1.4 pour la mordenite non désaluminée ( $\text{Si}/\text{Al} = 7.4$ ) à 1, valeur proche de celle à l'équilibre thermodynamique [47].

Dans ce travail, nous avons synthétisé une série de 4 zéolithes HZSM-5(15 à 69), les chiffres entre parenthèses indiquant le rapport Si/Al de réseau de la zéolithe. Après caractérisation par diverses techniques, les zéolithes sont testées en réaction de m-xylène qui est une réaction adaptée pour caractériser les zéolithes à taille de pores intermédiaire. Les sélectivités (p/o, D/I, distribution des TMB) sont évaluées.

La zéolithe HZSM-5(15), qui a une plus grande acidité, est plus active et plus stable en isomérisation du m-xylène que les zéolithes microporeuses de rapport  $\text{Si}/\text{Al} \geq 44$ . Ce résultat est inattendu. Les profils TPO des zéolithes cokées dans les mêmes conditions opératoires sont utilisés pour confirmer l'ordre de stabilité de nos échantillons. Afin d'essayer de comprendre le rôle des mésopores dans la stabilité catalytique de HZSM-5(15), son profil TPO est comparé à celui d'une zéolithe microporeuse de même rapport Si/Al de 15 appelée HZSM-5(15)<sub>micro</sub>.

## 1. SYNTHÈSE DES ZEOLITHES

### 1.1. Réactifs de synthèse

Dans le Tableau V-1 sont portés les différents réactifs utilisés. Des béchers en polypropylène sont utilisés pour la préparation des gels de départ.

Tableau V-1 : réactifs utilisés et origine.

Réactif	Formule		Origine
Aluminate de sodium	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ : 50-56 wt. % $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : max. 0.05 wt. % $\text{Na}_2\text{O}$ : 40-45 wt. %,	Riedel-de-Haën
Silice colloïdale ludox®LS		suspension (30 wt. %) dans l'eau	Sigma-Aldrich
Bromure de tétra-propylammonium (TPABr)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BrN}$	pureté > 98 %	Fluka
Hydroxyde de sodium	$\text{NaOH}$	pure	Fluka
Eau déionisée	$\text{H}_2\text{O}$		Laboratoire

### 1.2. Mode opératoire de synthèse

Une série de quatre zéolithes Na-ZSM-5 a été synthétisée en utilisant la méthode de Pollak et al. [48] basée sur le brevet de Argauer et Landolt [49]. Une quantité appropriée d'aluminate de sodium est dissoute dans 70% du volume total d'eau déionisée et les pastilles de NaOH sont dissoutes dans le reste d'eau. Le template TPABr est ensuite ajouté à la solution de NaOH sous agitation continue, puis la solution d'aluminate de sodium est additionnée au mélange. La solution de Ludox LS est ajoutée sous très forte agitation. Un gel alcalin blanc de pH 12 est immédiatement formé après addition de la source de silice. Après 10 minutes d'agitation, le mélange final est chargé dans un autoclave en acier inoxydable pour une cristallisation de 24 heures à 175°C sous agitation permanente. La composition molaire des gels de départ est la suivante: 3.59  $\text{Na}_2\text{O}$ :1 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : x  $\text{SiO}_2$ : 17.00 TPABr: 1872.11  $\text{H}_2\text{O}$  avec x variant de 30 to 190.

Après refroidissement de l'autoclave à la température de la salle, le produit solide blanc obtenu est filtré sous vide, lavé avec de l'eau distillée jusqu'à l'élimination totale des ions bromures (test avec  $\text{AgNO}_3$ ), puis séché dans une étuve à 100 °C pendant 12 heures.

Le solide est alors calciné à 500 °C pendant 9 h dans un réacteur dynamique à lit fixe sous courant d'air sec (20 l/h). La montée de température à 500°C est de 0.5°C/min. Le but de

cette calcination est d'éliminer l'agent structurant de la zéolithe (cation TPA<sup>+</sup>) libérant ainsi la microporosité de la zéolithe.

Les ions Na<sup>+</sup> sont ensuite échangés par des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en traitant, sous reflux et sous agitation, la zéolithe NaZSM-5 dans une solution aqueuse 1 M de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> à 80 °C pendant 8 heures (rapport liquide/solide de 12.5 cm<sup>3</sup>/g). L'opération est répétée trois fois. Après chaque échange ammoniacal, l'échantillon est filtré puis lavé avec beaucoup d'eau distillée. Après le dernier échange, le solide est séché à 100°C pendant 12 heures. Puis, le solide est de nouveau calciné à 500°C pendant 6 heures avec un débit d'air de 20l/h pour générer la forme acide de la zéolithe. Dans ce travail, le temps de cristallisation est écourté à 24 heures. Le temps et la température de cristallisation sont différents de ceux cités dans la référence [48].

Avant utilisation pour le test catalytique et les mesures d'adsorption, les échantillons en poudre sont mis sous forme de pastilles à l'aide d'une presse hydraulique, qui sont ensuite cassées et tamisées pour avoir des particules de 0.1-0.2 mm. Les zéolithes acides sont appelées HZSM-5(x), x étant le rapport molaire Si/Al de charpente (x = 15, 44, 59 et 69). Ainsi, l'échantillon HZSM-5(15) correspond à la zéolithe HZSM-5 de rapport Si/Al égal à 15.

## 2. CARACTERISATION DES ZEOLITHES HZSM-5

### 2.1. Composition des zéolites

Dans le tableau V-2 sont portés le rapport Si/Al du gel, de charpente et globale de la zéolithe ainsi que les formules de maille élémentaire et le nombre d'aluminium extraréseau (AIER). Pour les zéolithes HZSM-5(15) et HZSM-5(44), le rapport Si/Al de charpente est proche de celui du gel de départ tandis qu'il est quelque peu plus faible pour les zéolithes HZSM-5(59) et HZSM-5(69). Ce fait indique que seule une fraction des atomes de silicium sont incorporés dans la charpente de ces dernières zéolithes dans les conditions de synthèse utilisées (pH 12, temps de cristallisation de 24 h).

L'aluminium extraréseau AIER en coordination octaédrique (Al<sup>VI</sup>) est essentiellement détecté dans les zéolithes riches en aluminium HZSM-5(15) et HZSM-5(44). Cette observation a déjà été reportée par plusieurs auteurs [48]. Ces espèces AIER sont probablement dues à la désalumination de la charpente des deux zéolithes durant les traitements de conversion des zéolithes sodiques en zéolithes acides et aucun traitement acide

n'est utilisé pour les éliminer. Le taux d'échange des ions  $\text{Na}^+$  par des ions  $\text{H}^+$  est supérieur à 99% après calcination des zéolithes ammoniacales ( $\text{NH}_4^+$ -zéolithes).

**Tableau V-2.** Composition des zéolithes et des gels de synthèse.

Si/Al <sup>a</sup> gel	Si/Al <sup>b</sup> Global	Si/Al <sup>c</sup> Réseau	Formule de la maille élémentaire <sup>d</sup>	AIER/ maille <sup>e</sup>	DRX <sup>f</sup> Crist.%
15	13.95	15	$\text{Na}_{0.034} \text{H}_{5.966} \text{Al}_6 \text{Si}_{90} \text{O}_{192}$	7	50
40	40.39	44	$\text{Na}_{0.005} \text{H}_{2.110} \text{Al}_{2.115} \text{Si}_{93.885} \text{O}_{192}$	9	99.12
65	58.82	≈ 59	$\text{Na}_{0.003} \text{H}_{1.602} \text{Al}_{1.605} \text{Si}_{94.395} \text{O}_{192}$	0	100
90	67.94	≈ 69	$\text{Na}_{0.005} \text{H}_{1.374} \text{Al}_{1.379} \text{Si}_{94.621} \text{O}_{192}$	1	99.54

<sup>a</sup> Rapport Si/Al calculé à partir de la composition du gel initial de synthèse.

<sup>b</sup> Rapport global Si/Al de la zéolithe calculé à partir des analyses ICP-AES.

<sup>c</sup> Si/Al de réseau calculé à partir des teneurs en Al et Si et des analyses  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR

<sup>d</sup> Formule calculée utilisant Si/Al de réseau et l'analyse élémentaire de Na, Al et Si.

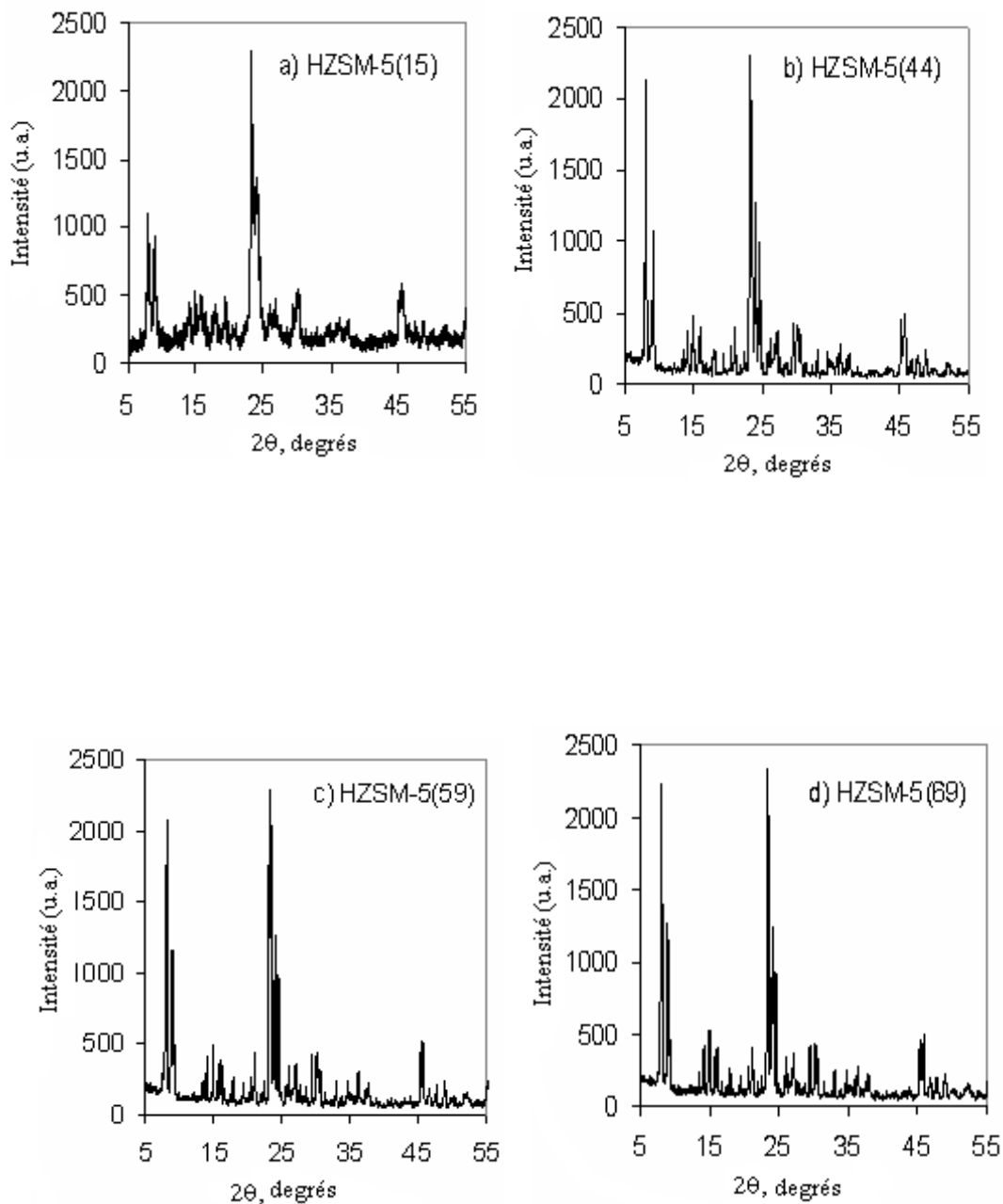
<sup>e</sup> Espèces de Al extra réseau (AIER) déterminées à partir de la spectroscopie  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR

<sup>f</sup> Cristallinité à partir des spectres DRX.

## 2.2. Diffraction de rayons X

Les spectres de diffraction X (Figure.V-1a-d) montrent clairement que tous nos échantillons présentent une seule phase cristalline et les pics caractéristiques de la zéolithe ZSM-5 [48, 50, 51]. La cristallinité relative d'une zéolithe est calculée en comparant la somme des intensités des pics caractéristiques situés dans l'intervalle  $22.5-24.5^\circ$  de  $2\theta$  avec la somme des même pics d'une zéolithe de référence HZSM-5(42) (zéolithe commerciale) considérée comme totalement cristalline (100 %). Les zéolithes de rapport  $\text{Si}/\text{Al} \geq 44$  ont un taux de cristallinité proche de 100% tandis que la cristallinité de la zéolithe de rapport de 15 n'est que de 50 %. Les pics caractéristiques de HZSM-5(15) sont plus larges et d'intensité plus faible par rapport à ceux des autres zéolithes. Ceci a été attribué par plusieurs auteurs à une décroissance de la taille des particules [52-54] et/ou à la présence de cristaux moins

homogènes pour les zéolithes riches en aluminium [48]. La taille moyenne des particules calculée à partir de l'équation de Scherrer ( $D = K(\lambda/\beta \cdot \cos\theta)$ ),  $K = 0.89$ ,  $\lambda = 0.154$  nm,  $\beta$  = largeur du pic à mi hauteur) augmente de 23.63 à 47.17 nm en augmentant le rapport Si/Al de 15 à 69.



**Figure V-1** : Spectres DRX des zéolithes: a) HZSM5(15), b) HZSM-5(44), c) HZSM-5(59),  
et d) HZSM-5(69).

### 2.3. Spectroscopie IR

Sur la figure V-2 sont portés les spectres IR des zéolithes dans le domaine de fréquence 1400-400  $\text{cm}^{-1}$ . Tous les échantillons présentent des bandes de vibration de réseau autour de 450, 794, et 1100  $\text{cm}^{-1}$  et les bandes de vibration caractéristiques de la zéolithe ZSM-5 autour de 546 et 1223  $\text{cm}^{-1}$  [55-57].

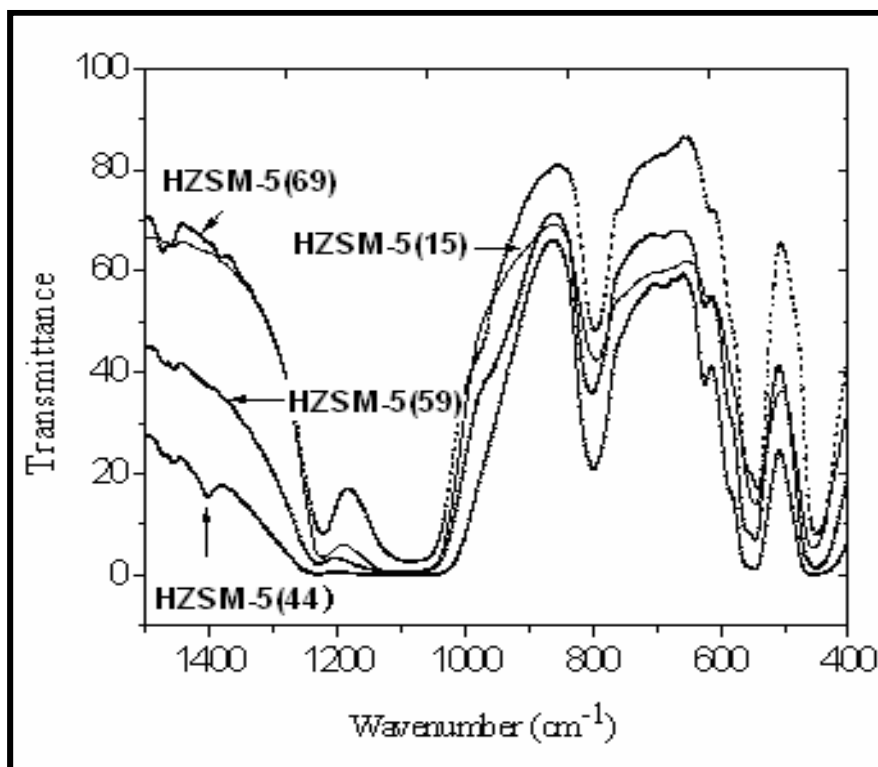
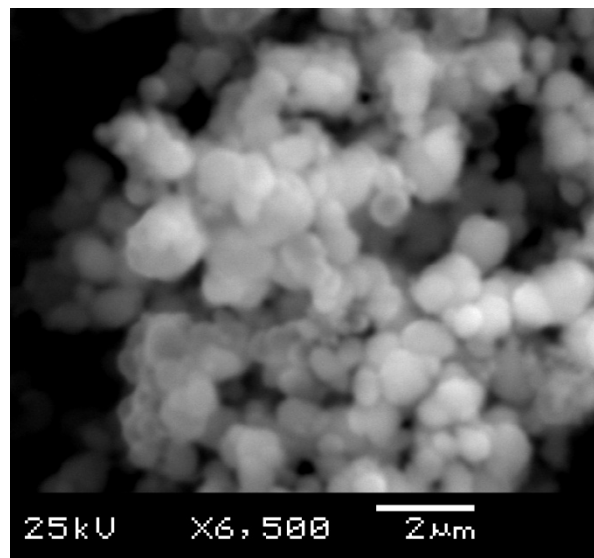


Figure V-2 : Spectres IR des zéolithes dans la région 1400-400  $\text{cm}^{-1}$ .

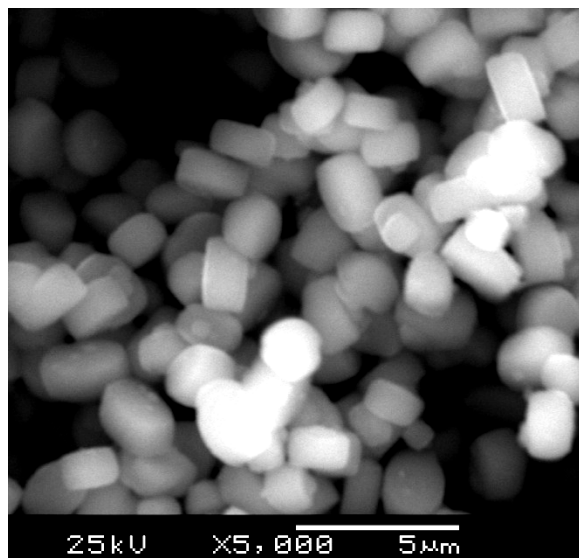
### 2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les micrographies des zéolithes HZSM-5 (44 à 69) sont données dans la figure V-3. Les cristaux présentent une morphologie typique des zéolithes conventionnelles ZSM-5 avec un maillage [50]. La seule morphologie observée confirme l'absence d'autres impuretés cristallines et confirme les résultats de DRX. Les particules de HZSM-5(15) sont fortement agglomérées et la présence des matériaux amorphes n'est pas clairement mise en évidence. Ceci n'exclue pas leur existence puisque des espèces aluminium extraréseau ont été mise en évidence par la spectroscopie RMN de  $^{27}\text{Al}$ . Nous notons une diminution de la forte agrégation des particules et une augmentation de leur taille avec l'augmentation du rapport

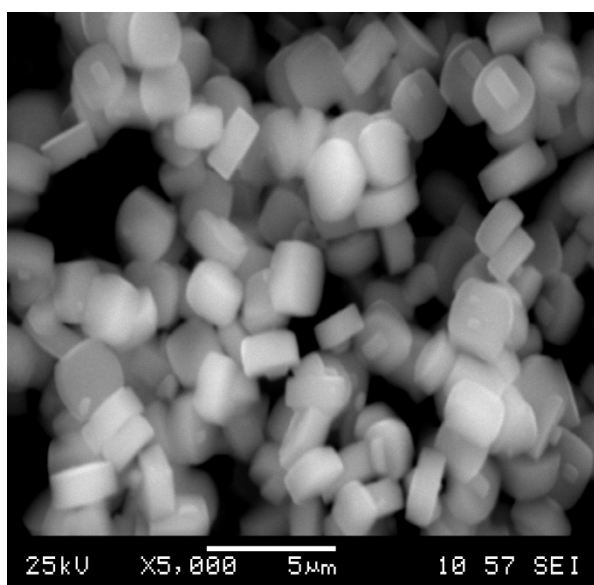
Si/Al de la zéolithe de 15 à 69. Ainsi, la taille des cristaux augmente d'environ  $1 \times 1$  à  $3 \times 3 \mu\text{m}$ . Ces valeurs sont nettement supérieures à celles calculées par l'équation de Scherrer. Une modification de la taille et de la morphologie des zéolithes ZSM-5 avec le rapport Si/Al est reportée par plusieurs auteurs [58, 59].



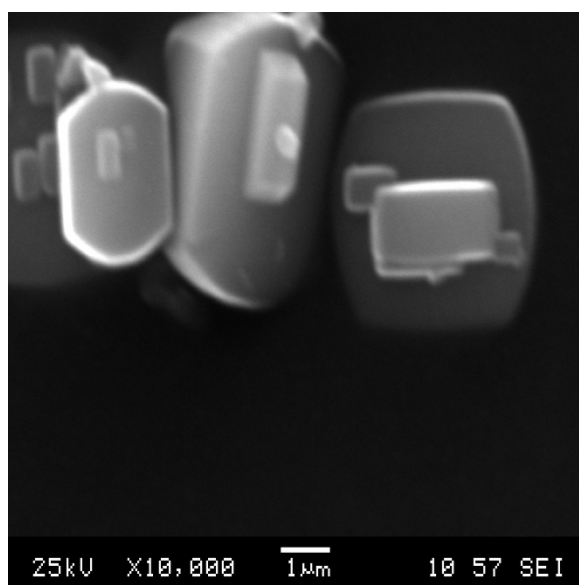
a) HZSM-5(15)



b) HZSM-5(44)



c) HZSM-5(59)



d) HZSM-5(69)

**Figure V-3** : Photos MEB des zéolithes: a) HZSM-5(15), b) HZSM-5(44), c) HZSM-5(59) et d) HZSM-5(69).

## 2.5. RMN de $^{27}\text{Al}$

Les spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR des zéolithes (figure V-4) montrent un signal principal de résonance symétrique et étroit à 54.45 ppm attribué aux espèces aluminium de réseau ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) [60]. En plus de ce signal intense à 54.45 ou 51 ppm, un faible signal centré à environ 0 ppm est principalement observé dans le spectre des zéolithes riches en aluminium HZSM-5(15) et HZSM-5(44). Ce signal est attribué aux espèces aluminium extraréseau (AIER) en position octaédrique ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ). Leur proportion est de 7, 9, and 1 % pour les zéolithes HZSM-5(15), -5(44), and -5(69) respectivement. Ces espèces proviennent probablement de la désalumination de la charpente zéolithique. L'absence de signal à 0 ppm dans le spectre de HZSM-5(59) montre que tous les atomes d'aluminium sont effectivement incorporés dans le réseau de cette zéolithe.

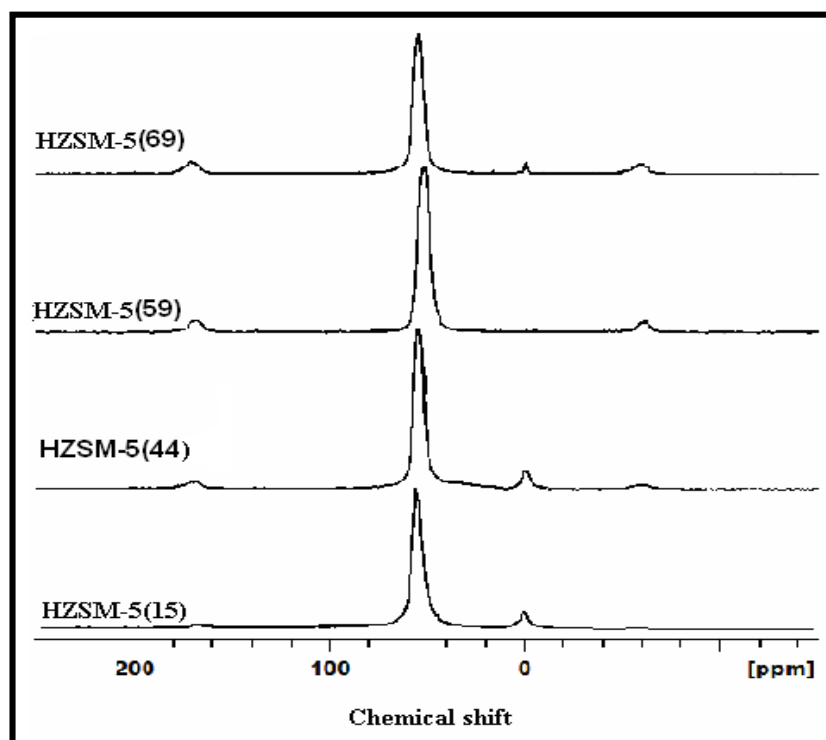


Figure V-4 : Spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  des zéolithes.

## 2.6. Les propriétés d'adsorption

Sur la figure V-5a sont portées les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K des zéolithes HZSM-5(15) et HZSM-5(44). La distribution de la taille des mésopores de ces zéolithes, déterminée par la méthode BJH, est également représentée à l'intérieur de cette figure (figure 5b). La figure V-5a montre que l'isotherme de HZSM-5(15) est une combinaison des isothermes de type I et de type IV. Une boucle d'hystérésis de type H1 est

observée à  $P/P_0 \geq 0.4$ . L'augmentation de la prise d'azote dans le domaine 0.8-1 de  $P/P_0$  indique la formation de mésopores en addition des micropores.

Comme le montre le Tableau V-3, le volume total et le volume des mésopores de cette zéolithe sont relativement élevés pour une zéolithe de type ZSM-5 avec  $V_{\text{tot}}$  de  $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $V_{\text{més}}_0$  de  $0.35 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Le volume des micropores  $V_{\text{micro}}$  est de  $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ .  $V_{\text{tot}}$  est déterminé à  $P/P_0$  de 0.987,  $V_{\text{micro}}$  par la méthode t-plot et  $V_{\text{més}}_0$  par la différence  $V_{\text{tot}} - V_{\text{micro}}$ . Des valeurs similaires de  $V_{\text{tot}}$  et  $V_{\text{més}}_0$  sont reportées par Thibault-Starzyk et al. [61] pour une zéolithe HZSM-5 "hierarchical" préparée par désilication (0.2 M NaOH, temps = 30 min,  $T = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ ) d'une zéolithe conventionnelle ZSM-5 (Si/Al = 42). Mais la surface BET et la surface externe de HZSM-5(15) sont plus faibles que celles de la zéolithe dite "hierarchical" [61].

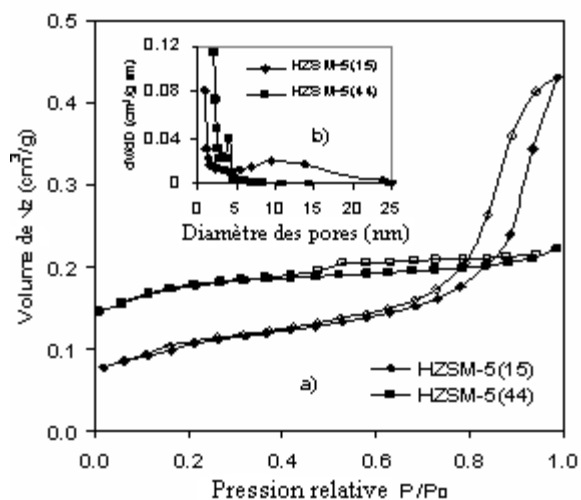
La distribution de la taille des pores dans la figure 5b indique la formation de mésopores centrés à un diamètre de pores d'environ 9.4 nm. Cette valeur maximale autour de 10 nm est reportée par plusieurs auteurs pour les zéolithes HZSM-5 « hierarchical » [61, 62] et nanométriques [45].

Les isothermes de HZSM-5(44) (Figure. 5a) et HZSM-5(59) et HZSM-5(69) (Figure. V-6a) sont de type I et présentent une forte prise d'azote à de faibles pressions relatives confirmant ainsi le caractère microporeux avec un nombre limité de mésopores pour ces matériaux. Une boucle d'hystérésis de type H4 dans la branche de désorption de HZSM-5(44) indique la présence of mésopores avec une distribution du diamètre des mésopores centrée à 4.1 nm (Fig. V-5b). La figure 6b montre de très petits maximums des mésopores à 2 et 2.7 nm pour HZSM-5(59) et à 2 nm pour HZSM-5(69). Ces valeurs de diamètre de pores sont proches de la valeur supérieure limite des micropores ( $d < 2 \text{ nm}$ ). Ces résultats confirment que HZSM-5(59) et HZSM-5(69) correspondent à des matériaux strictement microporeux. Les zéolithes HZSM-5(44 à 69) présentent des valeurs de  $V_{\text{tot}}$ ,  $V_{\text{micro}}$  et  $V_{\text{més}}_0$  dans respectivement les intervalles 0.22-0.17, 0.17-0.145 et 0.05-0.03  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Ces valeurs sont dans l'intervalle typiquement reporté pour les zéolithes conventionnelles ZSM-5 [63].

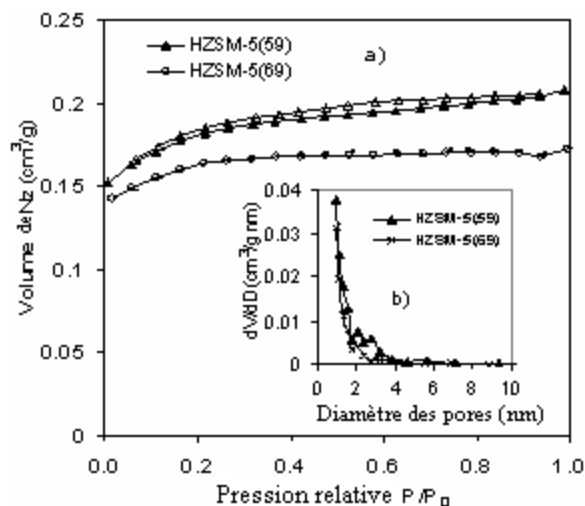
Les valeurs de la surface BET des quatre zéolithes sont proches ( $S_{\text{BET}} = 356\text{-}387 \text{ m}^2/\text{g}$ ) tandis que la surface externe de HZSM-5(15) est relativement plus élevée avec  $S_{\text{ext}}$  de  $108 \text{ m}^2/\text{g}$  pour seulement 20-41  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les zéolithes HZSM-5(44 à 69) (Tableau V-3).

La forte mésoporosité dans HZSM-5(15) résulterait en partie d'une destruction partielle des parois des micropores par un « self steaming » durant les différents traitements de conversion de Na-zéolithe en H-zéolithe (calcination pour enlever le template, puis échanges avec  $\text{NH}_4^+$ , puis calcination de nouveau). L'existence des espèces AIER (figure V-4) confirme

la désalumination partielle de la charpente créant ainsi une mésoporosité intracrystalline dans HZSM-5(15). Cependant, HZSM-5(44) qui a une proportion d'AlER de 9% est plutôt microporeuse alors que HZSM-5(15) avec 7% est mésoporeuse. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les zéolithes riches en aluminium sont très sensibles aux différents traitements subis par la zéolithe alors que les zéolithes riches en silicium sont très stables thermiquement.



**Figure V-5 :** (a) Isothermes de N<sub>2</sub> à 77 K de HZSM-5(15) (◆, ◇), HZSM-5(44) (■, □);  
(b) Distribution de la taille des mésopores.



**Figure V-6 :** (a) Isothermes de N<sub>2</sub> à 77 K de HZSM-5(59) (▲, △), et HZSM-5(69) (○, □);  
(b) Distribution de la taille des mésopores.

**Tableau V-3** : Caractéristiques texturales des zéolithes: volumes des pores et surfaces.

Si/Al	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)			Surfaces (m <sup>2</sup> /g)		
	V <sub>tot</sub> <sup>a</sup>	V <sub>micro</sub> <sup>c</sup>	V <sub>méso</sub> <sup>e</sup>	S <sub>BET</sub> <sup>f</sup>	S <sub>ext</sub> <sup>g</sup>	S <sub>micro</sub> <sup>h</sup>
15	0.431	0.080	0.351	232.7	107.75	124.95
44	0.221	0.172	0.049	387.30	19.87	367.43
59	0.208	0.175	0.033	355.9	19.85	336.05
69	0.170	0.145	0.025	370.7	40.99	329.71

<sup>a</sup> Volume total déterminé à 0.987 P/P<sub>0</sub>.

<sup>b</sup> Volume des micropores déterminé par la méthode *t*-plot

<sup>c</sup> Volume des mésopores (V<sub>méso</sub> = V<sub>tot</sub> - V<sub>micro</sub>).

<sup>f</sup> Surface BET

<sup>g</sup> Surface externe déterminée par la méthode *t*-plot

<sup>h</sup> Surface des micropores (S<sub>micro</sub> = S<sub>BET</sub> - S<sub>ext</sub>).

## 2.7 Acidité

Comme attendu, la densité théorique de sites acides de Brønsted, calculée à partir de la formule de la maille élémentaire, diminue de 1.04 à 0.24 mmol/g lorsque le nombre d'atomes d'aluminium est diminué de 6 à 1.4. La même tendance de décroissance est observée pour la densité de sites acides forts (Brønsted + Lewis), déterminée à partir de la quantité de NH<sub>3</sub> désorbée entre 350 et 700°C.

Les profils TPD de NH<sub>3</sub> des zéolithes HZSM-5 présentent souvent deux pics de désorption assez bien séparés [33, 64, 65]. Le premier pic apparaissant à une température relativement basse (<300°C) correspond à NH<sub>3</sub> faiblement adsorbé et le second entre 300 et 600°C à NH<sub>3</sub> désorbé des sites acides plus forts. Ce dernier pic est attribué par Katada et al. [66] à l'ammoniac désorbé à partir des sites acides de Brønsted. Dans notre étude, seul l'ammoniac désorbé entre 350 et 700°C est considéré. Comme le montre la figure V-7, une relation linéaire passant presque par l'origine est trouvée entre la quantité de NH<sub>3</sub> désorbée et la concentration théorique de sites acides protoniques. Ce résultat est en accord avec celui reporté par Meshram et al. [33] et montre que la majorité des sites acides retenant NH<sub>3</sub> sont

des sites protoniques. Datka et Piwowarska [34] ont montré, par la spectroscopie IR, que les sites acides d'une série de zéolithes NaHZSM-5 ( $27 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 95$ ) sont essentiellement constitués par les groupements hydroxyles pontés forts (Si-OH-Al,  $3609 \text{ cm}^{-1}$ ), leur nombre augmentant avec la teneur en Al de réseau tandis que leur force diminue.

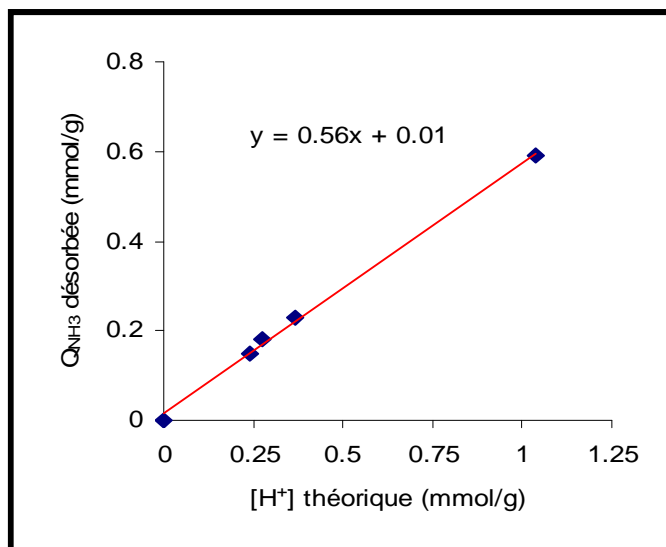
Les sites acides de Brønsted sont formés par les atomes d'aluminium connectés aux atomes de silicium par les 'ponts hydroxyles' ou la charge négative générée est compensée par un proton.

**Tableau V-4 : Acidité des zéolithes.**

Zéolithe	$\text{H}^+$ théorique* (mmol/g <sub>cat</sub> )	$\text{NH}_3$ désorbé (350- 700°C)** (mmol/g <sub>cat</sub> )
HZSM-5(15)	1.036	0.59
HZSM-5(44)	0.366	0.23
HZSM-5(59)	0.278	0.18
HZSM-5(69)	0.238	0.15

\* Densité de sites protoniques calculée à partir des formules de maille unitaire.

\*\* Quantité de  $\text{NH}_3$  piégée dans une solution de HCl (0.01N) suivi du dosage de la solution par NaOH (0.01 N).



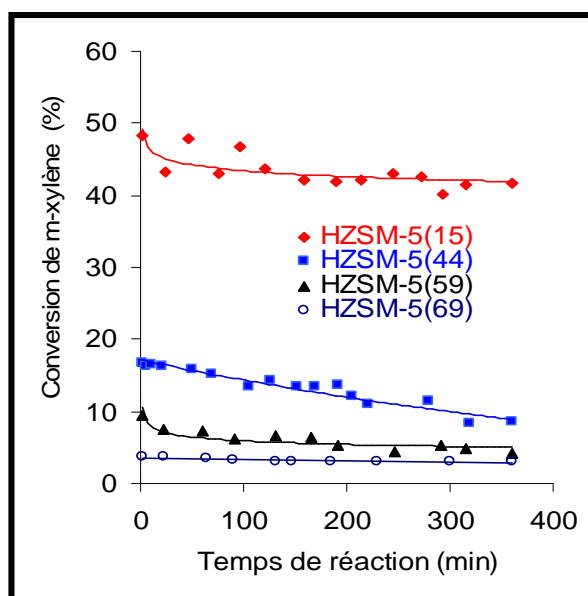
**Figure V-7 :** Quantité de  $\text{NH}_3$  désorbé en fonction de la densité de sites protoniques.

### 3. TRANSFORMATION DU m-XYLENE

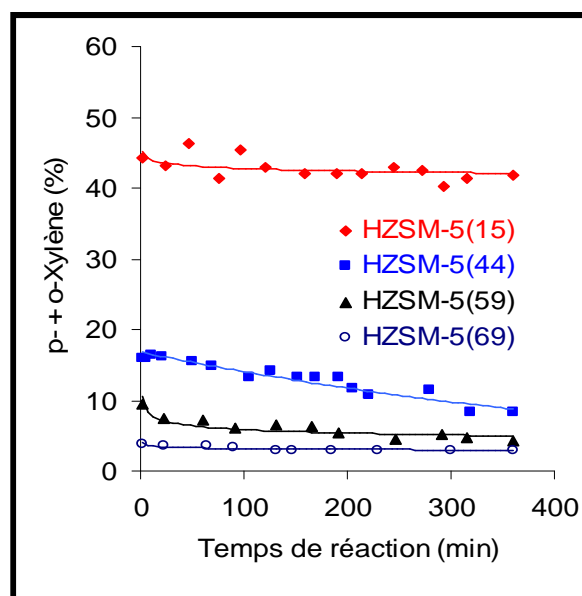
#### 3.1. Activité-désactivation

Le m-xylène sur zéolithes acides s'isomérisé (I) en p- et o-xylène (p, o). De plus, il peut se dismuter (D) en toluène (T) et triméthylbenzènes (TMB). Ces deux réactions sont toujours accompagnées de la formation et de la rétention de coke qui désactive le catalyseur.

Les figures V-8 et V-9 montrent respectivement l'évolution de la conversion de m-xylène et du taux d'isomérisation en fonction du temps de travail des zéolithes HZSM-5(15 à 69). Ces courbes sont obtenues dans les mêmes conditions opératoires ( $T = 350\text{ °C}$ , masse de catalyseur = 50 mg,  $\tau = 1/\text{WHSV} = 0.0289\text{ h}$ ,  $P_{\text{He}}/P_{\text{m-xylene}} = 15$ ,  $P_{\text{total}} = 1\text{ bar}$ ). La comparaison des figures V-8 et V-9 montre clairement que sur tous nos échantillons le m-xylène est principalement converti en ses deux isomères (p, o). La réaction bimoléculaire de dismutation du m-xylène est très limitée et ce même à des taux élevés de conversion de réactif. Ce comportement catalytique est une des propriétés des zéolithes à taille de pores intermédiaire comme la ZSM-5 conventionnelle où la réaction catalytique a principalement lieu à l'intersection de ses canaux étroits ou sont localisés les sites acides forts, notamment les sites de Brønsted (OH pontés, bande à  $3609\text{ cm}^{-1}$ ) [24].



**Figure V-8 :** Conversion de m-xylène sur HZSM-5(15) (◆), -5(44) (■), -5(59) (▲), et 5(69) (○) en fonction du temps.



**Figure V-9 :** Taux d'isomérisation du m-xylène sur HZSM-5(15) (◆), -5(44) (■), -5(59) (▲), et -5(69) (○) en fonction du temps.

La conversion initiale de m-xylène (figure V-8), déterminée à la première minute de réaction, diminue de 48 à 5.3% avec l'augmentation du rapport Si/Al de la zéolithe de 15 à 69. Ceci peut être attribué à une diminution de la densité de sites acides notamment les sites forts de Brønsted nécessaires à la catalyse de la réaction d'isomérisation et de dismutation des xylènes [15, 21]. En effet, la densité de sites acides de Brønsted, déterminée à partir de la formule de la maille unitaire, diminue de 1.04 à 0.24 mmol/g tandis que celle des sites forts (Brønsted + Lewis) déterminée par TPD de NH<sub>3</sub> passe de 0.6 à 0.17 mmol/g (Tableau V-3). Malheureusement cette dernière technique ne permet pas de différencier les sites de Brønsted des ceux de Lewis.

Ces résultats sur l'acidité sont en accord avec ceux de la littérature qui montrent une diminution de la densité de sites acides forts [33, 34] notamment les sites de Brønsted [34] lorsqu'on diminue la teneur en aluminium de la charpente de la zéolithe. Une relation linéaire est reportée par Meshram et al. [33]. La conversion des aromatiques en isomérisation des xylènes [31, 35], en alkylation du toluène [35], de même que la conversion des alcanes dans les réactions de craquage [32, 38] est proportionnelle à la concentration en sites acides protoniques forts (OH à 3609 cm<sup>-1</sup>).

La figure V-10 montre que l'activité spécifique (turnover number ou TON) rapportée au nombre théorique de sites acides protoniques ou au nombre de sites forts (TPD de NH<sub>3</sub>) est très voisine pour les zéolithes HZSM-5(15) et HZSM-5(44) puis chute progressivement avec la diminution de la concentration en aluminium dans la charpente zéolithique. Les espèces AIER (9-7%) dans HZSM-5(44) et HZSM-5(15) peuvent créer dans ces deux zéolithes une 'superacidité' par interaction avec les hydroxyles pontés (Si-OH-Al), ce qui pourrait justifier leurs activités spécifiques proches.

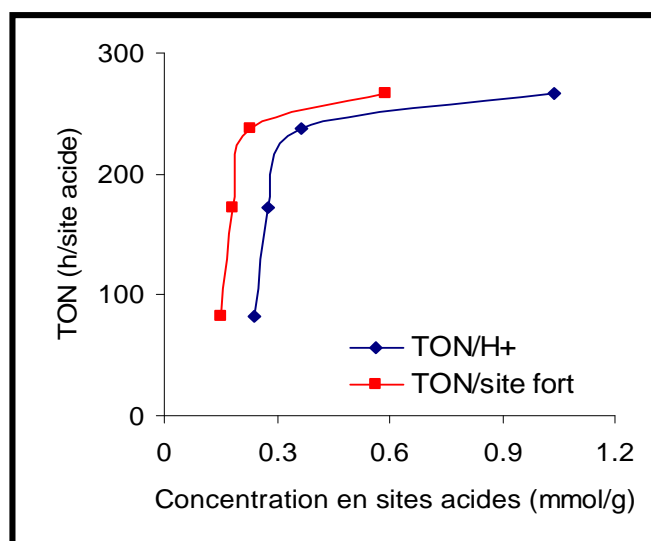


Figure V-10 : Activité spécifique ou TON en fonction de la concentration en sites acides.

Il est bien connu que les intermédiaires encombrés conduisant au coke ne peuvent s'accommoder dans l'espace étroit des intersections de canaux des zéolithes ZSM-5 [24, 67-69]. Une faible désactivation par des dépôts de coke est donc attendue pour nos échantillons. Ceci est vérifié par les courbes de désactivation sur les figures V-9 et V-10.

Après 6 heures de réaction, la perte d'activité totale (conversion totale) par rapport à l'activité initiale (première minute de réaction) est de 14, 20, 49 et 55% sur les zéolithes HZSM-5(15), -5(69), -5(59), et -5(44) respectivement. La stabilité catalytique suit l'ordre HZSM-5(44)<HZSM-5(59)<HZSM-5(69)<HZSM-5(15). En général, la stabilité catalytique des zéolithes augmente avec le rapport Si/Al de la zéolithe. Cet ordre n'est pas respecté pour la zéolithe HZSM-5(15) qui présente une désactivation relativement plus lente malgré une acidité plus importante. Ce résultat est inattendu.

Deux propriétés intrinsèques de la zéolithe qui sont l'acidité (densité, nature (Lewis, Brønsted), force) et la porosité jouent un rôle fondamental dans les propriétés catalytiques (activité, stabilité et sélectivités) du catalyseur zéolithique pour les réactions catalysées par les acides.

Les figures V-5 et V-6 et le tableau V-3 mettent en évidence des différences nettes entre les propriétés texturales de HZSM-5(15) et celles de HZSM-5(44 à 69). En effet, HZSM-5(15) présente un volume de mésopores relativement important par rapport à celui des micropores ( $V_{\text{més}} = 0.35 \text{ cm}^3/\text{g} \approx 4.4 V_{\text{micro}}$ ) et une surface externe des cristallites de  $108 \text{ m}^2/\text{g}$ .  $V_{\text{tot}}$  ( $0.43 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) de cette zéolithe est équivalent à celui d'une zéolithe HY désaluminée (résultat non publié). La mésoporosité de HZSM-5(15) est aussi confirmée par la distribution de la taille des mésopores centrée sur un diamètre maximum autour de 10 nm. Tous les autres échantillons disposent d'un volume microporeux ( $0.15\text{-}0.17 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) similaire à celui trouvé sur la zéolithe conventionnelle avec une faible surface externe ( $20\text{-}40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et un faible volume de mésopores notamment pour les zéolithes de rapport  $\text{Si}/\text{Al} \geq 59$ .

La mésoporosité dans HZSM-5(15) ne favorise pas la réaction de dismutation du m-xylène. La stabilité catalytique de cette zéolithe est probablement liée à une très faible rétention des précurseurs de coke due aux mésopores qui peuvent faciliter leur diffusion comme déjà observé sur zéolithes mésoporeuses ZSM-5 dans diverses réactions [39-45]. Les espèces extraréseau AlER à l'intérieur des pores et/ou à la surface externe des cristallites peuvent avoir un effet bénéfique en empêchant les intermédiaires encombrés de se former [70].

### 3.2 Sélectivités

Sur chaque zéolithe fraîche, les sélectivités en isomérisation (rapport p/o) et en dismutation/isomérisation (rapport D/I) ont été déterminées pour différentes conversions initiales de m-xylène (première minute de réaction). Les mesures sont réalisées en faisant varier la masse de catalyseur frais de 5 à 600 mg et en maintenant les autres conditions opératoires ( $T = 350\text{ °C}$ ,  $P_{\text{He}}/P_{\text{m-xylène}} = 15$ ,  $P_{\text{total}} = 1\text{ bar}$ ,  $\text{débit}_{\text{m-xylène}} = 2\text{ cm}^3/\text{h}$ ).

#### 3.2.1. Sélectivité p/o

La sélectivité de l'isomérisation (rapport p/o) apporte une information sur les propriétés de sélectivité de forme de la zéolithe en réaction du m-xylène reliées à la taille des pores, plus grande est la valeur du rapport p/o, plus petite est la taille des pores [17-20].

Dans le tableau V-5 sont portées, pour chaque zéolithe, les conversions initiales de m-xylène obtenues sur des échantillons frais, et les sélectivités en isomérisation (p/o) et en dismutation/isomérisation (D/I). Les valeurs initiales des rapports p/o et D/I sont obtenues par extrapolation de leurs courbes respectives  $p/o = f(\text{conv.})$  et  $D/I = f(\text{conv.})$  à taux de conversion de m-xylène nul.

Lorsque le taux de conversion de réactif est inférieure à 20%, les quatre zéolithes présentent une sélectivité pour le p-xylène avec  $p/o \geq 2$ , valeur supérieure à celle trouvée à l'équilibre thermodynamique qui est de 1.1 à 350°C [47]. Ainsi, à isoconversion de m-xylène ( $\approx 17\%$ ), le rapport p/o est de 2.2, 2.6, 2.7 et 2.0 sur HZSM-5(15), -5(44), -5(59) et -5(69) respectivement et la valeur du rapport initial, obtenu à taux de conversion proche de zéro, est de 3.7, 3.0, 2.6, et 2.3. Ces valeurs sont dans l'intervalle trouvé sur zéolithes HZSM-5 à larges particules [17, 18, 22, 23]. En effet, la taille des particules de nos échantillons (MEB) est supérieure ou égale à 1  $\mu\text{m}$ . La para-sélectivité de HZSM-5(15) est étonnante pour une zéolithe riche en mésopores. Ces derniers devraient conduire à une diminution du rapport p/o.

En effet, comparant le comportement catalytique d'une zéolithe microporeuse HZSM-5 à celui de deux zéolithes mésoporeuses de même rapport Si/Al de 15 en dismutation du toluène et en alkylation du toluène avec l'alcool isopropylique, Musilová et al. [43] ont montré que la présence de mésopores, introduits par un second template lors de la synthèse, a

un effet bénéfique sur l'activité et la stabilité catalytique et un effet négatif sur la para-sélectivité pour les réactions donnant des dialkylbenzènes en l'occurrence ici le p-xylène et le para-cymène. Par contre, la réaction d'isopropylation du p-xylène qui se fait à la surface externe est d'autant plus favorisée que le volume des mésopores est important, donc que la surface externe est élevée.

Cet effet négatif des mésopores sur la para-sélectivité a été montré sur une Hmordénite très désaluminée (Si/Al=80) lors de la transformation du m-xylène avec un rapport p/o de 1 au lieu de 1.4 sur la mordénite microporeuse (Si/Al=7.4) [36].

La para-sélectivité observée sur HZSM-5(15) peut être liée à la taille de ses particules ( $\leq 1 \mu\text{m}$ ). Il est bien connu que sur ZSM-5 la sélectivité en isomérisation du m-xylène (p/o) est gouvernée par le chemin de diffusion des xylènes (taille des pores, taille des cristallites), plus grand est celui ci plus élevé est le rapport p/o [25-28]. La présence des espèces AIER et de matériaux amorphes trouvés sur les micrographies MEB après réaction peuvent favoriser la diffusion du p-xylène, isomère le plus petit des xylènes. Les espèces AIER peuvent également en recouvrant les sites acides actifs à la surface externe limiter une isomérisation secondaire des xylènes qui conduit à une baisse du rapport p/o [70].

L'effet bénéfique des espèces AIER sur la sélectivité en p-xylène en dismutation du toluène et en isomérisation du m-xylène a été montré par Kürschner et al. [70] sur des zéolithes HZSM-5 ayant subies un traitement hydrothermal. Une perte de la para-sélectivité est observée après extraction de ces espèces AIER par des traitements acides.

### 3.2.2. Sélectivité D/I

Plus d'information concernant l'espace libre intracristallin peut être obtenue à partir de la distribution des isomères 1,2,3-, 1,2,4- et 1,3,5-TMB aussi bien que de la sélectivité D/I qui sont directement reliés à l'espace intracristallin disponible pour la formation des trois intermédiaires 1,1-diphénylméthane de la dismutation conduisant aux TMB et T.

Quelque soit le taux de conversion de m-xylène, la réaction de dismutation est très limitée et ce même pour l'échantillon le plus actif HZSM-5(15). La sélectivité initial D/I tend vers zéro (tableau V-5).

L'isomérisation du m-xylène sur HZSM-5 conventionnelle se ferait par un mécanisme monomoléculaire et la dismutation via les intermédiaires 1,1-diphénylméthane [17, 18, 21-23]. Aucun des trois intermédiaires conduisant chacun à un des trois isomères TMB avec le toluène ne peut s'accommoder dans les intersections de canaux étroits de la

ZSM-5 [17, 18, 21-23]. Le rapport D/I dépend aussi de l'acidité, cependant ce paramètre ne semble pas influencer ce rapport pour la zéolithe HZSM-5(15).

**Tableau V-5 :** Rapport p-xylène/o-xylène (p/o), dismutation/isomérisation (D/I), et distribution des isomères TMB à divers taux de conversion initiale de m-xylène sur zéolithes fraîches.

Sample	Conversion m-xylène: (mol.%)	Sélectivité		Distribution TMB (%)		
		p/o	D/I	1,2,3-	1,2,4-	1,3,5-
HZSM-5(15)	48.33	0.8	0.09	-	100	-
	39.71	1.43	0.06	-	100	-
	<b>16.34</b>	<b>2.17</b>	<b>0.11</b>	-	-	-
	6.21	3.36	0	-	-	-
	≈ 0	3.71	≈ 0	-	-	-
HZSM-5(44)	47.67	1.13	0.15	-	100	-
	39	1.39	0.17	-	100	-
	<b>16.79</b>	<b>2.59</b>	<b>0</b>	-	0	-
	4.92	3.11	0.02	-	0	-
	≈ 0	3.03	≈ 0	-	-	-
HZSM-5(59)	37.68	2.01	0.06	-	100	-
	<b>19.61</b>	<b>2.7</b>	<b>0.09</b>	-	100	-
	9.53	2.56	0	-	-	-
	6.56	2.66	0	-	-	-
	4.08	2.34	0.05	-	-	-
	≈ 0	2.60	0	-	-	-
HZSM-5(69)	<b>16.80</b>	<b>2.01</b>	<b>0</b>	-	-	-
	9.74	2.64	0	-	100	-
	3.8	2.20	0	-	-	-
	≈ 0	2.29	≈ 0	-	-	-
Equilibre Thermodynamique [47]				8	68	24

### 3.2.3. Distribution des TMB

La distribution des TMB (tableau V-5) montre clairement la production exclusive de l'isomère 1,2,4-TMB sur tous nos échantillons. Ces résultats sont en accord avec ceux reportés dans la littérature pour la zéolithe conventionnelle HZSM-5 [17, 18, 22, 23]. Les raisons stériques aux intersections de canaux sont invoquées pour expliquer ce résultat.

Malgré une forte mésoporosité, HZSM-5(15) affiche des propriétés de sélectivité de forme comme les zéolithes microporeuses HZSM-5(44 to 69). Les résultats des sélectivités confortent l'hypothèse de la transformation du m-xylène à l'intérieur des pores de HZSM-5(15).

## 4. OXYDATION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE (TPO)

Les échantillons frais sont cokés durant la transformation du m-xylène à 350°C pendant 6 heures avec une masse de 600 mg et un temps de contact de 0.347 heures. Afin d'essayer de comprendre le rôle des mésopores dans la formation du coke, une zéolithe microporeuse de rapport Si/Al de 15 (HZSM-5(15)<sub>micro</sub>) et d'acidité proche de HZSM-5(15), a été cokée dans les mêmes conditions opératoires que la série de zéolithes avec le m-xylène puis soumise à la technique TPO.

Après cokage, la couleur gris clair ou gris foncé pour HZSM-5(15)<sub>micro</sub> au lieu de blanc pour les catalyseurs frais indique la formation du coke et une faible teneur en carbone. La formation de coke est confirmée par les profils TPO des échantillons cokés (figure V-11).

Durant l'augmentation progressive de la température d'oxydation de 150 à 900°C sous courant d'oxygène dilué dans l'hélium, les seuls produits détectés par TCD sont le dioxyde de carbone formé et l'oxygène non consommé. L'eau formée est piégée à la sortie du réacteur par du perchlorate de magnésium. Tous les profils TPO montrent un seul pic correspondant au maximum de CO<sub>2</sub> formé, puis sa formation diminue jusqu'à l'élimination totale du coke.

Une décroissance de la teneur en coke est attendue avec l'augmentation du rapport Si/Al de la zéolithe de 15 à 69 à cause de la diminution de la densité de sites acides forts nécessaires à la formation de coke [68]. C'est ce qui est observé pour les zéolithes microporeuses HZSM-5(44 à 69), mais l'ordre est totalement inversé pour HZSM-5(15) qui a la teneur en coke la plus basse expliquant ainsi sa stabilité catalytique.

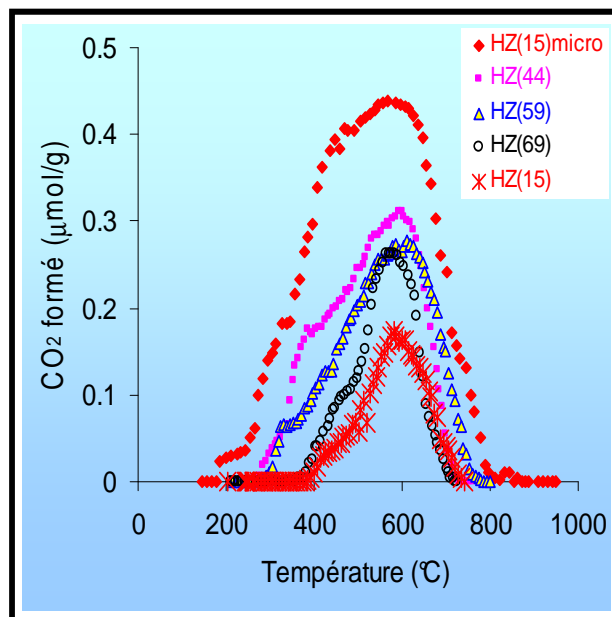


Figure V-11 : Profils TPO des zéolithes HZSM-5 cokées.

La teneur en carbone, estimée à partir des profils TPO, est respectivement de 0,5, 0,76, 1,32, 1,47 et 2,4 % pour les échantillons HZSM-5(15), -5(69), -5(59) -5(44) et HZSM-5(15)<sub>micro</sub>. Le profil TPO de HZSM-5(15)<sub>micro</sub> est au dessus de tous les autres profils. Ceci met en relief l'effet positif des mésopores dans la stabilité catalytique de HZSM-5(15). Une forte résistance au cokage des zéolithes riches en mésopores sont reportées pour diverses zéolithes utilisées dans différentes réactions et conditions opératoires [36, 39, 46]. Ces faibles teneurs en coke des échantillons sont une caractéristique des zéolithes de type MFI [67-69].

Il est bien connu que les intermédiaires 1,1-diphénylméthane et toutes les étapes d'alkylation, de cyclization et les réactions de transfert d'hydrogène sont fortement défavorisées sur les zéolithes MFI [67-69]. La formation de coke et la réaction d'oxydation du coke dépendent de la structure poreuse de la zéolithe et sont toutes deux considérées comme des réactions à sélectivité de forme [67-69].

Etudiant en opérando l'effet du coke, formé durant la réaction d'isomérisation de l'o-xylène, sur les différents groupements hydroxyles d'une zéolithe HZSM-5 (Si/Al = 29), Thibault-Starzyk et al. [24] attribuent la bonne stabilité catalytique de cette zéolithe au faite que le coke perturbe les groupements silanols à 3735 cm<sup>-1</sup> qui sont localisés à l'intérieur des pores. Ces groupements silanols indiquent la présence de défauts dans la structure ou le coke peut se loger sans affecter les hydroxyles forts aux intersections de canaux à 3609 cm<sup>-1</sup> qui sont actifs en isomérisation de l'o-xylène. La même hypothèse est avancé par Barbera et al. [71] durant la conversion du méthanol en hydrocarbures (MTH) qui corrént la vitesse de

désactivation au rapport des intensités ( $I$ ) des bandes OH à 3726 et 3745  $\text{cm}^{-1}$  ( $I_{3726}/I_{3745}$ ), bandes correspondantes respectivement aux groupements silanols internes dans les défauts de structure et aux silanols externes. La vitesse de désactivation augmente avec la densité de silanols internes [71]. Dans les zéolithes à larges pores comme la zéolithe HY, les sites acides protoniques les plus forts (OH à 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) sont les premiers à être perturbés par les dépôts de coke [68]. Le mode de désactivation des zéolithes HY et HZSM-5 semble très différent.

## CONCLUSION

Une série de quatre zéolithes HZSM-5 ont été préparés avec un rapport molaire Si/Al de charpente allant de 15 à 69 par la méthode hydrothermale en faisant varier le rapport Si/Al du gel de départ et en utilisant le template TPABr qui assure la microporosité des zéolithes. Les zéolithes sont préparées dans les mêmes conditions de synthèse (175°C, 24 h) et avec les mêmes traitements post-synthèse pour avoir la forme acide. Les zéolithes acides obtenues sont alors caractérisées par DRX, FTIR, MEB, ICP-AES,  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR, et adsorption de  $\text{N}_2$ .

Tous nos échantillons présentent une seule phase cristalline correspondante à celle de la ZSM-5 avec cependant une forte cristallinité pour ceux avec  $\text{Si/Al} \geq 44$ . Ces échantillons ( $\text{Si/Al} \geq 44$ ) affichent une morphologie et une microporosité typiques des zéolithes conventionnelles ZSM-5. Les spectres  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR montrent la présence d'aluminium extraréseau pour les zéolithes riches en aluminium ( $\text{Si/Al} = 15$  et 44).

Des différences importantes sont observées dans les propriétés texturales de HZSM-5(15) et celles des autres zéolithes qui sont classiques. HZSM-5(15), par rapport à son volume de mésopores et son volume de micropores peut être classée comme une zéolithe mésoporeuse. Elle présente une plus forte acidité, ce qui est logique par rapport à sa teneur en Al de réseau.

Sur tous nos échantillons, le m-xylène est converti par isomérisation. HZSM-5(15) présente de meilleures performances catalytiques (activité, para-sélectivité et stabilité) en transformation de m-xylène à 350°C. Les sélectivités initiales obtenues confirment la réaction du m-xylène à l'intérieur des micropores de cette zéolithe comme pour les autres échantillons. Les profils TPO des échantillons cokés dans les mêmes conditions confirment sa très faible teneur en coke.

La comparaison du profil TPO de HZSM-5(15) avec celui d'une zéolithe HZSM-5 microporeuse de même rapport Si/Al de 15 (HZSM-5(15)<sub>micro</sub>) et d'acidité très proche a montré que plus de coke est formé sur cette dernière zéolithe avec une teneur en coke qui suit l'ordre : HZSM-5(15) < HZSM-5(69) < HZSM-5(59) < HZSM-5(44) < HZSM-5(15)<sub>micro</sub>.

Ce résultat met en relief le rôle des mésopores sur la teneur en coke donc sur la stabilité catalytique en isomérisation du m-xylène de HZSM-5(15). La combinaison des effets des mésopores et des espèces AIER vraisemblablement contribue à la stabilité et à la para-sélectivité de cet échantillon.

## REFERENCES

- [1] G. T. Kokotailo, S.L. Lawton, D. Olson, *Nature* **272** (1978) 437.
- [2] V.J. Frillette, W.O. Haag, R.M. Lago, *J. Catal.* **67** (1981) 218.
- [3] D.M. Bibby, R.F. Howe, G.D. McLellan, *Appl. Catal. A* **93** (1992) 1.
- [4] M. Guisnet and N.S. Gnep, *zéolithes: Sciences and Technology* edited by: F. Ramoa Ribeiro, Alrio. E. Rodrigues, L. dean Rollman, claude Naccache. Nato ASI series. Serie E: Applied Sciences No 80, 1984, Martinus Nijhoff Publishers p.571.
- [5] T.-C. Tsai, S.-B. Liu, I. Wang, *Appl. Catal. A* **181** (1999) 355.
- [6] C. Marcilly, *Top. Catal.* **13** (2000) 357.
- [7] J. Das, A. B. Halgeri, *Catalysis Surveys from Asia*, Vol. 7, N° 1, 2003 p. 3.
- [8] M. Bejblová, N. Žilkova, J. Čejka, *Res. Chem. Intermed.*, Nos 5-7, **34** (2008) 439.
- [9] W. Vermeiren, J.-P. Gilson, *Top. Catal.* **52** (2009) 1131.
- [10] S. Al-Khattaf, M.N. Akhtar, T. Odeiro, A. Aitani, N.M. Tukur, M. Kubu, Z. Musilová-Pavlačková, J. Čejka, *Appl. Catal. A* **394** (2011) 176.
- [11] L.B. Young, S.A. Butter, W.W. Kaeding, *J. Catal.* **76** (1982) 418.
- [12] S. Zheng, A. Jentys, J. Lercher, *J. Catal.* **241** (2006) 304.
- [13] S. Al-Khattaf, *Chem. Engin. Proc.* **46** (2007) 964.
- [14] J.P. Breen, R. Burch, M. Kulkarni, D. McLaughlin, P.J. Collier, S.E. Golunski, *Appl. Catal. A* **316** (2007) 53.
- [15] J.A. Lercher, A. Jentys, A. Brait, *Mol Sieves* **6** (2008) 153.
- [16] Y. Traa, S. Sealy, J. Weitkamp, *Mol Sieves* **5** (2007) 103.
- [17] N.S. Gnep, J. Tejada, M. Guisnet, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **No1-2** (1982) I-5.
- [18] J.A. Martens, J. Perez-Pariente E. Sastre, A. Corma, P. Jacobs, *Appl. Catal. A* **45** (1988) 85.
- [19] B. Adair, C-Y. Chen, K.-T. Wan, M.E. Davis, *Microp. Mater.* **7** (1996) 261.

- [20] C.W. Jones, S.I. Zones, M.E. Davis, *Appl. Catal. A* **181** (1999) 289.
- [21] M. Guisnet, N.S. Gnep, S. Morin, *Micropor. Mesopor. Mater.* **35-36** (2000) 47.
- [22] F.J. Llopis, G. Sastre, A. Corma, *J. Catal.* **227** (2004) 227.
- [23] F.J. Llopis, G. Sastre, A. Corma, *J. Catal.* **242** (2006) 195.
- [24] F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, J.-P. Gilson, *Catal. Today* **70** (2001) 227.
- [25] P. Ratnasamy, G.P. Babu, A.J. Chandwadkar, S.B. Kulkarni, *Zéolithes* **6** (1986) 98.
- [26] G. Mirth, J. Čejka, J. Lercher, *J. Catal.* **139** (1993) 24.
- [27] J.-H. Kim, T. Kunieda, M. Niwa, *J. Catal.* **173** (1998) 433.
- [28] S. Al-Khattaf, *Ind. Ing. Chem. Res.*, **46(1)** (2007) 59.
- [29] S.M. Csicsery, *Zéolithes* **4** (1984) 202.
- [30] V.S. Nayak, V.R. Choudhary, *Appl. Catal.* **4** (1982) 333
- [31] G.P. Babu, S.G. Hegde, S.B. Kulkarni, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **81** (1983) 471.
- [32] R.B. Borade, S.G. Hegde, S.B. Kulkarni, P. Ratnasamy, *Appl. Catal.*, **13** (1984) 27.
- [33] N.R. Meshram, S.G. Hegde, S.B. Kulkarni, *Zéolithes* **6** (1986) 434.
- [34] J. Datka, Z. Piwowska, *Zéolithes* **8** (1988) 30.
- [35] J. Datka, Z. Piwowska, J. Rakoczy, B. Sulikowski, *Zéolithes* **8** (1988) 199.
- [36] A. Benamar, N.S. Gnep, A. Miloudi, M. Guisnet, 1<sup>er</sup> Congrès Franco-Maghrebin de Catalyse, Hammamet, Tunisia, 1990, p 69.
- [37] S. Morin, N.S. Gnep, M. Guisnet, *J. Catal.* **166** (1998) 281.
- [38] P. Borges, R. Ramos Pinto, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.C. Vedrine, E.G. Derouane, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **229** (2005) 127.
- [39] R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *Chem comm*, **2006**, 4489-4491
- [40] Y. Sun, R. Prins, *Appl. Catal. A* **336** (2008) 11.
- [41] M. Bjørgen, F. Joensen, M.S. Holm, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, S. Svelle, *Appl. Catal. A* **345** (2008) 43.
- [42] S. Abelló, A. Bonilla, J. Pérez-Ramirez, *Appl. Catal. A* **364** (2009) 191.

- [43] Z. Musilová, N. Žilková, S.-E. Park, J. Čejka, *Top. Catal.* **53** (2010) 1457.
- [44] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.* **269** (2010) 219.
- [45] A. Petushkov, S. Yoon, S.C. Larsen, *Microp. Mesopor. Mater.* **137** (2011) 92
- [46] N.S. Gnep, P. Roger, P. Cartraud, M. Guisnet, B. Juguin, C. Hamon, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 309, Série II, p. 1743. 1989.
- [47] D.R. Stull, E.F. Westrum, G.C. Sinke, "The Chemical Thermodynamics of Organics Compounds", Wiley Sons Editors, New York, 1969.
- [48] S.S. Pollack, J.W. Adkins, E.L. Wetzal, D. Newbury, *Zéolithes* **4** (1984) 181.
- [49] R.J. Argauer, and G.R. Landolt, U.S. Pat. (1972) 3 702 866.
- [50] A. Nastro and L.B. Sand, *Zéolithes* **3** (1983) 57.
- [51] L. Zhang, H. Liu, X. Li, S. Xie, Y. Wang, W. Xin, S. Liu, L. Xu, *Fuel Proc. Tech.* **91** (2010) 449.
- [52] T. Armaroli, L.J. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev, J. Patarin, G. Busca, *Appl. Catal. A* **306** (2006) 78.
- [53] W. Song, R.E. Justice, C.A. Jones, V.H. Grassian, S. C. Larsen, *Langmuir* **20** (2004) 8301.
- [54] M. Singh, R. Kamble, N. Viswanadham, *Catal. Lett.* **120** (2008) 288.
- [55] D.W. Breck, *Zéolithe Molecular Sieves*, Wiley Sons Editors, New York, 1974, chapt. 5, p. 415.
- [56] P.A. Jacobs, H.K. Beyer, J. Valyon, *Zéolithes* **1** (1981)161.
- [57] J.C. Jansen, F.J. van der Gaag, H. van Bekkum, *Zéolithes* **4** (1984) 369.
- [58] M.A. Ali, B. Brisdon, W.J. Thomas, *Appl. Catal. A* **252** (2003) 149.
- [59] W.J. Kim, M.C. Lee, D.T. Hayhurst, *Micropor. Mesopor. Mater.* **26** (1998) 133.
- [60] J. Kanellopoulos, A. Unger, W. Schwieger, D. Freude, *J. Catal.* **237** (2006) 416.

- [61] F. Thibault-Starzyk, I. Stan, S. Abelló, A. Bonilla, K. Thomas, C. Fernandez, J.-P. Gilson, J. Pérez-Ramirez, *J. Catal.* **264** (2009) 11.
- [62] Y. Li, S. Liu, S. Xie, L. Xu, *Appl. Catal. A* **360** (2009) 8.
- [63] S.-S. Kim, T. J. Pinnavaia, R. Damavarapu, *J. Catal.* **253** (2008) 289.
- [64] R.R. Pinto, P. Borges, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.C. Viedrine, E.G. Derouane, F.R. Ribeiro, *Appl. Catal. A* **284** (2005) 39.
- [65] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-Lopez, U. Simon, *Appl. Catal. A* **328** (2007) 174.
- [66] N. Katada, H. Igi, J. Kim, M. Niwa, *J. Phys.Chem. B* **110** (1997) 5969.
- [67] E.G. Derouane, B. Imelik et al. (Editors), *Catalysis by Acids and Bases*, (1985) 221.
- [68] M. Guisnet and P. Magnoux, *Appl. Catal. A* **212** (2001) 83-96
- [69] F. Bauer, H.G. Karge, *Mol. Sieves* **5** (2007) 249-364.
- [70] U. Kürschner, H.-G. Jerschewitz, E. Schreier, J. Völter, *Appl. Catal.* **57** (1990) 167.
- [71] K. Barbera, F. Bonino, S. Bordiga, T. V.W. Janssens, P. Beato, *J. Catal.* **280** (2011) 196–205.

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

### CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, nous avons utilisé deux zéolithes commerciales HY (CBV500 et CBV760) de rapport Si/Al de 6.5 et 51 respectivement et une série de quatre zéolithes HZSM-5 synthétisées au sein de notre laboratoire avec un rapport Si/Al allant de 15 à 69.

Les zéolithes HY fraîches ont été caractérisées par la diffraction de rayons X, la thermodésorption de pyridine suivie par infrarouge et l'adsorption de l'azote.

L'analyse par diffraction X a permis de vérifier la structure de type FAU pour nos échantillons et de calculer le paramètre de maille des zéolithes HY.

La thermodésorption de pyridine suivie par infrarouge a permis de quantifier la concentration en sites acides de Brønsted et de Lewis et de déterminer la force des sites. Le spectre a permis de mettre en évidence l'absence totale des bandes OH « superacides » à 3525 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  sur HY51 et que la désalumination conduit à la diminution de la densité des sites acides et de leur force.

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  ont mis en évidence la création de mésopores et un élargissement de la surface externe des cristallites avec la désalumination.

Testés dans les mêmes conditions opératoires lors de la transformation du m-xylène, la zéolithe HY51 est moins active mais plus stable que HY6.5. Ceci a été mis en évidence par les cinétiques de cokage sur les deux zéolites. La réaction de dismutation est plus favorisée sur HY6.5 que sur HY51.

La technique d'extraction du coke dans  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  après dissolution de la zéolithe dans HF à 40% a permis de voir que le coke formé sur HY6.5 est soluble à 100% dans le solvant pour des teneurs faibles en coke de la zéolithe (3%) et que au fur et à mesure que la teneur en coke augmente, le coke soluble diminue au détriment du coke insoluble. Le coke insoluble est très rapidement formé sur HY51 et ce même pour des teneurs relativement très faibles (<1%).

Sur HY6.5, le coke soluble semble un produit primaire de la formation de coke et le coke insoluble proviendrait de la croissance des molécules du coke soluble. Cette hypothèse ne semble pas si évidente pour le coke formé sur la zéolithe désaluminée HY51.

## Conclusion générale

L'analyse de la fraction de coke soluble par SM ou CG-SM a permis l'identification des principales familles des composés aromatiques et de voir leur évolution avec la teneur globale en coke de la zéolithe HY6.5.

Pour HY51, La fraction de coke soluble est formée de molécules aromatiques relativement légères de type  $C_nH_{2n-16}$  accompagnée de beaucoup d'autres molécules encore plus légères, ce qui rend la quantification et l'identification des composés assez difficile.

Les analyses des deux zéolithes cokées par TPO a permis de mettre en évidence une nature de coke plus réfractaire à l'oxydation sur HY51.

Les isothermes d'adsorption de  $N_2$  avant et après cokage ont permis d'évaluer l'effet du coke sur la porosité de la zéolithe, notamment les micropores et ce pour les deux zéolithes. Les dépôts de coke affectent surtout les micropores jusqu'à un blocage totale des pores notamment sur HY6.5.

L'effet du coke sur les bandes OH a été déterminé pour HY6.5 seulement avec la technique de mesure d'acidité par IR. Les bandes OH correspondantes aux sites acides les plus forts sont les premières bandes a être perturbées par les dépôts de coke.

La régénération in situ de la zéolithe HY6.5 fortement cokée (19.3%) a permis de mettre en évidence l'effet du gaz de régénération comme  $N_2$ ,  $H_2$  ou air à une température supérieure ( $500^\circ C$ ) à celle de la réaction ( $350^\circ C$ ) sur la régénération de l'activité catalytique en transformation du m-xylène.

Les analyses par TPO avant et après régénération des échantillons cokés ont permis de voir que  $N_2$  et  $H_2$  sont inefficaces pour éliminer totalement le coke de la zéolithe, ils le rendent même plus dur.

Les zéolithes HZSM-5 de rapport Si/Al allant de 15 à 69 ont été synthétisées par la voie hydrothermale dans une autoclave en acier inoxydable et en utilisant le template TPABr qui assure la microporosité de la zéolithe.

La structure de type MFI (ZSM-5) de tous nos échantillons a été vérifiée par DRX, FTIR et par MEB.

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  ont mis en évidence la présence d'une forte mésoporosité dans la zéolithe de faible rapport Si/Al de 15.

## Conclusion générale

L'acidité est estimée à partir de la quantité de  $\text{NH}_3$  désorbée par TPD entre 350 et 700°C dans une solution de HCl et par un dosage en retour par NaOH. La densité en sites acides forts diminue avec l'augmentation du rapport Si/Al.

Testées en réaction de m-xylène, la conversion initiale diminue avec la densité de sites acides forts. Toutes nos synthèses présentent la spécificité des zéolithes HZSM-5 ou la réaction bimoléculaire de dismutation et la formation de coke sont très limitées.

Les résultats de la désactivation au cours du temps et les résultats d'analyse du coke par TPO confirment la meilleure stabilité catalytique de la zéolithe de faible rapport Si/Al de 15.

Pour essayer de comprendre pourquoi est ce que cette zéolithe plus acide que les autres qui ont un rapport Si/Al plus grand se désactive moins, nous avons coké au m-xylène et dans les mêmes conditions opératoires une zéolithe strictement microporeuse et de même rapport Si/Al de 15. L'analyse par TPO de tous nos échantillons cokés ont mis en évidence l'effet des mésopores sur la stabilité catalytique en isomérisation du m-xylène.

Contre toute attente, notre synthèse avec Si/Al de 15 présente des propriétés de sélectivité de forme comme tous les autres échantillons qui sont microporeux avec une meilleure para-sélectivité et un faible rapport D/I. Ces résultats nous permettent de suggérer la transformation du m-xylène dans les micropores dans cette zéolithe riche en mésopores.

Des investigations plus poussées sont entreprises pour élucider le comportement particulier de cette zéolithe en utilisant d'autres réactions comme la transalkylation des aromatiques, les mesures d'acidité par IR en utilisant différentes molécules sondes comme la 2,4,6-collidine qui ne peut s'adsorber qu'à la surface externe.