

**ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE**

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**THESE DE DOCTORAT D'ETAT**

intitulée:

*Comportement catalytique du Palladium associé à des supports acides : Utilisation de la montmorillonite pontée à l'aluminium et au zirconium comme supports.*

**Présentée par Monsieur ISSAADI Rachid**

*Magister en Génie chimique*

*option catalyse et pétrochimie.*

Soutenue devant le jury composé de :

|                      |                              |                      |
|----------------------|------------------------------|----------------------|
| <u>Président :</u>   | Pr. Rabah KERBACHI           | E.N.P                |
| <u>Examineurs:</u>   | Pr. Hussein KHALAF           | U. de Blida          |
|                      | Pr. Moulay Hassan GUERMOUCHE | U.S.T.H.B            |
|                      | Dr. Ratiba DERRICHE          | E.N.P                |
| <u>Rapporteurs :</u> | Pr. Chems Eddine CHITOUR     | E.N.P                |
|                      | Dr. François GARIN,          | U.L.P. de Strasbourg |
| <u>Invités :</u>     | Dr. Afia MEFTI               | E.N.P                |
|                      | Dr. Abdelhafid FEGHOULI      | P.D.G, NAFTEC SPA    |

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*A ma femme et mes enfants,  
toute ma tendresse et mon affection.*

## Remerciements

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

Ce travail a été réalisé sous la direction de monsieur le Professeur C.E. CHITOUR, directeur du laboratoire de valorisation des énergies fossiles de l'Ecole Nationale Polytechnique en collaboration avec le Docteur F.GARIN directeur de recherche au laboratoire d'étude de la réactivité catalytique des surfaces et interfaces (LERCSI) de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg.

J'exprime ma reconnaissance à monsieur le Professeur C.E. CHITOUR qui a bien voulu me confier ce sujet de recherche. Qu'il trouve ici, l'expression de ma profonde gratitude pour l'aide, les conseils et les critiques qu'il m'a prodigués pendant ces recherches. Mes sincères et vifs remerciements s'adressent à Monsieur F. Garin, pour l'aide effective et efficace qu'il m'a accordé lors de nos nombreuses et fructueuses discussions durant mes séjours au LERCSI. Ce travail n'a pu être mené à bonne fin que grâce à sa collaboration de tout instant.

Mes remerciements vont également au Professeur R. KERBACHI pour avoir accepté de présider le jury, aux professeurs H. KHALAF de l'université de Blida et M.H. GUERMOUCHE de l'université des sciences et technologie Houari Boumédiène, aux docteurs R. DERRICHE, A MEFTI de l'Ecole Nationale Polytechnique et au Docteur A. FEGHOÛLI, P.D.G Sonatrach Holding RCH, NAPTEC SPA, pour l'honneur qu'ils me font de juger ce travail.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont collaboré à l'accomplissement de ce travail. Je pense en particulier à G. Maire, directeur du LERCSI de l'université Louis Pasteur pour l'aide matérielle et l'intérêt porté à ce travail; à J.L. SCHIMM-WEREY, P. WERHER et V. PITCHON pour leur aide apportée respectivement dans les mesures de microscope électronique, de physisorption et de chimisorption; au professeur P. Grangé, directeur de l'unité catalyse et de chimie des matériaux divisés de Louvain la Neuve pour les mesures d'acidité effectuées dans son laboratoire et à Messieurs A. Haouacine et M. Bouchrif de l'ENCC de Boumerdes pour les mesures de diffraction X et de fluorescence X.

Je remercie enfin tous mes collègues de l'Université Louis Pasteur, de l'Ecole Nationale Polytechnique et de l'Université de Blida pour leur concours sympathique et leurs encouragements.

|  |    |
|--|----|
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....   | 1  |
| <b>Chapitre I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....   | 8  |
| <i>1.1. Les réactions de réarrangement de squelette des hydrocarbures</i> .....                    | 9  |
| 1.1.1 Les mécanismes d'isomérisation.....  | 9  |
| 1.1.2 Les mécanismes de déshydrocyclisation-atomatisation.....                                     | 17 |
| 1.1.3 Les mécanismes de craquage C-C.....  | 18 |
| <i>1.2. Les oxydes dopés aux acides: cas de la zirconie sulfatée</i> .....                         | 19 |
| 1.2.1 Introduction.....  | 19 |
| 1.2.2 Préparation de la zirconie sulfatée.....   | 19 |
| 1.2.3 Propriétés texturales et structure cristalline.....  | 20 |
| 1.2.4 Propriétés acides et catalytiques.....   | 23 |
| 1.2.5 Influence de l'addition de certains métaux.....  | 24 |
| 1.2.6 Zirconie sulfatée promue par une fonction hydrogénante.....                                  | 25 |
| <i>1.3. Les argiles</i> .....  | 26 |
| 1.3.1 Introduction.....  | 26 |
| 1.3.2 Généralités sur la structure des minéraux argileux.....                                      | 27 |
| 1.3.3 Les argiles à piliers.....   | 31 |
| 1.3.3.1 Aspect historique sur les argiles à piliers.....   | 32 |
| 1.3.3.2 Paramètres régissant la préparation.....   | 36 |
| 1.3.3.3 Acidité des argiles pontées.....   | 37 |
| 1.3.3.4 Propriétés catalytiques des argiles pontées.....   | 40 |
| <i>1.4. L'oxyde de tungstène</i> .....   | 45 |
| <i>Références bibliographiques</i> .....   | 46 |
| <b>Chapitre II: TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET CARACTERISATION DES SUPPORTS ET CATALYSEURS</b> ..... | 53 |
| <i>II.1. Origine et caractérisation des produits utilisés:</i> .....                               | 54 |
| <i>II.2. Préparation des supports catalytiques:</i> .....  | 55 |
| II.2.1 Traitement de l'argile brute.....   | 55 |
| II.2.2 Préparation de la montmorillonite acide.....  | 55 |
| II.2.3 Préparation de la zirconie sulfatée.....  | 56 |
| II.2.4 Préparation de la montmorillonite pontée à l'aluminium.....                                 | 56 |
| II.2.4.1 préparation de la solution intercalante.....  | 56 |
| II.2.4.2 intercalation de la montmorillonite.....  | 56 |

|  |     |
|--|-----|
| II.2.5 Préparation de la montmorillonite pontée au zirconium.....                                    | 57  |
| II.2.6 Préparation de la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée.....                        | 58  |
| <i>II.3. Préparation des catalyseurs au palladium:</i> .....   | 58  |
| II.3.1 Activation des catalyseurs.....   | 59  |
| <i>II.4. Caractérisation des supports et des catalyseurs:</i> .....                                  | 61  |
| II.4.1 L'analyse chimique.....   | 61  |
| II.4.2 La diffraction aux rayons X.....  | 62  |
| II.4.3 La capacité d'échange cationique.....   | 62  |
| II.4.4 La physisorption d'azote à 77 K.....  | 63  |
| II.4.5 Mesure de l'acidité des solides.....  | 63  |
| II.4.5.1 Mesure de l'acidité globale de surface par<br>thermodésorption d'ammoniac.....              | 64  |
| II.4.5.2 Analyse des spectres de la pyridine adsorbée<br>sur les surfaces acides.....                | 64  |
| II.4.6 La microscopie électronique à transmission.....   | 66  |
| II.4.7 La chimisorption de CO.....   | 67  |
| <i>II.5. Conditions opératoires des tests catalytiques:</i> .....                                    | 69  |
| II.5.1 Mode opératoire.....  | 69  |
| II.5.2 Test catalytique.....   | 70  |
| II.5.3 Analyse des produits de la réaction et exploitation des résultats.....                        | 72  |
| II.5.4 Calcul de la vitesse globale.....   | 73  |
| II.5.5 Détermination de l'énergie d'activation apparente<br>et des ordres de réaction.....           | 75  |
| II.5.6 Vérification du régime cinétique.....   | 76  |
| II.5.7 Molécules sondes utilisées pour étudier nos catalyseurs.....                                  | 77  |
| II.5.8 Précision des résultats.....  | 78  |
| <i>II.6. Résultats des caractérisations :</i> .....  | 79  |
| II.6.1 De l'argile de départ.....  | 79  |
| II.6.2 Des argiles pontées.....  | 80  |
| II.6.2.1. Par diffraction aux rayons X.....  | 80  |
| II.6.2.2. Par la mesure de la capacité d'échange<br>cationique résiduelle et l'analyse chimique..... | 83  |
| II.6.2.3. Par physisorption d'azote à 77 K.....  | 85  |
| II.6.2.4. Par thermodésorption d'ammoniac.....   | 89  |
| II.6.2.5. Par spectrométrie IR de la pyridine adsorbée.....  | 92  |
| II.6.3 Des catalyseurs palladium déposé sur montmorillonites pontées.....                            | 95  |
| II.6.3.1. Par thermodésorption d'ammoniac.....   | 96  |
| II.6.3.2. Par spectrométrie IR de la pyridine adsorbée.....  | 98  |
| II.6.3.3. Par microscopie électronique à transmission.....   | 100 |
| II.6.3.4. Par chimisorption de CO.....   | 101 |
| II.6.4 Des catalyseurs dits « de référence ».....  | 106 |
| <i>II.7. Discussion</i> .....  | 108 |

|  |     |
|--|-----|
| <i>II.8. Conclusion</i> .....            | 113 |
| <i>Références bibliographiques</i> ..... | 115 |

**Chapitre III. ETUDE DES CATALYSEURS PALLADIUM DEPOSE SUR OXYDES**..... 117

*Introduction*..... 118

*III.1. Etude des systèmes Pd/alumine, Pd/silice, Pd/zircone:*..... 119

|  |     |
|--|-----|
| III.1.1 Réactivité des supports sans palladium.....  | 119 |
| III.1.2 Détermination des conditions opératoires où le processus diffusionnel est négligeable.....         | 119 |
| III.1.3 Influence du taux de conversion sur les distributions des produits de la réaction des hexanes..... | 122 |
| III.1.4 Influence de la température de la réaction.....  | 128 |
| III.1.5 Résultats cinétiques.....  | 134 |
| III.1.6 Discussion sur les systèmes Pd/alumine, Pd/silice, Pd/zircone.....                                 | 139 |

*III.3. Etude des systèmes Pd/oxyde de tungstène, Pd/zircone sulfatée*..... 142

|   |     |
|---|-----|
| III.3.1 Réactivité des supports sans palladium.....   | 142 |
| III.3.2 Détermination des conditions opératoires où le processus diffusionnel est négligeable.....            | 144 |
| III.3.3 Influence du taux de conversion sur les distributions des produits de la réaction des hexanes.....    | 144 |
| III.3.4 Influence de la température de réaction.....  | 150 |
| III.3.5 Résultats cinétiques.....   | 156 |
| III.3.6 Effet des conditions de prétraitement des catalyseurs Pd/oxyde de tungstène, Pd/zircone sulfatée..... | 163 |
| III.3.7 Stabilité du catalyseur Pd/zircone sulfatée.....  | 170 |
| III.3.8 Discussion sur les systèmes Pd/oxyde de tungstène, Pd/zircone sulfatée.....                           | 172 |

*III.4. Conclusion*..... 177

*Références bibliographiques*..... 178

**Chapitre IV. ETUDE DES CATALYSEURS PALLADIUM ASSOCIE AUX ARGILES PONTEES A L'ALUMINIUM ET AU ZIRCONIUM**..... 179

*Introduction*..... 180

*IV.1. Réactivité des supports sans palladium*..... 180

|   |     |
|---|-----|
| <i>IV.2. Détermination des conditions opératoires où le processus diffusif est négligeable.....</i>         | 182 |
| <i>IV.3. Influence du taux de conversion sur les distributions des produits de la réaction.....</i>         | 183 |
| IV.3.1 Isomérisation du 2-méthylpentane.....  | 184 |
| IV.3.2 Hydroconversion du n-hexane.....   | 187 |
| IV.3.3 Hydrogénolyse du méthylcyclopentane.....   | 188 |
| <i>IV.4. Influence de la température de réaction.....</i>   | 189 |
| IV.4.1 Réaction du 4-méthylpentène, 2-méthylpentane et n-hexane.....  | 189 |
| IV.4.2 Hydrogénolyse du méthylcyclopentane.....   | 195 |
| IV.4.3 Réaction du cyclohexane.....   | 198 |
| <i>IV.5. Résultats cinétiques.....</i>  | 200 |
| IV.5.1 Energies d'activation apparentes.....  | 200 |
| IV.5.2 Influence de la pression partielle de l'hydrogène sur l'activité du catalyseur PdZrMS.....           | 201 |
| IV.5.3 Influence de la pression partielle de l'hydrocarbure sur l'activité du catalyseur PdZrMS.....        | 204 |
| <i>IV.6. Influence des conditions de prétraitement sur l'activité de PdZrMS.....</i>                        | 205 |
| IV.6.1 Effet de la température de calcination.....  | 205 |
| IV.6.2 Effet de la température de réduction.....  | 207 |
| <i>IV.7. Influence du temps de réaction sur l'activité de PdZrMS.....</i>                                   | 209 |
| <i>IV.8. Discussion sur les systèmes Pd associé aux argiles pontées.....</i>                                | 211 |
| <i>IV.9. Conclusion.....</i>  | 219 |
| <i>Références bibliographiques.....</i>   | 220 |
| <b>Chapitre V. ISOMERISATION D'UN CONDENSAT ISSU DE LA RAFFINERIE D'ALGER SUR LE CATALYSEUR PdZrMS.....</b> | 221 |
| <b>CONCLUSION GENERALE.....</b>   | 227 |
| <b>ANNEXES.....</b>   | 232 |

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS UTILISES.

**MNa** : Montmorillonite sodique, **MH** : montmorillonite acidifiée  
**AlMNa** : montmorillonite sodique pontée par des piliers d'aluminium,  
**AlMH** : montmorillonite acide pontée par des piliers d'aluminium,  
**ZrM** : montmorillonite pontée par des piliers au zirconium,  
**ZrMS** : montmorillonite pontée par des piliers au zirconium et sulfatée,  
**ZrS** : oxyde de zirconium sulfatée,  
**PdAl** : Catalyseur à 1% poids de palladium déposé sur alumine,  
**PdSi** : Catalyseur à 1% poids de palladium déposé sur silice,  
**PdZr** : Catalyseur à 1% poids de palladium déposé sur zircone,  
**PdW** : Catalyseur à 1% poids de palladium déposé sur oxyde de tungstène,  
**PdZrS** : Catalyseur à 1% poids de palladium déposé sur zircone sulfatée,  
**PdAlMNa** : catalyseur à 1% poids de palladium déposé sur montmorillonite sodique pontée par des piliers d'aluminium,  
**3,65PdAlMNa** ou **PdsAl-MNa** : catalyseur à 3,65% poids de palladium déposé sur montmorillonite sodique pontée par des piliers d'aluminium,  
**PdAlMH** : catalyseur à 1% poids de palladium déposé sur montmorillonite acide pontée par des piliers d'aluminium,  
**PdZrMS** : catalyseur à 1% poids de palladium déposé sur montmorillonite pontée par des piliers au zirconium et sulfatée,  
**C.E.C** : capacité d'échange cationique, **TPD** : Température programmée de désorption,  
 $r_T$  : vitesse de la réaction ( $\mu\text{mole/g, h}$ ),  $\alpha_{T_1}$  : Taux de conversion, **W** : masse de catalyseur (g)  
 $F_0$  : flux d'hydrocarbure ( $\mu\text{mole/h}$ ),  
 $P_{HC}$  : pression partielle de l'hydrocarbure ;  $P_{H_2}$  : pression partielle de l'hydrogène,  
 $S_i$  : Sélectivité en produit i, ;  $S_H$  : sélectivité en hydrogénolyse,  
**C<sub>1</sub>** : méthane ; **C<sub>2</sub>** : éthane ; **C<sub>3</sub>** : propane, **iC<sub>4</sub>** : isobutane ; **C<sub>4</sub>** : butane ; **iC<sub>5</sub>** : isopentane ;  
**C<sub>5</sub>** : pentane ; **cC<sub>5</sub>** : cyclopentane ; **2,2DB** : 2,2diméthylbutane ; **2,3DB** : 2,3diméthylbutane ;  
**4MIP** : 4méthylpentène ; **2MP** : 2méthylpentane ; **3MP** : 3méthylpentane ; **4MIP** :  
4méthylpentène ; **MCP** : Méthylcyclopentane ; **nC<sub>6</sub>** : n-hexane ; **Bz** : benzène ; **cC<sub>6</sub>** :  
cyclohexane.



**MOTS CLES :**

Catalyse acide, montmorillonite, pontage, acidité, zircone sulfatée, isomérisation.

ملخص

المورموريلونيت المعددة بـ Al و Zr على التوالي، تم تحضيرها في البداية بعد نقية الصاعسان الغضاري لمغنة (منطقة بالقرب الجزائر) بواسطة كلورات الألومنيوم و كلورات الزركونيوم. الغضار المعد بـ Al و Zr تم تحضيرها في أفضل الشروط التجريبية، تتميز بعدد كبير يتراوح بين 1.7 نانومتر إلى 1.8 نانومتر، ومساحة سطحية بين 250-300 م<sup>2</sup>/غ و استقرار حراري جيد إلى غاية 600 م° . الغضار المعد بـ Al و الخضر حمضيا تتميز بتأثير إيجابي على انبعاث البنزين (1.9 نانومتر بعد التحفيز وعند 400 م°)، مساحة سطحية (350 م<sup>2</sup>/غ) و الحموضة السطحية. الارتفاع في الحموضة لنوع برونستاد. إن إدخال المركبات السلفاتية بداخل المورموريلونيت-Zr يخفض الاستقرار الحراري، المساحة السطحية و النفاذية لكن تشمل ارتفاع حموضتها و ثباتها. تفاعلات الإرجاع مع الهكسان، 1% وزن Pd الغضار المعد Al الخضر حمضيا و 1% وزن Pd الغضار المعد بـ السلفات-Zr تطور النشاطية و نوعية مماثلة أحسن بكثير مقارنة مع الغضار المعد الغضار المعد بـ السلفات-Zr كقاعدة زمنية من 2 إلى 3 أحسن نشاطية مقارنة مع المنشطات الأخرى. باستخدام الهكسان الحلقي كغساعات، حسو أحسن مؤشر لتحديد الشروط و الطريقة للتفاعلات المروجة المسار، القوة المعدية أو الحموضة السطحية المحددة على التفاعلة. هذا يسمح لنا بتحديد الآلية المسيطرة على التفاعل.

Résumé

Des montmorillonites pontées à l'Al et au Zr sont préparées à partir de la bentonite purifiée de Maghnia (ouest de l'Algérie) et des solutions chlorohydratées d'Al et d'oxychlorure de zirconium. Ces argiles pontées à l'Al et au Zr préparées dans les meilleures conditions de synthèse, possèdent une distance basale de l'ordre de 1.7 à 1.8 nm, une surface spécifique comprise entre 250 et 300 m<sup>2</sup>/g et une bonne stabilité thermique à 600°C. L'activation acide de l'argile avant pontage par les piliers d'Al montre un effet bénéfique sur la distance basale (1.9 nm après activation thermique à 400°C), sur la surface spécifique (350 m<sup>2</sup>/g) et sur l'acidité globale. L'augmentation de l'acidité est essentiellement du type Bronsted. La sulfatation de la montmorillonite pontée au Zr diminue la stabilité thermique, la surface spécifique et la porosité mais engendre une grande et forte acidité. Dans les réactions de contact des hexanes, les catalyseurs 1% (poids) Pd/Al-montmorillonite acidifiée et 1% (poids) Pd/Zr-Montmorillonite sodique sulfatée développent des activités et des sélectivités en isomérisation nettement plus grandes par comparaison à celles obtenues sur les montmorillonites pontées conventionnelles. Le support Zr-montmorillonite sulfatée est 2 à 3 fois plus actif que les autres supports. L'utilisation des hexanes cycliques comme réactifs, est un bon indicateur pour quantifier et déterminer quelle sont les paramètres qui gouvernent le chemin réactionnel : les sites métalliques ou bien les sites acides localisés sur le support. Ceci nous permet alors de déterminer quel mécanisme réactionnel prédomine.

Abstract

Al-pillared and Zr-pillared montmorillonite were first prepared by reacting a purified bentonite from deposit in Maghnia (in the west of Algeria) with a solution of aluminium chlorohydrate and zirconyl chloride solutions. The Al and Zr-pillared clays prepared in the most favorable conditions have a basal spacing of about 1.7 nm to 1.8 nm, a surface area between 250-300 m<sup>2</sup>/g and a good thermal stability was found at 600°C. The acid-activated clay before Al-pillaring have a benefic effect in basal spacing (1.9 nm after thermal treatment at 400°C), surface area (350 m<sup>2</sup>/g) and total acidity. The improvement in acidity is mainly of the Bronsted acid type. The introduction of sulfates into Zr-pillared montmorillonite decreases the thermal stability, the surface area and the porosity but induces a strong and high acidity. In contact reactions of hexanes, 1wt%Pd/Al-pillared acid-activated montmorillonite and 1wt% Pd/sulfated zirconium pillared sodium montmorillonite catalysts exhibit activities and isomerization selectivities much better compared to those obtained on conventional pillared montmorillonite. The sulfated zirconia pillared montmorillonite support is 2 to 3 times mores active than the other supports. The use of cyclic hexanes as reactants is a good indicator to quantify and to determine which parameters governs the reaction pathway either, the strength of the metal sites or the acid sites located on the support. Thus, it permits us to determine which mechanism will dominate.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

*Introduction générale*

## INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la majeure partie des produits chimiques sortant de l'industrie, est le fait de divers procédés chimiques catalytiques au cours d'une ou plusieurs étapes de leur élaboration. Ainsi la quasi-totalité de l'industrie chimique et pétrochimique est tributaire de la catalyse et avant tout de la catalyse de contact ou catalyse hétérogène. Les catalyseurs sont en effet utilisés dans tous les secteurs de l'industrie chimique :

- Dans la chimie des engrais (synthèse de l'acide nitrique, acide sulfurique, ammoniac, éthanol, aromatiques),
- Dans la pétrochimie (synthèse d'intermédiaires chimiques et de polymères),
- Dans le raffinage (craquage catalytique, isomérisation, hydrotraitement),
- Dans les techniques de dépollution (diminution des émissions de monoxyde de carbone, des oxydes d'azote et des hydrocarbures issus des gaz d'échappement automobiles),
- Dans la chimie fine et l'industrie pharmaceutique.

Plus de 90% des molécules issues des coupes pétrolières subissent un acte catalytique au cours de leur transformation et près de 80% des produits chimiques sont synthétisés à l'aide de catalyseurs [1].

Il apparaît donc que l'industrie du pétrole est la plus grosse consommatrice de catalyseurs et c'est avec les procédés de transformations d'hydrocarbures (cracking et reformage) visant à obtenir des carburants à indice d'octane<sup>1</sup> élevé, qu'à débuté dans les années 30 la catalyse hétérogène.

Le reformage catalytique en particulier, est un procédé très important du raffinage du pétrole. Son but est de produire des essences adaptées aux spécifications des moteurs à fort taux de compression c'est à dire des essences à indice d'octane<sup>1</sup> élevé. Cette unité produit également de l'hydrogène indispensable pour les procédés d'hydrotraitement.

---

<sup>1</sup> L'indice d'octane (I.O) est la mesure de la qualité de combustion dans les voitures à essence. Il caractérise la résistance à l'auto-inflammation des essences et se mesure sur une échelle sans dimension comprises entre 0 et 100. On distingue l'indice d'octane recherche RON mesuré sur un moteur expérimental et l'indice d'octane moteur mesuré sur des moteurs de véhicule en série. L'indice d'octane augmente avec le degré de ramification de la chaîne carbonée des alcanes. Les hydrocarbures de référence sont le n-heptane (RON = 0) et l'iso-octane - i.e. 2,2,4-triméthylpentane - (RON = 100).

L'optimisation de l'indice d'octane pour un carburant destiné au secteur automobile se faisait jusqu'à la fin des années 80 par l'adjonction d'alkyles de plomb.

Une solution de substitution à l'ajout de plomb consiste à ajouter aux essences des composés oxygénés tels que le MTBE<sup>2</sup>, l'ETBE<sup>3</sup> ou le TAME<sup>4</sup> dont les propriétés physiques sont proches de celles des hydrocarbures.

Récemment, la nouvelle réglementation sur les carburants qui prohibe l'utilisation du plomb dans les essences et limite le taux d'aromatiques et d'oléfinés pour des raisons de protection de l'environnement a conduit à optimiser à nouveau cet indice au niveau de l'unité de reformage par l'évolution du procédé vers un procédé régénératif qui utilise des conditions opératoires très sévères (haute température de 495 à 540°C et basse pression 5 bars).

La troisième voie utilise pour augmenter le N.O. des essences une méthode efficace basée sur l'augmentation des hydrocarbures ramifiés dans la composition des essences. En effet les normales paraffines ont un NO faible alors que les alcanes ramifiés ont un NO élevé [2]. C'est pour cette raison essentielle que beaucoup de travaux de recherche se sont orientés vers le développement de procédé qui convertissent par isomérisation de la coupe C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> paraffinique en essence à haut indice d'octane puisqu'un gain de 30 à 40 unités de ce dernier pourrait être obtenu sans introduire d'aromatiques [3]. La figure 1 qui suit, propose un schéma simplifié de l'implantation de l'unité d'isomérisation dans un schéma de raffinage.

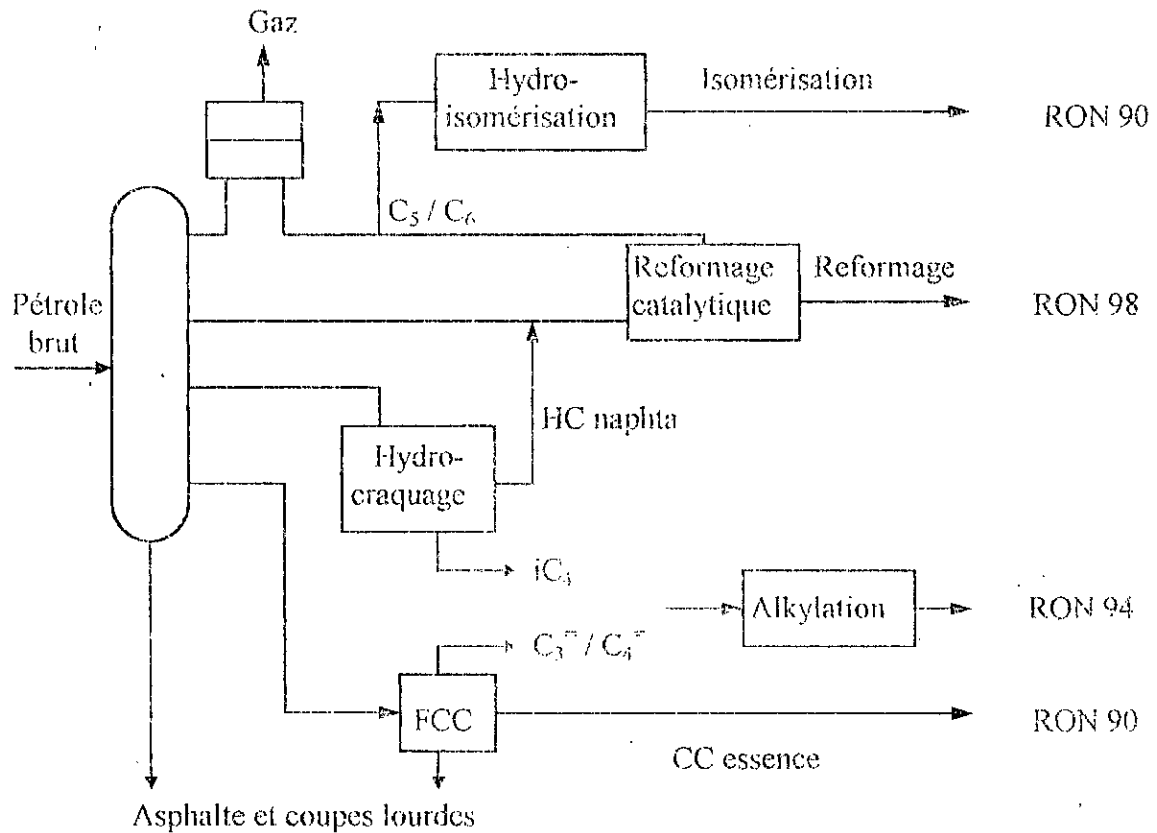
Du point de vue thermodynamique, l'isomérisation des paraffines normales de C<sub>4</sub> à C<sub>7</sub> est une réaction équilibrée favorisée à des températures relativement basses. Par conséquent des catalyseurs actifs à ces températures sont recherchés.

Dans les procédés industriels, la réaction d'isomérisation est caractérisée par des rendements élevés (> 95%) pour 40-60% de conversion. Industriellement, elle ne concerne que la fraction C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>. Les catalyseurs industriels d'isomérisation sont actuellement à base de platine déposé sur alumine chlorée (le chlore confère un caractère acide au catalyseur) et ils travaillent à basse température (150°C). Ces systèmes sont progressivement remplacés par des catalyseurs zéolithiques bifonctionnels opérant à 250°C.

<sup>2</sup> méthyl- tertio butyl éther, (RON = 118).

<sup>3</sup> éthyl tertio butyl éther (RON = 118).

<sup>4</sup> tertio amyl méthyl éther (RON = 114).



**Figure 1** : Implantation de l'unité d'isomérisation dans un schéma de raffinage simplifié.

Le problème majeur de ces systèmes est leur déactivation qui est principalement due à :

- la formation de dépôt de coke,
- l'empoisonnement par le S, les composés azotés, l'eau, la présence de certains métaux (As, Pd, Cu, Hg, Ni, V).

Il a été montré que les métaux nobles seuls, pouvaient également isomériser les n-paraffines [4]. Cependant, la vitesse d'isomérisation sur un catalyseur bifonctionnel est nettement plus grande que sur un catalyseur métallique. De plus, l'isomérisation a lieu essentiellement sur les sites acides des solides.

Les catalyseurs à base de métaux nobles dispersés sur des oxydes de grande surface possédant des propriétés acido-basique ou neutre constituent donc une classe importante de catalyseurs de l'industrie du raffinage et les propriétés de tels systèmes sont liées à la nature du support, du métal ainsi qu'au degré de dispersion du métal sur le support.

De tous les métaux de transition, le platine est le plus intéressant pour son activité et sa sélectivité élevées lors de l'isomérisation et de l'aromatisation. L'iridium, le

palladium et le rhodium sont également actifs pour ces réactions mais avec des sélectivités plus faibles [5]. Le palladium avait été jusqu'à une date récente essentiellement utilisé pour l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés [6]. De nos jours, il prend une place importante dans la catalyse des hydrocarbures saturés, notamment dans les réactions d'isomérisation, d'aromatization et d'hydrogénolyse [7,8] du fait de son coût plus faible que celui des autres métaux et cela, bien qu'il soit moins actif et moins sélectif que le platine pour ces réactions.

Par ailleurs, l'utilisation des argiles dans le domaine de la catalyse ainsi que les progrès et développements récents sur les argiles à piliers laissent entrevoir de nouvelles possibilités d'application en tant que catalyseurs ou support catalytique acide pour une grande variété de réaction telle que le craquage, l'alkylation ou encore l'isomérisation. L'acidité que développe cette classe de matériau dépend essentiellement des conditions de préparation et de l'agent pontant [9].

Dans cette étude, nous nous proposons de déterminer les propriétés catalytiques du palladium associé à différents supports présentant des propriétés différentes (acide, neutre, réductible, "super-acide"). Parmi ces supports, nous avons sélectionné :

- des oxydes classiques neutre tels la  $\gamma$ -alumine, la silice et l'oxyde de zirconium,
- un oxyde réductible : l'oxyde de tungstène,
- des argiles à piliers pontées à l'aluminium et au zirconium,
- enfin des "super-acides" obtenus par sulfatation de la zirconite et de l'argile pontée au zirconium.

L'activité catalytique de ces catalyseurs sera étudiée dans l'isomérisation des hexanes.

L'originalité de cette étude se situe à plusieurs niveaux :

1- Dans l'utilisation de la bentonite algérienne de Maghnia en tant que matière première servant à la fabrication d'un support catalytique acide, de grande surface spécifique et microporeux. La structure et les propriétés d'un tel support sont très proches de celles des zeolites,

2- Dans la mesure des propriétés catalytiques isomérisantes, de catalyseurs bifonctionnels palladium-argile pontée,

3- Dans l'étude des mécanismes réactionnels du palladium lorsqu'il est associé à des supports présentant des acidités différentes,

4- Enfin, à l'application de ce type de catalyseurs à l'isomérisation d'une coupe pétrolière réelle issue de la raffinerie d'Alger.

Comme nous allons étudier le comportement catalytique de divers systèmes variant par la nature du support utilisé : oxydes réfractaires classiques neutres (silice, alumine, oxyde de zirconium), oxyde réductible dont l'acidité varie en fonction de l'état de réductibilité (oxyde de tungstène), solides récents présentant des superacidités (zircone sulfatée) ou encore les argiles pontées dont l'acidité dépend de l'agent pontant et des conditions d'intercalation, nous exposerons **dans un premier chapitre** un aperçu bibliographique sur respectivement :

- Les principaux mécanismes réactionnels proposés en catalyse métallique et en catalyse acide pour le réarrangement des alcanes,
- La zircone sulfatée et ses propriétés catalytiques,
- Les argiles et en particulier les argiles pontées ainsi que leur utilisation en catalyse,
- Les propriétés catalytiques de l'oxyde de tungstène.

**Le deuxième chapitre** aura trait aux manipulations réalisées, ainsi qu'aux analyses effectuées. Il comprend deux parties : la première partie propose une description complète des protocoles expérimentaux mis en œuvre lors de la préparation et de l'activation réactionnelle des catalyseurs étudiés. Les méthodes de calcul des grandeurs caractéristiques y sont également expliqués. La deuxième partie rend compte des caractérisations physiques et chimiques entreprises pour l'identification de nos matériaux catalytiques. L'ensemble des techniques utilisées est décrit, puis les résultats des caractérisations de nos systèmes y sont présentés à la suite et discutés.

**Le troisième chapitre** concerne une étude détaillée de l'influence des conditions opératoires (température de réaction, flux d'hydrocarbure, pressions partielles de l'hydrogène et de l'hydrocarbure) sur la réactivité catalytique des systèmes utilisés dans les réactions d'isomérisation des hexanes. Ce chapitre est également divisé en deux parties selon les systèmes étudiés :

- la première partie est réservée aux systèmes Pd supporté respectivement sur  $\gamma$ -alumine, silice et oxyde de zirconium,
- la deuxième partie est réservée aux systèmes Pd supporté sur oxyde de tungstène et oxyde de zirconium sulfaté.

**Dans le chapitre IV**, la même étude est menée, mais cette fois-ci, sur les systèmes Pd/argiles pontées. Les argiles pontées étudiées sont : la montmorillonite sodique pontée avec des piliers d'aluminium (notation AIMNa), la montmorillonite acidifiée au préalable puis pontée avec des piliers d'aluminium (notation : AIMH) et enfin la montmorillonite pontée avec des piliers de zirconium et sulfatée (notation ZrMS). Une approche cinétique est développée sur le système PdZrMS. Une application pratique est également réalisée sur ce catalyseur en étudiant l'hydroisomérisation d'une charge pétrolière réelle issue d'un condensat algérien.

Notre étude se termine par une conclusion générale et une ouverture vers d'autres perspectives de l'application des argiles à piliers dans le raffinage du pétrole.

### ***Références bibliographiques:***

1. Clark, P. Matuszak, N.C. Carter, J.S. Cromeane, *Ing. Eng. Chem*, 45 (1953) 803.
2. Scherzer, *Chat. Rev. Eng.* 31 (1989) 215.
3. Pines, *The chemistry of catalytic hydrocarbons conversion*, Acad. N.Y. (1981).
4. Gault, *Adv. Chat. Relat. Subj.* 30 (1981) 1.
5. Muller, F.G. Gault, *IV Inter. Congress on Catal.*, Moscow, paper 15 (1968).
6. Bond, P.B. Wells, *Adv. Catal.*, 15 (1964) 91.
7. Gault, *Adv. Catal.* 30 (1964) 91.
8. Gault, *Gazz Chim. Ital.* 109 (1979) 255.
9. Figueras, *Chat. Rev. Sci. Eng.* 30 (1988) 457.



**Chapitre I :**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## Introduction :

Le réarrangement squelettal des hydrocarbures constitue une partie importante des réactions catalytiques. Cette transformation peut se faire selon plusieurs chemins catalytiques qui sont: les réactions de craquage<sup>1</sup>, d'isomérisation<sup>2</sup>, de déshydrogénation ou encore d'aromatisation.

Nous exposerons dans ce qui suit, les principaux mécanismes de réarrangement des hydrocarbures et décrits dans la bibliographie. Leur compréhension permet de mieux situer le rôle joué par chacun des sites actifs d'un catalyseur: site métallique, site acide ou encore leur possible interaction mutuelle.

### 1.1. Les réactions de réarrangement de squelette des hydrocarbures :

#### 1.1.1. Les mécanismes d'isomérisation :

Le premier mécanisme proposé pour la réaction d'isomérisation est le mécanisme bifonctionnel de Mills et al. en 1953 [1]. Selon ce mécanisme, le métal joue le rôle d'hydrogénant et de déshydrogénant, le support acide servant à protoner l'oléfine formée et à l'isomériser. Selon, Weisz [2], un alcane serait premièrement déshydrogéné sur le site métallique pour devenir un alcène. Après diffusion de cette espèce insaturée jusqu'à un site acide du support pour être protoné, l'ion carbénium<sup>3</sup> formé serait réarrangé ou coupé en  $\beta$ -scission.

<sup>1</sup> Selon V.K. Shum, J.B. Butt, W.M.H. Sachtler, J. Catal., 99(1986)126:

- le craquage est le terme général pour la catalyse métallique, acide ou bifonctionnelle pour désigner la rupture de la liaison C-C (toutefois les pétroliers parlent aussi de craquage pour désigner toutes les ruptures C-C, C-H, C-N,...)

- l'hydrogénolyse est le terme désignant la craquage métallique,

- l'hydrocraquage se réfère à la catalyse bifonctionnelle (sous hydrogène),

- le craquage acide est le terme utilisé en catalyse acide.

<sup>2</sup> Selon Belloum et al, revue de L'IFP 46 (1991) 89 :

- l'isomérisation concerne les petits hydrocarbures jusqu'à C<sub>6</sub> alors que le reformage concerne les hydrocarbures supérieurs à C<sub>7</sub>.

<sup>3</sup> - ion carbénium: ion trivalent « classique » contenant un carbone hybridé sp<sup>2</sup> déficitaire en électrons,

- ion carbonium: ion pentacoordonné « non classique »

- la dénomination carbocation englobe les 02 types d'ions.

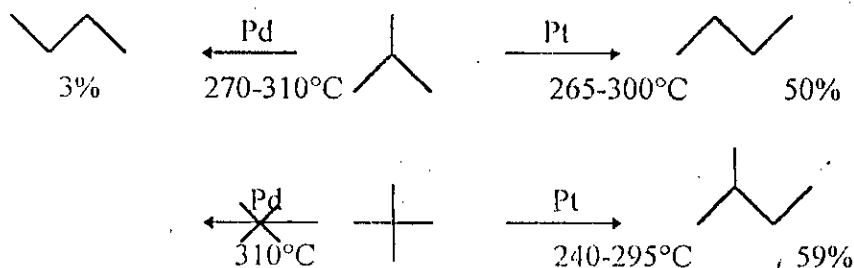
Toutefois, Kazanski et al. [3] ont montré que le métal était aussi actif pour certains réarrangements de squelette en utilisant du platine déposé sur charbon de bois. Plus tard, des réactions de craquage et d'isomérisation de petites molécules d'alcane sur films de platine déposés sur du verre ont été mises en évidence par Anderson et al [4].

Simultanément, Gault et ses collaborateurs [5,6,7] ont étudié l'hydrogénolyse d'hydrocarbures cyclopentaniques et l'isomérisation des hexanes sur films de platine et sur catalyseurs platine sur alumine inerte. Ces travaux ont conduit à mettre en évidence des relations entre la taille des particules métalliques et la sélectivité catalytique et d'établir des corrélations entre la nature des sites catalytiques et les processus d'isomérisation. Les résultats de ces travaux montrent que l'isomérisation des hydrocarbures par les métaux (Pt, Pd, Ir) procède selon les deux mécanismes d'isomérisation suivants :

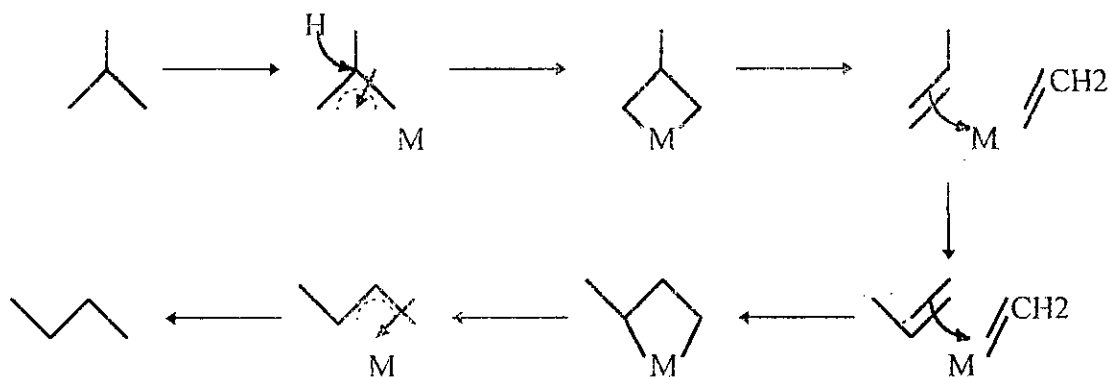
- le mécanisme par déplacement de liaison sur des catalyseurs à larges tailles de cristallites ( $> 25 \text{ \AA}$ ),
- le mécanisme cyclique procédant par un intermédiaire cyclopentanique adsorbé sur des catalyseurs ayant des petites tailles de particules ( $< 20 \text{ \AA}$ ).

L'isomérisation par mécanisme cyclique a lieu sur des sites métalliques alors que le mécanisme par déplacement de liaison peut se produire sur le métal mais également sur le support. La contribution relative de ces 02 mécanismes est due à des effets géométriques (taille des particules) et électronique (nature du métal). Ces 02 facteurs sont indissociables puisque la modification de l'un engendre des répercussions sur le second.

En effet, l'isomérisation sur film de platine et de palladium ne se déroule pas de la même manière sur les deux métaux [8]. L'isobutane par exemple, est isomérisé en n-butane dans une faible proportion sur palladium par contre sur platine, on observe une sélectivité élevée. Le néopentane ne s'isomérisé pas sur palladium et conduit à l'isopentane dans une grande proportion sur platine.



Le schéma réactionnel d'après Gault serait [7] :



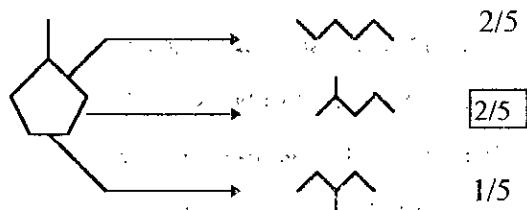
Des espèces triadsorbées 1-1-3, liés à deux atomes de métal expliquent l'isomérisation du néopentane sur le platine. Ces espèces passeraient par deux types d'intermédiaires, l'un, le cyclopropane monoadsorbé proposé par Muller et Gault [9], l'autre ponté proposé par Anderson et Avery [10].

Le platine favorise le mécanisme de déplacement de liaison tandis que le palladium est caractéristique du mécanisme cyclique [11]. Ces résultats montrent que les espèces actives intermédiaires expliquées dans les différents processus ont des exigences électroniques différentes.

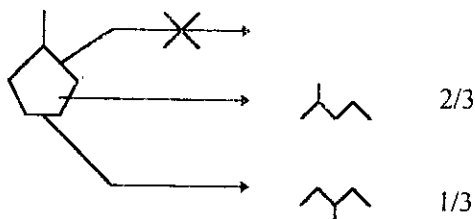
Hajek et al. [12] ont montré par marquage au carbone 13 que l'isomérisation du méthyl-2-pentane sur Palladium déposé sur alumine neutre passe à 80% par un mécanisme cyclique 1-5. Les 20% restant sont attribués au mécanisme de déplacement de liaison.

L'hydrogénolyse du cycle pentanique est fonction de la taille des particules. Gault et al. [13] ont montré que deux types d'hydrogénolyse avait lieu sur platine :

-hydrogénolyse non sélective sur des petites particules ( $<10 \text{ \AA}$  avec une teneur métallique  $<1\%$ ). Cette réaction conduit à une rupture égale de toutes les liaisons carbone-carbone du cycle :



- hydrogénolyse sélective sur des grosses particules ( $>25 \text{ \AA}$  avec une forte concentration en platine,  $>2\%$ ). Ici, les liaisons bi-secondaires de cycle sont sélectivement rompues :



Les ruptures du cycle sur les catalyseurs au palladium à  $300^{\circ}\text{C}$  est du type non sélectif [11] avec une légère préférence pour la rupture des liaisons carbone secondaire-carbone secondaire par rapport à la rupture des liaisons carbone secondaire-carbone tertiaire. Fuentés et al. [14] ont montré que l'hydrogénolyse du cyclopentane est insensible à la taille des particules de palladium.

L'environnement du métal peut également influencer le comportement catalytique du métal. En effet, selon la nature du support, des échanges électroniques peuvent intervenir entre les atomes du métal qui se trouvent au contact du support et le support lui-même. Des travaux ont été entrepris en étudiant l'influence de l'acido-basicité d'un support zéolitique (zeolithe  $\beta$ ) dans les réactions d'isomérisation des hexanes sur des catalyseurs au platine [15]. Ces travaux ont montré une forte altération du caractère métallique par l'acidité du support qui conduit à l'inhibition totale du mécanisme cyclique. L'isomérisation se fait uniquement par le processus de déplacement de liaison sur des sites de platine électrodéficientaire à l'interface métal-support.

**En catalyse acide**, l'isomérisation des alcanes se déroule selon différentes étapes successives dont la première est la formation de l'ion carbénium. Avec les "superacides"<sup>4</sup> et selon Brouwer et al. [16], le carbénium pourrait se former selon deux voies :

<sup>4</sup> "un super acide" de Bronsted, selon la définition arbitraire de Gillespie, possède une acidité supérieure à celle de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 100% ( $H_0 = -12$ , voir définition de l' $H_0$  en annexe I.1)

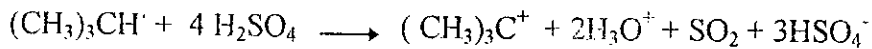
(i) par abstraction d'hydrure par les protons (ex avec HF-SbF<sub>5</sub>) :



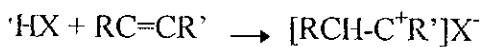
(ii) par abstraction d'hydrure par un acide de Lewis (ex avec FSO<sub>3</sub>H-SbF<sub>5</sub>) :



Une troisième voie, suggérée par Pines [17], propose la formation de l'ion carbénium par oxydation des alcanes tertiaires comme le montre l'exemple de l'isobutane en présence d'acide sulfurique :



L'ion carbénium peut également être formé par addition d'un proton d'un acide à une oléfine. Cette formation peut être initiée par des traces d'oléfines dans l'alcane :



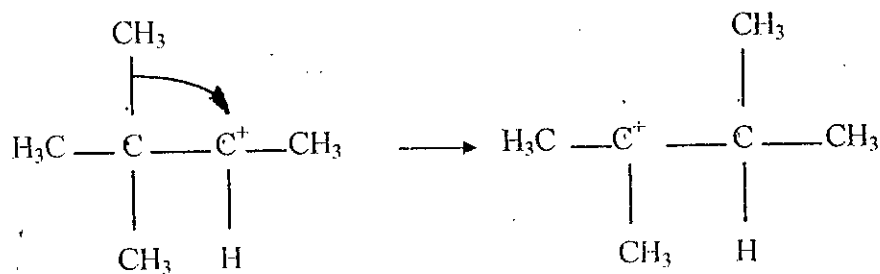
Comme nous allons travailler avec des supports acides représentés par des argiles à piliers dont les structures et les propriétés sont très proches de celles des zéolites, il est impératif de bien comprendre les mécanismes de formation des ions carbéniums à partir des alcanes et en présence de zéolites : la littérature étant dépourvue de travaux dans ce sens avec les argiles à piliers.

Le processus de formation d'ions carbénium à partir d'alcanes avec les zéolithes acides sans métal est complexe. Mota et al. [18] ont proposé un modèle où la liaison C-H de l'alcane serait polarisée avec une délocalisation de la densité électronique sur l'hydrogène. Une attaque électrophile sur l'atome d'hydrogène se produit alors par un site acide de Bronsted avec l'aide d'une assistance nucléophile du réseau oxygéné de la zéolite sur le carbénium en formation.

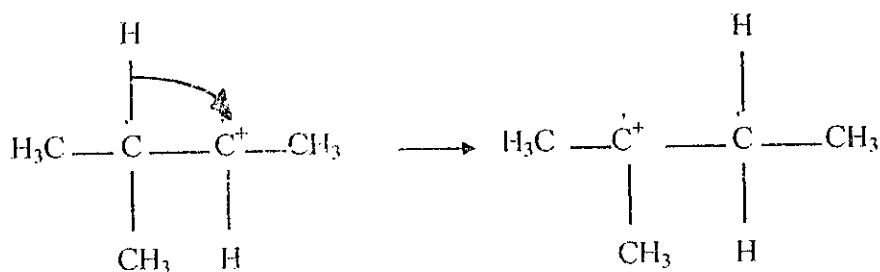
De plus, par leur nature électrodéficiente, les ions carbénium formés sont très réactifs. Toutefois, les processus conduisant à l'isomérisation entraînent également la formation de sous-produits. En fait, il se produit un cycle catalytique qui évolue en générant continuellement de nouveaux ions carbénium. Cependant, ces ions peuvent être réduits soit par l'hydrogène pour redonner l'alcane [19] selon  $R^+ + H_2 \longrightarrow RH + H^+$ , soit neutralisé par la perte d'un proton sur l'atome de carbone adjacent au carbénium [17] selon :  $H_3CH_2C-C^+HCH_3 \longrightarrow H_3CHC=CHCH_3 + H^+$ .

Les réactions d'isomérisation intramoléculaire peuvent se faire par [17]:

(i) un déplacement de carbanion sur le carbone adjacent portant la charge positive :



(ii) un déplacement d'hydrure vers le carbone chargé positivement :



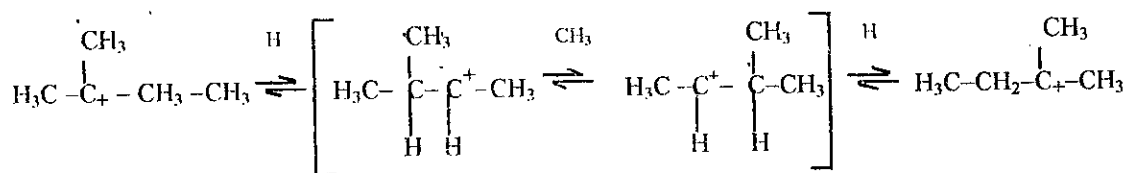
De tels déplacements se produisent rapidement et sont la conséquence de la différence de stabilité des ions carbénium. L'ordre de stabilité croissante des ions carbénium est tel que : le primaire < secondaire < tertiaire et l'ion alkylé < l'ion allylique.

D'autres processus de déplacement d'hydrure peuvent avoir lieu ; ils peuvent se produire sur deux molécules ce qui conduit et explique la formation des sous-produits.

D'un point de vue général, pour une isomérisation monomoléculaire d'un ion carbénium acyclique, il existe deux types de réaction [20] :

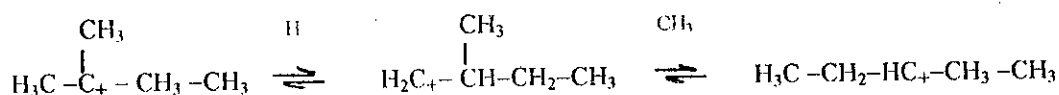
1- une isomérisation de type A qui ne change pas le degré de branchement de la chaîne carbonée :

Pour une interconversion d'ions carbénium tertiaires par exemple, elle consiste en un déplacement d'hydrure suivi d'une migration de carbanion et enfin d'un second déplacement d'hydrure pour retrouver un carbénium tertiaire. Le déplacement de carbanion procède via un intermédiaire cyclopropane protoné proposé par Brouwer et Oelderik [20] pour éviter la formation d'un éventuel ion carbénium primaire thermodynamiquement instable.



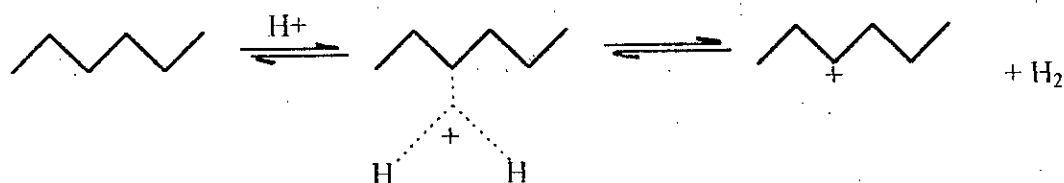
2- une isomérisation du type B qui augmente ou diminue le degré de branchement de la chaîne carbonée :

Ce type d'isomérisation est toujours plus lent qu'un réarrangement du type A et ne procéderait pas via un intermédiaire cyclopropane. Cette réaction pourrait faire intervenir un ion carbénium primaire [20].

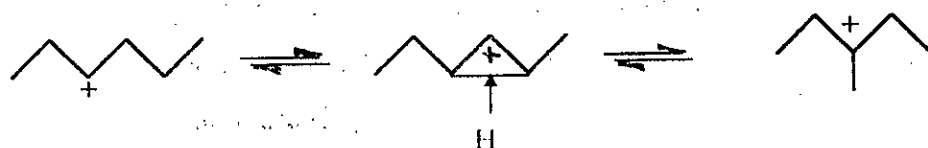


D'après ce que nous venons de souligner, l'isomérisation d'alcane ayant plus de 5 carbones en présence d'un catalyseur fortement acide procéderait selon les trois étapes suivantes (cas du n-hexane sur zeolite acide de type modernite [21]) :

1- formation de l'ion carbénium via un ion carbonium pentavalent :



2- isomérisation de cet ion via des transferts d'hydrures, des déplacements de carbanions et la formation de cyclopropane protoné :



3- transfert d'hydrure entre une nouvelle molécule d'alcane de départ et l'ion carbénium :

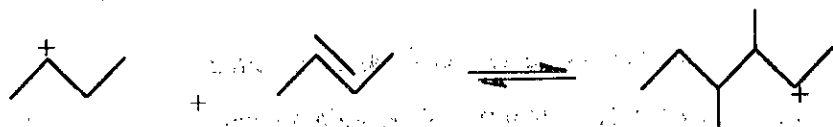




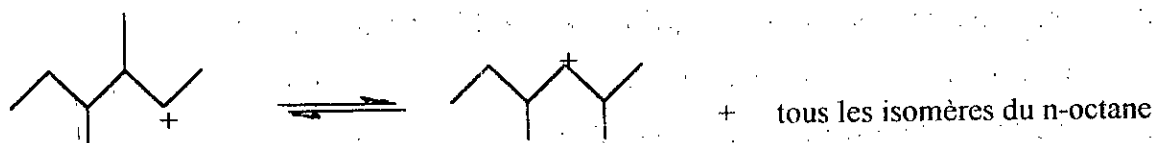
Ce mécanisme procède donc via un intermédiaire cyclopropane protoné. Pour les hydrocarbures contenant plus de 5 carbones, cet intermédiaire évite également de passer par un ion carbénium primaire énergiquement interdit.

Si le réarrangement du n-hexane à 250°C, sur la modernite, montre que les distributions isomères peuvent s'expliquer à l'aide des mécanismes mentionnés ci-dessus, il n'en est pas de même des produits issus du craquage. Ils ne correspondent pas à ceux provenant d'une scission simple carbone-carbone de l'hydrocarbure [22,23]. Pour comprendre la distribution de ces produits, il faut faire intervenir la présence d'intermédiaires formés à partir de deux molécules de réactif, autrement dit, admettre un mécanisme bimoléculaire. C'est le cas également de l'isomérisation du n-butane. En effet, si le mécanisme était monomoléculaire, l'ouverture de l'intermédiaire méthylcyclopropane conduisant à la structure de l'isobutane, crée un ion carbénium primaire. Ce mécanisme (i.e. bimoléculaire) permet donc d'envisager l'isomérisation du n-butane ou des butènes sans passer par un carbénium primaire [24,25]. Il comprend trois étapes successives :

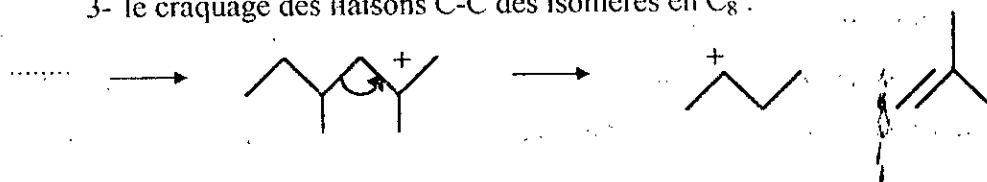
1- la dimérisation des butènes :



2- l'isomérisation squelettale :



3- le craquage des liaisons C-C des isomères en C<sub>8</sub> :



De leur côté, Blomsma et al. [26,27] ont montré que pour le reformage du n-heptane, les deux mécanismes, mono et bimoléculaire, ont lieu sur des catalyseurs palladium et platine déposés sur zéolite  $\beta$  acide en faisant varier le degré d'avancement entre 10 et 50%.

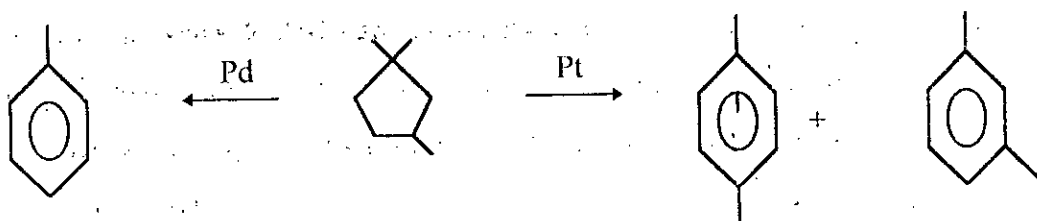
### I.1.2. Les mécanismes de déshydrocyclisation-aromatisation :

De part son importance, la réaction d'aromatisation du n-heptane en toluène a été très étudiée en catalyse hétérogène. **Sur platine**, Gault [28] a montré qu'il existait que 02 mécanismes d'aromatisation :

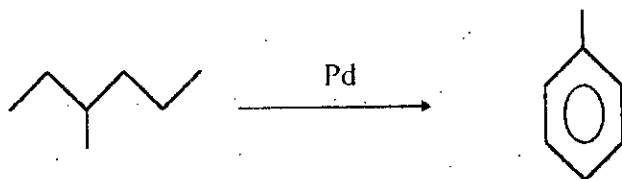
- une cyclisation directe 1-6 : ce mécanisme est privilégié également pour les paraffines ayant au moins 6 carbones dans la chaîne principale [29,30]. Ce mécanisme a été mis en évidence par la formation de benzène à partir du n-hexane et non du méthyl-2-pentane [29] et par la distribution des produits aromatiques obtenus à partir de méthylhexanes et diméthylhexanes [30].

- une cyclisation 1-5, suivi d'un agrandissement de cycle : ce mécanisme permet d'expliquer l'aromatisation des hydrocarbures n'ayant que 5 carbones dans la chaîne principale [31,32]. Il a été mis en évidence par une distribution identique en produits aromatiques à partir de 2,2,4 triméthylpentane et le 1,1,3 triméthylcyclopentane [32].

**Sur palladium**, le triméthyl 1,1,3, cyclopentane s'aromatise par un agrandissement de cycle au niveau du carbone tertiaire et conduit au toluène, par contre sur platine, au niveau du carbone quaternaire conduisant aux xylènes [33].



De son côté, Chiles [34], a montré par traçage isotopique que le méthyl-3-hexane sur palladium, s'aromatise par une cyclisation 1-6 directe de la chaîne carbonée, plutôt que par une cyclisation 1-5 suivi d'un agrandissement de cycle selon le schéma réactionnel :

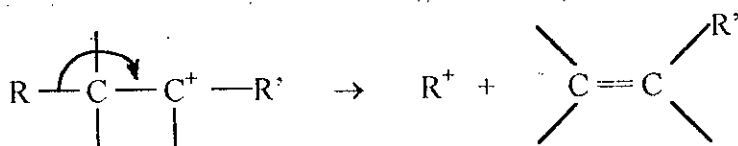


En catalyse acide, l'aromatization des n-alcanes n'a pas lieu. Par contre les méthylcyclopentanes ont tendance à agrandir le cycle pour donner alors des cyclohexanes qui pourraient ensuite être déshydrogénés sur les sites métalliques dans le cas d'une catalyse bifonctionnelle [16].

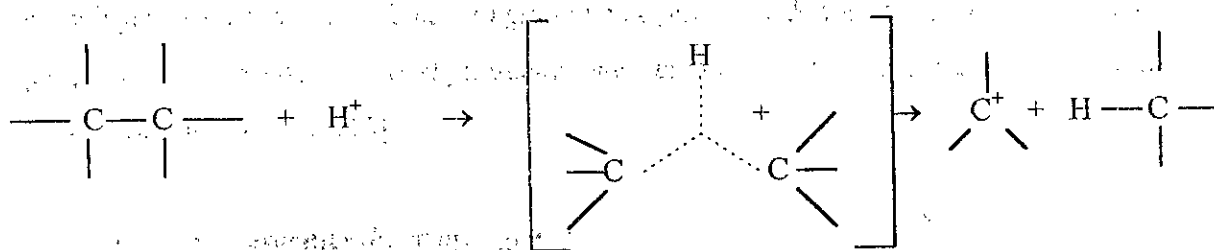
### I.1.3. Mécanismes de craquage C-C

En catalyse acide, l'étape lente de transfert d'hydrure :  $C_n + C_m^+ \rightarrow C_n^+ + C_m$  où  $C_n$  est l'alcane initial et  $C_m^+$  un ion carbénium, peut être suivie partiellement par du craquage [35].

En effet, les ions carbéniums  $C_n^+$  peuvent se rompre selon  $C_n^+ \rightarrow C_p + C_{n-p}^+$  où  $C_{n-p}^+$  est un ion carbénium plus petit et  $C_p$  un produit de craquage, le craquage des ions carbéniums se faisant via une  $\beta$ -scission [17] :



Dans des conditions "superacides", la liaison C-C peut aussi être rompue par pyrolyse selon la réaction [35] :



En catalyse métallique, le craquage, ou plutôt l'hydrogénolyse, s'effectue généralement via des intermédiaires multiples liés au métal. La rupture C-C doit se produire avec la participation du métal pour éviter la formation de radicaux hautement énergétiques [36].

Tous ces mécanismes nous permettent de mieux comprendre le rôle du métal, du support acide et l'influence de leurs possibles interactions mutuelles dans les réactions de réarrangement de squelette des hexanes.

## 1.2 Oxydes dopés aux sulfates: cas de la zircone sulfatée:

### 1.2.1. Introduction :

Il y a trois décennies environ, un nouveau type de solides à caractère dit "super-acide" a été découvert et utilisé comme catalyseur dans plusieurs réactions chimiques [37,38]. Ces matériaux sont constitués d'oxydes métalliques dopés par certains anions. Parmi ces solides "superacides", l'oxyde de zirconium sulfatée s'est révélé comme l'un des plus actifs [39]. Il a été décrit dès 1962 par Holm et Bailey [40] comme ayant une forte acidité. Cependant, c'est à partir des travaux de Hino et al. [41] montrant en effet que ce système était capable d'isomériser le n-butane à température ambiante qu'un grand nombre de chercheurs furent attirés par les propriétés acides de ce matériau pour l'isomérisation sélective d'hydrocarbures légers à basses températures.

### 1.2.2. Préparation de la zircone sulfatée :

La procédure de préparation la plus classique de la zircone sulfatée ( $ZrO_2-SO_4^{2-}$ ) est celle proposée par Hino et al. [41]. C'est une procédure en deux étapes, avec en premier lieu l'obtention de l'hydroxyde de zirconium et ensuite la sulfatation de celui-ci.

#### a) obtention de l'hydroxyde de zirconium :

Deux voies de synthèse de l'hydroxyde de zirconium ont été explorées :

- par précipitation des précurseurs inorganiques : La précipitation de solutions aqueuses de sels de zirconium ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ , etc...), par addition d'une solution alcaline, conduit à la formation d'agréats mettant en jeu diverses réactions de condensation à partir de tétramères de type  $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{2+}$  [42]. Cette méthode simple et peu coûteuse, conduit toutefois à des résultats difficilement reproductibles, car le contrôle des paramètres de synthèse est délicat surtout si les précipitations sont effectuées en milieu concentré. Clearfield et al. [42] et Yamaguchi [43] ont résumé les types de structures et les méthodes de formation des hydroxydes de zirconium obtenus par l'hydrolyse de sels de zirconium,

- par la méthode sol-gel à partir d'alkoxydes : Cette méthode de préparation de l'hydroxyde utilise des précurseurs moléculaires en solution, tels que les alkoxydes métalliques  $[M(OR)_n]$  où R est un radical alkyle]. L'hydroxylation se fait ici par simple

hydrolyse de l'alkoxyde de zirconium. Cette polymérisation met en jeu des réactions d'hydrolyse et condensation qui s'effectuent en solution [44].

*b) sulfatation :*

La sulfatation de l'hydroxyde de zirconium peut se faire selon plusieurs protocoles :

- i) échange ionique avec une solution d'acide sulfurique,
- ii) percolation en utilisant une solution d'acide sulfurique,
- iii) imprégnation à partir d'une solution de sulfate d'ammonium ou d'acide sulfurique,
- iv) imprégnation gazeuse avec  $H_2S$  ou  $SO_2$ .

Très récemment, a été rapporté la préparation d'une zircone sulfatée en une seule étape en utilisant la méthode sol-gel [45-47]. L'acide sulfurique, utilisé comme source de soufre, est dissous dans le propoxyde de zirconium. Ensuite, un sol-gel de zircone-sulfatée est obtenu par l'hydrolyse de cette solution. La calcination postérieure du sol-gel conduit à l'obtention de la zircone sulfatée.

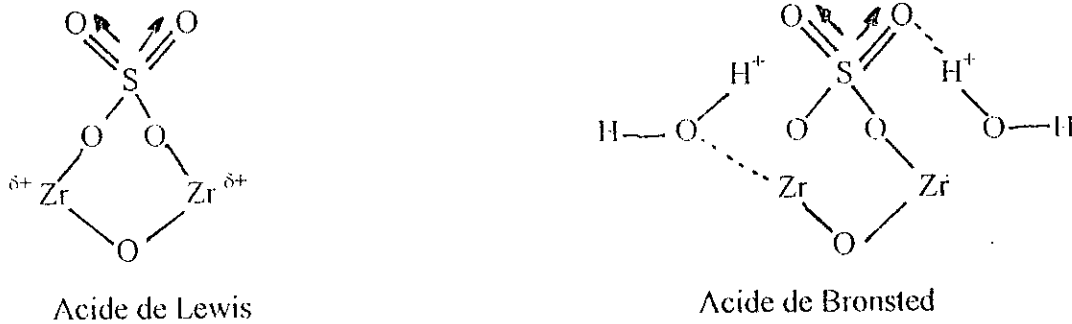
### 1.2.3. Propriétés texturales et structure cristalline :

Lors des traitements thermiques, la présence des ions sulfates retarde la cristallisation de l'oxyde de zirconium et stabilise sa surface spécifique [48-54]. Cette propriété a été mise en évidence par la réduction de l'amplitude du pic de cristallisation de l'oxyde de zirconium en présence de sulfate et son déplacement vers une température beaucoup plus élevée. Ce déplacement dépend de plusieurs paramètres de synthèse [51] : le type de précurseur, la méthode de préparation du support de zirconium, la nature de l'agent sulfatant, etc. Cependant, les incidences de ces phénomènes sur les propriétés acides et catalytiques de la zircone sulfatée ne sont pas clairement établies.

**- structure du site actif :**

Les premières mesures de titration des sites acides présents sur la surface de la zircone sulfatée, en utilisant des indicateurs colorés [40,55], ont conduit à les dénommer solides "superacides", c'est à dire ayant une acidité plus élevée que celle correspondant à 100% d'acide sulfurique [ $H_0 < -11,94$ ] [56]. Si les publications récentes [57-59] remettent fortement en question le caractère réellement "superacide", personne ne discute plus leur efficacité dans les réactions qui demandent une acidité importante.

Tanabe et al.[60] attribuent la forte acidité de la zircone sulfatée à l'effet attracteur d'électrons induit par les groupements  $SO_4$  sur les atomes de zirconium voisins (figure I.1). De tels sites prédomineraient en absence d'eau, et après calcination à haute température[56]. La présence d'eau convertit ces sites acides de Lewis en sites de Bronsted, avec apparition de protons très réactifs selon :

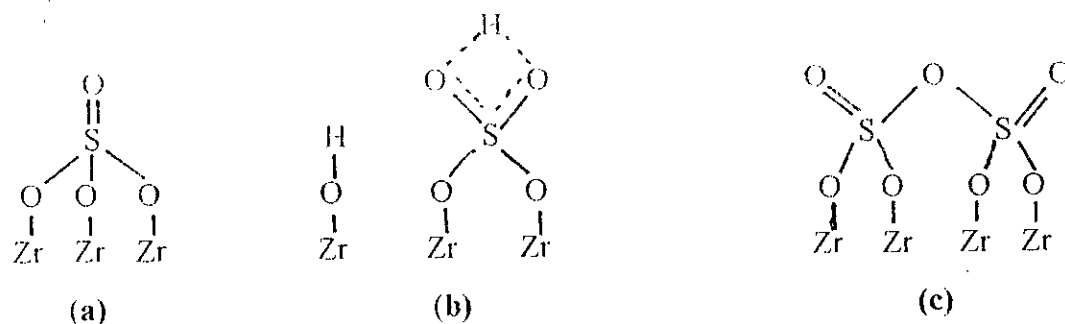


**Figure I.1** : Structure du site actif des zircons sulfatés proposé par Tanabe et al. [56].

L'importance de cet effet inductif est aujourd'hui peu discutée, par contre le type et la localisation du site actif, ainsi que la nature de l'acidité superficielle restent encore controversés. Sur la base d'études par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, Lavalley et al. [61,62] proposent une structure différente de celle de Tanabe. Celle-ci comprend uniquement une double liaison  $S=O$ , avec l'atome de soufre lié à la surface de la zircone par trois liaisons  $S-O-Zr$  (figure I.2,a). Cependant, ce modèle serait en contradiction avec l'état d'oxydation  $6^+$  du soufre, observé sur la surface des zircons sulfatés catalytiquement actifs [63,64]. A l'état hydraté, le groupement sulfate acquiert une structure à caractère ionique, dans laquelle l'atome de soufre est seulement lié à deux atomes de zirconium (figure I.2,b).

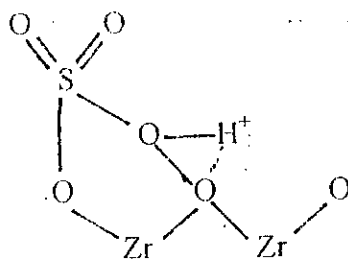
De même que Morterra et al. [65,66], Lavalley et al.[61] pour des faibles teneurs en S, rendent compte de deux espèces différentes de sulfate isolées. Celles-ci diffèrent par leur localisation sur les faces du cristal de zircone.

Pour des teneurs en soufre plus élevées, ils proposent une structure de type polysulfate ( $S_2O_7$ ) (figure I.2,c).



**Figure 1.2 :** Structures des groupements sulfates proposées par Lavalley et al. [61] : (a) sulfate isolé, (b) sulfate hydraté, (c) polysulfate.

Un troisième modèle structural a été proposé par Kustov et al. [58], qui repose sur l'échange des groupements OH (présents dans l'hydroxyde de zirconium de départ) par des anions  $\text{HSO}_4^-$ . Cette structure a un caractère covalent avec les hydroxyles liés par des liaisons de type hydrogène aux oxygènes de la surface de la zircone (figure 1.3). Ce même modèle est également proposé par Adceva et al. [59] et dans lequel les sites acides de Lewis et Bronsted présentent une grande proximité.



**Figure 1.3 :** Structure des sites acides avec les groupements OH en liaison de type hydrogène avec les oxygènes de surfaces [58].

Enfin, Babou et al. [67,68] proposent de considérer le site actif de la zircone comme une molécule de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  supportée sur la surface de la zircone, cette dernière pouvant être réversiblement hydratée. Dans des conditions de déshydratation élevées (dégazage au-dessus de  $200^\circ\text{C}$ ), on obtient une espèce  $\text{SO}_3$  adsorbée, avec une forte acidité de Lewis. Pour un état d'hydratation intermédiaire (dégazage à  $120\text{-}200^\circ\text{C}$  sous vide), la présence d'espèces  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HSO}_4^-$  entraîne une forte acidité de Bronsted (figure 1.4). Cette effet réversible de l'eau est particulièrement important pour les applications catalytiques car il modifie la nature de l'acidité.

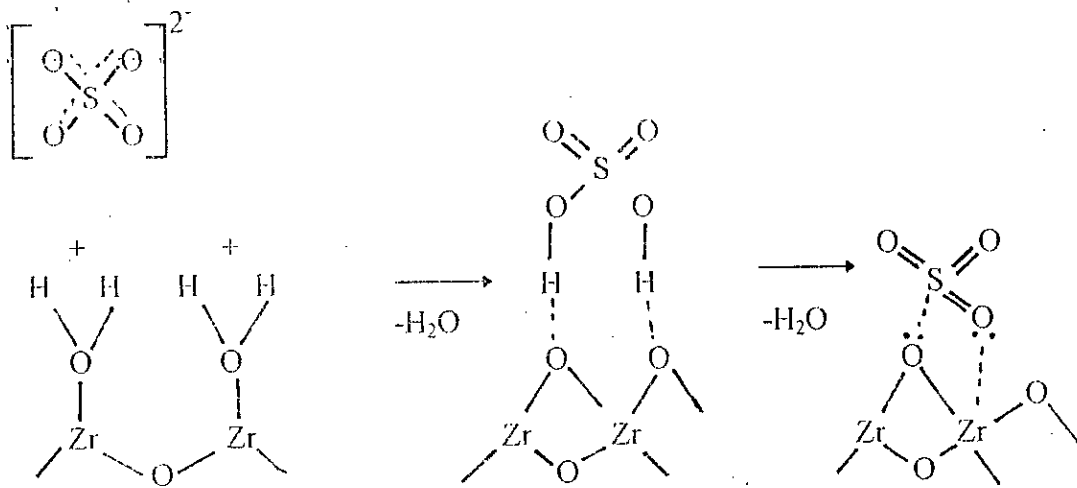


Figure 1.4 : Structures de sites acides de Bronsted et Lewis [67].

En ce qui concerne l'influence de la procédure de sulfatation sur la formation des sites actifs, il ressort de l'ensemble des études que deux conditions doivent être satisfaites pour obtenir une zircone sulfatée catalytiquement active :

- i) le soufre doit être à l'état d'oxydation  $6^+$ , mais la nature de l'espèce sulfatante et la procédure de sulfatation ne semblent pas très critiques [ 52,63];
- ii) la sulfatation doit s'effectuer sur un support de zircone amorphe [ 64,69].

Cependant cette dernière condition a été récemment mise en doute par Ward et Ko [70] et Morterra et al. [66], qui ont préparé une zircone catalytiquement active par sulfatation de la phase quadratique de l'oxyde de zirconium ( obtenue par calcination à  $1100^{\circ}\text{C}$  environ de l'hydroxyde de zirconium). Ils concluent que c'est la présence de groupements hydroxyles superficiels qui permet de former un solide actif après sulfatation du support. De même, il a été suggéré que la cristallisation de l'oxyde de zirconium, après sulfatation, soit nécessaire pour développer une activité importante[69,71].

#### 1.2.4. Propriétés acides et catalytiques :

Un autre point très controversé concernant les zircons sulfatés est le type d'acidité responsable de leurs remarquables propriétés catalytiques.

Si certains résultats font état d'une participation partielle ou complète soit des sites de Bronsted soit ceux de Lewis [72-74], certains auteurs considèrent pour leur part que la présence simultanée des 2 types d'acidités est indispensable pour rendre compte des propriétés catalytiques particulières de la zircone sulfatée [75]. La spectroscopie infrarouge



et l'adsorption de plusieurs types de molécules sondes ont été utilisées pour appuyer ces différentes hypothèses.

Par adsorption de pyridine sur la zircone sulfatée, Arata [52] a montré que les sites acides de Lewis et Bronsted sont facilement convertis par l'adsorption/désorption de molécules d'eau. Les sites acides de Bronsted disparaissent sous l'effet du chauffage et les sites acides de Lewis prédominent donc lorsque la température de prétraitement augmente. De même, il a été établi que l'isomérisation du n-butane est catalysée par des sites acides de Bronsted.

Par contre, Lavalley et al. [72] et Srinivasan [73] n'observent jamais de bandes IR caractéristiques des ions pyridium. Ils mettent en évidence que la sulfatation augmente seulement la force des sites de Lewis présents sur la zircone de départ. Pinna et al. [75] montrent clairement, que la présence de sites acides de Lewis est indispensable pour observer une activité catalytique dans l'isomérisation du n-butane.

Morterra et al. [65,66,71] montrent que les sites acides de Bronsted et de Lewis coexistent sur la surface de la zircone sulfatée et que leur quantité respective dépend du degré d'hydratation de la surface et donc de la température d'activation, les sites de Bronsted provenant préférentiellement des sulfates de faible stabilité thermique.

Nascimento et al. [75] établissent également que la forte acidité de la zircone sulfatée est due à la présence simultanée des deux types d'acidité car ils observent que l'optimum d'activité correspond à un rapport de sites Bronsted/Lewis proche de 1.

#### **- Influence de l'addition de certains métaux :**

Des travaux récents [76,77,78] ont montré que l'activité et la stabilité catalytique de la zircone sulfatée pourraient être améliorées par l'incorporation de fer ou de manganèse. Ils expliquent cet effet par la création d'une plus grande quantité de sites acides avec une force plus élevée. De son côté, Adeeva et al. [59] donnent une explication beaucoup plus mécanistique. Ils proposent que l'augmentation d'activité n'est pas associée à l'augmentation de la force acide des sites, et n'est en corrélation ni avec l'acidité de Lewis ni avec celle de Bronsted. Ils postulent plutôt un mécanisme bifonctionnel, avec une combinaison d'un site métallique redox et un site acide en contact étroit. Les promoteurs métalliques assurent une concentration superficielle élevée d'oléfines qui apparaissent comme complexes intermédiaires dans le mécanisme de la réaction, plutôt qu'une

augmentation de l'acidité des sites actifs. Dans l'isomérisation du n-butane, ils proposent la formation d'un ion carbénium  $C_8$  intermédiaire, obtenu par oligomérisation d'un ion carbénium  $C_4$  et d'une molécule de butène. Les ions  $C_8$ , après réarrangement et  $\beta$ -scission, produiraient une molécule d'iso-butane et un ion carbénium  $C_4$ . Cette même hypothèse est soutenue par Resasco et al. [79] ainsi que Davis et al. [80].

**- Zirconate sulfaté promu par une fonction hydrogénante :**

Des catalyseurs bifonctionnels d'hydroisomérisation ont été préparés en ajoutant une fonction métallique à la fonction acide de la zirconate sulfaté. Le platine est le métal le plus utilisé [81-87].

L'état et le rôle du platine dans les réactions d'hydroisomérisation sur zirconate sulfaté ont été interprétés de façons diverses. Iglésia et al. [82] montrent que la réaction d'hydroisomérisation des paraffines  $C_5$ - $C_7$  s'effectue sur  $Pt/ZrO_2 \cdot SO_4^{2-}$  par un mécanisme bifonctionnel dans lequel le platine promu la formation d'hydrures. Garin et al. [83] observent sur le même catalyseur une faible désactivation en présence d'hydrogène. L'hydrogénation par le platine des hydrocarbures insaturés précurseurs de coke, serait à l'origine de cette meilleure stabilité catalytique. En plus, ils montrent que si la pression d'hydrogène est suffisamment élevée, l'addition de platine n'a que peu d'influence sur l'activité et la stabilité de la zirconate sulfaté. Ebitani [84-86] de son côté, suggère que l'effet promoteur de l'hydrogène est dû à la formation de sites acides forts. Il propose un mécanisme de dissociation de l'hydrogène moléculaire sur le platine suivi d'un « spillover » de l'atome d'hydrogène sur la surface de la zirconate sulfaté et ensuite protonation sur le site acide de Lewis. Le platine sous forme de  $PtO$  ou  $PtS$ , ne présenterait aucune activité hydrogénéolysante et hydrogénante. Contrairement à Ebitani, Sayari et Dicko [87] par des études EXAFS, concluent que, le platine sur la surface de la zirconate sulfaté se trouve dans un état métallique, même après calcination à  $600^\circ C$ . Il serait toutefois partiellement empoisonné par des espèces sulfures. Ils proposent que l'activation de la zirconate sulfaté sous air doit générer des espèces réductrices. Ces espèces associées au soufre, transforment la platine en platine métallique.

### 1.3 Les argiles:

#### 1.3.1. Introduction:

L'histoire de l'utilisation des argiles dans le domaine de la catalyse est très ancienne. En 1865, déjà Von Liebig [88] s'intéressait aux propriétés de la poudre de porcelaine capable de catalyser la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène en eau à des températures et pressions où ces gaz ne réagissent pas spontanément.

Les argiles ont été utilisées dans une grande variété de procédés notamment dans les procédés physiques de séparation. En chimie, on peut citer par exemple l'utilisation de la palygorskite (voir tableau I.1) dans l'isomérisation du pinène en camphrène [89] ou la polymérisation des pentènes et hexènes [90].

Dès lors plusieurs autres réactions organiques ont été étudiées, mais on peut avancer sans doute que, les argiles ont trouvé l'application la plus importante dans les procédés de craquage catalytique utilisés dans la production d'essence [91]. Ces procédés deviennent commercialement rentables dès 1938 quand Houdry et al [92] ont résolu le problème de la régénération des catalyseurs. Ainsi l'utilisation des catalyseurs argileux, préparés principalement par traitement acide [93] va croître avec le développement du raffinage catalytique. Cependant, l'apparition sur le marché de catalyseurs à base de gel de silice-alumine entraîne une décroissance de l'utilisation des argiles. Finalement, ces deux familles de catalyseurs argiles et silices-alumines, seront remplacées par les zéolites (encore des aluminosilicates) qui présentent, outre une forte acidité, une très bonne résistance aux traitements de régénération. C'est ainsi qu'à partir de l'apparition des zéolites synthétiques, les argiles ont complètement perdu leur place comme catalyseurs. Leur usage reste cependant important dans d'autres applications telles que l'adsorption, la décoloration, les procédés physiques de séparation et de raffinage.

Dans le domaine des recherches fondamentales en catalyse, différents types de réactions principalement des isomérisations [94,95] et polymérisations [96,97] ont été publiées. Dans toutes ces études, les argiles employées sont modifiées ou activées par traitement acide ou par échange ionique avec des sels métalliques. Les problèmes de déshydratation et d'effondrement progressif de la structure argileuse, qui se produit à partir de 400 °C, pénalisent les argiles à feuillets.

Les limitations résultant de cette situation ont été surmontées récemment par l'intercalation de complexes cationiques de taille considérable qui agissent comme des piliers de la structure. Ces piliers permettent, de cette façon, de conserver la structure ouverte même à des températures supérieures à 200°C. Plusieurs types de cations peuvent être employés à cette fin, comme par exemple des ions alkylammonium [98], des chélates métalliques [99] et des cations polyhydroxymétalliques [100]. C'est à partir de ces transformations que l'on est parvenu au concept de solides appelés argiles à piliers (de l'anglais pillared clays). Ces solides ont créé un regain d'intérêt considérable pour les argiles comme nouveaux matériaux capables de catalyser des réactions.

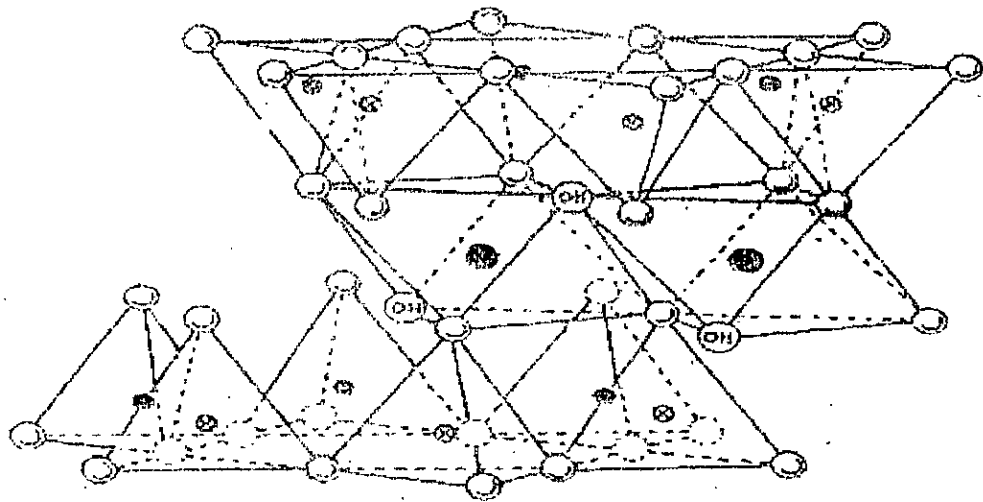
### 1.3.2. Généralités sur la structure des minéraux argileux:

Avant de développer le concept d'argiles à piliers, il s'avère nécessaire de présenter quelques notions de base sur la structure des minéraux argileux ce qui permettra de mieux comprendre les propriétés fondamentales de ces solides.

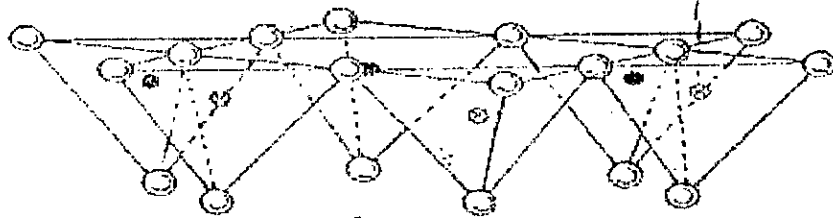
En regard de sa structure, les argiles sont des minéraux phylliteux dont l'unité structurale est composée par des feuilletts.

Chaque feuillet est à son tour constitué par l'empilement articulé de couches tétraédriques et/ou octaédriques. Dans leur structure idéale, la couche tétraédrique est constituée par un assemblage hexagonal de 06 tétraédres  $\text{SiO}_4$  de silicium et la couche octaédrique est un octaédre  $\text{Al}(\text{OH})_6$  d'aluminium. Ainsi, par exemple, par association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, on obtient un feuillet 1/1: c'est la famille des Kandites (kaolinite, dickite, nacrite, halloysite,...). Lorsqu'une couche tétraédrique est intercalée entre deux couches octaédriques, on aura un feuillet 2/1: c'est la famille des micas et des smectites par exemple. A ce titre, la figure 1.5 donne la structure de la montmorillonite d'après [101].

Les couches octaédriques et tétraédriques sont constituées par des plans d'atomes associés, normalement à des anions d'oxygène, hydroxyle et/ou fluor. La stabilité de l'ensemble est assurée par des charges positives constituées par des ions logés dans les cavités formées. Les deux principaux cations constituants de cette structure sont donc le  $\text{Si}^{4+}$  et l' $\text{Al}^{3+}$ ; c'est pourquoi ces solides font partie de la familles des silicoaluminates.



carions échangeables  
x H<sub>2</sub>O



○ Oxygène    ⊙ Hydroxyle    ● Aluminium, Fer, Magnesium  
● et ⊙ Silicium, occasionnellement Aluminium

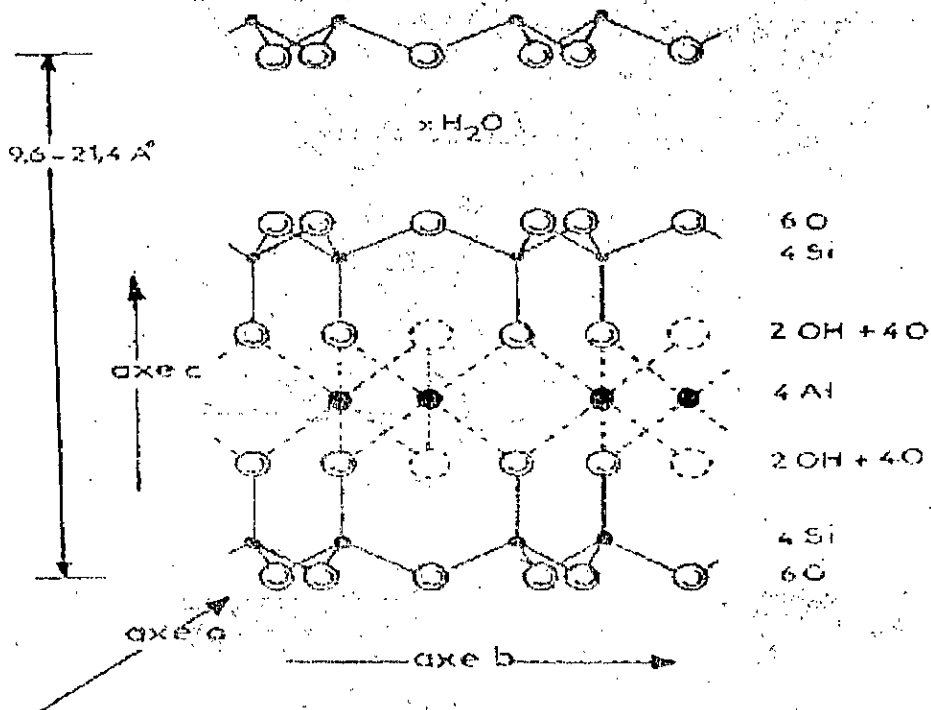


Figure I.5 : Structure de la montmorillonite d'après [10].

Cependant de nombreuses substitutions « isomorphes » peuvent avoir lieu. Un rayon ionique adéquat constitue pratiquement la seule contrainte imposée. Ainsi, un cation  $Si^{4+}$  peut être remplacé par un  $Al^{3+}$  et un  $Al^{3+}$  par un  $Mg^{2+}$  ou  $Li^+$  par exemple. De ce fait une altération de la neutralité du système est créée, provoquant une densité de charge négative sur le feuillet. Cette charge est normalement compensée par des cations hydratés qui se trouvent placés dans l'espace interfoliaire, c'est à dire entre deux feuillets. Selon le minéral considéré, cette espace interfoliaire peut aussi se trouver occupé par des groupes hydroxyles ou des couches hydroxydes. La figure 1.6 schématise d'une façon générale la structure de base d'une argile dont la formule idéale du feuillet 2/1 est  $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$  [10].

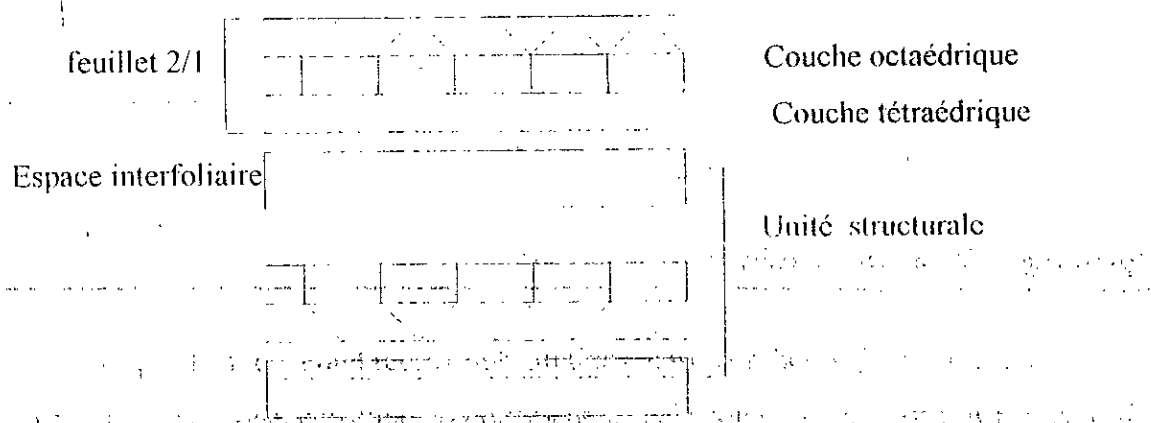


Figure 1.6: Représentation schématique de la structure d'une argile.

Les cations interfoliaires sont normalement échangeables. Leur nombre constitue la capacité d'échange cationique (C.E.C.) d'une argile exprimée en milliéquivalents de cation échangeable par 100 g d'argile. Elle est une caractéristique typique de chaque famille de minéraux argileux. Leur degré d'hydratation du cation peut modifier d'un façon plus ou moins marquée la distance interfoliaire. De ce fait, les argiles qui présentent ce comportement sont appelés gonflantes.

La diffraction de rayons X (DRX) est la méthode la plus couramment employée, sinon la plus fondamentale, lors des études de détermination minéralogique. En pratique, on étudie :

- (i) la distance interfoliaire sur la réflexion 100 ;
- (ii) l'ensemble des autres caractéristiques sur les raies hk.

Le tableau I.1 [102] résume les formules idéales de quelques types de minéraux de structure 2/1 ainsi que la densité des cations interfoliaires.

**Tableau I.1:** Formule idéale de quelques minéraux de structure 2/1:

| Mineral                          | formule idéale   | Densité des cations interfoliaires (meq/100 g) |
|----------------------------------|--|--|
| Pyrophyllite                     | $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$   | 0  |
| Talc                             | $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$   | 0  |
| <i>Micas</i>                     |  |  |
| Muscovite                        | $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  | 252  |
| Paragonite                       | $NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$   | 262  |
| phlogopite                       | $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$  | 240  |
| biotite                          | $K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$   | 240 à 204                                      |
| Lepidolite                       | $K(Li_2,Al)(Si_4O_{10})(F,OH)_2$   | 279 à 277                                      |
| Zinnwaldite                      | $K(Li,Fe,Al)(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$  | 229  |
| Margarite                        | $CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$   | 502  |
| Chloritoid                       | $(Mg,Fe^{II})Al_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$   | 524 à 440                                      |
| Seyberite                        | $Ca(Mg,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$   |  |
| <i>Vermiculites</i> <sup>a</sup> |  |  |
| formule générale                 | $(Ca,Mg)_{x/2}(Mg,Fe,Al)_3((Al,Si)_4O_{10})(OH)_2,mH_2O$   | 100 à 165                                      |
| <i>Smectites</i> <sup>a</sup>    |  |  |
| Montmorillonite                  |  |  |
| Saponite                         | $Na_x(Al_{(2-x)}Mg_x)(SiO_{10})(OH)_2,mH_2O$   |  |
| Nontronite                       | $Ca_{x/2}Mg_3(Al_xSi_{(4-x)}O_{10})(OH)_2,mH_2O$   | 60 à 100                                       |
| Beidellite                       | $M_x(Fe^{III},Al)_2(Al_xSi_{(4-x)}O_{10})(OH)_2,mH_2O$   |  |
| Sauconite                        | $M_xAl_2(Al_xSi_{(4-x)}O_{10})(OH)_2,mH_2O$  |  |
| Hectorite                        | $M_x(Zn,Mg)_3(Al_xSi_{(4-x)}O_{10})(OH)_2,mH_2O$   |  |
| Fluorhectorite                   | $(Na,Ca)_{x/2}(Li,Al)_2(Si_4O_{10})(OH)_2,mH_2O$<br>$(Na,Ca)_{x/2}(Li,Al)_2(Si_4O_{10})(F,OH)_2,mH_2O$ |  |

<sup>a</sup> M désigne un élément échangé avec un cation tel que Na, Ca et Mg et x est le nombre d'équivalent gramme du cation échangé. Dans une structure type d'une smectite x est égal à environ 0,33 représentant 90 meq par 100 gramme d'argile. L'eau contenue varie avec le degré d'humidité et les cations présents, une valeur moyenne est de 3,5.

### 1.3.3 Les argiles à piliers:

Les argiles pontées par les oxydes de métaux, constituent une nouvelle classe de tamis moléculaires bidimensionnels obtenus en échangeant les cations compensateurs de charge des smectites par un polymère cationique inorganique suivi d'une calcination pour transformer le polymère en oxyde. La synthèse générale des smectites pontées est schématisée par la figure I.7.

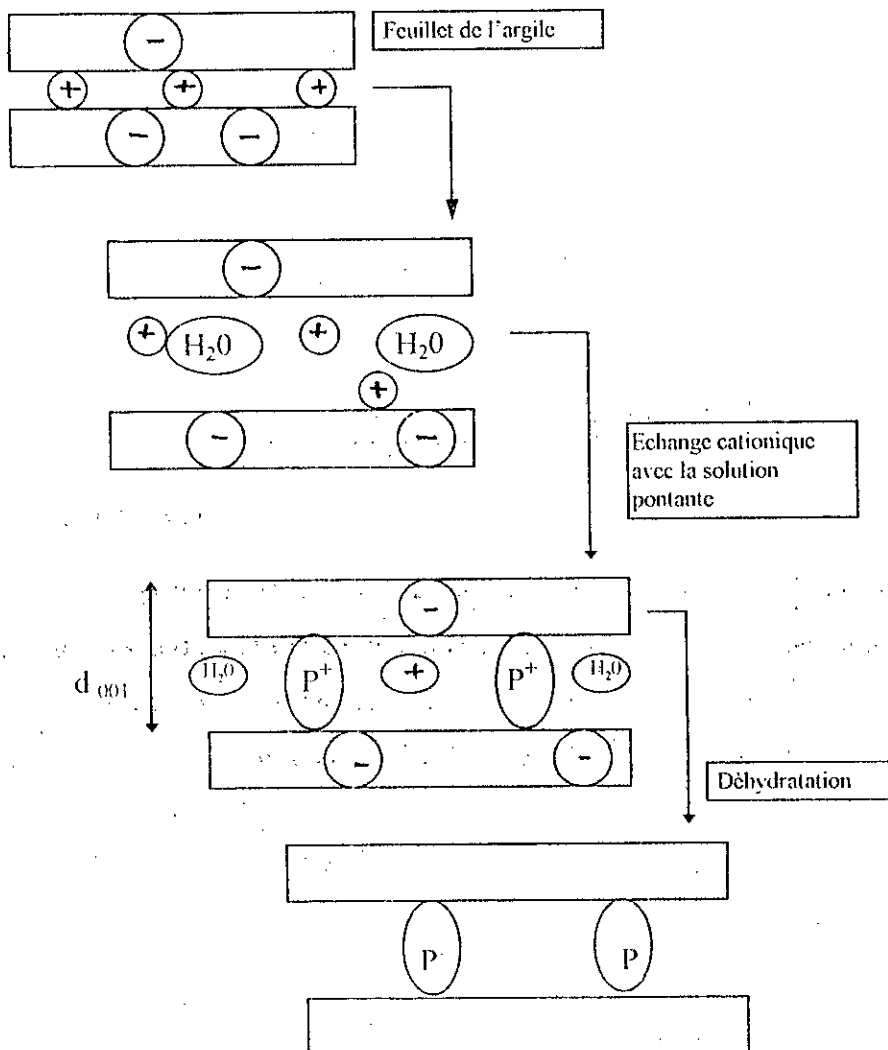


Figure I.7 : Schéma général de la synthèse des argiles à piliers.

Le principe de la préparation est basé sur le gonflement dû à l'hydratation ou la solvation des cations interfoliaires qui augmente le volume de la maille. Un échange des



ions initiaux de l'argile par des cations de grande taille organique ou minéraux fournit donc un solide dont la porosité est ajustable dans une large mesure par un choix judicieux du cation utilisé pour l'intercalation. Ce solide ressemble à une zéolite car il possède une porosité bien définie qui peut engendrer une sélectivité de forme.

Il est également possible d'envisager l'utilisation de polymères mixtes, composés par deux ou plusieurs cations métalliques qui pourraient générer des effets de coopération. Toutes ces caractéristiques expliquent l'intérêt actuel des argiles à piliers qui, au cours des quinze dernières années, ont fait l'objet d'innombrables publications et brevets.

### **I.3.3.1. Aperçu historique sur les argiles à piliers :**

Il faut signaler que le développement des argiles à piliers a été lent et que son évolution est le fruit du travail de très nombreux chercheurs des différents domaines de la science.

Si l'on essaie de retracer l'histoire des argiles à piliers, il faut citer, bien évidemment, les travaux de Barrer et McLeod [98] qui utilisent les ions tétralkylammonium pour développer une porosité permanente sur les montmorillonites. De cette façon, elles adsorbent des quantités considérables de molécules organiques. Des recherches approfondies, rapportées par Barrer et collaborateurs [102], ont permis de démontrer que selon la taille du cation alkylammonium introduit, on pouvait modifier la distance entre les feuillets des argiles. De bonnes capacités d'adsorption sont mises en évidence lorsque l'espace entre les feuillets est compris entre 2,2 et 5,4 Å. Ces auteurs montrent, en outre, que la distance libre entre une paire de cations adjacents peut être contrôlée en changeant la quantité, la forme et la taille du cation introduit. Toutefois les argiles ainsi modifiées présentent une stabilité thermique réduite et un début de dégradation de la structure poreuse à des températures comprises entre 150 et 280°C. Ces qualités permettent leur application comme tamis moléculaires utiles pour la chromatographie. Mais dans le domaine de la catalyse, leur usage restait limité car la plupart des procédés catalytiques demandent des températures plus élevées soit pour la réaction soit pour la régénération. C'est par exemple le cas du craquage catalytique.

Il fallait en conséquence chercher de nouvelles espèces cationiques capables de résister à des températures sévères. Les recherches se sont dès lors orientées vers l'intercalation de cations polyhydroxymétalliques.

Les premiers auteurs ayant obtenus des produits d'intercalation avec les qualités nécessaires pour être considérés comme des argiles à piliers en étudiant une beidellite intercalée par des cations hydroxyaluminiques sont Brindley et Sempels [103] et Brindley et Yamataka [104]. Ce solide présente une distance basale de 17 Å à 500°C et développe une surface spécifique de 200 à 490 m<sup>2</sup>/g selon la valeur du rapport OH/Al des solutions de pontage.

Par la suite, Lahav et al [105] ont synthétisé des montmorillonites intercalées par des cations hydroxyaluminium. Les premiers brevets liés à la procédure de préparation ont été déposés en 1979 par Vaughan et ses collaborateurs [106,107]. Dès lors, plusieurs cations ont été utilisés pour ponter des argiles comme par exemple le Zr [107-110], la Si [111-115], le Cr [116-118], le Fe [119,120], le Nb [121,122]. L'aluminium cependant a été de loin le cation le plus utilisé. Une des raisons est sans aucun doute liée à une meilleure connaissance fondamentale du comportement des solutions d'hydroxyde d'aluminium. Il faut aussi signaler les qualités réfractaires et acido-basiques potentielles générées par ces composés intercalés valorisables directement en catalyse.

Après l'aluminium, c'est le zirconium qui présente à priori les caractéristiques les plus favorables à un développement comme matériau catalytique. Cependant beaucoup moins d'études scientifiques ont été consacrés à ce cation.

Par la suite, le progrès des connaissances sur les méthodes de préparation a permis d'obtenir des résultats intéressants et prometteurs avec des cations comme le Cr [116-118], le Ti [123-125] et des piliers mixtes Si-Al, et Al-Zr [115,126] et récemment Mo-Al et Ni - Al [127].

En Algérie, c'est incontestablement l'équipe de recherche, dirigée par le Professeur C.E. Chitour de l'Ecole Nationale Polytechnique, qui s'est intéressé, en premier lieu à la valorisation des bentonites algériennes (Maghnia et Mostaganem) :

- en étudiant les propriétés physico-chimiques de ces dernières après activation par différentes méthodes : thermique, attaque acide, échange cationique ou encore pontage par des polycations d'aluminium,

- et en appliquant les matériaux résultants de cette activation, essentiellement dans la réaction de craquage catalytique des coupes pétrolières.

La première application dans le craquage catalytique a été réalisé par Bennikous dès 1983 [128] sur des molécules modèles : l'isooctane et le n-hexane. Ils montrent en particulier que le pontage de la bentonite algérienne par l'aluminium, conduit à un matériau de bonne stabilité thermique avec un pouvoir craquant très intéressant : l'isooctane conduit essentiellement au n-butane et à l'isobutane et le n-hexane conduit essentiellement à la formation d'éthane. D'autres catalyseurs ont été testé, en particulier ceux activés thermiquement et par attaque acide. Ces derniers conduisent aux mêmes résultats catalytiques mais avec des vitesses de réaction nettement plus faibles. Néanmoins ce catalyseur (bentonite pontée par Al) a montré des limites de stabilité puisqu'on observe une diminution très importante de l'activité de craquage dès les deux premières heures de la réaction.

La bentonite activé thermiquement, par attaque acide et par échange cationique par le Ni et le Pt a été également étudiée en tant que catalyseur par Demri [129] dans la réaction de reformage des hexanes et dans le reformage d'un condensat léger.

De son côté, Mana [130] ont étudié le même type de catalyseur (bentonite activée par HCl) dans le craquage du gas-oil issu de la distillation du pétrole de Hassi-Messaoud. Ce catalyseur, activée avec une solution de HCl à 20%, conduit, à une température de réaction de 475°C, au meilleur rendement en essence avec un indice d'octane élevé. La aussi, le problème de désactivation rapide du catalyseur s'est posé. Toujours dans le craquage du gas oil, Kerri [131] ont montré qu'un mélange mixte, constitué de 30% de bentonite et 70% de Kieselguhr activé par échange cationique avec du Ni s'est avéré très actif : le rendement en essence est de l'ordre de 59% avec un indice d'octane égal à 98 avec un taux de gaz et de coke faible.

Un autre type de réaction, la déshydrogénation de l'éthylbenzène en présence de vapeur d'eau, a été étudiée par Issaadi [132] sur des catalyseurs bentonite échangé au Palladium. Il a été montré, en particulier, le rôle inhibiteur de la vapeur d'eau sur l'activité

de ce catalyseur et le rôle de la méthode de préparation du catalyseur bentonite-palladium sur son activité et sa sélectivité.

D'autres applications telles que la décoloration et la purification des huiles moteurs usagées [133] en vue de leur valorisation en tant que combustible ont montré la grande efficacité des bentonites algériennes pour ce type d'application.

Il faut signaler également les nombreux travaux réalisés sur l'intercalation de la montmorillonite, issue de la purification des bentonites algériennes, par différents espèces minérales à base de métaux et/ou différents complexes organiques de grandes tailles tels que les tensioactifs. Ces matériaux sont essentiellement appliqués à l'adsorption de micropolluants. Ces travaux, réalisés par l'équipe de recherche dirigée par le professeur H. Khalaf de l'université de Blida, peuvent se résumer comme suit :

- Bouras [134] étudièrent l'influence des paramètres d'intercalation par l'Al sur les propriétés texturales et la stabilité thermique des matériaux résultants,

- Houari [135] ont synthétisé une montmorillonite pontée mixtément par l'aluminium et du bromure de cetyl triméthylammonium. Ce matériau s'est avéré très efficace dans l'adsorption des chlorophénols,

- Zouighir [136] ont synthétisé une montmorillonite pontée mixtément par l'Al et le CTAC et l'appliquèrent à l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique de Annaba,

- le pontage par des polycations de Fer et des polycations mixte Al + Fer a été également étudié par Dekoun [137]. Ces matériaux ont montré des distances basales de l'ordre de 3,4 nm et des surfaces spécifiques supérieure à 200 m<sup>2</sup>/g. Les essais d'adsorption du pentachlorophénol ont conduit à un taux d'adsorption de l'ordre de 340 µmole/g. La kaolinite a été également intercalée avec succès par des complexes polycationiques hydroxyferriques [138] et testée dans l'adsorption du chloroforme en milieu aqueux.

- la bentonite intercalée par un tensio-actif le CTAB s'est avérée très efficace dans l'adsorption de l'acide picrique et le paranitrophénol en solution aqueuse avec des concentrations de l'ordre du ppm [139],

- l'intercalation par des polycations de chrome [140] et par des complexes mixtes polycations de chrome - CTAC a conduit à la définition de matrices très adsorbantes vis à vis des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique de Annaba.

Ces progrès suggèrent de nouvelles possibilités pour l'application des argiles à piliers. Cependant le but premier, à savoir, employer les argiles intercalées lors de processus d'hydrocraquage (par similitude avec les zéolites) est dépassé et tout comme pour les zéolites, des applications plus fines peuvent être attendues dans les prochaines années [141-147].

### 1.3.3.2. Paramètres régissant la préparation:

Les facteurs qui vont gouverner les processus d'intercalation de polycations entre les feuillets des argiles peuvent être divisés en ce qui suit:

i) au niveau de la suspension argileuse: c'est principalement le temps de vieillissement de la suspension argileuse qui est le paramètre le plus important. La littérature rapporte qu'un temps minimal de 24 heures et pouvant aller jusqu'à 30 jours est suffisant pour hydrater les feuillets de l'argile et atteindre un gonflement optimal de celle-ci,

ii) au niveau de la solution d'intercalation: c'est le degré d'hydrolyse du cation à intercaler qui doit être optimisé en contrôlant le rapport  $\text{OH}^-/\text{M}^+$  (polymère cationique formé par réaction avec une base),

iii) au niveau de la suspension finale (argile + complexe d'intercalation): c'est le rapport cation/argile, la température d'intercalation, le pH du milieu qui vont définir la quantité de cation intercalé.

Une intercalation et un pontage réussis entraînent des conséquences immédiates: une augmentation de la distance interfoliaire mesurée par DRX et une augmentation de la surface spécifique du matériau résultant. Le terme « argile pontée » ne peut être utilisé si ces 02 conditions ne sont pas satisfaites.

L'obtention des argiles intercalées est un processus multi-étapes auquel il faut appliquer la notion de chaîne de fabrication. L'intercalation est suivie d'un séchage et d'une calcination permettant de deshydroxyler les piliers en oxydes ce qui stabilise l'édifice. Le séchage permet de modifier dans une large mesure la porosité du solide à cause du phénomène de délamination. Par séchage lent à l'air, l'empilement des feuillets

est très régulier et une structure microporeuse est obtenue. Par contre, une lyophilisation de l'argile intercalée permet de conserver à l'état solide une structure macroporeuse désordonnée qui est celle admise dans la suspension aqueuse.

Dans le cas du pontage par le zirconium, la littérature nous a montré qu'il existe deux principales méthodes d'intercalation [148,149]:

- la première méthode utilise l'oxychlorure de zirconium en hydrolyse aqueuse. Il se forme alors des oligomères constitués de tétramères dont l'unité structurale est définie par  $Zr_4(OH)_4(H_2O)_2^{2+}$ . Cette solution est ajoutée à une suspension argileuse mûrie à température ambiante pendant un certain temps,

- la deuxième méthode utilise le même réactif mais la solution d'intercalation est portée à reflux pendant des laps de temps plus ou moins longs.

Ainsi, on constate que la première méthode est assez douce et conduit à des produits d'intercalation ayant un espacement basal de l'ordre de 16,5 Å à 500°C et une surface spécifique d'environ 300 m<sup>2</sup>/g, cependant la réaction nécessite un temps plus long. Le deuxième mode opératoire plus sévère aboutit à un espacement de 15 Å et une surface spécifique de 100 m<sup>2</sup>/g seulement à 300°C.

### 1.3.3.3. Acidité des argiles pontées:

On utilise généralement la thermodésorption programmée d'ammoniac pour mesurer l'acidité totale des argiles pontées [150]. Le principe de la technique est simple: après adsorption de l'ammoniac sur l'échantillon à environ 100°C, la température est augmentée à raison de 10°C/mn et la quantité d'ammoniac désorbé est mesurée à l'aide d'une cellule catharométrique. Néanmoins il existe une difficulté. Pour les argiles pontées, la déhydroxylation des piliers a lieu entre 450 et 500°C et par conséquent le pic de désorption de l'eau peut être superposé avec celui de l'ammoniac désorbé sur des sites acides forts. Préchauffer le solide à la température de déhydroxylation modifierait son acidité. Pour palier à ce problème, il est possible de faire un essai à blanc et déduire ensuite le pic de l'eau du spectre de désorption de l'ammoniac.

La thermodésorption de la pyridine observée par spectroscopie IR est une technique meilleure d'étude de l'acidité d'une surface car elle permet de distinguer les sites acides de Lewis et ceux de Bronsted [151].

La pyridine adsorbée sur des sites acides de Lewis présente des bandes d'absorption à 1450, 1490, 1578 et 1620  $\text{cm}^{-1}$ . Sur les sites de Bronsted, les bandes d'adsorption sont 1490, 1545, 1620 et 1638  $\text{cm}^{-1}$  [152].

Les argiles pontées à l'aluminium ont été très utilisées comme catalyseurs acides. L'application des différentes méthodes d'étude de surfaces acides révèle la présence de sites acides de Lewis (aprotique) forts et de sites acides de Bronsted (protonique) de force moyenne sur ces matériaux. Cette acidité provient des couches de l'argile, des espèces intercalées ou encore de l'interaction entre les deux et dépend fortement de la méthode de préparation [153]. Le nombre de sites est comparable à celui de la zéolite CeY (zeolite synthétique du type faujasite (Si/Al=2,5) échangée au Ce [153].

Un autre point important est que le rapport Bronsted/Lewis qui est totalement inversé par traitement à la vapeur d'eau autour de 600°C [153]. Cette opération conduit à l'hydrolyse des liaisons entre le feuillet et le pilier, vraisemblablement à l'hydrolyse des piliers par des réactions du type:



qui peuvent rendre compte de l'accroissement du nombre et de la force des protons.

#### - Effet de la température de calcination:

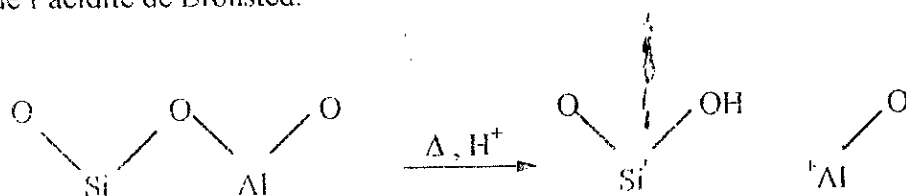
Il a été montré par spectroscopie FTIR de pyridine chimisorbée [154-158] et par température programmée de désorption d'ammoniac [156] que l'acidité de la montmorillonite diminuait lorsque la température de calcination augmente de 300 à 700°C. L'acidité de Bronsted diminue plus rapidement que celle de Lewis. En accord avec certains auteurs [155,159,160], l'acidité de Bronsted disparaît sur un échantillon calciné à 500°C. He et al [158] observe une corrélation entre la quantité de groupements hydroxyde et la quantité de sites acide de Bronsted par la bande d'absorption IR à 3630-3650  $\text{cm}^{-1}$ .

Par comparaison aux températures de déhydroxylation de la montmorillonite qui se situent entre 500 et 700°C, la déhydroxylation d'une montmorillonite pontée à l'Al a lieu aux alentours de 400 à 500°C [159,160]. Cette corrélation suggère que la structure du groupement hydroxyde de la montmorillonite est la source de l'acidité de Bronsted.

A une température caractéristique de calcination, la force relative entre l'acidité de Lewis et l'acidité de Bronsted a été étudiée par thermodésorption de pyridine [154-156]. Généralement, on n'observe pas de liaisons Bronsted-pyridine quand on dégaze

l'échantillon à 300°C environ. Par contre la liaison Lewis-pyridine est toujours présente après dégazage à 400°C. L'acidité de Bronsted sur Al-montmorillonite est relativement faible.

Cependant, à la température de calcination de 500°C, des sites acides de Bronsted sont encore observés sur la Beidellite pontée à l'aluminium par thermodésorption de pyridine. Ceci serait dû à la substitution tétraédrique d'un  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  comme dans le cas d'une zeolite acide qui après rupture du groupement Si-O-Al engendre un groupement silanol source de l'acidité de Bronsted.



Les mêmes observations sont faites sur une saponite pontée à l'aluminium et dont l'acidité ressemble beaucoup à celle d'une beidellite [161] du fait que sur la saponite la même substitution de  $\text{Al}^{3+}$  à  $\text{Si}^{4+}$  existe dans la couche tétraédrique.

De la densité des piliers dépend également l'acidité globale de l'argile pontée. En effet, celle-ci augmente quand on augmente le nombre de piliers entre les feuillets de l'argile. Cette augmentation de l'acidité se traduit par le nombre de sites de Lewis généré par le nombre de piliers [162]. Par contre, certains auteurs signalent que l'augmentation des nombres de piliers entraîne une baisse de la surface spécifique et de la porosité.

Contrairement aux argiles pontées à l'aluminium qui présente donc une force d'acidité de Lewis, les argiles pontées au zirconium présente une forte acidité de Bronsted [163] induite par l'introduction d'ions sulfates après intercalation par des complexes au zirconium. Le rapport site acide de Bronsted/site acide de Lewis dépend essentiellement de la concentration des ions sulfates et de la température de calcination. Calciné à 400°C, celle-ci est multiplié par un coefficient de 4 par rapport à l'échantillon non sulfaté [164].

La force de l'acidité de surface dépend également de l'argile. Par exemple la Beidellite pontée à l'aluminium présente une acidité de Bronsted plus forte que la montmorillonite pontée à l'Al. Par ailleurs, la diminution de celle-ci avec la température de calcination est moins prononcée.



#### **1.3.3.4. Propriétés catalytiques des argiles pontées :**

Les propriétés catalytiques des argiles pontées sont liées à l'expansion de leur structure en exposant les régions entre les feuillets ainsi qu'à l'acidité qu'elles développent. La nature des piliers d'oxyde de métal ainsi que la nature de l'argile de départ contribuent d'une façon significative à l'acidité totale de l'argile.

Nous donnons dans ce qui suit, un aperçu de la diversité des réactions que peuvent catalyser les argiles à piliers. Ce bref aperçu montre combien ces matériaux ont été étudiés et les travaux publiés. Les travaux auxquels nous nous référons ont été classés selon le type de réaction catalytiques.

##### *- Les réactions de craquage:*

Les premières études pour déterminer les performances catalytiques des argiles pontées à l'aluminium ont été réalisées sur le craquage catalytique d'une fraction de gaz oil [128,165]. Plusieurs auteurs [166,167] ont alors comparé l'activité de craquage des argiles pontées à l'aluminium (particulièrement la montmorillonite et la bentonite) avec celle des zéolites HY. Ils montrent en particulier que ces deux catalyseurs présentent les mêmes performances catalytiques mais que l'argile pontée est capable de craquer des fractions plus lourdes que la zéolite HY. Mais une rapide désactivation due au dépôt de coke, une acidité insuffisante et une stabilité hydrothermale faible ont été les principaux inconvénients dans l'utilisation de ce type de catalyseur dans les réactions de craquage [154,155,166,167]. Le rôle joué par le fer présent dans la composition des montmorillonites dans la désactivation par le coke a été signalé par Ocelli et al. [167] Lussier et al. [168] et Tichit et al. [169]. Ces derniers observent que la stabilité thermique décroît quand la teneur en fer augmente en comparant des montmorillonites avec des teneurs différentes en fer. Ce qui est cohérent du fait que la liaison Si-O-Fe est plus faible que la liaison Al-O-Si. A faible teneur en fer, la beidellite et la montmorillonite présentent des stabilités comparables. L'hectorite est peu stable au delà de 600°C.

Plusieurs directions ont été alors explorées pour tenter de comprendre et surmonter ces difficultés. Il a été montré en particulier que:

- l'addition de terres rares [169], par échange cationique sur les argiles pontées augmentent la stabilité thermique et les performances catalytiques dans le craquage du

gaz-oil lourd. Dans le cas de la montmorillonite pontée au Zr, la stabilité de la structure peut être augmentée par un dopage des piliers de  $ZrO_2$  par des ions de terres rares [170].

- Mokaya et Jones [171] ont montré qu'un traitement acide préliminaire des montmorillonite avant l'étape de pontage conduit à un catalyseur avec une acidité de Bronsted plus grande et une activité en craquage plus importante,

- Une amélioration de l'acidité de Bronsted et de Lewis a été montrée également à partir de traitement après pontage avec des solutions diluées d'acide inorganiques [172],

- Figueras et al. [173] explorèrent une méthode d'intercalation en utilisant l'échange ionique compétitif en présence d'acétate d'ammonium et ont montré le développement de sites acides très forts ainsi que l'augmentation de densité,

- L'utilisation de différents types de smectites comme argile de départ telle que l'hectorite [174] ou la saponite [175] et l'intercalation de différents piliers particulièrement le Zr [176] ou encore des piliers mixtes Zr-Al [127,176] ou Al-Cr et Al-Mo [141] ont fait l'objet de plusieurs travaux. L'hectorite pontée au Zr ou avec un pilier mixte Zr-Al a montré une grande stabilité thermique dans l'acidité de Bronsted et une grande sélectivité en fraction gazoline (fraction inférieure à  $200^\circ C$ ) toujours dans le craquage du gaz-oil.

- L'une des propriétés les plus intéressantes des argiles intercalées est leur résistance au vanadium qui est supérieure à celle des catalyseurs zéolitiques [177]. Cette résistance au vanadium prendra un intérêt croissant pour la conversion des pétroles bruts.

- Les argiles intercalées peuvent être ajoutées comme matrice réactive aux catalyseurs existants. Ces catalyseurs composites conduisent à de bons résultats dans l'hydrocraquage d'un fuel lourds avec une conversion élevée et une sélectivité intéressante en produits liquides légers [178]. Des montmorillonites pontées au Fe se comportent après sulfuration comme des catalyseurs très actifs, stables et régénérables dans la démetallisation des bruts [179].

#### **- Les réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation:**

L'hydrocraquage et l'hydroisomérisation des alcanes saturés englobent la déshydrogénation de l'alcane sur le métal, l'étape de craquage-isomérisation des alcènes résultant sur les sites acides et enfin l'étape d'hydrogénation sur le site métallique. De ce

fait, il est intéressant de synthétiser des catalyseurs dans lesquels les centres métalliques et acides seront incorporés dans la même structure afin d'obtenir un catalyseur bifonctionnel.

Parulekart et Hightower [180] utilise les méthodes conventionnelles d'imprégnation pour réaliser la dispersion d'un métal sur une argile pontée. Ils observent une mauvaise dispersion du platine alors que le Rhénium présente une grande dispersion. Le métal de transition accélère la réduction thermique de  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$  ce qui augmente la charge négative du feuillet d'argile compensé par les  $H^+$  présents entre les feuillets de l'argile ce qui augmente l'acidité de Bronsted du catalyseur résultant qui s'avère actif dans l'hydroisomérisation. Ce catalyseur montre une très grande sélectivité pour la formation des isomères monobranchés.

Schutz et al [161] font une observation similaire en comparant des catalyseurs au platine supporté respectivement sur Al-Montmorillonite, Al-Beidellite, USY et H-ZSM5 dans l'hydrotraitement du n-décane. Ils observent la séquence suivante quant à l'augmentation des produits dibranchés: H-ZSM5 < Al-Mont < USY < Al-beidillite. L'effet combiné entre la porosité et l'acidité a été suggéré pour expliquer cette tendance.

Notons également que des argiles traitées à l'acide avant pontage par l'aluminium présente une acidité de Bronsted, une distance basale et une porosité plus importante. De plus, l'activité catalytique dans l'hydrocraquage du cumène est plus grande dans le domaine de température compris entre 250 et 400°C [181]. SHELL [182] a breveté des montmorillonites synthétiques pontées par Al contenant du palladium pour l'hydroconversion des paraffines.

#### **- Réaction d'alkylation-déalkylation:**

Les argiles pontées ont été également évaluées dans ce type de réactions. On citera à titre d'exemples: l'alkylation du benzène et du toluène avec du méthanol [183] sur des argiles pontées à l'aluminium, l'alkylation du benzène avec des oléfines [184] sur des argiles pontées à l'aluminium et échangée avec du cerium et du lanthane ou encore la déalkylation du cumène [185] qui a toujours été une réaction modèle pour avoir des informations sur la stabilité et la localisation des sites acides de Bronsted sachant que la conversion dépend directement de la concentration de ses sites et donc de la température de calcination du catalyseur.

La réaction du cumène montre des grandes différences quand l'argile de départ est la beidellite ou la montmorillonite. Sur Al-beidellite, l'activité est meilleure et la désactivation plus faible. La déshydrogénation en  $\alpha$ -méthylstyrène est la réaction majoritaire observée sur argile pontée au gallium et au chrome alors qu'avec une argile pontée à l'aluminium ou à l'aluminium et au gallium simultanément, la réaction conduit au benzène et à l' $\alpha$ -méthylstyrène avec des sélectivités égales.

**- Réactions de disproportionation-transalkylation:**

La disproportionation du 1,2,3-triméthylbenzène sur argile pontée à l'aluminium a été étudiée par Kikuchi et al. [186,187]. Ils montrent en particulier, que le nombre de piliers diminue l'activité mais favorise la sélectivité en 1,2,4,5 tétraméthylbenzène dont les applications industrielles après oxydation sont très nombreuses.

La disproportionation du toluène conduit à la formation de l'ortho et le para-xylènes dont l'importance industrielle n'est plus à démontrer. Cette réaction, étudiée sur hectorite et montmorillonite pontée à l'aluminium, au zirconium et au chrome [188] montre que le pontage par le chrome conduit à une meilleure activité du fait d'une mésoporosité et d'une acidité de Lewis plus importante. Néanmoins, ce catalyseur présente une rapide désactivation due au dépôt de coke. La transalkylation du diisopropylbenzène en isopropylbenzène avec un excès de benzène a été étudiée sur montmorillonite pontée à l'aluminium et imprégné de cuivre [189]. Elle conduit à de grandes conversions et une sélectivité importante.

**-Autres réactions:**

Les argiles pontées à l'aluminium et au zirconium ont également montré une grande sélectivité dans la déshydratation des alcools en oléfines correspondantes. On citera en particulier, la déshydratation du 2-propanol [190], du 1-butanol [191] et du 1-pentanol [192]. La formation d'éthers [193,194] et l'oligomérisation des oléfines [195] sont également des réactions très étudiées sur argiles pontées.

Des argiles pontées à l'aluminium modifiées ont été également testées comme catalyseurs de FISCHER-TROPSCH. En effet la synthèse d'hydrocarbures par

hydrogénation de CO en présence d'un acide est une alternative attractive pour la production de carburant de synthèse.

Mori et al. [196] en imprégnant par échange cationique du ruthénium sur une argile pontée à l'aluminium montre que le catalyseur résultant présente une sélectivité remarquable dans la production des hydrocarbures  $C_4$ - $C_{10}$  mais avec une activité faible, comparé au Ruthénium supporté sur  $SiO_2$  et avec un rapport isométe/normal élevé. Une observation similaire faite par Bartley et Burch [197] en comparant Cu/ZnO, Cu/argile pontée par le zirconium. Le catalyseur Cu/ZnO produit du méthanol avec un rendement élevé alors que sur l'argile pontée des alcanes et alcènes sont formés.

Dans la réaction de réduction sélective de NO par l'ammoniac, les argiles pontées (en particulier au titane) ont montré une grande activité due essentiellement à leur grande acidité de Bronsted après traitement à  $400^\circ C$  [198,199]. Dans le même sens, les travaux de J.P. Chen et al. [199] ont montré que des catalyseurs tels que les argiles pontées au fer présentent des activités meilleures que le catalyseur commercial  $V_2O_5 + WO_3/TiO_2$  toujours dans la réaction de réduction sélective de NO par  $NH_3$  et une meilleure résistance à l'empoisonnement.

Notons enfin que, les argiles à piliers peuvent également être appliquées à d'autres domaines tels que l'adsorption ou l'échange ionique.

#### *1.4. Propriétés catalytiques de l'oxyde de tungstène:*

L'oxyde de tungstène est connu comme ayant un comportement catalytique d'un solide acide [200,201]. Les travaux de Ramis et al. [202] ont montré l'existence des deux types d'acidité à la surface de l'oxyde de tungstène. Mélangé ou supporté sur d'autres oxydes tels que la silice ou l'aluminium, il présente un comportement d'acide fort [203,204]. Ces composés se présentent comme des catalyseurs très actifs dans la métathèse des oléfines [205] pour l'oligomérisation de l'éthylène[206] ou encore pour l'hydrodésulfuration[207].

D'autre part, l'oxyde de tungstène est l'un des catalyseurs les plus sélectifs pour certaines réactions d'oxydation comme l'oxydation du benzène en anhydride maléique[208] ou encore l'oxydation du toluène en benzaldéhyde [209]. Les travaux de Molière [210] et ceux de Kamiya et Ogata [211] relatifs à l'isomérisation des C<sub>6</sub> et C<sub>7</sub> sur catalyseurs à base de tungstène (système W-WO<sub>x</sub>) ont montré une instabilité de ces catalyseurs et une diminution de l'activité quand l'oxyde de tungstène est réduit partiellement ou totalement en tungstène métallique à des températures supérieures à 600°C. Selon le degré d'oxydation du W, l'un des deux mécanismes suivant peut avoir lieu: le mécanisme bifonctionnel ou le mécanisme métallique. Molière suggère que le mécanisme d'isomérisation est exclusivement bifonctionnel sur oxyde de tungstène. Enfin ces auteurs ont montré que le W à l'état métallique exalte le cracking.

Travert [212] a montré que l'oxyde de tungstène réduit à 400°C entraîne la formation de la phase W<sub>20</sub>O<sub>58</sub> très active dans l'isomérisation des hexanes avec une forte sélectivité en isomères. L'ajout d'un métal sur l'oxyde de tungstène conduit sensiblement à réduire la température de réduction de l'oxyde. Ces observations ont été faites par Sancier [213], Benson et al. [214] et Khobiar [215] où ils ont montré que WO<sub>3</sub> en présence d'un métal tel que le palladium ou le platine se réduisait plus facilement que le WO<sub>3</sub> seul. Ils ont également montré une forte consommation d'hydrogène attribuée à la formation d'un bronze H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> (couleur bleu de l'échantillon). Notons également que sous sa forme carbure, le tungstène a un comportement catalytique qui résulte de celui du platine dans l'isomérisation du néopentane [216]. Déposé sur alumine, il donne lieu à une activité catalytique proche de celle du platine dans l'aromatization des hexanes [217].

Références bibliographiques :

- 1- G.A. Mills, H. Heinemann, T.H. Milliken, A.G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* 45 (1953) 134.
- 2- P.B. Weisz, *Adv. Catal.* 13(1962)137.
- 3- B.A. Kazanskii, A.L. Liberman, V.T. Aleksanyan, Kh.E. Sterin, *Dokl. Akad. Nauk., SSSR*, 95-2 (1954) 281, *Chem. Abs.*, 49, 3834 h.
- 4- J.R. Anderson, N.R. Avery, *J. Catal.* 2 (1963) 542.
- 5- Y. Barron, G. Maire, D. Cornet, F.G. Gault, *J. Catal.* 2 (1963)152.
- 6- C. Corroleur, S. Corroleur, F.G. Gault, *J. Catal.* 24(1972)385.
- 7- C. Corroleur, D. Tomanova, F.G. Gault, *J. Catal.* 24(1972)401.
- 8- J.R. Anderson, N.R. Avery, *J. Catal.* 5 (1966) 446.
- 9- J.M. Muller, F.G. Gault, *Proc. 5<sup>th</sup> Int. Congr. on Cat., Miami Beach*, 3 (1973)43.
- 10- J.R. Anderson, N.R. Avery, *J. Catal.* 7 (1967) 315.
- 11- A. Chagroune, thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Strasbourg (1973).
- 12- M. Hadjek, *J. Chim. Physique* 71 (1974)1329.
- 13- F.G. Gault, *C.R. Sci. Paris*, 245 (1957) 1620.
- 14- S. Fuentes, F. Figueras, *Trans. Faraday Soc.* 174 (1978) 174.
- 15- S. Siffert, Thèse de doctorat, Strasbourg (1998).
- 16- D.M. Brouwer, H. Hogeveen, *Prog. Phys. Org. Chem.* 9 (1972) 179.
- 17- H. Pines, *The chemistry of catalytic hydrocarbons conversion*, Academic Press N.Y. (1981).
- 18- C.J.A. Mota, S.M.C. Menêzes, L. Nogueira, W.B. Kover, *Appl. Catal. A* 146 (1996) 181  
C.J.A. Mota, P.M. Esteves, M.B. de Amorim, *J. Phys. Chem.* 100(1996)12418.
- 19- C.D. Nenitzescu, M.M. Avram, E. Sliam, *Bull. Soc. Chim. France* (1955)1266.
- 20- D.M. Brouwer, J.M. Oelderik, *Rec. Trav. Chim.* 87(1968)721.
- 21- G.A. Olah, G.K.S. Prakash, J. Sommer, « Superacids », Wiley interscience (1985).
- 22- V. Adeeva, G.D. Lei, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. A :general* 118(1994)111.
- 23- M. Guisnet, P. Andy, N.S. Gnep, E. Benazzi, C. Travers, *J. Catal.* 158(1996)551.
- 24- G. Lopez, G. Perot, C. Gueguen, M. Guisnet, *Acta Physica et chimica* 24(1978)207.
- 25- M. Guisnet, N.G. Gnep, C. Bearez, F. Chevalier, *Stud. Surf. Sc. Catal. Vol.5*(1980)77.
- 26- E. Blomsma, Thèse, Université catholique de Louvain, Belgique (1995).
- 27- E. Blomsma, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *J. Catal.* 159(1996)323.
- 28- F.G. Gault, *Adv. Catal.* 30 (1981) 1.
- 29- F.M. Dautzenberg, J.C. Platteuw, *J. Catal.* 19 (1970) 41.
- 30- R.H. Davis, P.B. Venuto, *J. Catal.*, 15 (1969) 363.
- 31- J.M. Muller, F.G. Gault, *J. Catal.* 24 (1972) 361.
- 32- C.R. Lester, *J. Catal.* 13 (1969) 187.
- 33- J.M. Muller, F.G. Gault, *IV Inter. Congress in Cat. Moscou* (1968).

- 34- J.F. Chiles, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Strasbourg, (1980).
- 35- W.O. Haag, R.M. Dessau, Proc. Int. Congr. Catal., 8<sup>th</sup>, Berlin, (1984) 305.
- 36- E.H. Van Broekhoven, V. Ponce, J. Mol. Catal. 25 (1984) 109.
- 37- K. Tanabe, M. Itoh, K. Morishige, H. Attori, preparation of catalysts I (B. Delmon, G. Poncelet, G. Jacobs eds) (1975), 65
- 38- A. Kayo, T. Yamaguchi, K. Tanabe, J. Catal. 83 (1983) 99.
- 39- M.A. Coelho, D.E. Resasco, E.C. Sikawe, R.L. White, Catal. Lett. 32 (1995) 253.
- 40- V.C.F. Holm, G.C. Bailey; US Patent 3032599 (1962).
- 41- M. Hine, K. Arata, Chem. Commun. (1980) 851.
- 42- A. Clearfield, G.P.D. Serrete, A.H. Khazi-Syed., Catal. Today 20 (1994) 295.
- 43- T. Yamaguchi, Catal. Today, 20 (1994) 199.
- 44- C.J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science. The physics and chemistry of the sol-gel processing, Academic Press, Boston, (1990).
- 45- D.A. Ward, E.I. KO., J. Catal. 150 (1994) 18.
- 46- M. Signoreto, F. Pinna, G. Stukul, G. Cerrato, C. Morterra, Catal. Lett. 36 (1996) 129.
- 47- D. Tichit, B. Coq, H. Armendariz, F. Figueras, Catal. Lett. 38 (1996) 101.
- 48- R. Srinivasan, D. Taulbee, B.H. Davis, Catal. Lett. 9 (1991) 1.
- 49- R. Srinivasan, B.H. Davis, Catal. Lett. 14 (1992) 165.
- 50- R. Srinivasan, C. Hubbard, O.B. Covin, B.H. Davis., Chem. Mater. 5 (1993) 27.
- 51- T. Yamaguchi, K. Tanabe., Mater. Chem. Phys. 16 (1986) 67.
- 52- K. Arata, Adv. Catal., 37 (1987) 141.
- 53- M.S. Dcurrel, Appl. Catal. 34 (1987) 109.
- 54- A. Corma, V. Fornes, M.I. Juan-Rajadell, J.M. Lopez-Nieto, Appl. Catal. A : general 116 (1994) 151.
- 55- M. Hino, K. Arata, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1980) 851.
- 56- K. Tanabe, " Solids Acids and Bases " Ed. Kodansha Tokyo (1970).
- 57- B. Umansky, J. Engelhardt, W.K. Wall, J. Catal. 127 (1991) 128.
- 58- L.M. Kustov, V.B. Kazansky, F. Figueras, D. Tichit, J. Catal. 150 (1994) 143.
- 59- V. Adeeva, J.W. De Haan, J. Jänchen, G.D. Lei, V. Schünemann, L.J.M. Van De Ven, W.M.H. Sachtler, R.A. Van Santen. J. Catal. 151 (1995) 364.
- 60- K. Tanabe, T. Yamaguchi, K. Akiyama, A. Mitch, K. Iwabuchi, K. Isogai, "Proceedings, 8<sup>th</sup> International Congress on Catalysis" Berlin, Ed Dechama, Frankfurt am Main, V, (1984) 601.
- 61- M. Waqif, J. Bachelier, O. Saur, J.C. Lavalley, J. Mol. Catal. 72 (1992) 127.
- 62- O. Saur, M. Bentsel, A.B.M. Saad, J.C. Lavalley, C.P. Tripp, B.A. Morrow, J. Catal. 99 (1986) 104.
- 63- J.R. Shon, H.W. Kim, J. Mol. Catal., 52 (1989) 361.
- 64- F.R. Chen, G. Coudurier, J.F. Joly, J.C. Vedrine, J. Catal. 143 (1993) 616.
- 65- C. Morterra, G. Cerrato, V. Bolis, , Catal. Today 17 (1993) 505.
- 66- C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoreto, J. Catal. 157 (1995) 109.



- 67- F. Babou, B. Bigot, P. Sautet, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1150.
- 68- F. Babou, G. Coudurier, J.C. Vedrine, *J. Catal.* 152 (1995) 341.
- 69- R.A. Comelli C.R. Vera, J.M. Parera, *J. Catal.* 151 (1995) 96.
- 70- D.A. Ward, E.I. Ko, *J. Catal.* 157 (1995) 321.
- 71- C. Morterra, G. Cerraro, C. Emanuel, V. Boiis, *J. Catal.* 142 (1993) 349.
- 72- M. Bensitel, O. Saur, J.C. Lavalley, G. Mabilon, *Mater. Chem. Phys.* 17 (1987) 349.
- 73- R. Srinivasan, R.A. Keogh, B.H. Davis, *Catal. Lett.* 36 (1996) 51.
- 74- F. Pinna, M. Signoretto, G. Strukul, G. Cerrato, C. Morterra, *Catal. Lett.* 26 (1994) 339.
- 75- P. Nascimento, C. Akrapoulou, M. Oszagyan, G. Coudurier, C. Travert, J.F. Joly, J.C. Vedrine, 10th Int. Catal. Ed Guzzi et coll. Budapest (1992) 1185.
- 76- C.Y. Hsu, R. Heimbuch, C.T. Armes, B.C. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1645, (1992).
- 77- T.K. Chung, F.C. Lange, B.C. Gates, *J. Catal.* 159 (1996) 99.
- 78- A.S. Zarkalis, C.Y. Hsu, B.C. Gates, *Catal. Lett.*, 37 (1996) 1.
- 79- M.A. Coelho, D.E. Resasco, E.C. Sikabwe, R.L. White, *Catal. Lett.* 32 (1995) 253.
- 80- K.T. Wan, Ch.B. Khoun, M.E. Davis, *J. Catal.* 158 (1996) 311.
- 81- M. Hino, K. Arata, *Catal. Lett.* 30 (1995) 25.
- 82- 76. E. Iglesia, S.L. Soled, G.M. Grainger, *J. Catal.* 144 (1993) 238.
- 83- F. Garin, D. Andriamasinoro, A. Abdusamad, J. Sommer, *J. Catal.* 131 (1991).
- 84- 78. K. Ebitani, J. Konishi, H. Hattori, *J. Catal.* 130 (1991) 257.
- 85- K. Ebitani, H. Konno, T. Tanabe, H. Hattori, *J. Catal.* 135 (1992) 60.
- 86- K. Ebitani, J. Tsuji, H. Hattori, H. Kita, *J. Catal.* 135 (1992) 609.
- 87- A. Sayari, A. Dicko, *J. Catal.* 145 (1994) 561.
- 88- J. Von Liebig, *Chemische Briefz-C.F. Wintersche Verlagshandug, Leipzig*, 96, (1985).
- 89- L. Montaland, *US Pat.* 999 667, 1911
- 90- L. Gurwitsch, *Z. Chemie Ind. Kolloide*, 11 (1912) 17.
- 91- L.B. Ryland, M.W. Tamele, J.N. Wilson, *Catalysis* (P.H. Emmett, ed), Vol. VII, 1963, Reinhold Publ. Co. New York.
- 92- E. Houdry, W.F. Burt, A.E. PEW Jr, W.A. Peters Jr, *Catalytic processing by the houdry process*, *Nat. Opet. News*, 48, R570-R580.
- 93- T.H. Milliken, A.G. Oblad, G.A. Mills, *Clays Clay Miner.* 1 (1955) 314.
- 94- R.G. Hay, C.W. Montgomery, J. Coull, *Ind. Eng. Chem.* 37 (1985) 335.
- 95- F.E. Condon, *Catalysis*, 1958, Vol IV, 2091-2099, Reinhold Publ. Co. New York.
- 96- J.E. Germain, 1969, *Catalytic Conversion of hydrocarbons* -Academic Press, N.Y.
- 97- M.Y.A.M. Den Otter, I. Fette Seif. En Anstrichmittel 72 (1970) 667.
- 98- R.M. Barrer, D.N. MacLeod, *Trans. Faraday Soc.* 51 (1955) 1290.
- 99- M.I. Knudson, J.L. Meatee, *Clays Clay Min.* 21 (1973) 19.
- 100- G.W. Brindley, T.S. Chang, *Amer. Miner.* 59 (1976) 152.

- 101- S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, 1982, Minéralogie des argiles. I. Structure et propriétés physico-chimiques. Ed. Masson.
- 102- R.M. Barrer, 1978, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. Academic Press, London.
- 103- G.W. Brindley, R.E. Sempels, Clay Miner., 12 (1977) 229.
- 104- S. Yamanaka, G.W. Brindley, Clays Clay miner. 26 (1978) 119.
- 105- N. Lahav, U. Shani, J. Shabtai, Clays Clay miner. 26 (1978) 107.
- 106- D.E.W. Vaughan, R.J. Lussier, J.S. Magee, 1979, US Patent 4 176 090.
- 107- R.J. Lussier, J.S. Mager, D.E.W. Vaughan, 1980, 7<sup>th</sup> Canadian Symp. Catal.
- 108- R. Burch, C.I. Warburton, J. Cat. 97 (1986) 503.
- 109- R. Burch, C.I. Warburton, J. Cat., 97 (1986) 511.
- 110- G.J.J. Bartley, R. Burch, Appl. Catal. 29 (1985) 175.
- 111- G.J.J. Bartley, R. Burch, IV Copper containing catalysts for synthesis gas reaction, 1986.
- 112- D.E.W. Vaughan, R.J. Lussier, J.S. Magee, 1981, U.S. Patent 4 248 739.
- 113- T. Endo, M.M. Mortland, T.J. Pinnavaia, Clays clay miner. 28 (1980) 105.
- 114- T. Endo, M.M. Mortland, T.J. Pinnavaia, Clays clay miner. 29 (1981) 153.
- 115- R.M. Lewis, K.C. OH, R.A. Van Santen, 1985, U.S. Patent 4 510 527.
- 116- J. Sterte, J. Shabtai, Clays clay Miner., 35 (1987) 429.
- 117- G.W. Brindley, S. Yamanaka, Americ. Mineral., 19 (1979) 161.
- 118- R. Melvillecarr, Clays clay Miner. 33 (1985) 357.
- 119- M.S. Tzou, T.J. Pinnavaia, Catal. Today, 2 (1988) 243.
- 120- S. Yamanaka, S. Doi, S. Sako, M. Hattori, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 161.
- 121- S. Yamanaka, M. Hattori, Cat. Today, 2 (1988) 261.
- 122- S.P. Christiano, J. Wang, T.J. Pinnavaia, Inorg. Chem. 24 (1985) 1222.
- 123- E.M. Farfan Torres, P. Grange, B. Delmon, Chem. Phys. of intercalation, 1987, Nato Asi (S. Legrand, Flandrois eds.) Plenum Press.
- 124- S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori, Y. Suzuki, Mat. Chem. Phys. 17 (1987) 87.
- 125- S. Yamanaka, M. Hattori, Y. Suzuki, U.K. Patent app. G.B 2176772A (for F.J. Cleveland & Co ).
- 126- J. Sterte, Clays clay Miner. 35 (1986) 377.
127. M.L. Ocelli, J. Mol. Catal. 35 (1986) 377.
128. B. Bennikous, Thèse de Magister, ENP 1985
129. D. Demri, Thèse de Magister, ENP 1987
130. M. Mana, Thèse de Magister, ENP, 1991
131. Kerri, Thèse de Magister, ENP, 1994
132. R. Issaadi, Thèse de Magister, ENP, 1990.
133. A. Bouchekhrou, N. Harbi, R. Hadjoudj, F. Mohallebi, C.E. Chitour, 4<sup>ème</sup> Journée scientifiques et techniques de Sonatrach, Alger, 1998.

134. O.Bouras, Thèse de Magister, Université de Blida, 1992
135. M. Houari, Projet de fin d'études, Université de Blida, 1992.
136. H. Zouighir, Projet de fin d'études, Université de Blida, 1992.
137. D. Dekoun, D. Foudil, Projet de fin d'études, Université de Blida, 1993.
138. Aoudia, N. Boumahdi, Projet de fin d'études, Université de Blida, 1996.
139. Z. Chemat, Projet de fin d'études, Université de Blida, 1991.
140. Mahdi, Projet de fin d'études, Université de Blida, 1993.
141. J. Shabtai, J. Fijal, 1986, U.S. Patent 4 579 832.
142. J.P. Rupert, W.T. Granquist, T.J. Pinnavaia, Chemistry of clays and clay minerals, Longman Scientific & Technical Editions, 1987.
143. E. Kikuchi, T. Matsuda, J. Ueda, Y. Morita, Appl. Catal. 16 (1985) 401.
144. T. Matsuda, T. Fuse, E. Kikuchi, Appl. Catal. 24 (1987) 356.
145. P. Lazlo, Science 235 (1987) 1473.
146. H. Van Bekum, Proc. Int. Symp. Poitiers, 1988.
147. J.M. Adams, K. Martin, R.W. Maccabe, Proc. Int. Clay, Conf. Denver, 1985.
148. R. Burch, C.I. Warburton, J. Catal. 97 (1986) 503.
149. Pinnavaia, Science, 2 (1984) 365.
150. B.M. Lok, B.K. Marcus, C.C. Angell, Zeolites, 6 (1986) 185.
151. E.P. Parry, J. Catal. 2 (1963) 371.
152. E.R. Parry, J. Catal. 2, (1963) 371.
153. M.R. Basila, T.R. Tantner, K.H. Rhee, J. Phys. Chem. 68 (1964) 3197.
154. F. Figueras, Catal. Rev. Sci. Eng. 30 (3) (1988) 457.
155. M.L. Ocelli, Stud. Surf. Sci. Catal. 35 (1988) 101.
156. T. Matsuda, M. Asanuma, E. Kikuchi, Appl. Catal. 38 (1988) 289.
157. M.Y. He, Z. Liu, E. Min, Catal. Today 2 (1988) 231.
158. G. Poncelet, A. Schutz, Chemical Reactions in organic and inorganic contained systems, Ed Setton, Nato Asi Serie C, Reidel, Dordrecht, 1986.
159. M.Y. Le, Z. Liu, E. Min, Catal. Today 2 (1988) 321.
160. D. Plee, A. Schute, G. Poncelet, J.J. Fripiat, Stud. Surf. Sci. Catal. 20 (1985) 343.
161. A. Schutz, D. Plee, F. Borg, P. Jacobs, G. Poncelet, J.J. Fripiat, Proceeding of the international clay conference, Denver, 1985.
162. T. Matsuda, H. Nagashima, E. Kikuchi, Appl. Catal. 45 (1988) 171.
163. E. Kikuchi, T. Matsuda, J. Ueda, Y. Morita, Appl. Catal. 16 (1985) 401.
164. E. Kikuchi, H. Seki, T. Matsuda, Stud. Surf. Sci. Catal. 63 (1991) 311.
165. D.E.W. Vaughan, R.J. Lussier, J.S. Magee, 1979, US Patent 4176090.
166. D.E.W. Vaughan, Catal. Today 2 (1988) 187.
167. M.L. Ocelli, R.A. Innes, F.S.S. Hwu, J.W. Hightower, Appl. Catal. 14 (1985) 69.

168. R.L. Lussier, J.S. Magee, D.E.W. Vaughan, 7th Canad. Symp. On Catalysis, Canada (1980) 88.
169. D. Tichit, F. Fajula, F. Figueras, C. Gueguen, J. Bousquet, 9th Int. Congr. on catalysis, Calgary (1988) Vol 1.
170. J. Bousquet, F. Fajula, F. Figueras, C. Gueguen, A. Mattrod, Bashi, D. Tichit, brevet 85 15983 (1985).
171. R. Mokaya, W. Jones, J. Catal. 135 (1995) 76.
172. M.L. Occelli, J.E. Lester, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24 (1985) 69.
173. F. Figueras, Z. Klapysa, P. Massiani, Z. Mountassir, D. Tichit, F. Fajula, C. Gueguen, J. Bousquet, A. Auroux, Clays Clay Miner. 38 (1990) 257.
174. G.J. Jie, P.E. Ze, Z.Q. Yu, Brevet européen 197012 (1986).
175. S. Chevalier, R. Franck, J.F. Lambert, D. Barthomeuf, H. Suquet, Appl. Catal. A 110 (1994) 153.
176. M.L. Occelli, D.H. Finseth, J. Catal. 99 (1986) 316.
177. J. Guan, Min En Ze, Z. Yu, brevet européen 0197012 (1986).
178. M.L. Occelle, R.J. Rennard, catalysis Today 2 (1988) 309.
179. R. Burch, C.I. Warburton, J. Chem.soc.Chem.Comm. (1987) 117.
180. V.N. Parulekar, J.W. Hightower, Appl. Catal. 35 (1987) 263.
181. R. Mokaya, W. Jones, J. Catal. 153 (1995) 76.
182. J. Gaaf, R.A. Vansanten, Brevet europeen, 83200323 (1988).
183. J.T. Miller, T.D. Nevitt, US patent 4487983 (1984).
184. R. Gregory, D.J. Westlake, brevet européen 83970 (1983).
185. S.M. Bradley R.A. KYDD, J. Catal. 141 (1993) 239.
186. E. Kikuchi, T. Matsuda, H. Fujiki, Y. Morita, Appl. Catal. 11 (1984) 331.
187. E. Kikuchi, T. Matsuda, H. Fujiki, Y. Morita, Appl. Catal. 16 (1985) 401.
188. H. Auer, H. Hofmann, Appl. Catal. 97 (1993) 23.
189. R. Russi, A. Russi, O. Cira, V. Albi, Prog. Catal. 4 (1995) 31.
190. K. Urabe, N. Kouno, H. Sakurai, Y. Izumi, Adv. Mater. 3 (1991) 558.
191. Y.F. Shen, A.N. Ko, P. Grange, Appl. Catal. 67 (1990) 93.
192. W. Jones, Catal. Today 2 (1988) 357.
193. R. Gregory, D.J. Westlake, brevet europeen 83970
194. M.P Atkins, British Patent 2 151 603 (1984).
195. S. Bodoardo, R. Chiappetta, F. Fajula, E. Garrone, Micropor. Mater. 3 (1995) 613.
196. H. Mori, T. Okuhara, M. Misono, Chem. Lett. (198) 2305.
197. G.J. Bertley, R. Burch, Appl. Catal. 28 (1986) 209.
198. M.Y. He, Z. Liu, E. Min, in Pillared clays, R. Burch Ed, Elsevier, Amsterdam (1988).
199. J.P. Chen, M.C. Hausladen, R.T. Yang, J. Catal. 151 (1995) 135.
200. K. Tanabe, Catalysis Science and Technology, Vol 2 Eds J.R. Anderson, M. Boudart, Spring Verlag Berlin, (1983).
201. E. Parry, J. Catal. 2 (1963) 371.

202. G. Ramis, G. Busca, V. Loenzelli, Structure and reactivity of surfaces, Eds C. Morterra, A. Zecchina, G. Costa, Elsevier Amsterdam (1989) 777.
203. S.L. Soled, G.B. Mc Vicker, L.L. Murrel, L.G. Sherman, N.C. Dispenziene, S.L. Hu, D. Waldman, J. Catal. 111 (1988) 286.
204. K. Arata, M. Hino, Proc. 9<sup>th</sup> Int Cong. Catal. Calgary ( 1988) 1727.
205. J.C. Mol, J.A. Moutijn. Catalysis science and technology, Vol 8, Eds J.R. Anderson et M. Boudart, Springer Verlag, Berlin (1987) 69.
206. T. Yamaguchi, S. Nakumura, K. Tanabe, J. Chem. Soc. Commun. (1982) 521.
207. D.C. Mc Cullach, "Applied industrial catalysis" Vol 2 Eds. B.E. Leach, Academic Press N.Y. (1983) 69.
208. J. Haber, J. Jamas, M. Schiavello, R.J.A. Tillay, J. Catal. 82 (1983) 395.
209. W.T. Harrison, U. Chowday, A.K. Cheetham, J. Solid. State, Chem. 60 (1985) 101.
210. M. Moliere, Thèse Strasbourg, 1988.
211. Y. Kamiya, E. Ogata, Catalysis Vol 2 (1973) 93.
212. G. Travert, Thèse d'université, Caen (1975).
213. K.M. Sancier, J. Catal. 23 (1971) 298.
214. J.E. Benson, H.W. Kohn, M. Boudart, J. Catal. 5 (1966) 307.
215. J. Khobiar, J. Phys. Chem. 68 (2) (1964) 411.
216. R.B. Leuy, M. Boudart, Science 181 (1973) 547.
217. M. Provost. Thèse Poitiers, 1984.

**Chapitre II:**

**TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET  
CARACTERISATION DES SUPPORTS ET  
CATALYSEURS.**

## **Introduction:**

Nous rassemblerons dans ce chapitre toutes les techniques et méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Une première partie de ce chapitre sera consacrée aux méthodologies suivies pour préparer les supports et les catalyseurs suivie des techniques d'analyse et de caractérisation physico-chimique. La deuxième partie est réservée au dispositif réactionnel utilisé, aux conditions opératoires des tests catalytiques et aux méthodes de calcul des propriétés catalytiques. Enfin dans une troisième et dernière partie, nous exposerons les résultats des caractérisations physico-chimiques ainsi que leur discussion.

## **II.1. Origine et caractérisation des produits utilisés:**

### **II.1.1 : Les supports:**

- L'alumine- $\gamma$  est une alumine Woelm, tamisée entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  et dont les caractéristiques sont: surface spécifique: 164  $\text{m}^2/\text{g}$ , volume poreux: 0,28  $\text{m}^3/\text{g}$ , rayon moyen des pores: 34 $\text{\AA}$ , perte en poids par traitement thermique: 0,61%, absence de métaux par analyse en Fluorescence X, soufre: 30 ppm, chlore: 60 ppm. Les mesures ont été effectuées par Total France [1].

- La silice est une silice Davison produite par Touzart et Matignon dont les caractéristiques sont: surface spécifique: 700  $\text{m}^2/\text{g}$ , volume poreux: 0,40  $\text{m}^3/\text{g}$ , silice: 99,9%, alumine: 0,04%, oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ): 0,0004%, oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ): 0,018%, oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): 0,07%, oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ): 0,058%, oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ): 0,03%.

- L'oxyde de tungstène est un produit Merck dont la composition en impuretés est: Cl: 0,05%,  $\text{SO}_4^{2-}$ : 0,01%, Pb: 0,01%, Fe: 0,001%, Ca: 0,005%; la perte en poids par calcination à 800°C est de 1%.

- L'oxyde de zirconium est un produit fabriqué par l'Institut Français du Pétrole.

- L'argile, plus connue sous le nom de bentonite, provient de la région de Maghnia (nord ouest de l'Algérie). Sa composition chimique en pourcentage massique est la suivante [2]:  $\text{SiO}_2$ : 57,57%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 21,56%,  $\text{K}_2\text{O}$ : 0,15%,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 0,67%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 2,84%,  $\text{CaO}$ : 3,13%,  $\text{MgO}$ : 4,33%,  $\text{TiO}_2$ : 0,13%; la perte en poids par calcination à 1000°C est de 9,62%. Elle renferme près de 75% de structure montmorillonitique, le reste représente des impuretés sous forme de quartz et de calcite.

### **I.1.2 : les réactifs et produits chimiques:**

- Les hydrocarbures utilisés sont des produits Fluka dont la pureté est supérieure à 99%.
- Les sels précurseurs et solutions utilisés sont: le chlorure de palladium tétraamine ( $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ , produit Fluka), l'acide chloropalladique ( $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ , produit de la société Johnson Matthey), l'oxychlorure de zirconium octahydraté ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , produit fluka de pureté supérieur à 99%), le tétrachlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ), le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (produits Fluka).

### ***II.2. Préparation des supports catalytiques:***

A l'exception des supports argileux et de la zircone sulfatée qui se préparent d'une façon particulière et qui sera décrite dans ce qui suit, tous les autres supports ont préalablement été calcinés sous air à  $500^\circ\text{C}$  pendant 6 heures avant d'être utilisés.

#### **II.2.1. Traitement de l'argile brute:**

L'argile brute (bentonite) est traitée pour récupérer, par sédimentation, la fraction inférieure à  $2\mu\text{m}$ . et dont la formule de la maille est  $[\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [3]. Pour cela, elle est mise en suspension dans de l'eau distillée sous agitation pendant 4 heures. Après décantation, l'eau de lavage est soutirée et remplacée par de l'eau propre. Cette opération est répétée jusqu'à ce que les particules d'argile ne décantent plus. On récupère alors par siphonnage une hauteur d'eau de 10 cm après 8 heures de décantation. La suspension obtenue renferme essentiellement des particules dont le diamètre est inférieure à  $2\mu\text{m}$ . La fraction montmorillonite ainsi obtenue est rendu monoionique par traitement avec une solution de  $\text{NaCl}$  1N pour former Na-montmorillonite (notation MNa). La capacité d'échange cationique, déterminé par la méthode de Kjeldahl, est estimée à 90 meq / 100 g d'argile.

#### **II.2.2. Préparation de la montmorillonite acide:**

Un échantillon de montmorillonite sodique (MNa) est activé par échange cationique à l'aide d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M avec un rapport massique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /argile d'environ 0,3 [4]. Les cations  $\text{Na}^+$  sont ainsi remplacés par des cations  $\text{H}^+$ . La suspension est ensuite lavée par centrifugation jusqu'à élimination complète des ions sulfates en excès, séchée à  $110^\circ\text{C}$  pendant 24 heures ensuite calcinée à  $500^\circ\text{C}$  pendant 6 heures sous un courant d'air. Cette échantillon de montmorillonite sera identifié par **MII**.



### II.2.3. Préparation de la zirconie sulfatée:

L'hydroxyde de Zirconium hydraté  $Zr(OH)_4$  est obtenu par précipitation en ajoutant goutte à goutte une solution d'ammoniaque à 28% à une solution d'oxychlorure de zirconium octahydraté  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  à 0,5 M jusqu'à un pH=10. Le gel blanchâtre obtenu est laissé sous agitation pendant 1 heure avant d'être filtré, lavé à l'eau distillée jusqu'à disparition complète des ions  $Cl^-$  en excès puis séché à 110°C pendant 24 heures.

La zirconie sulfatée est obtenue en imprégnant le support précédemment obtenu à l'aide d'une solution d' $H_2SO_4$  1N (à raison de 6 ml par gramme de support) [5] puis séché à 110°C pendant 24 heures et stockée jusqu'à son utilisation. Elle sera notée ZrS.

### II.2.4. Préparation de la montmorillonite pontée à l'aluminium:

L'étude bibliographique sur les argiles pontées à l'aluminium a montré que l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés texturales de ce type de matériau est un sujet qui a été beaucoup développé. Aussi et pour la préparation de nos échantillons, nous avons considéré les conditions optimales de synthèse développées par Lahav et al [6] et qui conduisent à des matériaux très stables thermiquement et avec des propriétés texturales très intéressantes.

Deux échantillons d'argile intercalée à l'aluminium sont ainsi préparés. On utilise comme produit de départ, respectivement, la montmorillonite sodique (MNa) et la montmorillonite acide (MH).

#### - Préparation de la solution intercalante:

La solution intercalante d'aluminium est préparée par hydrolyse partielle d'une solution de  $AlCl_3 \cdot 2H_2O$  à 0,1M en utilisant une solution de NaOH 0,2 M. La soude est ajoutée goutte à goutte à la solution de  $AlCl_3 \cdot 2H_2O$  sous vive agitation jusqu'à un rapport final molaire  $OH^-/Al^{3+}$  d'environ 2,2. Le mélange est agité pendant 3 heures à 50°C puis laissé au repos à température ambiante pendant 24 heures. Le pH de la solution est ensuite ajusté à 6 à l'aide d'une solution de  $NH_4OH$  avant d'être utilisé.

Le degré d'hydrolyse ainsi que le pH déterminent la taille et la charge des cations. L'aluminium est sous forme  $Al(H_2O)^{3+}$  en solution acide (pH=2) et se condense en  $Al_2(OH)_x(H_2O)_{10}^{6-x+}$  et  $Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_2^{7+}$  ou des polymères plus condensés à des pH compris entre 4 et 6 [7,8].

#### - Intercalation de la montmorillonite:

La solution intercalante est ensuite ajoutée goutte à goutte à une suspension de montmorillonite (MNa ou MH) à 1% âgée d'au moins 7 jours jusqu'à un rapport Al/argile = 5 mmoles/g. Un vieillissement de 7 jours est suffisant pour atteindre un gonflement optimale de l'argile. Le mélange est maintenu sous agitation à 60°C pendant 3 heures, ensuite filtré, lavé jusqu'à élimination totale des ions chlorures en excès et séché à 60°C pendant une nuit.

L'échantillon d'argile intercalée est ensuite calciné sous air à 400°C pendant 6 heures pour transformer les cations hydroxyl d'aluminium en piliers d'oxydes d'aluminium. Il sera noté AIMNa et AIMH selon que la montmorillonite de départ est MNa ou MH.

### **II.2.5. Préparation de la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée:**

La préparation de la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée se réalise en deux étapes:

#### **-1ère étape: préparation de la montmorillonite intercalée au zirconium:**

Contrairement à l'aluminium, le pontage par le zirconium a été très peu développé et peu d'articles sont disponibles dans la bibliographique. Aussi nous nous sommes proposés d'étudier un peu plus en détail, l'effet des principaux paramètres de synthèse qui peuvent influencer directement les propriétés texturales du matériau final. Ces paramètres sont: le rapport  $Zr_4$ /argile (en meg/g), la température d'intercalation ainsi que le pH du mélange.

Le produit de départ est une suspension à 1% de montmorillonite sodique (MNa) âgée d'au moins 7 jours. Le précurseur de Zr est une solution d'oxychlorure de zirconium octahydraté  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  à 0,1M. Un volume donné correspondant à un rapport  $Zr_4$ /argile donné, est ajouté à la suspension argileuse. L'addition du Zr se fait lentement sous vive agitation. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 heures à une température donnée d'intercalation. Plusieurs échantillons ont été ainsi synthétisés en faisant varier le rapport  $Zr_4$ /argile de 2 à 8 meg/g ainsi que la température d'intercalation de 25 à 60°C. Le pH du mélange suspension argileuse-solution de zirconium peut être ajusté à une valeur donnée par ajout progressif d'une solution de NaOH. Notons que le pH initiale de la solution de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  à 0,1M est de 0,8 et que le début de précipitation de l'hydroxyde de zirconium apparaît à pH = 4.

Ce travail a fait l'objet d'un mémoire de Magister réalisé par Mme N. BOUCHENAFI [9] et que nous avons encadré.

Le tableau suivant résume les conditions opératoires de synthèse des différents échantillons intercalés au Zr.

**Tableau II.1:** Conditions opératoires de préparation de la montmorillonite pontée au Zr.

| Notation | Température d'intercalation(°C) | Zr4/argile (meg/g) | pH final | ajout de NaOH |
|----------|---------------------------------|--------------------|----------|---------------|
| ZrM1     | 25                              | 2                  | 1.76     | non           |
| ZrM2     | 40                              | 2                  | 1.78     | non           |
| ZrM3     | 60                              | 2                  | 1.82     | non           |
| ZrM4     | 40                              | 4                  | 1.75     | non           |
| ZrM5     | 40                              | 8                  | 1.58     | non           |
| ZrM6     | 60                              | 4                  | 1.80     | non           |
| ZrM7     | 40                              | 4                  | 3.90     | oui           |

### 2ème étape: Sulfatation de la montmorillonite intercalée au Zr:

L'échantillon préparé dans les conditions opératoires suivantes: T=40°C, Zr<sub>4</sub>/argile = 4 meg/g) et pH=1,75 (échantillon ZrM5) présente les propriétés texturales les plus intéressantes [9]. Cette échantillon subit une sulfatation selon le même principe de préparation de la zircone sulfatée en respectant un rapport molaire  $SO_4^{2-}/ZrO_2 = 0,35$  [10]. Cette échantillon d'argile intercalée au zirconium et sulfaté sera noté ZrMS.

### **II.3. Préparation des catalyseurs au palladium:**

Compte tenu du point isoélectrique des différents supports (voir annexe II.1), tous nos catalyseurs sont préparés selon la méthode de l'échange ionique. Les sels de palladium utilisés sont le chlorure de palladium tétraamine (Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) et l'acide chloropalladique (H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>).

Une masse de sel de palladium calculée pour obtenir une solution à 10<sup>-2</sup> M en Pd est dissous dans de l'eau distillée. Un volume de cette solution, calculé pour avoir un catalyseur à 1% en masse, est ensuite additionné à 5 grammes de support. Après imprégnation, le solide est séché à 110°C pendant une nuit. Tous les catalyseurs préparés subissent ensuite une activation thermique sous air ensuite sous hydrogène.

A noter qu'avec le support AlMNa, un deuxième catalyseur au palladium est préparé en saturant avec Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> tous les sites d'échange cationique encore disponible sur l'argile pontée à l'aluminium. Pour cela, le solide est mis en contact d'un volume de la solution à 10<sup>-2</sup> M en Pd contenant au moins l'équivalent de 3 fois la capacité d'échange cationique de

de départ. Après filtration, l'opération est répétée 05 fois. L'analyse de cette échantillon (voir annexe II.2) a conduit à une concentration de 3,65% en masse de Pd.

### II.3.1 Activation des catalyseurs:

La dispersion du palladium dépend essentiellement, de la vitesse de chauffe, de la température de calcination ainsi que du flux d'oxygène. En effet, un chauffage rapide et/ou un débit d'oxygène trop faible, entraîneraient une libération importante des ligands amines et leurs produits de décomposition peuvent créer localement une atmosphère réductrice sur le support. Cette autoréduction peut entraîner une distribution non uniforme des particules métalliques et leur dispersion finale ainsi que leur localisation vont dépendre d'une part, du prétraitement sous oxygène mais aussi des conditions de réduction. Il existe une température minimale entre 300 et 400°C pour obtenir la décomposition du complexe au Pd [11].

Tous les catalyseurs préparés à base de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{ZrO}_2$  et de  $\text{WO}_3$  et d'argile pontée à l'aluminium, sont calcinés à 400°C pendant 6 heures avec une rampe de montée en température de 2°C/minute et un flux de 30 ml/minute d'oxygène. L'oxygène est ensuite éliminé par de l'argon pendant 30 minutes et le four refroidi jusqu'à 300°C. Le solide est ensuite réduit à 300°C sous flux d'hydrogène de 30 ml/minute pendant 3 heures.

Les catalyseurs à base de zircone sulfatée et d'argile pontée au zirconium et sulfatée subissent le même protocole d'activation, avec des températures de calcination variant de 400 à 650°C et des températures de réduction variant de 300°C et 400°C.

Les différentes méthodologies utilisées pour le traitement, la préparation des supports catalytiques et des catalyseurs au palladium sont résumés par les schémas 1,2,3 et 4 présentés en annexe II.3. Le tableau II.2. qui suit résume les catalyseurs préparés, leur notation ainsi que les traitements thermiques qu'ils ont subis.

**Tableau II.2** : Tableau récapitulatif des catalyseurs préparés et leur activation thermique.

| Catalyseurs et notation                              | Traitement du support et son origine  | précurseurs                                       | calcination       | réduction        |
|--|---|---|-------------------|------------------|
| <b>1<sup>er</sup> catégorie :</b>                    |   |   |                   |                  |
| 1%Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | <b>PdAl</b><br>Woelm, calcination 500°C/6h  | H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>                  | 400°C/6h          | 300°C/3h         |
| 1%Pd/SiO <sub>2</sub>                                | <b>PdSi</b><br>Davison, calcination 500°C/6h  | Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 400°C/6h          | 300°C/3h         |
| 1%Pd/ZrO <sub>2</sub>                                | <b>PdZr</b><br>IFP, calcination 500°C/6h  | H <sub>2</sub> PdCl <sub>4</sub>                  | 400°C/6h          | 300°C/3h,        |
| <b>2<sup>ème</sup> catégorie :</b>                   |   |   |                   |                  |
| 1%Pd/ZrO <sub>2</sub> -SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | <b>PdZrS</b><br>ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> voir préparation,   | Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 400°C à 650°C/6h, | 300 à 450°C/3h   |
| 1%Pd/WO <sub>3</sub>                                 | <b>PdW</b><br>Fluka, calcination 500°C/6h   | Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 400°C/6h,         | 300°C/3h.        |
| <b>3<sup>ème</sup> catégorie :</b>                   |   |   |                   |                  |
| 1%Pd/Al <sub>13</sub> MontNa                         | <b>PdAlMNa</b><br>Al <sub>13</sub> -Mont, voir préparation                          | Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 400°C/6h,         | 300°C/3h.        |
| 3,65%Pd/ <sub>13</sub> AlMontNa                      | <b>PdsAlMNa</b><br>" " "  | Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | "                 | "                |
| 1%Pd/Al <sub>13</sub> Mont-H                         | <b>PdAlMH</b><br>Al <sub>13</sub> -Mont-H, voir préparation (2 <sup>ème</sup> voie) | Pd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | "                 | "                |
| 1Pd/Zr-Mont-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>            | <b>PdZrMS</b><br>Zr-Mont-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> voir préparation             |   | 400 à 650°C/6h    | 300 à 400°C/ 3h. |

## ***II.4. Caractérisation des supports et des catalyseurs:***

La mise en oeuvre de nombreuses techniques de caractérisation a été nécessaire afin de suivre les évolutions des matériaux lors de leur synthèse et de leur activation. Ceci a impliqué: l'analyse chimique, la diffraction des rayons X (DRX), la physisorption d'azote à 77 K, la mesure de la capacité d'échange cationique (C.E.C), la mesure d'acidité par température programmée de désorption (TPD) d'ammoniac et par spectromètre IR de pyridine adsorbée, la microscopie électronique à transmission, ainsi que la chimisorption de CO.

Il est bien évident que toutes ces techniques de caractérisation n'ont pas été utilisées systématiquement sur tous nos échantillons mais employées selon le catalyseur et selon l'information que l'on désire recueillir.

Par contre, la caractérisation par la mesure de la réactivité catalytique de ces solides a été évaluée sur tous les catalyseurs dans l'hydroconversion des hexanes.

Nous détaillerons ci-après, le principe et les modalités de mise en oeuvre de ces différentes techniques de caractérisation.

### **II.4.1. L'analyse chimique:**

L'analyse chimique est effectuée essentiellement sur les échantillons d'argile intercalée par l'Al et le Zr. On utilise pour cela la fluorescence X.

La fluorescence X constitue une méthode d'analyse élémentaire globale de choix en minéralogie, son seul inconvénient est que l'échantillon est irrécupérable en fin d'analyse.

Le principe de la méthode est basé sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau de rayons X primaire. L'analyse des rayons secondaires caractéristiques émis par l'échantillon renseigne sur la composition de ce dernier. Dans notre cas, l'utilisation de la méthode dite de la solution solide est le seul recours du fait que nos échantillons se comptent en milligrammes.

Il s'agit donc d'ajouter à l'échantillon argileux un fondant constitué de 15% d'oxyde de lanthane et de 85% de tétraborate de lithium et de nitrate d'ammonium. L'ensemble subit une fusion à 1400°C pour former un verre au borate de lithium parfaitement homogène et commode à utiliser. Notons que tous les éléments sont systématiquement détectés par l'appareil de mesure et cela sous forme oxyde. L'appareil utilisé est un spectromètre Philips type PW 145 à anticathode de Radium.

#### **II.4.2: La diffraction des rayons X:**

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espaces entre les feuillets des argiles. Elle permet également d'identifier les différentes phases cristallines qui peuvent être présentes sur un échantillon donné.

Le principe de la technique consiste à placer sur le trajet d'un faisceau de rayonnement X, l'échantillon à analyser. Sachant que ce dernier subit un mouvement de rotation autour d'un axe, il y aurait donc des positions de réflexion pour des orientations bien définies. L'analyse mathématique aboutit à la loi de BRAGG:  $2d \sin\sigma = n\lambda$  où  $d$  est la distance interréticulaire,  $\sigma$  l'angle de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $n$  un nombre entier.

Dans notre cas, l'appareillage utilisé est un Philips modèle INV 7556 doté d'une anticathode de Cu et d'un filtre de Ni utilisant une raie K de cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes sont obtenus sur des échantillons séchés à  $110^\circ\text{C}$  ou calcinés à différentes températures pendant 3 heures. Le changement de la valeur de la distance basale ( $d_{001}$ ) en fonction de la température de calcination de l'échantillon donne une appréciation directe de la résistance thermique des piliers intercalés entre les feuillets de l'argile. L'échantillon est préparé selon la méthode dite du "film orienté" qui consiste à déposer une à deux gouttes de la suspension de l'échantillon sur une plaque en verre que l'on fait sécher lentement à température ambiante.

#### **II.4.3: La physisorption d'azote à 77 K:**

La physisorption d'azote à 77 K permet d'accéder aux propriétés texturales des échantillons en définissant à partir des isothermes d'adsorption et de désorption de  $\text{N}_2$  à sa température de liquéfaction :

- la surface spécifique, en utilisant la théorie développée par Brunauer, Emmett et Teller [12],
- le volume microporeux par la méthode t de de Boer [13] et le volume poreux total déterminé par la méthode de Gurvitch [14],
- la surface microporeuse par la méthode t de de Boer [13] ou encore celle de Harkins et Jura [15],
- la distribution et le diamètre moyenne des micropores par la méthode de Horvath-Kawazoé [16].

Un aperçu sur le principe de ces méthodes est développé en annexe II.4.

L'appareil utilisé est un micrometrics doté d'un logiciel ASAP 2010 qui permet outre de tracer les isothermes d'adsorption et de désorption, d'accéder directement aux propriétés précitées.

#### **II.4.4: La capacité d'échange cationique:**

La capacité d'échange cationique, (C.E.C) exprimé en meq/100 gramme d'argile, est un paramètre caractéristique des argiles. Il permet d'estimer la faculté que possède un échantillon d'argile donné à fixer des espèces cationiques. Comme l'intercalation est le résultat de l'échange cationique entre les cations interfoliaires  $\text{Na}^+$  compensateurs de charge et le polycation métallique, précurseur des piliers, il est évident que pour des raisons d'encombrement et de taille, tous les sites échangeables ne peuvent être occupés par les piliers. La mesure du nombre de sites non échangés par les espèces polycationiques (qui n'est autre que la capacité d'échange cationique résiduelle) peut être une indication sur l'étendu de l'intercalation.

La méthode utilisée pour la mesure de la C.E.C initiale et résiduelle est la méthode de micro Kjeldahl qui consiste à saturer l'argile avec une solution à 0,5N d'acétate d'ammonium pendant 12 heures. Les sites d'échange cationique occupé par le sodium sont ainsi remplacés par l'ion ammonium. Le  $\text{NH}_4^+$  en excès est éliminé ensuite par lavage au méthanol et le  $\text{NH}_4^+$  fixé est ensuite désorbé par chauffage et dosé en retour par une solution d'acide sulfurique.

#### **II.4.5 : Mesure de l'acidité des solides:**

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de la détermination de l'acidité des catalyseurs solides. Parmi les techniques d'analyse les plus développées on citera :

- la méthode des indicateurs colorés [17],
- la mesure de la quantité d'amines de différents  $\text{pK}_b$  et désorbées à différentes températures [18,19],
- l'analyse des spectres Infrarouges (IR) d'amines chimisorbées.

Ces techniques de caractérisation sont complémentaires et aucune d'elle n'est suffisante pour caractériser correctement l'acidité de surface d'un solide (nombre de sites acides, force, et type d'acidité).

Pour notre part, nous nous sommes proposés de déterminer l'acidité globale de nos supports et catalyseurs en fonction de la température de calcination et essayer de distinguer le type d'acidité qui y prédomine.



#### II.4.5.1 Mesure de l'acidité globale de surface par thermodésorption d'ammoniac:

Le spectre de thermodésorption d'amines présentant différentes valeurs du  $pK_b$ , permet de déterminer l'acidité globale d'un solide, d'apprécier sa distribution, et de mesurer la quantité des sites acides forts. L'ammoniac ( $pK_b=4$ ) est généralement utilisé pour mesurer l'acidité globale de surface à différentes températures.

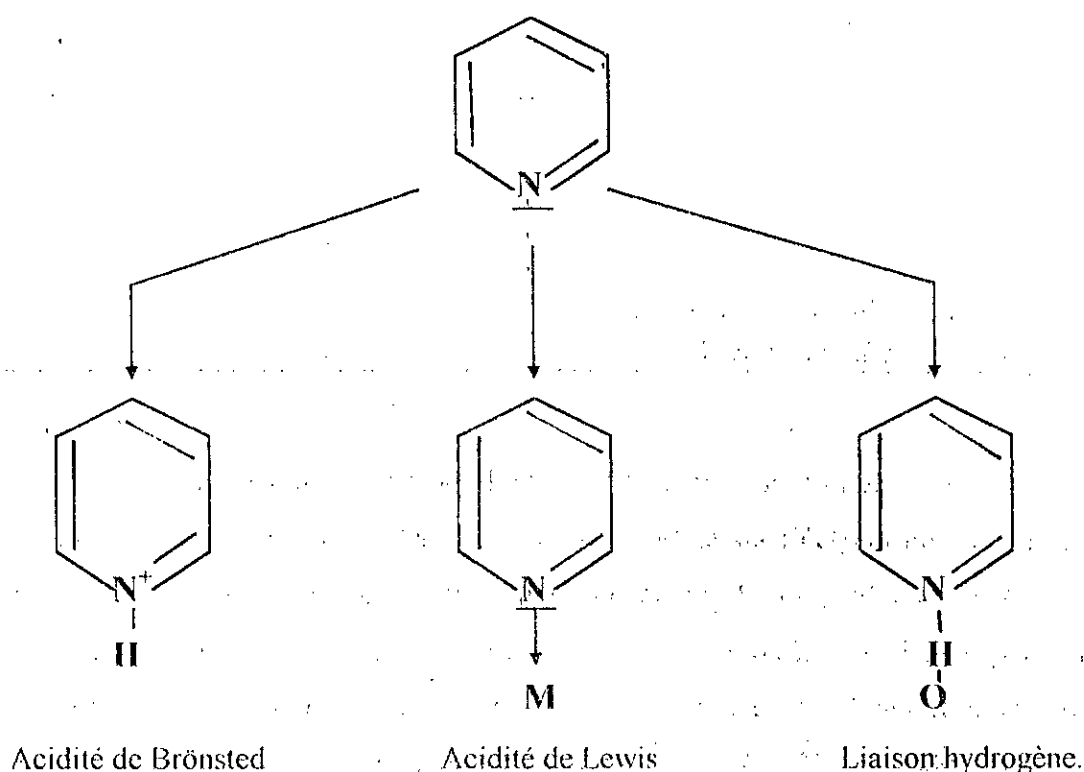
Le principe de la méthode est le suivant:

L'échantillon est préalablement dégazé sous flux d'hélium à 500°C pendant 2 heures. L'adsorption de l'ammoniac est ensuite effectuée à 100°C en balayant l'échantillon à l'aide d'un flux d'ammoniac d'environ 1l/h pendant 1 heure. L'ammoniac non physisorbé est ensuite éliminé sous un flux d'hélium durant 1 heure toujours à 100°C. La désorption d' $NH_3$  programmé en température est réalisé par chauffage à raison de 10°C/mn sous flux d'hélium. L'ammoniac ainsi désorbé de la surface du solide est mesuré par un détecteur catharométrique et absorbé après passage par le détecteur par une solution d'acide borique à 0,1M. La quantité totale d'ammoniac dissout est ensuite dosé à l'aide d'une solution d'acide sulfurique dilué. Le signal délivré par le détecteur à conductivité thermique permet le tracé en continu du spectre TPD de l'ammoniac en fonction de la température de désorption. L'intégration de la surface de ce spectre permet également de mesurer la quantité totale d'ammoniac adsorbée sur la surface de l'échantillon après calibration.

#### II.4.5.2 Analyse des spectres IR de la pyridine adsorbée sur des surfaces acides :

La pyridine ( $pK_b=9$ ) est la base la plus utilisée. Elle s'adsorbe sur les sites acides relativement forts [22] et permet de distinguer les sites acides de Lewis et les sites acides de Brønsted. En effet, l'analyse du spectre IR de la pyridine adsorbée dans l'intervalle  $1400\text{ cm}^{-1}$  -  $1700\text{ cm}^{-1}$  a permis de distinguer quand la pyridine est coordonnée (liée à l'acidité de Lewis) ou sous forme d'ions pyridinium  $PyH^+$  (lié à l'acidité de Brønsted) [23,24] : la pyridine forme avec les sites accepteurs d'électrons des complexes par liaisons de coordination et avec les sites donneurs de protons l'ion pyridinium. Elle peut également former des espèces liées par pont d'hydrogène. Toutes ces liaisons sont illustrés par le schéma 1. Le tableau II.3 reprend les types d'interactions de la pyridine avec les différents sites acides ainsi que le domaines spectral correspondant.

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier du type Bruker IFS-88. L'adsorption de la pyridine sur l'échantillon préalablement pastillé, se fait à l'intérieur d'une cellule en plusieurs étapes. L'échantillon est d'abord traité sous un vide poussé à 350°C pendant 2 heures. Après refroidissement, l'adsorption de la pyridine est réalisée pendant 15 minutes à température ambiante. L'échantillon est ensuite soumis à un dégazage à différentes températures (120°C, 250°C, 300°C.). Chaque température de dégazage est suivie d'une mesure du spectre IR de la pyridine. Dans tous les cas, le spectre des fenêtres de NaCl est pris comme référence.



**Schéma I** Liaisons de la pyridine sur une surface acide.

**Tableau II.3 :** Bandes d'interactions de la pyridine sur les différents sites acides

| Type d'interaction      | domaine spectral (cm <sup>-1</sup> ) |           |           |
|-------------------------|--------------------------------------|-----------|-----------|
| <b>Liaison OH</b>       | 1580-1600                            | 1485-1490 | 1400-1447 |
| <b>Site de Lewis</b>    | 1630-1600                            | 1580      | 1488-1503 |
| <b>Site de Brønsted</b> | 1640                                 | 1620      | 1485-1500 |

#### II.4.6. La microscopie électronique à transmission:

Cette technique permet d'accéder à la dimension des cristallites et à la dispersion du métal sur la surface du support. Les particules de palladium formé après réduction des espèces Pd<sup>2+</sup> ont été observées par un microscope électronique à haute résolution (HRTEM). Les clichés de microscopie ont été réalisés à l'institut de physique et chimie de matériaux de Strasbourg sur un appareil de type TOPLON EMOO2B avec une résolution de l'ordre de 2Å et un grossissement de 0,5 à 2.10<sup>6</sup>.

Nous avons utilisé la technique de réplique extractive [25]. Cette technique consiste à recouvrir le catalyseur par un film de carbone sur une lame de mica puis à séparer l'ensemble film-mica par une immersion tangentielle dans une solution composée d'eau distillée, d'acide fluorhydrique (0,8%) et d'acétone (10%). Le film de carbone contenant le catalyseur flotte à la surface et va permettre au support de se détacher du métal. On fait un prélèvement sur une grille toutes les heures pour suivre le détachement du support. Lorsque l'attaque est terminée, on recueille le film sur une languette de papier filtre puis on le dépose dans une solution d'eau distillée à 10% d'acétone afin de la laver. L'échantillon est ensuite recueilli sur des grilles de cuivre enduites de néoprène (solution à 1% dans du toluène) qui favorise l'adhésion du carbone et évite que le film ne se déchire; Les grilles sont séchées sous une lampe I.R. pendant 2 à 3 minutes avant leur observation au microscope électronique.

Afin d'atteindre une précision d'analyse significative, la mesure et le comptage des particules métalliques nécessitent d'effectuer pour chaque échantillon:

- un nombre important de clichés de la surface afin de rendre compte de l'homogénéité et de la dispersion,
- un comptage d'un nombre élevé de cristallites de palladium.

Pour chaque catalyseur, nous traçons les histogrammes en nombre, surface et volume et nous déduisons respectivement les diamètres moyens des particules de palladium. Ceux-ci sont donnés par les équations:

- le diamètre moyen en nombre:  $d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$ ,

- le diamètre moyen en surface:  $d_s = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i^2$ ,

- le diamètre moyen en volume:  $d_v = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i^3$ ,

où  $n_i$  est le nombre de particule ayant le diamètre  $d_i$ .

L'histogramme en nombre donne une idée de la répartition des particules métalliques par contre les histogrammes en surface et en volume peuvent être reliés respectivement aux valeurs de chimisorption et de diffraction de rayons X.

#### II.4.7: La chimisorption de CO:

La chimisorption, basée sur l'adsorption sélective de gaz, permet de mesurer la dispersion d'un métal à la surface d'un support et de calculer, en tenant compte de certaines hypothèses, la taille moyenne des cristallites.

L'appareil utilisé est un Pulse Chemisorb 2700 de Mitromeretics. Le catalyseur, préalablement réduit, est périodiquement balayé par des pulses de gaz à chimisorber. La quantité de gaz envoyée sur l'échantillon à analyser est fixée par l'intermédiaire d'un boucle d'injection de volume connu (58 µl). Avec les premières injections, le gaz est presque totalement adsorbé par le catalyseur puis la quantité retenue diminue au fur et à mesure en fonction du nombre d'injections. La fraction de pulse non chimisorbée par l'échantillon est suivie en continu à l'aide d'un détecteur catharométrique. Cette réaction se fait à température ambiante.

#### - calcul de la dispersion :

Connaissant la stoechiométrie de la réaction de chimisorption, nous pouvons remonter à la dispersion de la phase métallique, définie comme le rapport du volume mesuré de gaz chimisorbé au volume théorique de gaz chimisorbé si tous les atomes métalliques étaient exposés en surface. Nous poserons comme hypothèse qu'un atome de palladium à la surface, à température ambiante peut chimisorber une molécule de CO.

La dispersion est donné alors par :

$$D(\%) = \frac{\frac{\text{Volume de CO (ml) / g de catalyseur}}{\text{Volume molaire (22414 ml)}}}{\frac{\% \text{ de Pd dans le catalyseur}}{\text{masse molaire du Pd (106.44 g/mole)}}} \times 100 \quad (II.1)$$

#### - Calcul de la taille moyenne des particules :

En faisant l'hypothèse que les particules de palladium sont sphériques, la taille moyenne des particules peut être obtenue à partir de l'aire métallique accessible A\* :

$$A^* = \frac{\text{surface}}{\text{masse}} = \frac{4\pi (d/2)^2}{\frac{4}{3}\pi (d/2)^3 \times \rho} = \frac{6}{d \times \rho} \quad (II.2)$$

où  $\rho$  est la densité du palladium à 20°C = 11,92 g/cm<sup>3</sup> et  $d$  (en cm) le diamètre moyen des particules de Pd.

L'aire métallique accessible  $A^*$  est aussi donnée par :

$$A^* = \frac{\frac{\text{Volume de CO (ml) / g de catalyseur}}{\text{Volume molaire (22414 ml)}}}{\% \text{ de Pd dans le catalyseur} \times \text{nombre de moles d'atomes de Pd par cm}^2}$$

Le nombre de moles de Pd par cm<sup>2</sup> est obtenu en considérant que la structure de surface des particules de palladium (considérées comme sphériques) est composée d'une équirépartition des plans (111), (100) et 110). Cette hypothèse admise par la plupart des auteurs conduit, pour le palladium à une valeur de 1,67 10<sup>19</sup> atomes de Pd/ m<sup>2</sup> [26] ou encore 2,77 10<sup>-9</sup> moles/cm<sup>2</sup>.

## II.5 Conditions opératoires des tests catalytiques :

### II.5.1. Mode opératoire :

Les tests catalytiques sont réalisés sur un microréacteur catalytique schématisé par la figure II.1. Le catalyseur est placé dans un réacteur à lit fixe de type tubulaire à écoulement piston. Les tests catalytiques sont réalisés en régime dynamique stationnaire dans des conditions isothermes et isobares. La masse de catalyseur varie entre 50 et 300 mg selon le catalyseur étudié. Le passage de l'hydrocarbure est suivi par détection catharométrique à l'entrée et à la sortie du réacteur avec :

- $R_1$  et  $R_2$  : les voies de référence des catharomètres,
- $R'_1$  et  $R'_2$  : les voies de mesure des catharomètres.

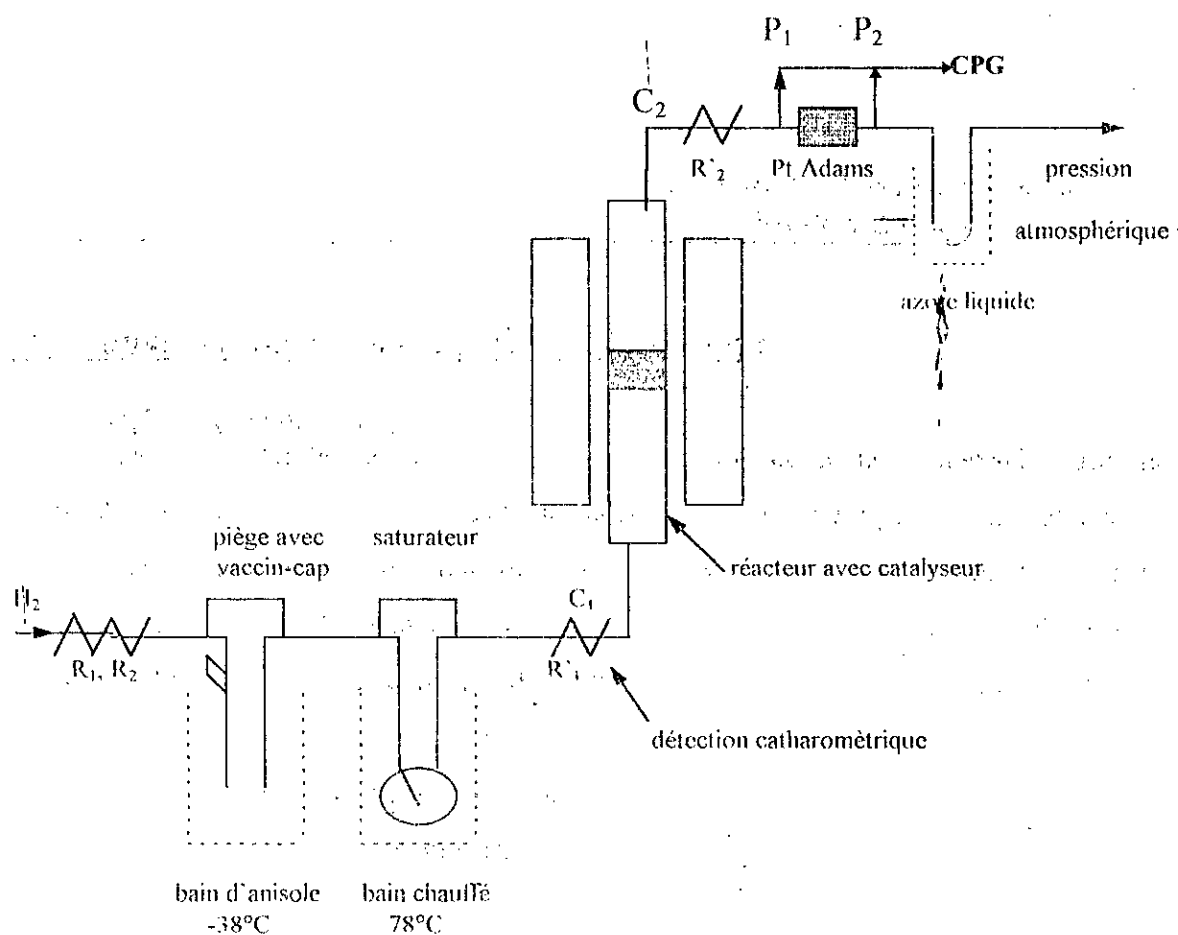


Figure II.1. : Schéma du microréacteur catalytique.

Le gaz vecteur (hydrogène ou mélange hydrogène-hélium) est purifié par passage successif sur un filtre purificateur à humidité et un filtre purificateur à oxygène (marque : Chrompack). Les deux pièges d'injection des hydrocarbures, piège avec vaccin cap et saturateur, peuvent être by-passés ou non de façon indépendante. Ils peuvent être remplacés par d'autre type de pièges lors des manipulations avec des hydrocarbures marqués au carbone 13 par exemple. Les produits de réaction peuvent être récupérés dans un piège plongeant dans l'azote liquide placés en fin de circuit.

Le débit gazeux est assuré par un débitmètre massique qui permet de sélectionner un débit variant entre 0 et 100 cm<sup>3</sup>/mn et peut être ajusté grâce à une vanne à pointeau en sortie. La pression totale est proche de la pression, atmosphérique, la sortie du microréacteur catalytique est à la pression atmosphérique. Dans les conditions opératoires des tests catalytiques, on peut utiliser uniquement de l'hydrogène ou un mélange d'hydrogène et d'hélium. Cette dernière configuration est utilisée afin de déterminer des ordres de réaction par rapport à l'hydrogène.

Le four utilisé peut monter en température selon une rampe programmable. Dans le cas général, la montée en température est de 10°C/mn. Les tests catalytiques réalisés à conversion initiale s'effectuent dans le domaine de température de 250 - 350°C. Avant de faire passer l'hydrocarbure, la température est stabilisée pendant 15 mn.

### II.5.2 Test catalytique:

Le test catalytique est réalisé à une température et à un débit gazeux stabilisés. L'injection de l'hydrocarbure a lieu par le piège muni d'un vaccin-cap. La tension de vapeur de l'hydrocarbure est déterminée par la température du mélange fondant dans lequel est placé le piège à injection. La plupart des tests catalytiques ont été réalisés avec un mélange fondant d'anisolé à -38°C ; la pression partielle de l'hydrocarbure et le rapport molaire entre l'hydrogène et l'hydrocarbure pour les différents molécules sondes utilisées sont les suivants :

**Tableau II.4 :** Pression partielle des réactifs à -38°C

|                    | $P_{HC}$ en mm de Hg | $n_{H_2}/n_{HC}$ |
|--------------------|----------------------|------------------|
| méthyl-2-pentane   | 6,5                  | 117              |
| méthylcyclopentane | 3,7                  | 205              |
| n-hexane           | 4,8                  | 158              |
| cyclohexane        | 2,4                  | 315              |

Afin de déterminer l'ordre de la réaction par rapport à l'hydrocarbure avec le M2P par exemple, d'autres mélanges sont utilisés :

**Tableau II.5 :** Pression partielle du 2méthylpentane en fonction de la température du bain réfrigérant

|                             | température du bain (°C) | P <sub>MMP</sub> (mm Hg) |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| chloroforme en fusion       | -63,5                    | 0,8                      |
| chlorobenzène en fusion     | -45,0                    | 3,8                      |
| anisole en fusion           | -37,5                    | 6,5                      |
| bromobenzène en fusion      | -30,6                    | 10,8                     |
| alcool benzylique en fusion | -18,0                    | 24,2                     |

Le volume d'hydrocarbure injecté est en général de 2 µl. Le passage sur le catalyseur est suivi en aval et en amont du catalyseur par une détection catharométrique C1 et C2. Le catharomètre C1 délivre un signal rectangulaire de hauteur proportionnelle à la pression partielle de l'hydrocarbure injecté à la température donnée. Le signal délivrée par le catharomètre C2 placé à la sortie du réacteur permet de savoir si nous nous trouvons dans un état stationnaire au niveau des réactions adsorption-désorption. En effet si des phénomènes d'adsorption ou de diffusion apparaissent, nous avons les courbes suivantes:



**Adsorption** ( $S_1 = S_2 =$  quantité adsorbé)

**Diffusion** ( $S_1 = S_2 =$  quantité adsorbé)

$S_1$  est la surface correspondant à la quantité de réactif entrant et  $S_2$  correspondant à la quantité de produits sortants. La durée du passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur est obtenue par la mesure du palier à mi hauteur, généralement celle d'un pulse de 2µl est de quelques minutes. Ce système en régime dynamique permet donc de contrôler parfaitement le temps de contact.

Un prélèvement gazeux d'environ 200 µl est effectué en fin de palier délivré par  $C_2$  afin de réaliser une analyse chromatographique (CPG) des produits de la réaction. Les prélèvements se font en  $P_1$  et  $P_2$  à l'aide d'une seringue à gaz. Le prélèvement  $P_2$  permet à l'aide de Platine Adams placé en amont d'avoir uniquement des alcanes saturés à partir d'un



mélange d'hydrocarbures saturés et insaturés. En effet, comme la séparation des alcanes et alcènes est quasiment impossible, l'analyse chromatographique des produits ne se fait que sur les produits saturés.

### II.5.3. Analyse des produits de la réaction et exploitation des résultats :

L'analyse des produits de réaction se fait par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Hewlett Packard 3890 série II équipé d'une colonne capillaire de 60 m de long et de diamètre intérieur 0,32 mm (Megapore Chrompack CP-Sil-5CB apolaire).

L'analyse quantitative des différents produits se fait à partir des surfaces  $S_i$  des pics chromatographiques, qui sont proportionnelles aux masses  $m_i$  des produits. Vu que le détecteur n'a pas la même sensibilité vis à vis de chaque produit, ces surfaces sont ensuite corrigées par les facteurs de Dietz [27] ; d'où la relation reliant la masse  $m_i$  de la substance  $i$  ayant traversé le détecteur, à la surface  $S_i$  du pic :

$$m_i = S_i/K_i \quad \text{et} \quad N_i = S_i/M_i \cdot K_i$$

avec :  $K_i$  : facteur de Dietz de l'hydrocarbure,  $N_i$  : le nombre de mole de produit  $i$ , et  $M_i$  : la masse molaire du composé  $i$ .

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 30 minutes dans des conditions isothermes à 45°C. Les temps relatifs des différents hydrocarbures par rapport au méthyl-2-pentane sont les suivants :

**Tableau II.6:** temps de rétention relatifs des hydrocarbures C1 au C6

| Hydrocarbure       | notation des HC utilisée | temps relatifs/méthyl-2-pentane |
|--------------------|--------------------------|---------------------------------|
| méthane            | C <sub>1</sub>           | 0,173                           |
| éthane             | C <sub>2</sub>           | 0,199                           |
| propane            | C <sub>3</sub>           | 0,270                           |
| isobutane          | iC <sub>4</sub>          | 0,381                           |
| butane             | C <sub>4</sub>           | 0,462                           |
| isopentane         | iC <sub>5</sub>          | 0,650                           |
| pentane            | C <sub>5</sub>           | 0,725                           |
| 2,2-diméthylbutane | 2,2DB                    | 0,943                           |
| cyclopentane       | cC <sub>5</sub>          | 0,959                           |
| 2,3-diméthylbutane | 2,3DB                    | 0,978                           |
| méthyl-2-pentane   | 2MP                      | <b>1,000</b>                    |
| méthyl-3-pentane   | 3MP                      | 1,082                           |
| n-hexane           | nC <sub>6</sub>          | 1,195                           |
| méthylcyclopentane | MCP                      | 1,401                           |
| benzène            | Bz                       | 1,645                           |
| cyclohexane        | cC <sub>6</sub>          | 1,752                           |

Nous allons définir dans ce qui suit, les grandeurs caractéristiques qui permettent de caractériser l'activité catalytique de l'échantillon étudié. Ces paramètres sont définis à partir des résultats obtenus des analyses chromatographiques.

A partir de l'intégration des pics chromatographiques, on peut calculer les grandeurs suivantes :

Soient :  $i$  : un produit de réaction donné,

$d$  : la molécule de départ qui n'a pas réagi,

$N_i$  : nombre de moles de produit  $i$  formés,

$N_d$  : nombre de moles du produit de départ n'ayant pas réagi,

$N_T$  : somme du nombre de moles des produits  $i$  formés  $N_T = \sum N_i$

$S_i$  : sélectivité molaire du composé  $i$  par rapport à l'ensemble des produits formés

$$S_i = 100 ( N_i / N_T )$$

$\alpha_T$  : pourcentage de conversion : il représente le pourcentage de molécules transformées pendant la réaction :

$$\alpha_T = [ N_T / N_T + N_d ] \cdot 100$$

Le pourcentage de conversion est fonction de la molécule sonde, de la température, de la masse de catalyseur, du flux d'hydrocarbure et du rapport  $n_{H_2} / n_{HC}$ .

Les Rapports d'isomérisation sont définis par :

$R_{2MP}$  correspond au rapport molaire entre les isomères méthyl-3-pentane (3MP) et n-hexane ( $nC_6$ ) formés lors de l'isomérisation du méthyl-2-pentane (2MP) :

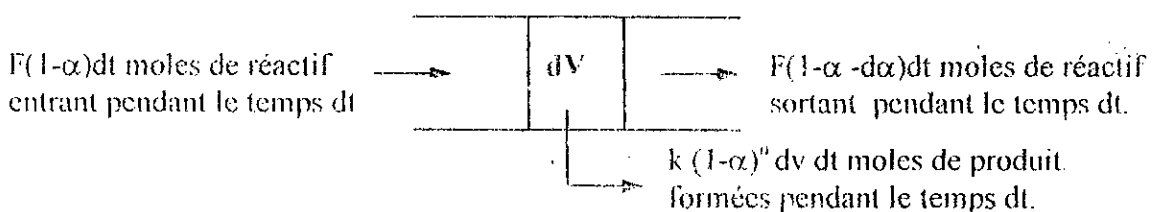
$$R_{2MP} = 3MP / nC_6$$

$R_{MCP}$  correspond au rapport molaire entre les isomères méthyl-3-pentane (3MP) et n-hexane ( $nC_6$ ) formés lors de l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane (MCP)

$$R_{MCP} = 3MP / nC_6$$

#### II.5.4 Calcul de la vitesse de la réaction globale:

Soit un réacteur opérant à flux continu  $F$  dans des conditions isobare et isotherme. Le flux reste constant dans le réacteur et il n'y a ni diffusion ni convection ; il ne s'établit qu'un gradient de concentration le long du réacteur.



Soit un élément  $dV$  dans ce réacteur et supposons pour simplifier, que la vitesse de réaction ne dépend que d'un seul réactif :

$$A \xrightarrow[k]{1-\alpha} B$$

$k$  est la constante de vitesse,  $\alpha$  est le nombre de mole de produit formé.

Pour une réaction d'ordre  $n$ , la vitesse de disparition de la substance  $A$  est :

$$r_A = -d[A]/dt = k[A]^n \text{ ou } r_A = d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n.$$

La vitesse de disparition du réactif dans un volume  $dV$  est donc:  $r_A dV = k(1-\alpha)^n dV$ .

Après un certain temps, un état stationnaire s'établit c'est à dire qu'il y n'a pas de modification, avec le temps de la concentration du réactif dans l'élément de volume  $dV$  et les 03 processus décrits dans le schéma ci-dessus interviennent : molécules de réactif entrant, molécules de réactifs sortant, molécules transformées par la réaction chimique. L'équation de l'état stationnaire est obtenue alors en égalant la vitesse d'entrée du réactif (processus 1) à la somme des vitesses de sortie (processus 2 et 3), soit :

$$F(1-\alpha) dt = F(1-\alpha - d\alpha) dt + k(1-\alpha)^n dv dt \Rightarrow d\alpha / (1-\alpha)^n = k/F dV$$

Soit  $W$  la masse de catalyseur traversée par l'hydrocarbure :  $dW = \rho dV$  et en incorporant  $\rho$  dans  $k$ , on obtient la formule générale suivante :

$$d\alpha / k(1-\alpha)^n = dW / F \text{ ou encore } d\alpha / r_A = dW / F \quad (1)$$

Dans un système à flux, on suit donc la variation de composition du mélange réactionnel qui passe à travers le lit du catalyseur en fonction de l'inverse de la vitesse spatiale (temps de contact). La vitesse spatiale est définie comme le rapport de la vitesse du flux sur la quantité de catalyseur dans le réacteur :  $F/W$  a la dimension du (temps)<sup>-1</sup>. La vitesse de la réaction est définie comme la variation différentielle de la conversion par rapport à la variation différentielle de la réciproque de la vitesse spatiale :  $r = d\alpha = dW/F$ .

Nous poserons que l'ordre par rapport à l'hydrocarbure est égal à 1 ( $n = 1$ ).

L'équation (1) devient alors :  $d\alpha / (1-\alpha) = k dW / F$ ; après intégration entre 0 et  $\alpha_T$ , il vient que :  $-\ln(1-\alpha_T) = k W/F$ .

Dans le cas d'une réaction irréversible, deux cas peuvent se présenter :

**1<sup>er</sup> cas :  $\alpha$  est faible**  $\Rightarrow \ln(1-\alpha_T) \approx -\alpha_T$ .

**La vitesse de la réaction est donc égale à  $\alpha_T W/F$**  (2)

Il est à remarquer que cette équation reste valable quelque soit l'ordre de la réaction quand la conversion reste suffisamment petite. En effet, l'intégration de (1) pour  $n \neq 1$  donne :  $(1/n-1) [1/(1-\alpha)^{1-n} - 1] = k F/W$  avec :  $(1/n-1) (1-\alpha)^{1-n} - 1/n-1 \approx (1/n-1) [1-(1-n)\alpha] - 1/n-1 \approx \alpha$

2<sup>ème</sup> cas :  $\alpha$  est important et la réaction est non réversible. On a alors :

$$d\alpha / (1-\alpha) = k dW / F,$$

la vitesse de la réaction est donc égale à :  $F/W \ln (1/(1-\alpha_T))$  (3)

Le flux d'hydrocarbure F peut être exprimée en fonction du volume V d'hydrocarbure injectée pour réaliser le test catalytique et du temps t total de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur : il est déterminé par la mesure de la longueur du palier. Dans ce cas, on obtient F (moles/s) de la façon suivante :  $F = V.d/M.t$ , d étant la densité de l'hydrocarbure et M sa masse molaire.

En utilisant la relation (2) et pour une conversion faible (< 10 à 15%), on peut calculer : 1) la vitesse de réaction globale en considérant le pourcentage de conversion de la molécule sonde de départ, 2) la vitesse de formation  $r_i$  de chaque produit i en remplaçant dans cette formule le pourcentage de conversion globale par le pourcentage de conversion en produit i qui est égal à  $\alpha_T \cdot S_i$ .

Pour des conversions élevées, on calculera la vitesse de la réaction en utilisant la relation (3).

### II.5.5 Détermination de l'énergie d'activation apparente et des ordres de réaction:

La détermination de l'énergie apparente d'activation de la réaction est un élément essentiel dans la comparaison des réactivités entre les échantillons.

La constante k de la réaction de transformation de l'hydrocarbure A dépend de la température selon l'équation d'Arrhénius :

$$k = \text{cte.} \exp(-E_A / R \cdot T) \Leftrightarrow \ln(k) = -E_A / R \cdot T + \text{cte.}$$

avec : R = constante des gaz parfait (2 cal./mole.K)

T = température (K)

$E_A$  = énergie apparente d'activation de la réaction de transformation de l'hydrocarbure.

Pour déterminer les énergies apparentes d'activation des réactions, il faut réaliser des tests catalytiques à différentes températures et tracer le graphe  $\text{Log}(r_T) = f(1/T)$ .

La pente de la droite obtenue est alors de  $-E_A / R$ , on accède ainsi à l'énergie apparente d'activation de la réaction. Selon les vitesses calculées, on peut déterminer les énergies apparentes d'activation suivantes :

vitesse globale de réaction  $\Rightarrow E_A$  de la réaction globale

vitesse de formation d'un isomère  $\Rightarrow E_A$  de la formation de cet isomère.

En fonction des pressions partielles en hydrocarbure ( $P_{HC}$ ) et en hydrogène ( $P_{H_2}$ ), l'équation de vitesse peut s'écrire:  $r_T = k P_{HC}^m \cdot P_{H_2}^n$  avec  $k$  la constante de vitesse.

Les ordres de réaction par rapport à l'hydrocarbure et par rapport à l'hydrogène peuvent être trouvés en écrivant:

$$\ln r_T = m \ln P_{HC} + n \ln P_{H_2} + Cte$$

Quand la pression de l'hydrogène est constante, il reste que  $\ln r_T = m P_{HC} + Cte$ . La pente de la droite obtenue en traçant le graphe  $\ln r_T$  en fonction de  $\ln P_{HC}$  donne l'ordre  $m$  de la réaction par rapport à l'hydrocarbure. On retient le même raisonnement pour déterminer l'ordre par rapport à l'hydrogène.

La recherche de ces ordres nous donnera des informations concernant les étapes élémentaires des réactions ainsi que sur le type de catalyse correspondant à chacun des catalyseurs étudié. En effet en catalyse bifonctionnelle, des travaux [28] ont montré l'existence de 03 domaines des valeurs des énergies d'activation apparentes ainsi que des ordres  $m$  et  $n$  vis à vis respectivement de l'hydrocarbure et de l'hydrogène. A ces domaines peuvent correspondre 03 modes d'isomérisation des alcanes qui sont: le mode monofonctionnel acide, le mode monofonctionnel métallique et le mode bifonctionnel comme illustré par le tableau II.7 suivant :

**Tableau II.7** : Propriétés catalytiques de l'isomérisation des  $C_4$  à  $C_6$ .

| Fonction catalytique | Ea.<br>(Kcal/mole) | Ordre  |                    |
|----------------------|--------------------|--------|--------------------|
|                      |                    | HC (m) | H <sub>2</sub> (n) |
| Acide                | 10 à 12            | 1      | 0                  |
| Bifonctionnel        | 25 à 32            | 1      | -0,3 à -0,1        |
| Métallique           | 55 à 70            | 0 à 1  | -2 à -3,4          |

### II.5.6 Vérification du régime cinétique :

En présence de systèmes catalytiques faisant intervenir des ajouts ou supports nouveaux, il est indispensable de s'assurer que les expériences sont faites dans des conditions non diffusionnelles.

En effet, au cours d'une réaction gaz-solide, un certain nombre de processus chimiques sont mis en jeu. Ces processus sont regroupés sous deux régimes :

- régime cinétique où la vitesse de la réaction est contrôlée par le site catalytique,

Il est donc indispensable de choisir des conditions expérimentales dans lesquelles le régime est contrôlé par la réaction sur le site catalytique c'est à dire dans un domaine où l'équation de vitesse  $r_T = \alpha \cdot F_0/w$  (pour des conversions faibles) est toujours vérifiée et donc où il n'y a pas d'influence de la diffusion interne et externe [29]. Ce contrôle de régime cinétique peut se faire de plusieurs manières dont le tracé de la courbe donnant l'inverse de la vitesse spatiale ou temps de contact  $F_0/w$  en fonction de la conversion globale  $\alpha$  dans ce cas nous devons trouver une droite passant par l'origine.

Nous avons systématiquement tracé ces courbes, pour chaque catalyseur étudié. Nous obtenons généralement pour un certain domaine de vitesse spatiale des droites passant par l'origine. Aucun résultat en dehors de cette variation linéaire n'est pris en considération.

Cependant en toute rigueur, la variation linéaire de la conversion avec l'inverse de la vitesse spatiale indique seulement que la diffusion externe n'est pas limitante de la cinétique globale. Pour nos systèmes étudiés, nous pouvons exclure la cinétique limitée par la diffusion interne dans les pores car le tracé d'Arrhénius,  $\log r_T = f(1/T)$ , lors des mesures des énergies d'activation apparentes, ne montrent aucun changement de pente des droites d'Arrhénius de moitié indiquant la présence d'un régime diffusionnel interne. En effet, un accroissement de la température provoque une augmentation de la vitesse de la réaction mais aussi du critère de THIELE [30] quand la diffusion interne devient importante. De ce fait la fraction de surface réactive diminue alors et nous n'observons plus une augmentation globale de la vitesse de réaction comme cela aurait dû être si toute la surface était uniformément accessible aux molécules réactives. Dans ce cas, la valeur de l'énergie d'activation apparente observée est la moitié de la valeur de l'énergie d'activation de la réaction non parasitée, ce qui montre que nous sommes sous contrôle de la diffusion interne. Si maintenant nous étions sous contrôle de la diffusion externe, l'énergie d'activation apparente serait proche de zéro car la vitesse serait indépendante de la température.

#### **II.5.7 Molécules sondes utilisées pour étudier nos catalyseurs:**

Afin d'étudier le comportement catalytique et caractériser l'activité et la sélectivité de nos différents catalyseurs, nous utilisons des alcanes linéaires ramifiés et cycliques. Cinq molécules sondes ont été utilisées: Le 2méthylpentane (2MP), le 4méthylpentène (4MIP), le méthylcyclopentane (MCP), le n-hexane ( $nC_6$ ) et le cyclohexane ( $cC_6$ ). Ces molécules ont été choisies pour plusieurs raisons:

i) le 2MP et son oléfine le 4M1P réagissent d'une manière identique en catalyse purement métallique autrement dit le cas où le support ne joue aucun rôle dans le mécanisme réactionnel. Dans ce cas, les distributions des produits de la réaction sont similaires et les vitesses du même ordre de grandeur. Une différence de réactivité entre le 2MP et le 4M1P montrerait une influence du support dans l'acte catalytique,

ii) le MCP est l'intermédiaire réactionnel dans le processus d'isomérisation selon le mécanisme cyclique, représentatif du caractère métallique du catalyseur. L'utilisation de cette molécule permettra de montrer si l'acte catalytique est contrôlé par la fonction métallique ou le caractère bifonctionnel,

iii) le cyclohexane permet également de distinguer la force relative entre le caractère métallique et le caractère acide du support. Un caractère métallique prononcé conduirait à un rendement en Benzène élevé par déshydrogénation, un caractère acide du support prononcé conduirait à la formation de MCP par ouverture de cycle et réarrangement [31].

#### **II.5.8 Précision des résultats:**

La procédure des tests catalytiques sous entend une succession d'étapes expérimentales dont chacune va introduire un facteur d'imprécision influant sur la précision globale des résultats. Le calcul d'erreur précis et rigoureux ne peut être envisagé au vu du nombre important de paramètres expérimentaux. Il est toutefois raisonnable d'estimer l'incertitude qui entache la précision des fractions molaires mesurées des constituants du catalysât en corrélant le résultat d'un calcul d'erreur simplifié avec celui que l'on peut obtenir lors des mesures de reproductibilité des tests catalytiques. L'ensemble des erreurs peut être chiffré de 3-10% selon la complexité du test réactionnel.

## II.6. Résultats des caractérisations :

### II.6.1 de la montmorillonite de départ :

L'argile de départ, une fois purifiée et séchée à 120°C (MNa), présente une distance basale de 13 Å. Lorsqu'elle est calcinée jusqu'à 600°C, cette distance diminue à 9,7Å. Cette valeur correspond à l'épaisseur du feuillet 2:1 de l'argile [3]. Autrement dit, l'espace entre deux plans réticulaires parallèles et consécutifs de l'argile est réduit à zéro.

L'échantillon de montmorillonite traité par une solution d'acide sulfurique avec un rapport massique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/argile = 0,35 conduit à une distance entre feuillets légèrement plus faible et ce pour les deux températures de calcination 120 et 400°C.

De plus et comme le montrent les résultats de l'analyse chimique de la montmorillonite sodique (MNa) et de la montmorillonite acide (MH), présentées dans le tableau II.8 (a), 25% environ des métaux Al, Fer et Mg en sites octaédriques sont également échangés avec les cations H<sup>+</sup> lors du traitement acide. Ce traitement acide engendre une capacité d'hydratation des cations échangeables plus faible d'où une distance interfoliaire d<sub>001</sub> plus faible. A noter également que la CEC diminue. Elle passe de 90 à 65 meq/100g d'argile.

**Tableau II.8 (a) :** Composition chimique de la bentonite brute, de la montmorillonite sodique (MNa) et de la montmorillonite acidifiée (MH) séché à 120°C :

| composition (%poids)           | Bentonite brute | MNa   | MH    |
|--------------------------------|-----------------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 57.57           | 56.10 | 69.60 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21.56           | 27.29 | 20.91 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.84            | 4.17  | 3.20  |
| MgO                            | 4.33            | 3.58  | 2.69  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.13            | 0.10  | 0.10  |
| CaO                            | 3.13            | 0.47  | 0.11  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.67            | 4.04  | 0.51  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.15            | 0.96  | 0.50  |
| H <sub>2</sub> O               | 9.62            | 3.29  | 3.10  |
| (PAF à 1000°C)                 |                 |       |       |
| C.E.C* (meq/g)                 | -               | 90    | 65    |

\*Capacité d'échange cationique



Les paramètres texturaux de la montmorillonite sodique (MNa) et la montmorillonite acidifiée (MH) précalcinées à 400°C, obtenus en exploitant les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> sont donnés par le tableau II.8 (b). L'échantillon MNa possède une surface spécifique de l'ordre de 90 m<sup>2</sup>/g. C'est un matériau faiblement microporeux : la surface microporeuse représente 40% de la surface totale, par contre, le volume microporeux représente seulement 7% du volume poreux total déterminé par la méthode de Gurvitch. Le traitement acide améliore légèrement la surface spécifique ainsi que la microporosité du matériau de départ.

**Tableau II.8 (b):** Propriétés texturales de la montmorillonite sodique (MNa) et de la montmorillonite acidifiée (MH) précalcinées à 400°C:

| Echantillon | d (001)<br>(nm) | surface                                 |  | Volume poreux                              |  |
|-------------|-----------------|---|--|--|--|
|             |                 | S <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> /g) | microporeuse <sup>1</sup><br>(m <sup>2</sup> /g) | total <sup>2</sup><br>(cm <sup>3</sup> /g) | microporeux <sup>3</sup><br>(cm <sup>3</sup> /g) |
| MNa         | 1.2             | 90                                      | 35   | 0.098                                      | 0.007  |
| MH          | 1.0             | 95                                      | 44   | 0.140                                      | 0.013  |

<sup>1</sup> déterminé par la méthode de Harkins et Jura

<sup>2</sup> déterminé par la méthode de Gurvitch

<sup>3</sup> déterminé par la méthode t

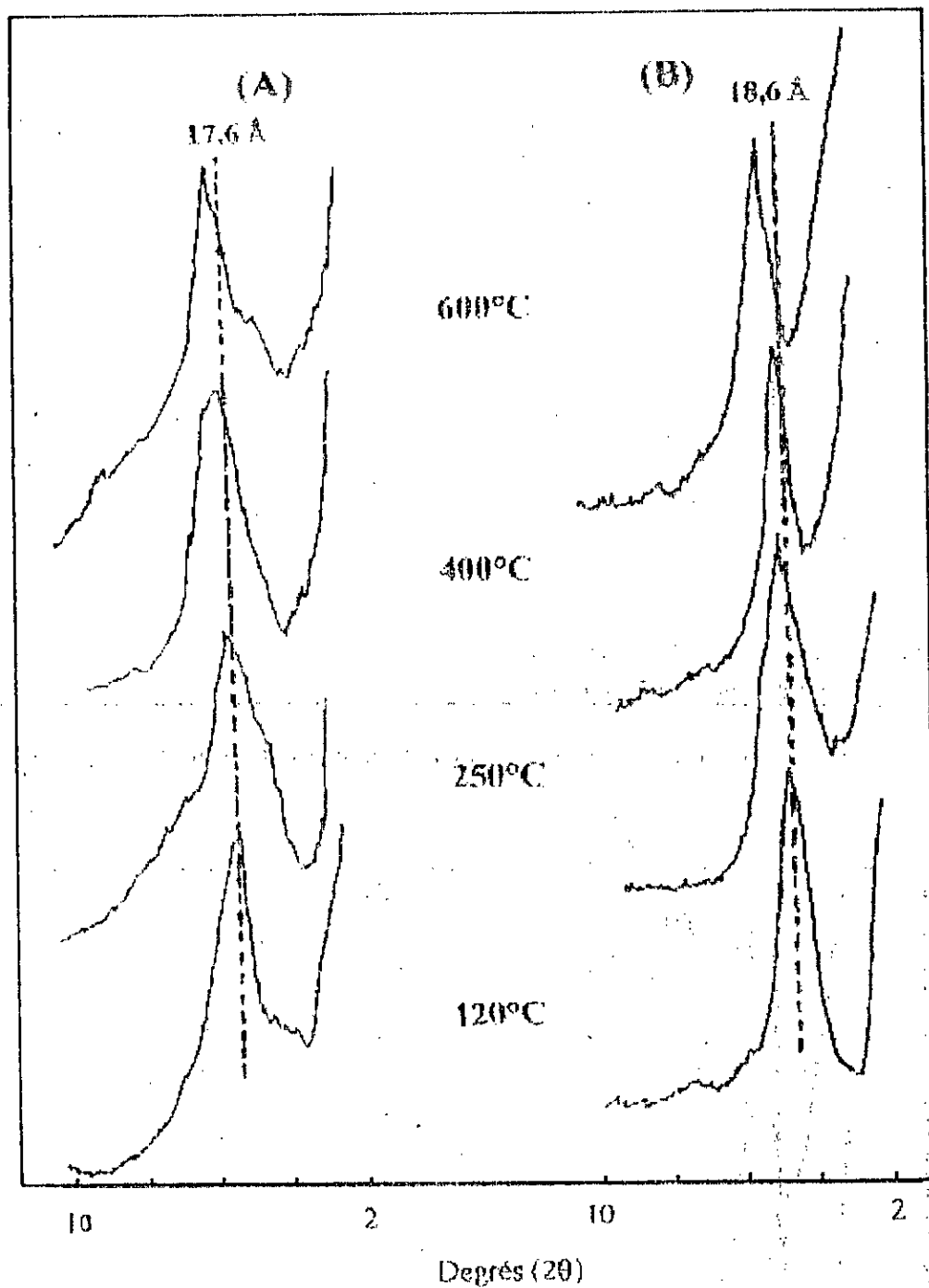
## II.6.2 des argiles pontées :

### a) II.6.2.1. Par diffraction aux rayons X (DRX):

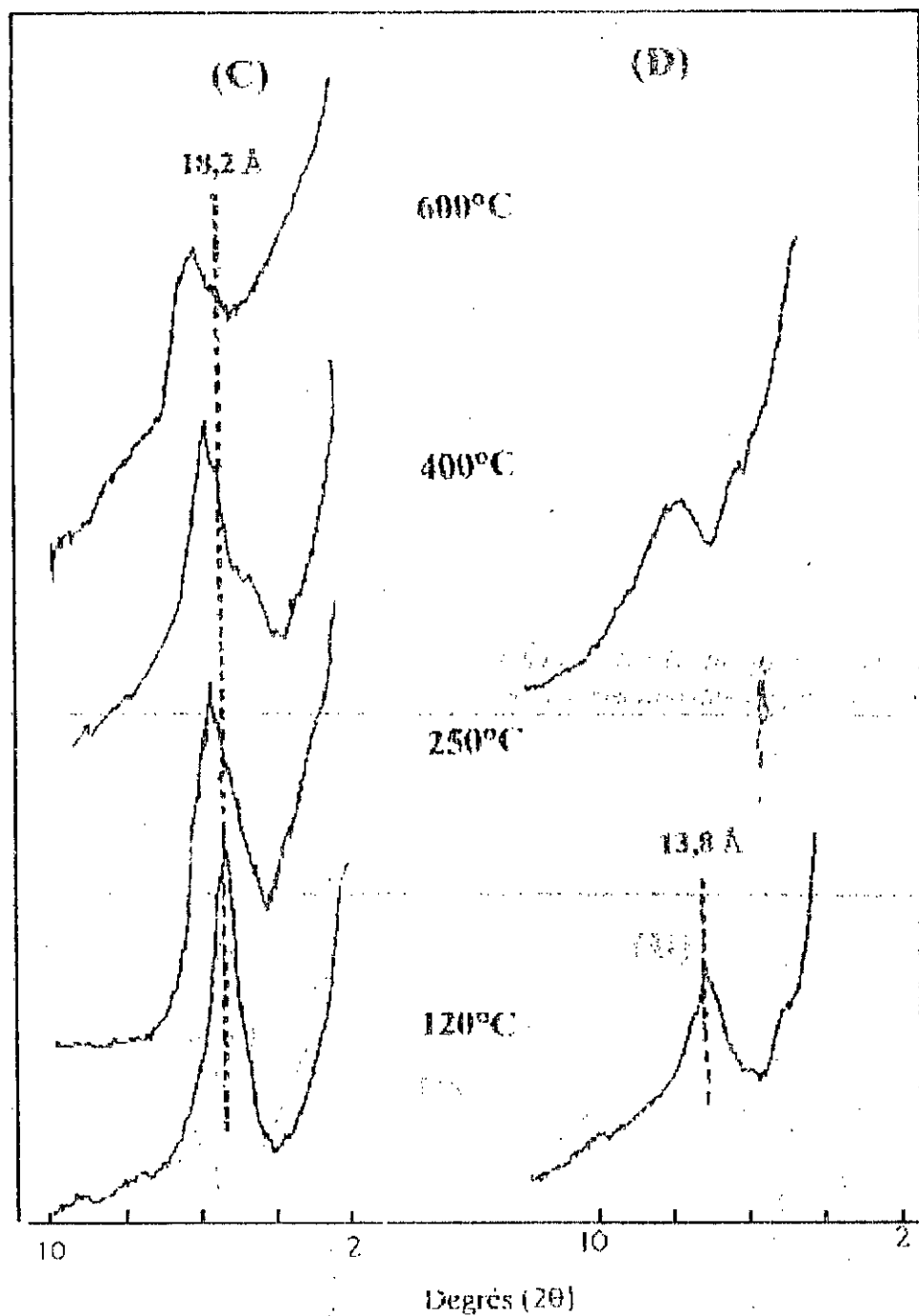
Les diffractogrammes obtenus pour les différents échantillons pontés à l'aluminium et au zirconium sont représentés par les figures II.2 (a) et II.2 (b) en fonction de la température de calcination. Le tableau II.9 résume les valeurs des distances interfoliaires de ces échantillons. Rappelons que les conditions de synthèse de l'échantillon ZrM sont les conditions optimales définies dans l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés texturales de l'argile intercalée au Zirconium. Des détails de cette étude peuvent être consultés dans la référence [11].

Les échantillons synthétisés développent des ouvertures de feuillets dont les valeurs se situent dans un domaine fréquemment rencontré dans les solides microporeux et qui varient de 17 à 19 Å ce qui conduit à une hauteur des piliers de l'ordre de 7,5 à 9,5 Å. La diminution de cette distance interfoliaire avec l'augmentation de la température de calcination résulte de

la contraction des piliers durant leur transformation de la forme précurseur à leur forme déhydroxylée.



**Figure II.2 (a):** Spectre de diffraction X ( Raie  $d_{001}$ ) des échantillons d'argiles pontées en fonction de la température de calcination : (A) Montmorillonite sodique pontée à l'Al (AIMNa), (B) Montmorillonite acide pontée à l'Al (AIMH),



**Figure II.2 ( b):** Spectre de diffraction X ( Raie  $d_{001}$ ) des échantillons d'argiles pontées en fonction de la température de calcination : (C) Montmorillonite sodique pontée au Zr (ZrM), (D) Montmorillonite sodique pontée au Zr et sulfatée (ZrMS).

**Tableau II.9 :** Résultats de diffraction aux rayons X des différents échantillons argileux : distances basales (en nm) observées en fonction de la température de calcination .

| Echantillon | 120°C | 250°C | 400°C | 600°C |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| MNa         | 1.30  | 1.20  | 1.20  | 9.70  |
| MH          | 1.23  | -     | 1.00  | -     |
| AlMNa       | 1.76  | 1.75  | 1.70  | 1.61  |
| AlMH        | 1.86  | 1.88  | 1.81  | 1.68  |
| ZrM*        | 1.82  | 1.78  | 1.70  | 1.66  |
| ZrMS        | 1.38  | -     | 1.29  | -     |

\*conditions d'intercalation : Zr/argile=4 mmoles/g, T=40°C, 2 heures, pH=1,9.

L'échantillon intercalé à l'aluminium présente une meilleure distance basale. Cette distance est encore plus grande lorsque la montmorillonite de départ subit un traitement acide avant l'intercalation. Dans ces conditions de préparation, ces trois échantillons montrent une bonne stabilité thermique pour des températures allant jusqu'à 600°C.

Dans le cas de l'intercalation par l'aluminium, l'expansion des feuillets de l'argile est de l'ordre de 8,2Å lorsque l'échantillon est calciné à 400°C. Cette hauteur correspond approximativement à l'épaisseur du polycation d'aluminium contenant 13 atomes et de formule  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  [32,33].

La sulfatation de l'échantillon ZrM entraîne une baisse importante de cette  $d_{001}$  calciné à 400°C, elle est de 12,9Å seulement. Elle diminue donc de 4,5Å par rapport à l'échantillon non sulfaté. Au delà de cette température, le pic correspondant à la diffraction du plan 001 est très mal défini ce qui montre la perte de la stabilité de ce matériau.

#### II.6.2.2. Par la mesure de la capacité d'échange cationique résiduelle (CEC) et l'analyse chimique :

La CEC résiduelle peut donner des informations sur la fraction des charges positives des feuillets de l'argile n'ayant pas été compensé par les espèces hydroxymétalliques cationiques. Connaissant la CEC initial de l'argile, on pourra alors déduire la fraction des charges positives occupée par les piliers. Cette dernière pourrait alors être comparée aux quantités d'Aluminium et de Zirconium déterminées par analyse chimique. La CEC résiduelle

ainsi que la quantité d'aluminium et de zirconium incorporée sous forme de piliers lors de l'intercalation de l'argile sont données par le tableau II.10 qui suit.

**Tableau II.10** : CEC résiduelle et quantités d'Al et de Zr incorporés sous forme de piliers.

| Echantillon | C.E.C<br>résiduelle<br>meq/100g | Fraction<br>d'échange non<br>compensée | Al - Zr<br>incorporé<br>(mmole/g) |
|-------------|---------------------------------|--|-----------------------------------|
| MNa         | 90.0                            | -                                      | -                                 |
| MH          | 61.0                            | -                                      | -                                 |
| AlMNa       | 32.8                            | 36.6                                   | 1.74                              |
| AlMH        | 19.0                            | 31.1                                   | 1.37                              |
| ZrM*        | 35.8                            | 39.8                                   | 1.48                              |
| ZrMS        | 44.9                            | 49.9                                   | 1.42                              |

\*conditions d'intercalation : Zr/argile : 4 mmole/g, T=40°C, 2 heures, pH=1,75.

Ce dernier montre que la CEC résiduelle est sensiblement la même pour tous les échantillons. La fraction d'échange non compensé par les piliers se situe autour de 35%.

Par la mesure de la quantité d'aluminium incorporé, on montre que l'activation acide de la montmorillonite avant intercalation a pour conséquence la diminution de la quantité d'aluminium incorporé. Ce résultat est prévisible du fait de la diminution de la CEC de l'argile lors du traitement acide. La quantité de Zirconium incorporée sous forme de piliers est du même ordre de grandeur de celle de l'aluminium.

La sulfatation de l'échantillon de montmorillonite ponté au Zr n'entraîne pas une baisse de la quantité de zirconium. Par contre on observe une augmentation notable de la C.E.C résiduelle.

Afin de mieux voir l'effet de la sulfatation sur la structure de la montmorillonite pontée au Zr, Les compositions chimiques des échantillons pontés au zirconium non sulfaté (ZrM) et sulfaté (ZrMS), calcinés à 400°C, ont été déterminées. Elles sont données, comparées à la composition du produit de départ (MNa), dans le tableau II.11. Ce dernier montre que les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  reste sensiblement les mêmes avant et après sulfatation. Ceci suppose que la composition et la structure de l'échantillon ponté au Zr n'est pas altérée par la sulfatation. L'augmentation de la CEC résiduelle laisse supposer donc, la création de sites cationiques supplémentaires lors de cette sulfatation.

**Tableau II.11 :** Composition chimique de la montmorillonite pontée au Zr (ZrM) et de la montmorillonite pontée au Zr et sulfatée (ZrMS). Les échantillons sont précalcinés à 400°C.

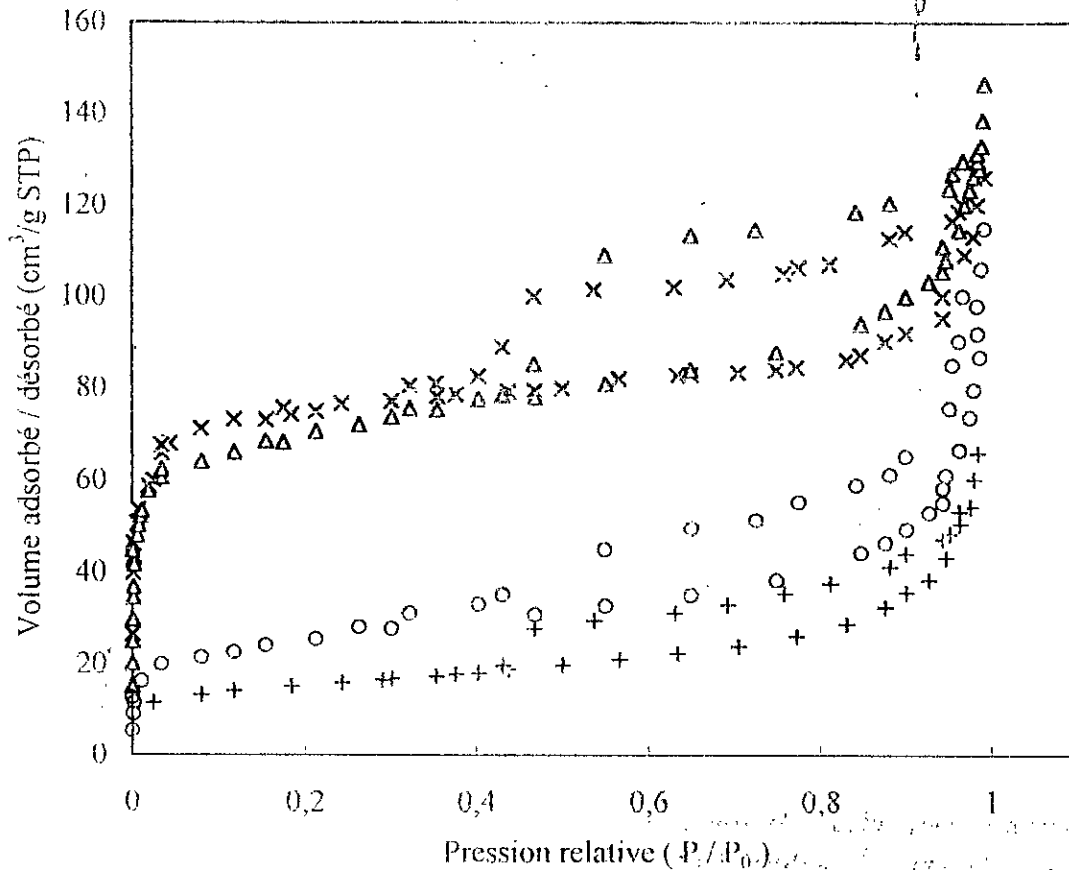
| composition (%poids)           | MNa   | ZrM   | ZrMS  |
|--------------------------------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 56.10 | 43.40 | 41.30 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 27.29 | 17.20 | 16.20 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.17  | 3.50  | 3.30  |
| MgO                            | 3.58  | 2.30  | 2.09  |
| CaO                            | 0.47  | 0.10  | 0.04  |
| Na <sub>2</sub> O              | 4.04  | 0.05  | 0.02  |
| ZrO <sub>2</sub>               | -     | 18.35 | 17.36 |
| SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>   | -     | -     | 5.09  |

#### II.6.2.3. Par physisorption d'azote à 77 K :

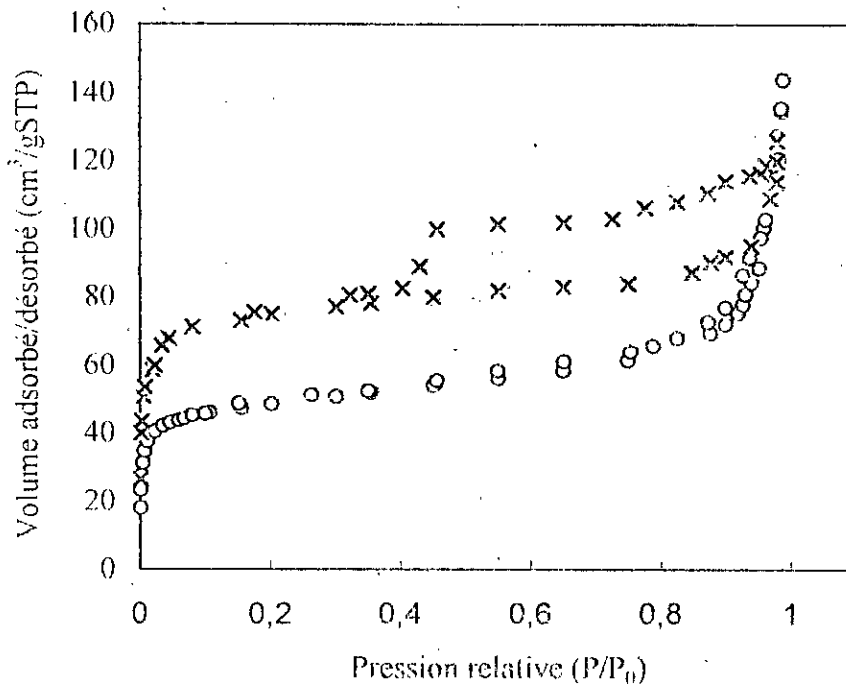
Nous avons systématiquement étudié par physisorption de N<sub>2</sub> tous les supports catalytiques à base d'argile obtenus par pontage. A ce titre, la figure II.3(a) schématise à titre d'exemple, les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons AlMNa et ZrM. Ces isothermes sont comparées aux isothermes de la montmorillonite sodique (MNa) et de la bentonite brute (BB). La figure II.3.(b) représente quant à elle les isothermes des échantillons ZrM et ZrMS. Ces isothermes ont été exploitées pour calculer les différentes caractéristiques texturales de ces échantillons. A ce titre, le tableau II.12 dans lequel les valeurs de la d(001) obtenues par DRX y sont rappelées, reprend ces différentes caractéristiques et qui sont :

- la surface spécifique totale calculée à partir du modèle du BET [12],
- La surface microporeuse calculée par différence entre la surface spécifique totale et la surface spécifique externe déterminée à partir de la méthode t [13],
- le volume poreux total déterminé par la méthode de Gurvitch [14],
- le volume microporeux déterminé par la méthode t de De Boer [13],
- le diamètre moyen des micropores D<sub>p</sub> (Å) déterminée par la méthode de Horvath - Hawazoe [16].

A basses pressions, toutes les isothermes d'adsorption sont du type I selon la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) [34]. Tous les échantillons présentent une boucle d'hystérésis qui dénote la présence d'un microporosité. La forme de cette boucle d'hystérésis est du type H4 selon la classification de IUPAC [35] ( voir annexe II.4).



**Figure II.3(a) :** Isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  de : (O) la Montmorillonite sodique (MNa), (X) la Montmorillonite sodique pontée à l'Al (AlMNa), ( $\Delta$ ) la Montmorillonite sodique pontée au Zr (ZrM) comparées à celle de la bentonite brute + (BB).



**Figure II.3(b) :** Isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  de : (X) Montmorillonite sodique pontée au Zr (ZrM), (O) Montmorillonite sodique pontée au Zr et sulfatée (ZrMS).

**Tableau II.12** : Propriétés texturales des échantillons de montmorillonite pontée précalcinée à 400°C:

| Échantillon | $D_p$<br>(Å) | d (001)<br>(nm) | surface                          |                                     | Volume poreux                 |                                     |
|-------------|--------------|-----------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
|             |              |                 | $S_{BET}$<br>(m <sup>2</sup> /g) | microporeuse<br>(m <sup>2</sup> /g) | total<br>(cm <sup>3</sup> /g) | microporeux<br>(cm <sup>3</sup> /g) |
| MNa         | -            | 1.20            | 90                               | 35                                  | 0.098                         | 0.007                               |
| MH          | -            | 1.00            | 95                               | 44                                  | 0.140                         | 0.013                               |
| AlMNa       | 5.8          | 1.70            | 305                              | 272                                 | 0.160                         | 0.110                               |
| AlMH        | 6.6          | 1.80            | 334                              | 203                                 | 0.220                         | 0.095                               |
| ZrM         | 5.2          | 1.70            | 247                              | 205                                 | 0.183                         | 0.090                               |
| ZrMS        | 6.0          | 1.29            | 135                              | 70                                  | 0.152                         | 0.025                               |

On note en général, que les échantillons de montmorillonite pontées présentent des surfaces spécifiques comprises entre 250 et 300 m<sup>2</sup>/g. Comparées aux surfaces spécifiques des produits de départ, celles-ci sont multipliées par un facteur de 3 lors du pontage. 80 à 90% de cette surface représente la surfaces des micropores. Le volume microporeux représente lui aussi une grande proportion du volume poreux total : en effet, si dans la montmorillonite sodique (MNa) ou acide (MH) celui-ci ne représente que 7 à 9% du volume poreux total, le pontage par l'Al et le Zr fait que ce volume microporeux augmente considérablement pour représenter respectivement 70 et 50% du volume poreux global dans AlMNa et ZrM. Le pontage par l'Al de MH conduit lui à un volume microporeux qui représente 40% du volume poreux global. Cette échantillon renferme une proportion de mésopores plus importante par rapport aux échantillons AlMNa et ZrM.

Le pontage par l'Al conduit à une surface spécifique et un volume microporeux plus important que dans le cas du pontage par Zr. Le traitement acide de la montmorillonite avant intercalation, favorise l'augmentation de cette surface spécifique. Ces résultats sont en accord avec les distances basales mesurées par DRX. Les surfaces spécifiques mesurées lorsque l'échantillon est précalciné jusqu'à 600°C, montrent la grande stabilité thermique de ces argiles pontées puisque celles-ci ne diminuent que de 8 à 10%.

La microporosité de nos échantillons de montmorillonite pontée est également étudiée en appliquant le modèle proposé par Horvath-Kawazoe [16] qui permet d'accéder à la distribution de la taille des micropores et déduire le diamètre moyen de ces derniers.

Les distributions de la taille des micropores obtenues sur nos échantillons et représentés par la figure II.4 confirment les résultats obtenus précédemment quant au



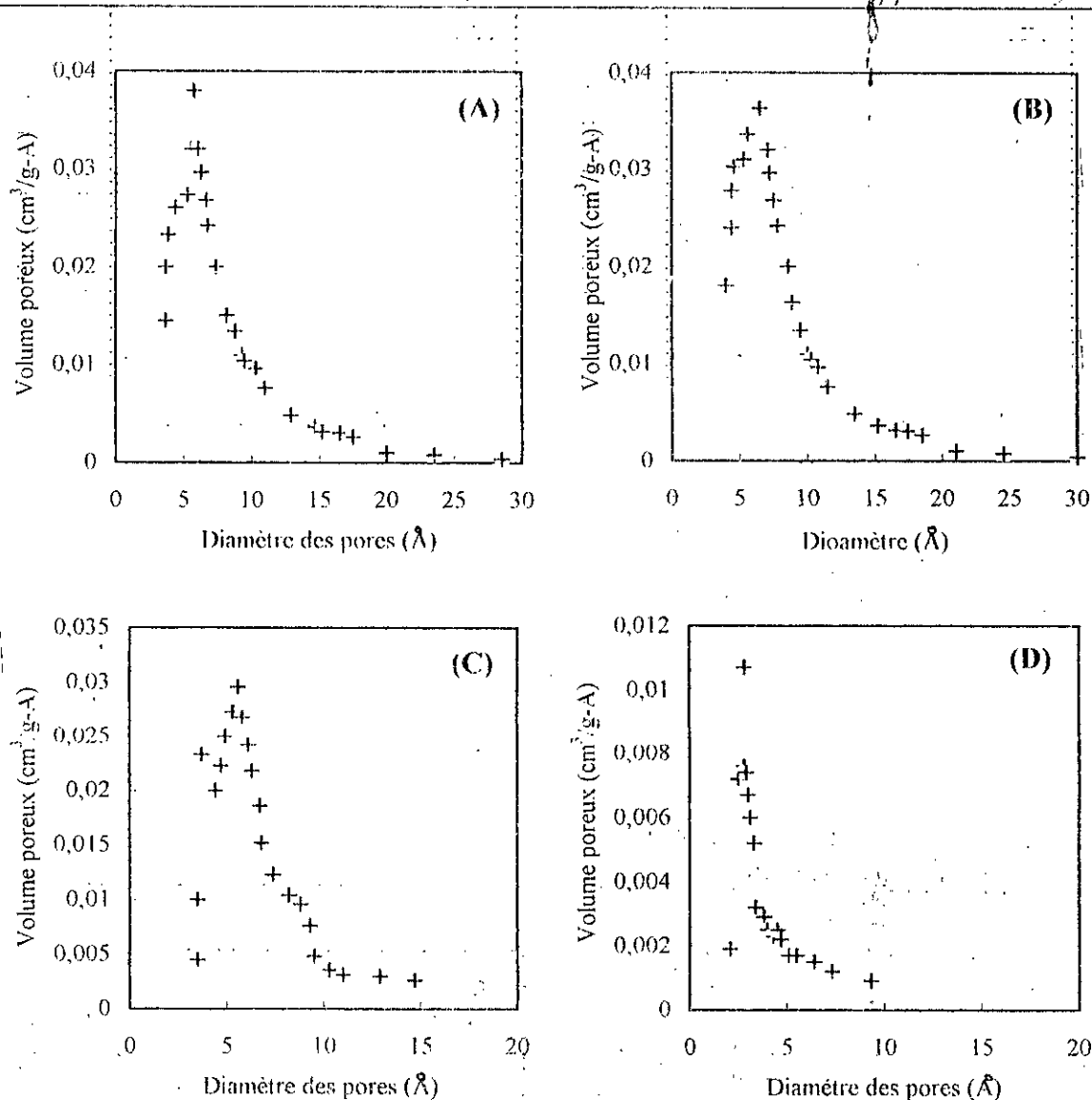
caractère microporeux de nos matériaux. Les diamètres moyens des micropores obtenues à partir de ce modèle peuvent être comparés aux distances interfoliaires obtenues par DRX après soustraction de l'épaisseur du feuillet de la montmorillonite qui est de  $9,6 \text{ \AA}$  ( $6,4 \text{ \AA}$  pour AlMNa,  $7,1 \text{ \AA}$  pour AlMH,  $6,9 \text{ \AA}$  pour ZrM et  $3,2 \text{ \AA}$  pour ZrMS). Pour les échantillons AlMNa et AlMH, les deux techniques conduisent pratiquement aux mêmes valeurs de la taille moyenne des micropores. Pour les échantillons ZrM et ZrMS les valeurs bien que du même ordre de grandeur, sont différentes. Ce résultat peut s'expliquer sachant que le modèle de Horvath-Kawazoé mesure l'accessibilité au micropore : elle peut être perpendiculaire au feuillets mais aussi perpendiculaire aux piliers. Ceci suggère que dans le cas du pontage par l'Al, la distribution des piliers d'Al sont régulièrement répartis statistiquement entre les feuillets de l'argile, ce n'est pas le cas pour le pontage par le Zr où les piliers de Zr ne sont pas régulièrement répartis et leur densité peut être importante localement.

Pour l'échantillon ZrMS, l'écart entre les deux valeurs est encore plus important ce qui suggère en plus un phénomène ayant lieu lors de la sulfatation comme on le verra dans ce qui suit.

L'analyse de l'isotherme d'adsorption-désorption de l'échantillon ZrMS montre que la capacité adsorptionnelle de la ZMS reste importante : elle représente près de 73% de celle de l'échantillon non sulfatée et elle est 4 fois plus importante que celle de la montmorillonite non pontée (MNa). La boucle d'hystérésis est très réduite par rapport à l'échantillon non sulfatée, ceci dénote la perte de la mésoporosité lors de la sulfatation.

On observe également, une baisse considérable des propriétés texturales de cette échantillon.

Ces observations suggèrent donc, un réarrangement du complexe intercalée entre les feuillets de l'argile dû à une forte interaction entre le Zr et les ions sulfates. Partant des dimensions du tétramère de Zr  $Zr_4(OH)_4(H_2O)_{10}^{2+}$  [36], on peut suggérer que ce réarrangement se fait parallèlement au plan des feuillets.



**Figure II.4 :** Distribution de la taille des micropores pour les échantillons de montmorillonite pontée : **(A)** AIMNa, **(B)** AIMH, **(C)** ZrM, **(D)** ZrMS.

#### II.6.2.4. par thermodésorption d'ammoniac:

La thermodésorption programmée d'ammoniac, jusqu'à 550°C, est utilisée pour mesurer l'acidité globale des différents supports catalytiques. Le tableau II.13 donne en mmole/g et mmole/m<sup>2</sup>, les quantités d'ammoniac adsorbées à 100°C et ensuite désorbées dans les conditions de température programmée ci-dessus citées pour nos différents échantillons précalcinés à différentes températures.

A titre d'illustration, nous avons présentés sur la figure II.5, les spectres TPD des échantillons calcinés à 300°C; ils sont comparés à celui de la montmorillonite sodique (MNa) et de la montmorillonite acidifiée (MH).

A travers les résultats obtenus, on remarque que le pontage de la montmorillonite par des piliers d'Al ou de Zr conduit à l'augmentation de l'acidité globale de l'échantillon et ce quelque soit la température de précalcination de ce dernier. Le pontage par le Zr conduit à un solide avec une acidité plus élevée. Un traitement acide de la montmorillonite avant l'intercalation par l'Al améliore son acidité globale d'un facteur de 2 environ lorsque l'échantillon est calciné entre 250 et 400°C.

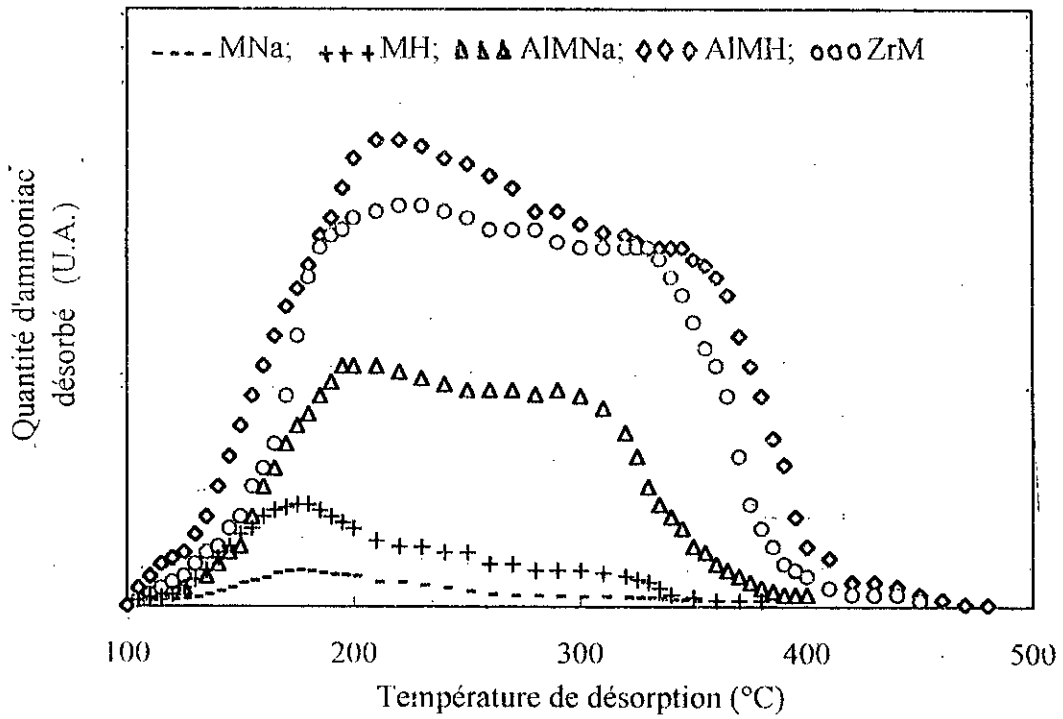
**Tableau II.13** : Acidité globale des différents échantillons de montmorillonite pontée en fonction de la température de calcination :

| Echantillons | $\mu\text{mole NH}_3/\text{g}$ |       |       |       | $\mu\text{mole NH}_3/\text{m}^2$ |       |       |       |
|--------------|--------------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|
|              | 250°C                          | 300°C | 400°C | 550°C | 250°C                            | 300°C | 400°C | 550°C |
| MNa          | -                              | -     | 50    | 32    | -                                | -     | 0.56  | -     |
| MH           | -                              | -     | 136   | -     | -                                | -     | 1.43  | -     |
| AlMNa        | 192                            | 194   | 152   | 112   | 0.66                             | 0.65  | 0.49  | 0.4   |
| AlMH         | 417                            | 445   | 305   | 155   | 1.39                             | 1.41  | 0.91  | 0.5   |
| ZrM          | 393                            | 420   | 223   | 140   | 1.92                             | 1.87  | 0.91  | 0.64  |
| ZrMS         | 343                            | 595   | 350   | 294   | 3.04                             | 4.96  | 2.60  | 3.40  |

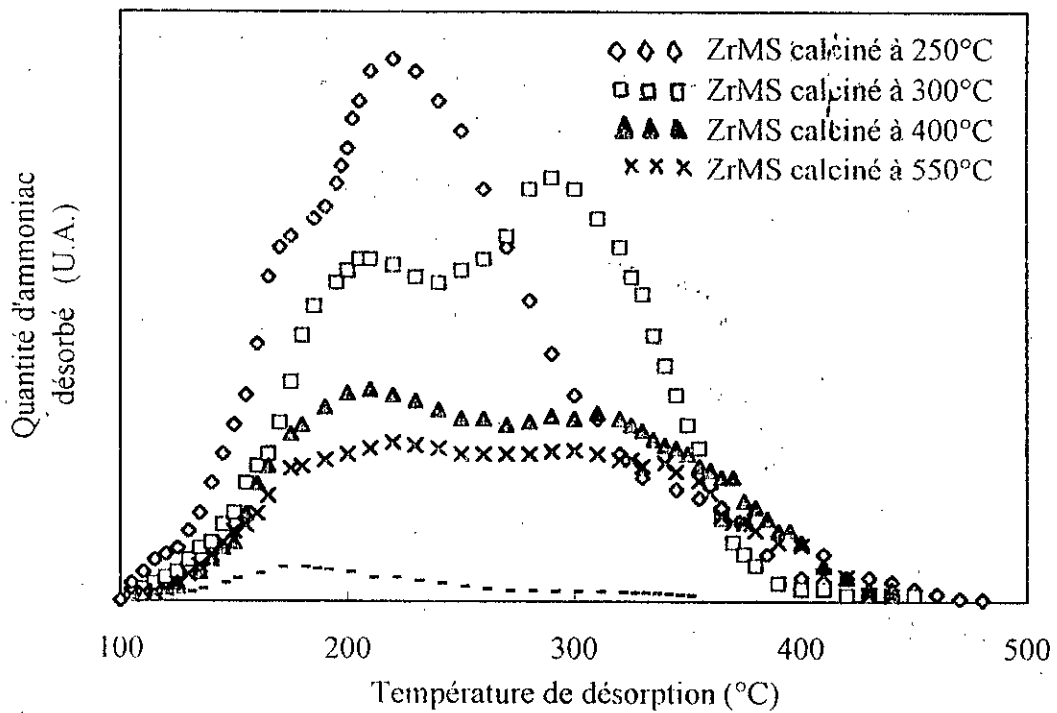
L'effet de la température de précalcination de la montmorillonite pontée montre que l'acidité globale présente un maximum pour une température de calcination de l'ordre de 300°C. A cette température, la densité de sites acides sur l'argile pontée est à sa valeur maximale. Au delà de cette température, l'acidité globale diminue lorsque la température de calcination augmente.

La sulfatation de l'échantillon pontée au Zr (ZrM) améliore cette acidité. Ramené à la surface spécifique du solide, celle-ci augmente d'un facteur de 2,5 à 3 selon la température de calcination.

Les spectres TPD des échantillons de montmorillonite pontée à l'Al ou au Zr montrent une large bande de désorption d'ammoniac entre 150 et 400°C et dont l'intensité reste constante. La température de calcination de l'échantillon affecte seulement cette intensité mais très peu l'allure du spectre.



**Figure II.5:** Spectres TPD d' $\text{NH}_3$  de la montmorillonite pontée à l'Al et au Zr. (Tous les échantillons ont été précalcinés à 300°C).



**Figure II.6:** Spectres TPD d' $\text{NH}_3$  de la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée (ZrMS) calcinée à différentes températures.

Ce n'est pas le cas pour l'échantillon de montmorillonite pontée au Zr et sulfatée. En effet, le spectre TPD de ce dernier lorsqu'il est calciné à 250°C, présente un pic de forte intensité vers 200°C avec un épaulement à 160-170°C (voir figure II.6). Calciné à 300°C, on observe un déplacement de ces deux pics vers des températures de désorption plus grandes. Ce déplacement est de l'ordre de 50 à 60°C. Pour des températures de calcination plus élevées (400°C et 550°C), nous retrouvons le même type de spectre que celui obtenu pour l'échantillon non sulfatée.

c) Par spectrométrie IR de la pyridine adsorbée :

Les spectres IR de la pyridine adsorbée sur les échantillons AlMNa, AlMH, ZrM et ZrMS, précalcinés à 400°C, sont représentés respectivement sur les figures II.7(a) et II.7(b). Ils sont comparés à ceux obtenus sur les supports purs non intercalés à savoir MNa et MH précalcinés à 400°C et dégazés à 300°C.

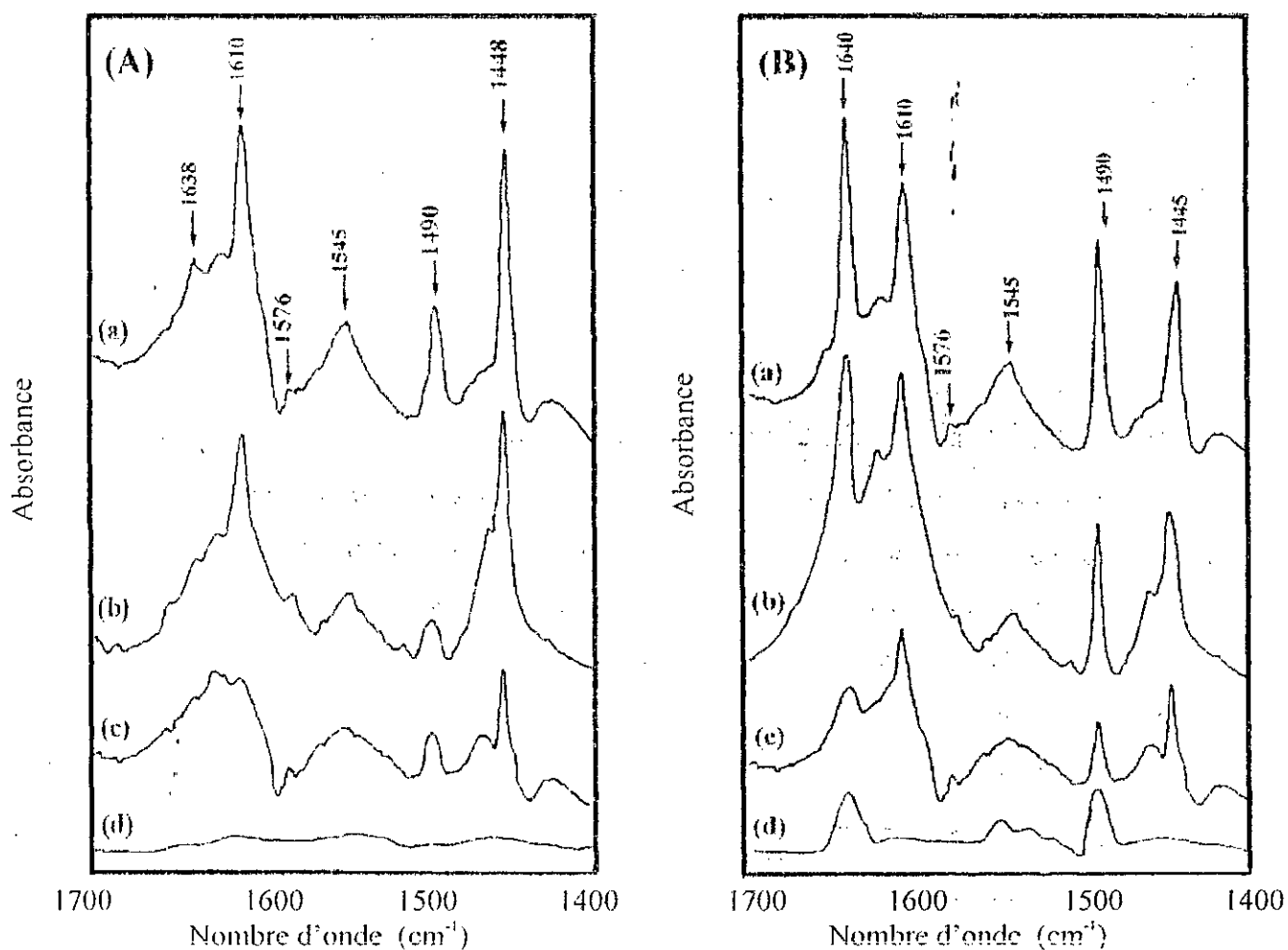
Les spectres obtenus sur MNa montrent un pic à environ  $1425\text{cm}^{-1}$  lorsque l'échantillon est dégazé à 150°C. Il disparaît pour une température de dégazage de 300°C et n'apparaît plus sur les échantillons pontés. Les sites de Lewis sur cette échantillon sont caractérisés par les bandes à  $1485$  et  $1600\text{cm}^{-1}$  d'intensité très faible et qui disparaissent pour une température de dégazage de 300°C. Il en est de même pour la bande d'absorption à  $1550\text{cm}^{-1}$  caractéristique d'une acidité de Brønsted. Ces résultats confirment la très faible acidité de la montmorillonite sodique. Les spectres obtenus sur MH montrent deux bandes l'une à  $1640\text{cm}^{-1}$  et l'autre d'intensité plus faible à  $1545\text{cm}^{-1}$ . Ces deux bandes caractérisent l'acidité de Bronsted sur cette échantillon. Ces bandes demeurent présentes même pour une température de 300°C. Une troisième bande est observé à  $1490\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière est attribuée à la pyridine associée aux deux types d'acidité [37].

Les spectres obtenus sur les échantillons de montmorillonite pontée sont très différents de ceux de la montmorillonite pure sodique où encore de la montmorillonite acidifiée.

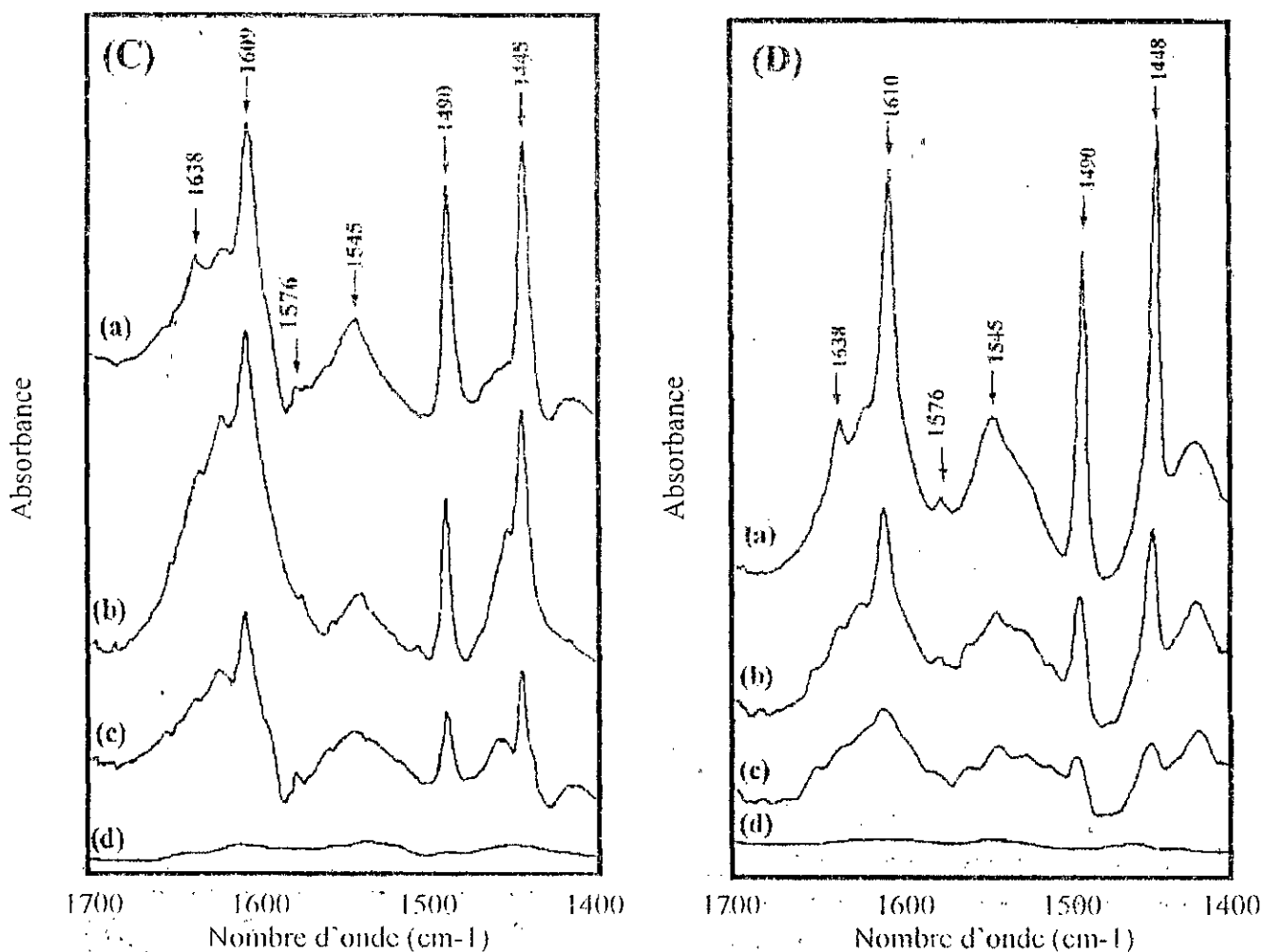
Tous ces spectres montrent la présence de bandes d'adsorption vers  $1545\text{cm}^{-1}$ ,  $1640\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques d'une acidité de Brønsted. Si l'intensité de la bande à  $1545\text{cm}^{-1}$  est relativement la même sur les 04 échantillons, celle à  $1640\text{cm}^{-1}$  est très intense sur AlMH alors qu'elle se caractérise sous forme d'un léger épaulement sur les 03 autres échantillons. L'intensité de ces deux bandes d'absorption est fortement altérée lorsque la température de dégazage augmente.

La présence de bandes d'adsorption aux alentours de  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $1445\text{-}1448\text{ cm}^{-1}$  sur tous les spectres traduit la présence d'une acidité de Lewis. L'intensité de ces bandes est identique sur AIMNa et ZrM, légèrement plus faible sur AIMH mais plus forte sur ZrMS. Elle est très peu affectée par l'augmentation de la température de dégazage de  $150$  à  $300^\circ\text{C}$ .

On note également la présence sur tous les spectres de la bande d'absorption à  $1490\text{ cm}^{-1}$ . Elle est de forte intensité sur AIMH et ZrMS et d'intensité plus faible sur AIMNa et ZrM. L'intensité de cette bande diminue quand la température de dégazage augmente.



**Figure II.7 (a) :** Spectres IR de la pyridine adsorbée en fonction de la température de dégazage sur (A) Montmorillonite pontée à l'aluminium (AIMNa) ; (B) montmorillonite acidifiée puis pontée à l'aluminium (AIMH) ; (a) dégazage à  $150^\circ\text{C}$ , (b) dégazage à  $200^\circ\text{C}$ , (c) dégazage à  $300^\circ\text{C}$ . (d) support pur dégazé à  $150^\circ\text{C}$  (respectivement MNa et MH).



**Figure II.7 (b) :** Spectres IR de la pyridine adsorbée en fonction de la température de dégazage sur (C) la montmorillonite pontée au zirconium (ZrM); (D) la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée (ZrMS); (a) dégazage à 150°C, (b) dégazage à 200°C, (c) dégazage à 300°C, (d) support pur dégazé à 150°C (MNa).

L'étude quantitative réalisée par intégration des bandes d'absorption et dont la surface est caractéristique de l'intensité du type d'acidité, a permis de voir l'évolution des deux différents types d'acidité en fonction de la température de dégazage sur chacun de nos échantillons. A ce stade, il faut tenir compte des travaux de Basila [38] qui ne tient compte que des bandes à 1445 cm<sup>-1</sup> de la pyridine coordonnée et à 1545 cm<sup>-1</sup> pour l'ion pyridium et ceci dans un souci d'éviter toute région d'interférence. En effet, les bandes observées précédemment dans les domaines 1640-1600 cm<sup>-1</sup> et 1490-1500 sont difficilement attribuables aux différents types d'acidité et sont donc assignés à la pyridine en interaction avec les deux types d'acidités et aux liaisons hydrogène [39].

Le tableau II.14 qui suit donne le rapport L/B en fonction de la température de dégazage : L représente la surface des bandes qui correspondent aux sites acides de Lewis ( $1445 \text{ cm}^{-1}$ ) . B représente la surface des bandes qui correspondent aux sites acides de Brönsted ( $1540 \text{ cm}^{-1}$ ).

On note, en général, que ce rapport augmente avec la température. Ce qui traduit le fait que l'acidité du type Bronsted est plus sensible à la température de dégazage que celle de Lewis. Pour une température de désorption de  $200^\circ\text{C}$ , la valeur du rapport L/B se situe autour de 1,5 pour la montmorillonite pontée à l'aluminium et au zirconium. Il est légèrement plus faible lorsque l'argile est préalablement acidifiée avant pontage par l'aluminium. La valeur de ce rapport est autour de 2 pour la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée.

**Tableau II.14 :** Rapports L / B des échantillons AIMNa, AIMH, ZrM et ZrMS en fonction de la température de désorption.

| Echantillons | Température de désorption ( $^\circ\text{C}$ ) |        |        |
|--------------|--|--------|--------|
|              | 150  | 200    | 300    |
| AIMNa        | 0.2137   | 1.6541 | 2.8128 |
| AIMH         | 0.0890   | 1.5041 | 1.6234 |
| ZrM          | 0.2356   | 1.5571 | 2.7230 |
| ZrMS         | 0.1735   | 1.8257 | 1.9831 |

### **II.6.3 : des catalyseurs Palladium déposé sur montmorillonites pontées:**

L'imprégnation d'un métal sur un support peut conduire à un catalyseur avec des propriétés physico-chimiques différentes de celles du support. Ces changements peuvent intervenir essentiellement sur la texture et les propriétés acides. De plus, l'état physique de la phase métallique sur le support (dispersion et taille des particules) peut avoir une influence directe sur les propriétés catalytiques du catalyseur résultant.

Pour notre part, Les essais préliminaires effectués par physisorption d'azote ont montré que les propriétés structurales (surface spécifique et porosité) sont très peu affectées par l'imprégnation de 1% de palladium sur nos différents supports. On admettra donc que ces propriétés restent inchangés.



On s'est intéressé essentiellement et en premier lieu, à mesurer l'acidité de nos catalyseurs : principale propriété de surface qui gouverne les réactions d'isomérisation des hydrocarbures ; et en second lieu à mesurer la dispersion et la taille moyenne des particules de palladium sur le support.

#### II.6.3.1. Par thermodésorption d'ammoniac:

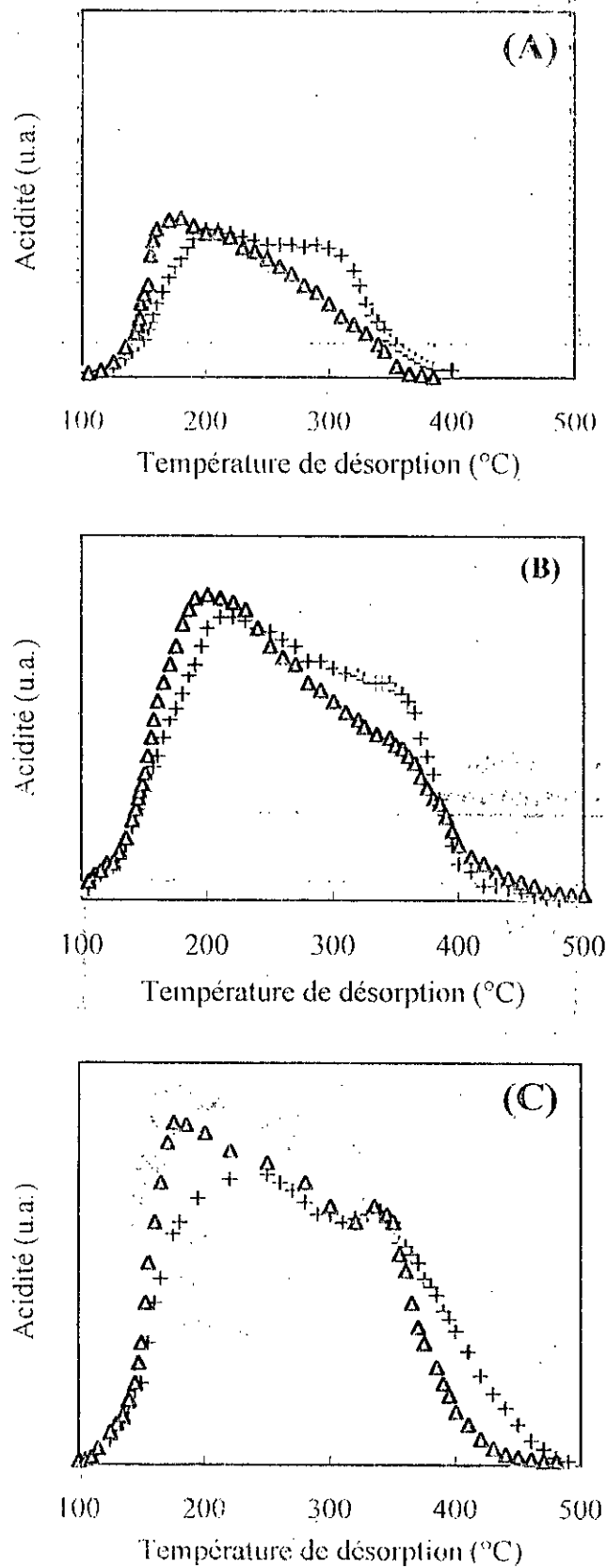
Le tableau II.15 donne en mmole/g et mmole/m<sup>2</sup>, les quantités d'ammoniac adsorbées à 100°C sur nos différents catalyseurs précalcinés à différentes températures et réduits tous à 300°C. A titre d'illustration, nous avons présentés sur la figure II.8, les spectres TPD des catalyseurs PdAlMNa, PdAlMH et PdZrMS calcinés à 400°C et réduits à 300°C. Ils sont comparés à ceux obtenus sur les supports seuls sans palladium.

**Tableau II.15** : Acidité globale des différents catalyseurs à 1% en palladium supporté sur montmorillonite pontée en fonction de la température de calcination (Tous les catalyseurs ont été réduits à 300°C / 3h) :

| Echantillons   | $\mu\text{mole NH}_3/\text{g}$ |       |       |       | $\mu\text{mole NH}_3/\text{m}^2$ |       |       |       |
|----------------|--------------------------------|-------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|-------|
|                | 250°C                          | 300°C | 400°C | 550°C | 250°C                            | 300°C | 400°C | 550°C |
| <b>PdAlMNa</b> | 229                            | 184   | 122   | 112   | 0.75                             | 0.60  | 0.40  | 0.37  |
| <b>PdAlMH</b>  | 333                            | 345   | 325   | 145   | 1.00                             | 1.06  | 0.97  | 0.43  |
| <b>PdZrMS</b>  | 393                            | 450   | 477   | 170   | 2.91                             | 3.33  | 3.53  | 1.26  |

On note en général, que l'acidité globale de nos catalyseurs est légèrement plus faible que celle des supports seuls. Contrairement aux résultats obtenus sur les supports seuls où l'acidité a tendance à augmenter avec la température de calcination jusqu'à 300-350°C, l'acidité globale des catalyseurs PdAlMNa et PdAlMH reste relativement constante quand ces derniers sont calcinés jusqu'à 400°C. Par contre, avec le catalyseur PdZrMS, on observe le même phénomène. Au-delà de cette température, l'acidité diminue fortement.

Les spectres TPD d'ammoniac obtenus sur les catalyseurs au palladium sont pratiquement similaires à ceux obtenus avec les supports seuls. Néanmoins, on note qu'à partir de 350°C environ, les spectres ont tendance à décroître plus rapidement. Ceci traduit le fait que le nombre de molécules d'ammoniac retenues sur les sites acides forts des supports et qui se désorbent à partir de 350°C est plus faible sur les catalyseurs au palladium. On remarque également que l'épaule observé vers 180-200°C sur ces spectres est légèrement plus important avec les catalyseurs au palladium.



**Figure II.8:** Spectres TPD D<sup>15</sup>NH<sub>3</sub> des catalyseurs (A) PdAlMNa, (B) PdAlMH, (C) PdZrMS  
++ sans palladium ; ΔΔ avec palladium.

L'effet de la température de réduction sur l'acidité globale de ces catalyseurs a été également étudié par thermodésorption d'ammoniac. A ce titre, le tableau II.16 qui suit montre que lorsque la température de réduction augmente de 300 à 600°C, l'acidité globale diminue. Si cette diminution est de l'ordre de 30 à 40% pour les catalyseurs PdAlMNa et PdAlMH, elle est par contre plus importante sur PdZrMS et se situe autour de 80%.

**Tableau II.16 :** Acidité globale des différents catalyseurs à 1% en palladium supporté sur montmorillonite pontée en fonction de la température de réduction (tous les catalyseurs ont été calcinés à 400°C / 6h) :

| Échantillons | $\mu\text{mole NH}_3/\text{g}$ |       |       | $\mu\text{mole NH}_3/\text{m}^2$ |       |       |
|--------------|--------------------------------|-------|-------|----------------------------------|-------|-------|
|              | 300°C                          | 350°C | 450°C | 300°C                            | 350°C | 450°C |
| PdAlMNa      | 184                            | 132   | 125   | 0.60                             | 0.43  | 0.41  |
| PdAlMH       | 345                            | 245   | 207   | 1.06                             | 0.73  | 0.62  |
| PdZrMS       | 450                            | 261   | 97    | 3.33                             | 1.93  | 0.72  |

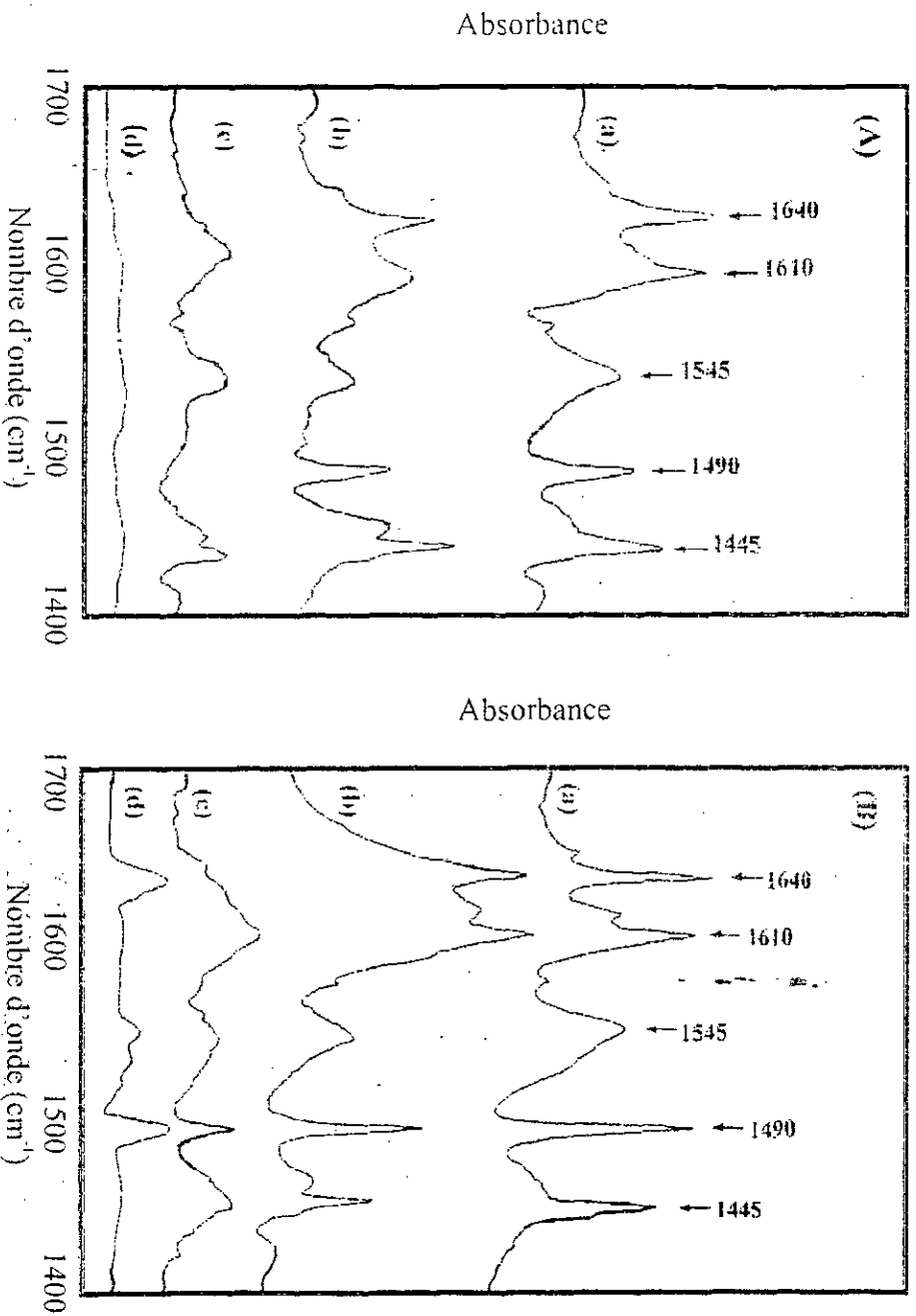
#### II.6.3.2. Par spectrométrie IR de la pyridine adsorbée :

Les spectres IR de la pyridine adsorbée sur les catalyseurs PdAlMNa, PdAlMH et PdZrMS, calcinés à 400°C et réduits à 300°C, sont représentés sur la figure II.9. Nous avons portés sur cette figure les spectres obtenus aux trois températures de dégazage suivantes : 150°C, 200°C et 300°C.

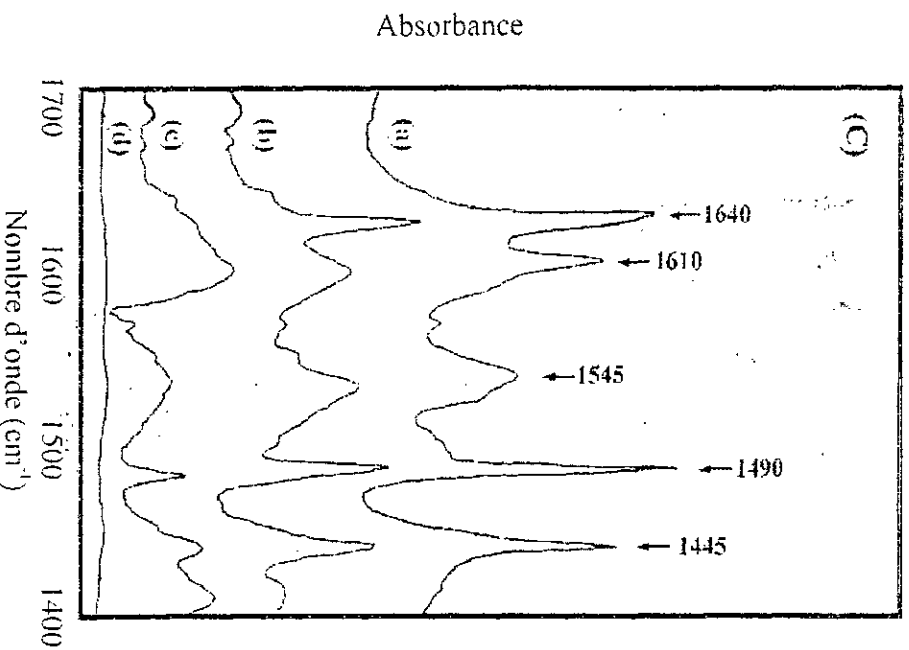
Ces spectres sont très semblables à ceux obtenus avec les supports seuls sans palladium sauf que dans ce cas, les bandes d'absorption correspondantes aux différents types d'acidité ont des intensités différentes. Ils montrent des bandes d'adsorption à 1450, 1490, 1540, 1618 et 1640  $\text{cm}^{-1}$ .

Comparées aux supports seuls, sans palladium, ces bandes s'atténuent plus rapidement avec l'augmentation de la température de dégazage. Pour une température de dégazage de 300°C, tous les bandes d'adsorption montrent des intensités nettement plus faibles que celles obtenues sur les supports seuls. Pour une température de dégazage de 150°C, Les bandes à 1450 et 1618  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de l'acidité de Lewis montrent des intensités plus faibles alors que les bandes à 1490, 1540 et 1640  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques de l'acidité de Bronsted montrent des intensités plus fortes.

Ce résultat montre que l'imprégnation du palladium sur les trois supports conduit à l'augmentation de l'acidité de Bronsted et la diminution de l'acidité de Lewis.



**Figure II.9 :** Spectres IR de la pyridine adsorbée en fonction de la température de dégazage sur :  
**(A)** PDAIMNa ; **(B)** PDAIMH ; **(C)** PdZrMS.  
(a) dégazage à 150°C,  
(b) dégazage à 200°C,  
(c) dégazage à 300°C,  
(d) support pur dégazé à 150°C.



### II.6.3.3. Par microscopie électronique à transmission :

Cette technique d'analyse est utilisée pour tenter de définir la dimension des particules métalliques déposées sur le support et d'apprécier l'homogénéité de leur dispersion en visualisant la surface du catalyseur agrandie 1 à 2 millions de fois.

La quantification de la population des particules de palladium a été faite pour chaque échantillon, par catégories de taille, à partir de quatre clichés significatifs eux mêmes sélectionnés à partir de la vingtaine de clichés prise pour rendre compte de l'état de surface de chaque catalyseur. Les histogrammes en nombre, en surface et en volume sont alors tracés pour chaque catalyseur. On en déduit respectivement les diamètres moyens des particules de palladium à partir des équations données dans le paragraphe II.4.6.

Rappelons que ces mesures sont réalisées sur des catalyseurs préalablement calcinés sous oxygène à 400°C pendant 6 heures et réduits sous hydrogène à 300°C pendant 3 heures.

#### **- analyse du catalyseur PdAlMNa :**

Pour ce catalyseur, le nombre de particules examinées est de 862. L'analyse qualitative des clichés montre une assez bonne dispersion des particules métallique avec toutefois des endroits où les particules ont tendance à s'assembler (voir Photo II.1 (a)). Les petites particules contenues dans ces « agglomérats » sont cependant comptées comme des particules bien séparées. Les histogrammes en nombre, en surface et en volume sont portés sur la figure II.10. La valeur du diamètre moyen en surface  $d_s$  est la plus représentative car en catalyse hétérogène, c'est la surface qui est la plus déterminante. Ces histogrammes montrent la présence de quelques particules supérieures à 30 Å.

Notons également que la microdiffraction X effectuées sur les particules de Palladium montre que celles-ci sont formés exclusivement de palladium métallique.

#### **- analyse du catalyseur PdAlMH :**

Pour ce catalyseur le nombre de particules examinées est de 1229. Les clichés obtenus (voir Photo II.1 (b)) sont similaires à celle obtenues avec le catalyseur PdAlMNa. Toutefois on note plus de particules entre 5 -10 Å et moins de particules supérieures à 30 Å comme le montre les histogrammes obtenus pour ce catalyseur et représenté par la figure II.11.

#### **- analyse du catalyseur PdZrMS :**

Pour ce catalyseur, le nombre de particules, examinées sur les quatre clichés significatifs, est de 1331. Les mêmes observations que sur les précédents catalyseurs peuvent être également formulées. Toutefois, on note la présence çà et là, de grosses particules

supérieures à 30 Å voir même 50 Å (voir Photos II.2 (a et b)). Leur nombre est plus important que sur les précédents catalyseurs. Ces particules plus volumineuses, bien que très faibles en nombre, vont être déterminantes pour le calcul des diamètres moyens en surface et en volumes. Les histogrammes ainsi que les diamètres moyens en nombre, en surface et en volume sont portés sur la figure II.12.

Le tableau II.17 qui suit résume les valeurs calculées des diamètres moyens des particules de palladium à partir des histogrammes en nombre, en surface et en volume respectivement pour les trois catalyseurs étudiés.

**Tableau II.17:** Valeurs des diamètres moyens ( en Å ) obtenues à partir des histogrammes en nombre, en surface et en volume.

| Catalyseurs | $d_n = \sum n_i d_i / \sum n_i$ | $d_s = \sum n_i d_i^3 / \sum n_i d_i^2$ | $d_v = \sum n_i d_i^4 / \sum n_i d_i^3$ |
|-------------|---------------------------------|---|---|
| PdAIMNa     | 21.2                            | 32.5                                    | 36.5                                    |
| PdAIMH      | 19.0                            | 27.1                                    | 30.9                                    |
| PdZrMS      | 37.3                            | 56.1                                    | 68.4                                    |

#### II.6.3.4. Par chimisorption de CO:

Cette technique qui permet d'accéder à la dispersion et à la taille moyenne des particules de palladium à la surface des différents catalyseurs a été utilisée pour comparer ses résultats à ceux obtenus par MET.

Les mesures de chimisorption de CO ont été effectuées sur les 04 catalyseurs PdAIMNa, PdsAIMNa, PdAIMH et PdZrMS. Les dispersions métalliques et les tailles des particules calculées à partir des équations II.1 et II.2 (paragraphe II.2.7) sont portées dans le tableau II.18. Les valeurs correspondantes des surfaces spécifiques déterminées par BET ainsi que les diamètres moyens en surface mesurés après analyse par MET y sont rappelées.

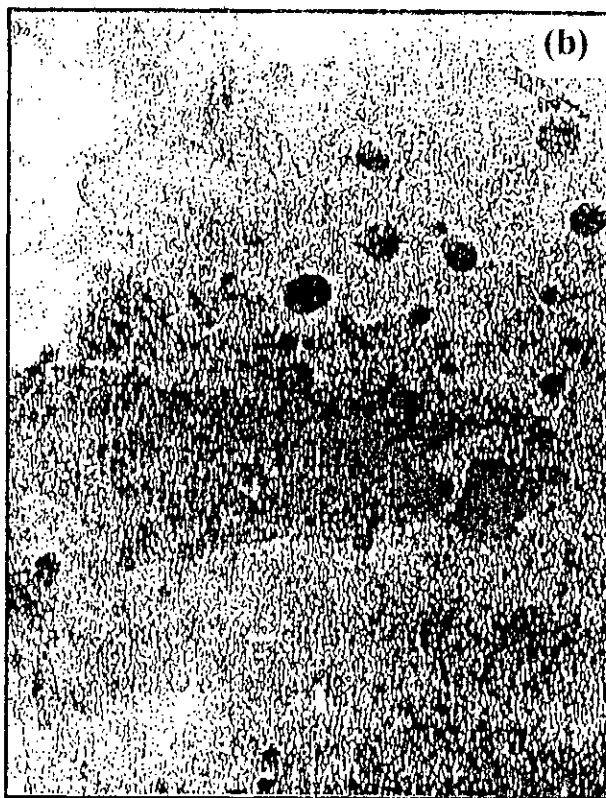
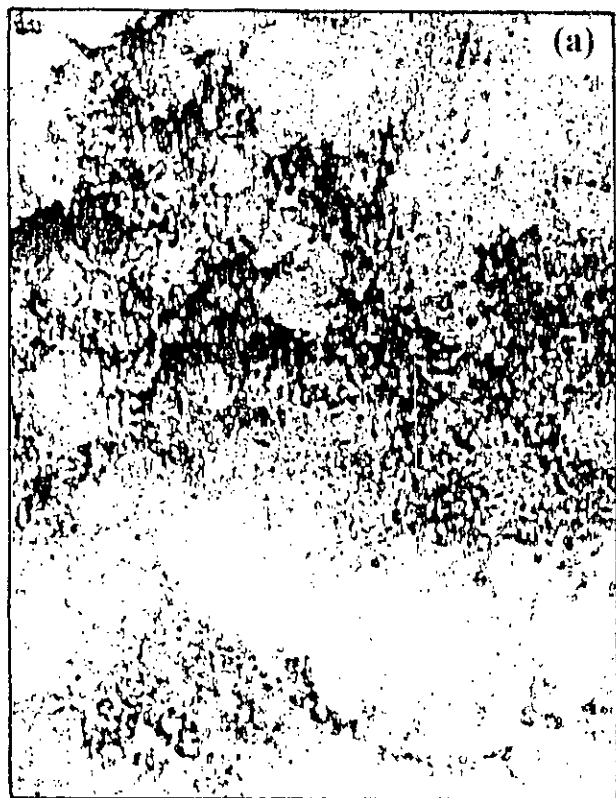
**Tableau II.18:** Résultats de chimisorption de CO.

| Catalyseurs | %Pd  | dispersion (CO/Pd) | diamètre moyen (Å) | diamètre moyen (MET) (Å) | surface BET* (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------|------|--------------------|--------------------|--------------------------|----------------------------------|
| PdAIMNa     | 1    | 0.57               | 26.0               | 32.5                     | 305                              |
| PdsAIMNa    | 2.65 | 0.38               | 39.0               | -                        | 305                              |
| PdAIMH      | 1    | 0.63               | 23.6               | 27.1                     | 334                              |
| PdZrMS      | 1    | 0.28               | 53.0               | 56.1                     | 135                              |

\* les surfaces BET sont celles des supports seuls sans palladium.



**Photos II.1** : Photographies de microscopie électronique à transmission des catalyseurs :  
(a) PdAlMNa ; (b) PdAlMH (agrandissement de 0,5 million, 1cm= 20 nm).



**Photos II.2 (a et b)** : Photographies de microscopie électronique à transmission du catalyseur  
PdZrMS (agrandissement de 0,5 million ; 1cm= 20 nm)

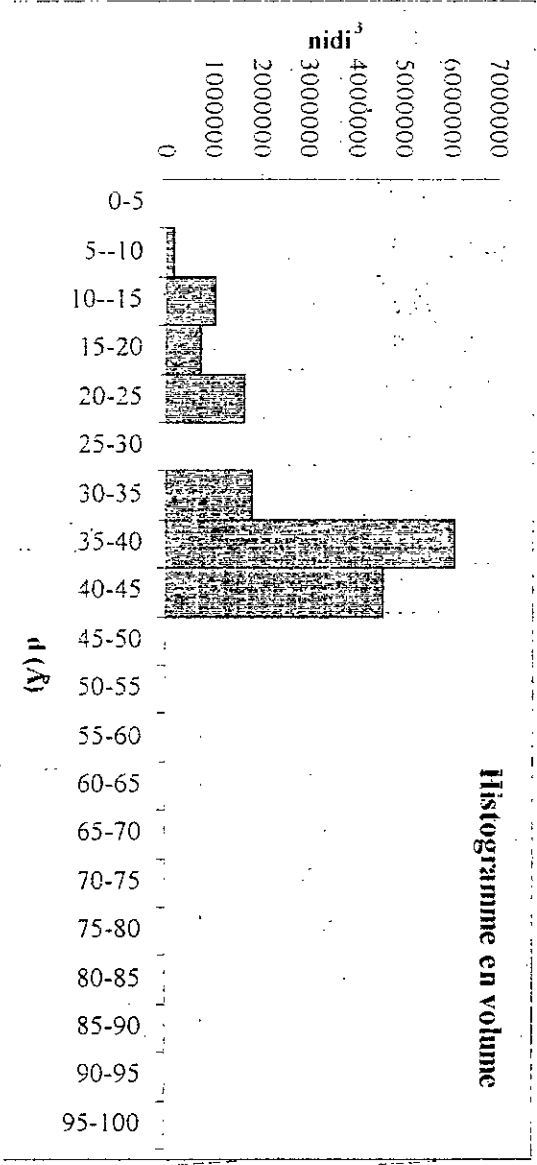
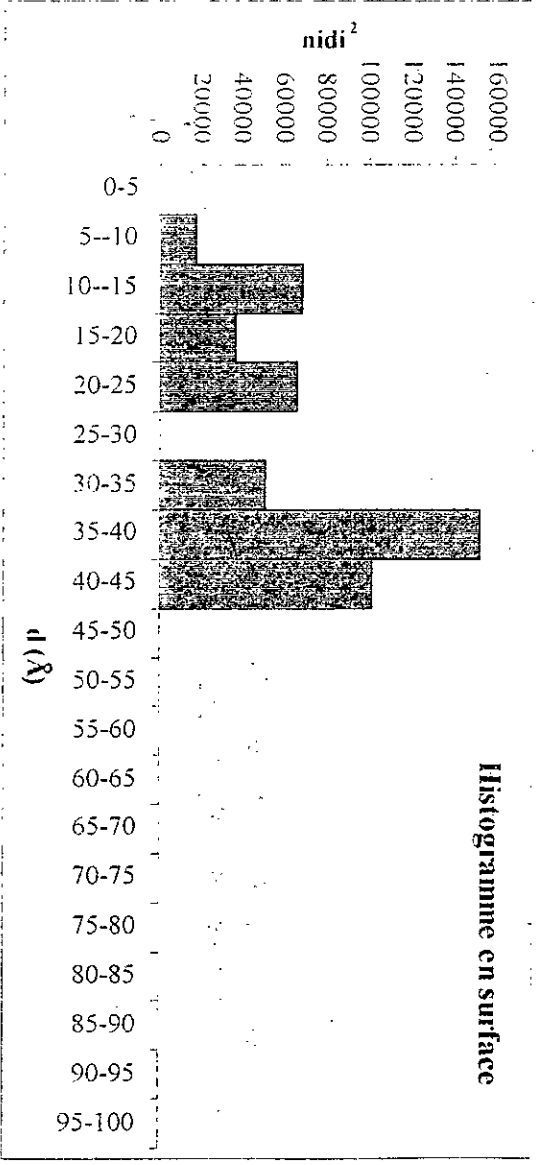
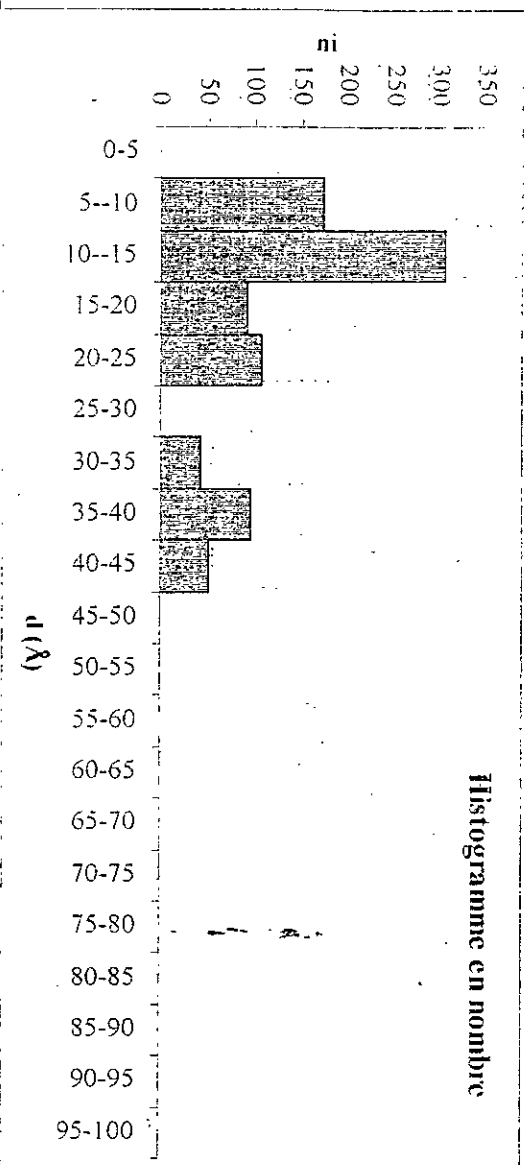


Figure II.10: Histogrammes des particules de Palladium pour le catalyseur PdAIMN.



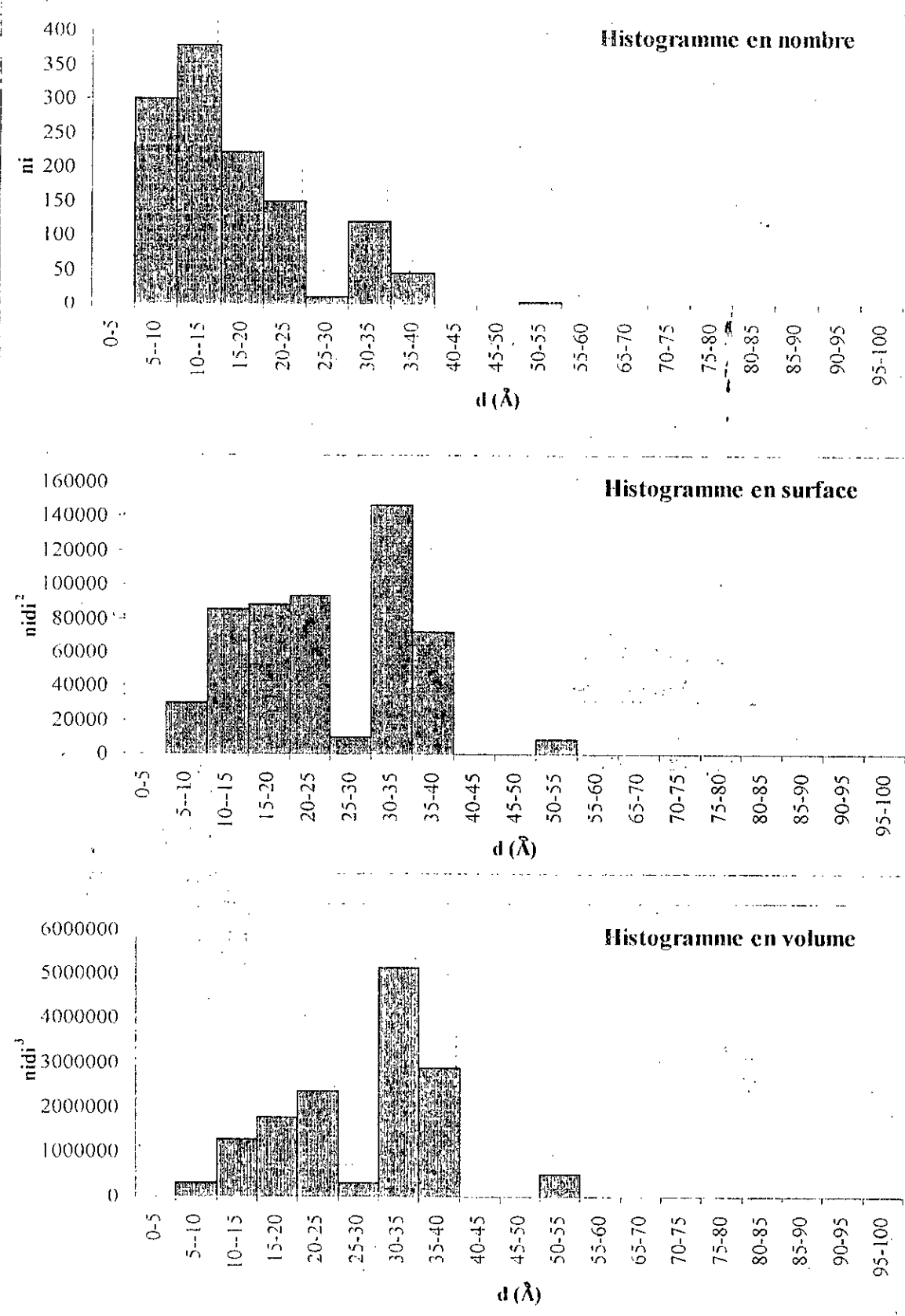


Figure II.11: Histogrammes des particules de Palladium pour le catalyseur PdAIMH.

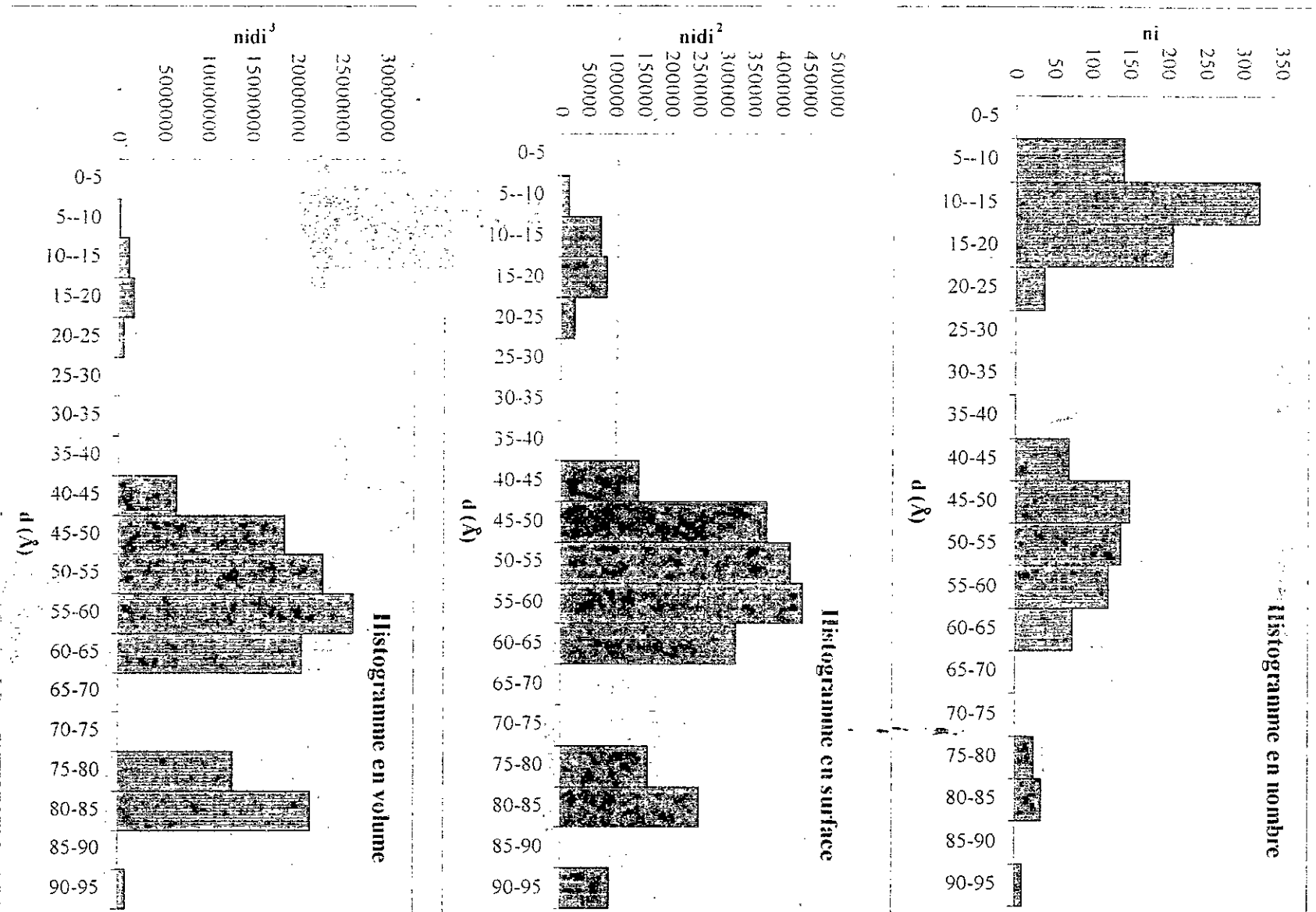


Figure II.12: Histogrammes des particules de Palladium pour le catalyseur PdZn/MS.

Ces résultats montrent que la dispersion du palladium sur les différents supports est relativement faible. La meilleure dispersion est obtenue sur la montmorillonite pontée à l'Al et préalablement acidifiée. La dispersion du palladium est également fonction de la teneur en métal : Les deux catalyseurs à base de montmorillonite sodique pontée à l'Al montrent que celle-ci diminue lorsque la teneur en Pd augmente. C'est le support à base de montmorillonite pontée au Zr et sulfatée qui conduit à la plus faible dispersion. Les diamètres moyens en surface des particules de Palladium sont quelque peu semblables à ceux trouvés à l'aide de la microscopie électronique à transmission. Toutefois, le diamètre moyen de surface calculé par la MET est toujours supérieur. Ceci peut s'expliquer par le fait que la chimisorption de CO se produit non seulement sur les particules localisés à l'extérieur des feuillets de l'argile mais aussi sur les particules qui sont à l'intérieur des feuillets dans l'espace foliaire et que nous ne voyons pas en microscopie. Ceci prouve que les particules à l'intérieur des feuillets ont des diamètres moyens inférieurs à ceux localisées à l'extérieur.

#### II.6.4 : des catalyseurs dits « de référence » :

Les catalyseurs avec 1% de palladium et dits « de référence » sont ceux préparés à partir de la  $\gamma$ -alumine, de la silice, de la zircone, de l'oxyde de tungstène et de la zircone sulfatée. Nous avons déterminés leurs caractéristiques au même titre que les catalyseurs à base de montmorillonite pontée. Tous ces catalyseurs ont été calcinés à 400°C (6h) et réduit à 300°C (3h) sauf dans le cas du catalyseur  $1\text{PdZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  qui lui a été calciné à 600°C et réduit à 300°C. Ces caractéristiques sont résumés par le tableau II.19 qui suit :

**Tableau II.19 :** Propriétés physiques et acides des catalyseurs de référence.

| Catalyseurs | $S_{\text{MET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Acidité globale<br>( $\mu\text{mole/g}$ ) | diamètre moyen ( $\text{\AA}$ )<br>et dispersion (CO/Pd) | diamètre moyen<br>( $\text{\AA}$ ) (MET) |
|-------------|---|---|--|--|
| PdAl        | 130   | 50  | 43.7 (0.34)  | 52.5                                     |
| PdSi        | 620   | < 50                                      | 82.5 (0.18)  | 128.9                                    |
| PdZr        | 79  | < 50                                      | 33.0 (0.45)  | 38.9                                     |
| PdZrS       | 120   | 2645                                      | 64.5 (0.23)  | 77.5                                     |
| PdW         | 11  | 356                                       | 370 (0.04)   | 325.8                                    |

On note que les catalyseurs à base de  $\gamma$ -alumine, de silice et de zircone présente des propriétés acides très faibles. Ils peuvent être considérés comme neutres. Parmi ces 03 catalyseurs, c'est le catalyseur préparé à base de zircone qui présente la meilleure dispersion

du palladium et par voie de conséquence la plus faible taille des cristallites de métal lorsque ces mesures sont effectuées par chimisorption de CO. Malgré sa grande surface spécifique, la silice présente la plus faible dispersion du palladium avec de gros cristallites ( $>100 \text{ \AA}$ ). Ces résultats sont confirmés par microscopie à transmission.

Le catalyseur 1%Pd/WO<sub>3</sub> calciné à 400°C et réduit à 300°C présente une acidité comparable au catalyseur préparé à base de montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée ou encore à base de montmorillonite acidifié et pontée à l'aluminium. La dispersion du palladium sur WO<sub>3</sub> est très faible et conduit à des agglomérats de particules de palladium dont la taille moyenne est de l'ordre de 370Å. Ces agglomérats ont été très bien visualisés par microscopie et le calcul a conduit à des valeurs de l'ordre de 320-330Å.

Le catalyseur 1%Pd / ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et comme attendu présente une acidité très importante, elle est 8 fois plus importante que celle du catalyseur 1PdZrMS. La dispersion du palladium est relativement faible et la taille moyenne des particules de ce dernier est de l'ordre de 70Å.

## **II.7. Discussion :**

Le traitement par sédimentation de la bentonite de Maghnia permet d'éliminer les impuretés telles que la calcite et le quartz et de récupérer donc, par siphonnage, la fraction montmorillonitique présente dans sa composition. Cette aspect a été montré par l'analyse chimique de la bentonite brute et la bentonite purifiée monoionique (MNa).

L'activation acide de la montmorillonite sodique a pour objectif l'augmentation de l'acidité de Bronsted de la matrice et ce avant son intercalation par des polycations minéraux. En plus du remplacement des cations échangeables Na<sup>+</sup> (compensateurs de charges) par les cations H<sup>+</sup>, l'activation acide peut engendrer l'échange de cations en position octaédrique (Al, Fe ou Mg). Le degré d'acidité de la solution de traitement, la température d'activation, le rapport acide/argile et la durée d'activation sont les principaux paramètres qui affecte le degré de substitution de ces cations par les cations H<sup>+</sup>. Des conditions sévères d'activation acide entraînent des substitutions importantes et donc une fragilisation de la matrice montmorillonitique voir sa destruction.

Dans notre cas, les conditions modérées de l'activation (température ambiante, rapport massique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/argile = 0,3, temps = 0,5h) ont montré grâce à l'analyse chimique des échantillons traité et non traité, une substitution de l'ordre de 25%. Une substitution de l'ordre de 50% et plus entraîne la destruction des feuilletts de l'argile [40]. Ce traitement

acide engendre également une capacité d'hydratation plus faible qui explique la diminution de la distance interfoliaire  $d_{001}$  par rapport à l'échantillon non traité. Par contre il augmente la microporosité de l'échantillon de départ.

Les spectres DRX obtenus sur les échantillons intercalés par des polycations d'aluminium montrent une expansion des feuillets de l'argile. Les distances interfolaires obtenues pour les échantillons pontés à partir de MNa et MH et qui sont du même ordre de grandeur montrent que l'espèce polycationique intercalés est la même dans les deux cas. Cette espèce présentant une épaisseur de l'ordre de 6 à 8 Å, est attribué au polycation d'aluminium avec 13 atomes  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ .

Dans les deux cas, l'écartement des feuillets diminue avec l'augmentation de la température de calcination. Il est de 6,4 Å pour AlMNa et de 7,1 Å pour AlMH, lorsque les échantillons sont calcinés à 600°C. Ces résultats montrent la bonne stabilité thermique de ces matériaux.

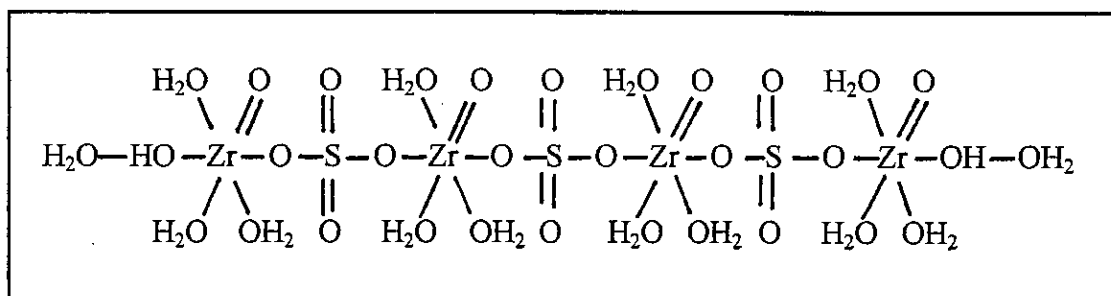
L'intercalation de MNa par des polycations au Zirconium montrent également des distances interfolaires du même ordre de grandeur que ceux obtenues sur l'échantillon AlMNa. La calcination de ce matériau jusqu'à des températures de 600°C montre que l'ouverture des feuillets est de l'ordre de 6,9 Å ce qui confirme la bonne stabilité thermique de l'échantillon ZrM. Le polycation de zirconium développe une chimie très complexe que l'on arrive toujours pas à maîtriser. Sa complexité réside dans sa rapide polymérisation et dans son réarrangement. Des études [41] ont montré la présence de  $Zr(OH)_2(4H_2O)_4^{8+}$  formant un tétramère dans les halogénures de zirconium. Les 4 atomes de Zr sont liés entre eux par des groupes OH perpendiculaires à leur plan. Cette espèce s'hydrolyse rapidement aux coins pour former un complexe et des protons abaissant ainsi la valeur du pH jusqu'à 1. Une grande concentration de zirconium, un temps de vieillissement long et une température élevée favorisent davantage la polymérisation, d'où la nécessité de maîtriser parfaitement ces différents paramètres qui a fait l'objet de l'étude [8] à partir de laquelle les conditions opératoires d'intercalation utilisées ont été sélectionnées.

Partant des dimensions du tétramère et qui sont : 0,46 x 1,0 x 1,0 nm [42] et sachant que dans les conditions douces de synthèse de la montmorillonite intercalée au zirconium (sans reflux de la solution de Zr), la présence de tétramère de Zr est prédominante [43], on suggère pour expliquer l'écartement des feuillets que l'intercalation du tétramère se fait perpendiculairement aux feuillets de l'argile ou encore par empilement de tétramère l'un sur l'autre. Les mêmes propositions ont été formulés par Yamanaka et Brindley [43] qui arrivent

à produire des montmorillonites pontées au Zr à partir de montmorillonite-Na présentant des ouvertures des feuillets supérieures à 1 nm en travaillant sans reflux de la solution de Zr et à température ambiante. Ce n'est pas la cas pour Burch et Warburton [42] qui eux ont conclu que l'intercalation du tétramère se fait parallèlement aux feuillets de l'argile pour expliquer l'expansion faible, de l'ordre de 0,3-0,4 nm, obtenue sur leurs échantillons.

La sulfatation des piliers de zirconium réalisée dans le but d'augmenter l'acidité globale de la montmorillonite pontée au zirconium, a conduit à un matériau présentant une distance interfoliaire de l'ordre de 13,8 Å avec une très mauvaise stabilité thermique. On en déduit que suite à la forte interaction entre le zirconium et les ions sulfates, les piliers de zirconium préétablis s'effondrent ou encore se réarrangent entre les feuillets de l'argile.

Certains auteurs [44,45] ont montré dans un tel cas, la formation d'un sel dit de Hauser ( $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ) et de son isomère ( $8\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ) dont la formule développée est :



L'insertion d'une telle structure parallèlement entre les feuillets de la montmorillonite explique l'abaissement de la distance interfoliaire observé et les faibles propriétés texturales mesurées ( $S_{\text{BET}} = 135 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des montmorillonites pontées à l'aluminium et au zirconium sont toutes proches du type IV selon la classification de Brunauer, Deming, Deming, et Teller (BDDT) [46]. Elles présentent des hystérésis qui peuvent être classées selon le type H3 dénotant ainsi la présence d'une mésoporosité. Les matériaux qui présentent ce type d'hystérésis généralement possèdent des pores en forme de fentes et de plaquettes parallèles entre elles.

L'exploitation de ces isothermes par l'équation du BET a conduit à des surfaces spécifiques comprises entre 250 et 350  $\text{m}^2/\text{g}$  variant ainsi selon le polycation intercalé ou encore le produit de départ utilisé. Ces valeurs vont dans le même sens que les distances interfoliaires déterminées par DRX.

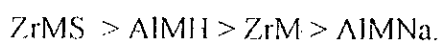
Les grandes valeurs de la constante du BET ( $C_{BET}$ ) trouvées pour tous les échantillons pontés dénotent de la présence d'une structure microporeuse [47] qui exploitée par le modèle de Horvath-Kawazoe [16] a montré des valeurs moyennes des micropores très proches de celles des écartements des feuillets de la montmorillonite déterminés par DRX. Dans le cas du pontage par le zirconium (échantillon non sulfaté et échantillon sulfaté) et contrairement au pontage par l'aluminium, la légère différence observée entre les deux valeurs déterminées par les deux méthodes différentes est attribuée à la répartition non régulière des piliers de zirconium et dont la densité peut être importante localement.

L'échantillon ponté à l'aluminium et préparé à partir de la montmorillonite acide (MH) présente une microporosité (volume et surface microporeuse) plus faible que celui préparé à partir de la montmorillonite sodique (MNa). De ce fait la mésoporosité sur cette échantillon est plus importante. On en conclue que l'activation acide avant intercalation, peut engendrer la formation supplémentaire de mésopores sur l'échantillon ponté et qui se traduit par une surface spécifique et un volume poreux plus grands.

La bibliographie propose pour les zeolites HY et ZSM5 une taille des micropores respectivement de 7,4 Å [48] et 5,6 Å [49]. Dans notre cas, on trouve à partir du modèle de Horvath-Kawazoe, 5,8 Å, 6,6 Å, 5,2 Å et 6,0 Å respectivement pour AIMNa, AIMH, ZrM et ZrMS. Ces valeurs très proches de celles des zeolites précitées.

L'analyse de l'isotherme d'adsorption - désorption de l'échantillon de montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée montre la disparition de la boucle d'hystérésis et donc de la mésoporosité de cette échantillon. Les mesures des propriétés texturales de cette échantillon reconforte l'hypothèse du réarrangement, du à la forte interaction entre les ions sulfates et le zirconium, du complexe de zirconium intercalé et dont les dimensions sont en parfaite concordance avec l'espace entre ces feuillets.

L'acidité globale de surface, mesurée par thermodésorption d'ammoniac, de tous les échantillons est sa valeur maximale lorsque ces derniers sont calcinés à 300°C. Cette acidité décroît ensuite lorsque la température de calcination augmente de 300 à 550°C. Ces échantillons peuvent être classés dans l'ordre décroissant de leur acidité selon :



Cette ordre montre l'importance de la sulfatation de l'échantillon de montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée sur l'acidité globale. De même qu'il montre l'importance de l'activation acide de la montmorillonite avant intercalation.

L'analyse des spectres IR d'adsorption de pyridine a montré la présence des deux types d'acidité (Lewis et Bronsted) sur nos échantillons. L'intercalation de piliers d'aluminium et de zirconium entre les feuilles de la montmorillonite, a conduit à des matériaux avec une forte acidité de Lewis, caractérisée par des bandes d'adsorption à 1445  $\text{cm}^{-1}$  et 1610  $\text{cm}^{-1}$  et dont l'intensité reste peu sensible à la température de dégazage, et une faible acidité de Bronsted, caractérisée par les bandes d'adsorption à 1490 et 1640  $\text{cm}^{-1}$  qui contrairement aux sites acides de Lewis sont très sensibles à la température de dégazage puisque leur intensité diminue fortement quand la température augmente. Ceci implique que la majorité des sites acides de Lewis est localisée sur les piliers. Plusieurs auteurs [50-53] ont fait les mêmes observations à l'issue de leurs travaux sur le pontage de la montmorillonite, d'origine différente, par l'aluminium et le zirconium.

L'activation acide de la montmorillonite montre l'augmentation de l'acidité de Bronsted caractérisée par les deux bandes d'adsorption observé à 1490  $\text{cm}^{-1}$  et 1640  $\text{cm}^{-1}$  sur MH. Le pontage de cette échantillon par des piliers d'aluminium engendre des sites de Lewis (bandes à 1445  $\text{cm}^{-1}$  et 1610  $\text{cm}^{-1}$ ) et une altération de l'acidité de Bronsted. Ceci implique que les piliers contribuent également à l'acidité de Bronsted.

La sulfatation de l'échantillon pontée au zirconium a montré une forte augmentation de l'acidité du matériau résultant. Tanabe et al. [54] explique le comportement superacide des échantillons sulfatés par la modification électronique de la liaison S=O. En présence d'une base telle que la pyridine, cette double liaison est délocalisée partiellement provoquant l'augmentation de la disponibilité des électrons du site basique par effet inductif. En conséquence, la pyridine s'adsorbe sur les sites acides de Lewis du métal. De même, une acidité de Bronsted peut se développer lorsque des molécules d'eau s'adsorbent par pont hydrogène sur l'oxygène lié au soufre.

En plus de l'interaction entre le Zr et les sulfates, il faut tenir compte également de l'interaction possible de ces derniers avec les groupements Si-O-Si et  $\text{Al}^{3+}$  de la surface extérieure et des angles des feuillets de l'argile pouvant engendrer ainsi une acidité de Lewis supplémentaire. Quoiqu'il en soit, l'interaction des ions sulfates avec les groupes silanols doit être minime du fait de la faible coordination de Si qui développe un site acide instable avec  $\text{SO}_4^{2-}$  [55]. Les sulfates peuvent également être coordonnés à l'oxygène lié à  $\text{Al}^{3+}$  aux coins de la montmorillonite. Cette hypothèse est peu probable du fait que, la solution d'intercalation, avant sulfatation, présente un pH bas et par conséquent la valence positive sur ces oxygènes peut être neutralisée par la charge négative d'un anion [56].



C'est pour ces raisons, que l'augmentation de l'acidité observée sur la montmorillonite pontée au zirconium est sulfatée est attribuée essentiellement aux piliers.

Les mécanismes d'isomérisation des alcanes sur des catalyseurs du type métaux nobles supportés sont couramment classés en trois types de situations qui dépendent essentiellement de la force d'acidité du support :

1- avec des catalyseurs dont le support présente une forte acidité, l'isomérisation a lieu sur les sites acides ; le métal intervient seulement pour limiter la désactivation des sites acides par le coke [57]

2- avec des catalyseurs dont le support présente une faible acidité, l'isomérisation a lieu sur les sites métalliques et le mécanisme d'isomérisation dépend de la taille et de la dispersion des cristallites [58],

3- avec des catalyseurs dont le support présente une acidité moyenne, l'isomérisation a lieu selon un mécanisme bifonctionnelle [59] où les sites métalliques catalysent la formation d'intermédiaires réactionnels oléfiniques et les sites acides catalysent leur isomérisation squelettale. L'importance relative des sites métalliques par rapport au sites acides détermine alors l'étape limitante du mécanisme d'isomérisation [60]. La balance entre ces deux fonctions dépend de la surface métallique du métal (dispersion et taille des cristallites) et de la force d'acidité des sites à proximité du métal.

Dans notre cas, nous avons fixé la nature du métal (le palladium) ainsi que sa concentration (1% en poids) car nous nous sommes proposés d'étudier le comportement du palladium lorsqu'il est associé à des supports constitués de montmorillonite pontée présentant différentes acidités. A la lumière de ce qui a été commenté précédemment, la mesure de l'accessibilité des sites métalliques et des sites acides a été notre principal objectif dans la caractérisation des catalyseurs préparés.

L'imprégnation par échange cationique, de 1% en poids de palladium sur les montmorillonites pontées à l'aluminium et au zirconium semble ne pas influencer les propriétés texturales (surface spécifique, volume poreux et microporeux) de ces derniers.

Par contre, l'acidité globale mesurée par thermodésorption programmée d'ammoniac, diminue légèrement. Cette diminution est essentiellement à la perte de sites acides forts qui retiennent l'ammoniac au delà de 300°C-350°C selon que le support est la montmorillonite pontée à l'aluminium ou au zirconium sulfatée. Ce résultat est quelque peu vérifié par les spectres IR de pyridine adsorbée où l'on observe que les bandes d'adsorption

caractéristiques de l'acidité de Bronsted sont très sensibles à la température de dégazage. Les spectres IR de pyridine adsorbée des échantillons AlMNa, ZrM et ZrMS ont montré de par l'intensité des bandes d'adsorption correspondantes, une acidité de Bronsted plus faible que celle de Lewis.

L'imprégnation de palladium sur ces supports suivie d'une calcination à 400°C et une réduction à 300°C a conduit à des spectres IR de pyridine adsorbée montrant une atténuation des bandes d'adsorption attribuées à l'acidité de Lewis en faveur de celles attribuées à l'acidité de Bronsted. Ce résultat n'est pas très marqué sur le catalyseur PdAlMH du fait de l'activation acide de la montmorillonite avant pontage engendre une acidité de Bronsted très importante sur AlMH et qui reste présente sur PdAlMH. La présence de fer dans la matrice de la montmorillonite peut expliquer l'augmentation de l'acidité de Bronsted observé. En effet, en présence d'hydrogène, le fer(III) commence à se réduire en fer(II) dès 250°C augmentant ainsi la charge négative sur les oxygènes correspondants. Cette charge négative est compensée par des cations H<sup>+</sup> qui eux-mêmes sont formés par dissociation d'hydrogène sur palladium entraînant ainsi la formation de nouveaux sites de Bronsted.

Le microscope électronique à transmission et la chimisorption de CO a montré sur ces catalyseurs la présence de cristallites de palladium de petites tailles dont la réduction de l'état oxydé à l'état métallique commence dès 170°C. A 300°C, tous les particules de palladium sont à l'état Pd<sup>0</sup> comme il a été vérifié par microdiffraction X.

Enfin, ces deux dernières techniques de caractérisation ont montré que la dispersion et la taille moyenne des particules de palladium est fonction surtout de la surface spécifique du catalyseur.

## **II.8. Conclusion:**

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible de synthétiser des catalyseurs Palladium-montmorillonite pontée par des polycations métalliques, présentant des propriétés physico-chimiques très intéressantes et pouvant être des catalyseurs efficaces en catalyse acide et en particulier dans les réactions d'isomérisation des hydrocarbures. Nous avons montré en particulier que :

- le degré d'expansion de l'espace interfoliaire mesuré par DRX de la d(001) de la bentonite algérienne traitée par des solutions hydroxy d'Al et de Zr est du même ordre de grandeur que celui observé sur la bentonite de Wyoming [61].

- ces matériaux présentent une stabilité thermique très intéressante : après calcination à 600°C, l'espace interfoliaire passe de 1,8 nm à 1,6 nm environ soit une diminution de l'ordre de 0,2 nm. Les surfaces spécifiques sont de 250 à 300 m<sup>2</sup>/g lorsque les échantillons sont calcinés à 400°C. Ils présentent alors une forte microporosité comparé à l'échantillon non pontée.

- l'activation acide, dans des conditions opératoires douces, de la bentonite avant intercalation par les polycations d'Al conduit à un matériau avec une acidité de Bronsted plus accrue, une stabilité thermique comparable et des propriétés texturales (surface spécifique et volume poreux total) meilleures. La microporosité par contre diminue légèrement.

- le traitement par des ions sulfates de la bentonite intercalée par des piliers de Zr montre une diminution de la stabilité thermique et de la porosité de l'échantillon résultant. Par contre, cette sulfatation induit une forte acidité de surface. Calciné à 400°C et dégazé à 200°C, le rapport des sites acides Lewis / Bronsted est environ égal à 2. Le caractère fortement acide de la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée est probablement dû la stabilisation de la structure amorphe de ZrO<sub>2</sub> après calcination.

- l'imprégnation, par échange cationique, de 1% poids de palladium sur ces différents supports, affecte très peu les propriétés physico-chimiques mesurées des supports. Si la texture du catalyseur ( surface spécifique, volume poreux et microporeux) est pratiquement la même que celle des supports, on observe par contre une légère baisse de l'acidité globale qui se traduit par une diminution de la quantité de sites acides forts (qui retiennent les molécules d'ammoniac pour des températures de désorption supérieures à 350°C). De plus, on observe que le rapport des sites acides Bronsted/Lewis est légèrement plus important. La taille moyenne des particules de palladium obtenue après calcination à 400°C et réduction à 300°C des différents catalyseurs, est comprise entre 26 et 60 Å, elle dépend essentiellement de la surface spécifique du catalyseur. Il en est de même pour la dispersion du palladium qui varie de 30 à 60%.

- enfin la préparation et la caractérisation de catalyseurs dits « de référence » Palladium-oxydes de métaux (alumine, silice, zircone, zircone sulfatée et oxyde de tungstène) nous permettra, comparativement, de mieux apprécier les propriétés catalytiques des catalyseurs palladium-montmorillonite pontée que l'on mesurera dans la réaction d'isomérisation des hexanes.

Les résultats de ces mesures sont présentés dans les chapitres III et IV qui suivent.

Références bibliographiques :

- 1- M.F. Cadieu, Thèse de doctorat, Strasbourg (1988).
- 2- R. Issaadi, mémoire de Magister, Alger (1990)
- 3- R.M. Barrer, « zeolite and clay minerals » Academic Press, London, N.Y. San Francisco, (1978),
- 4- T. Boucy, W. Jones, J. Mater. Chem. (1995) 2027.
- 5- M. Hino, K. Arata, J. Chem. Soc. Commun., (1980) 851.
- 6- W. Lahav, S. Hani, U. Shabtai, J. Clays clay mineral, 26 (1987) 107.
- 7- J.Y. Bottero, J.M. Cases, F. Fiessinger, J.E. Poirieri, J. Phys. Chem. 84 (1980) 2933.
- 8- N. Bouchenafa, mémoire de Magister, Blida (1998).
- 9- J.Y. Bottero, M. Alelos, D. Tchoubar, J. Cases, J.J. Fripiat, F. Fiessinger, J. Coll. Inter. Sci. 117 (1987) 47.
- 10- E.M. Farfan Torres, P. Grange, Cata. Sci. And Techn., 10 (1991) 103.
- 11- W.J. Reagan, A.W. Chester, G. T. Kerr, J. Catal. 69 (1981) 89.
- 12- S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60(1938)309.
- 13- J.P. DeBoer, B.G. Lippens, J. Catal. 4 (1965) 319.
- 14- L. Gurvitch, J. Phys. Chem. Soc. Resers. 47 (1915) 805.
- 15- A.J. Lecloux, dans « Catalysis Science and Technology » Spring-Verlag Eds., 2(1981)171.
- 16- G. Horvath, K. Kawazoe, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 72 (1976) 619.
- 17- A.N. Bènesi, J. Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 5490.
- 18- A.N. Webb, Ind. Eng. Chem. 49 (1957) 261.
- 19- R.T. Barth, E.V. Ballou, Anal. Chem., 33 (1961) 1081.
- 20- J.E. Mapes, R.R. Eishens, J. Phys. Chem. 65 (1961) 1146,
- 21- W.A. Pliskin, R.R. Eiskens, J. Phys. Chem. 59 (1955) 1156.
- 22- R.L. Richardson, S.W.J. Benson, J. Phys. Chem. 61 (1957) 405
- 23- E. P. Parry, J. Catal. 2 (1963) 271.
- 24- K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, « New Solid Acids and Bases : Their catalytic properties, Studies in Surface. Sci and Catalysis 51, Elsevier, (1989).
- 25- G. Maire, Thèse de doctorat, Caen (1967)
- 26- U. Yoshikazu, K. Kenkichi, K. Masanobu, M. Yasuyuki, S. Hiroaki, H. Masatake, Applied catalysis A : General 171 (1998) 123.
- 27- W.A. Dietz, J. Gas Chromatography. 68 (1967).
- 28- M. Belloum, Ch ; Travers, J.P. Bournonville, Revue de l'IFP 46 (1991) 89.
- 29- D. Cornet, « Techniques de l'ingénieur » J1250(1995)
- 30- E.W. Thiele, Ind. Eng. Chem. 31 (1939) 916.
- 31- H. Pines, « The chemistry of catalytic hydrocarbon conversions » Academic Press, London 1981.
- 32- M.S. Tzou, Thèse. Université du Michigan (1983)
- 33- G. PU, L.F. Nazar, A.D. Bain, Chem. Mater., 3 (1991) 602.
- 34- S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, J. Amer. Soc., 62(1940)1723.
- 35- K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou ; R.A. Pierotti, J. Rouquerol ; T. Siemieniewska, Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603.
- 36- R. Burch, C.I. Warburton, J. Catal. 97 (1996) 503.
- 37- E.R. Parry, J. Catal. 2 (1963) 371.
- 38- M.R. Basila, T.R. Kantner, K.H. Rhee, J. Phys. Chem, 68 1964) 3197.
- 39- S. Chevalier, R. Franck, R. Seuquet, J.F. Lambert et D. Barthomeuf, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (4) (1994) 667.
- 40- R.D. Heyding, R. Ironside, A.R. Norris, R.Y. Prysiazniuk, Can. J. Chem. 38 (1960) 1003.
- 41- G.M. Mulha, P.A. Vaughan, J. Chem. Phys. 33 (1960) 194.
- 42- R. Burch, C.I. Warburton, J. Catal. 97 (1986) 511.
- 43- S. Yamanaka, G.W. Brindley, Clays Clay Miner. 27 (1979) 119.
- 44- O. Hauser, H. Herzfeld, Z. Anorg. Chem. 67 (1910) 369.
- 45- W.B. Blumenthal, « The chemical behaviour of zirconium » Van Nostrand Corp. Inc., (1958) 240.
- 46- S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 62(1940)1723.
- 47- S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, surface area and porosity , 2<sup>nd</sup> Edn. Academic Press, San Diego, CA. 1982.
- 48- D.W. Breck, « Zeolite Molecular Sieves, R.E. Krieger, Malabar, FL., (1984) 49.
- 49- S.M. Csicsery, Pure Appl. Chem. 58 (1987) 841.

- 50- M.L. Occelli, P.A. Peadar, G.P. Ritz, P.S. Yver, M. Yokoyama, *Microporous Mater.* 1 (1993) 99.
- 51- J. W. Johnson, J.F. Brody, S.L. Soled, W.E. Gates, J.L. Robbins, E. Marucchi-Soos, *J. Mol. Catal.* 107 (1996) 67.
- 52- M.L. Occelli, D.H. Finseth, *J. Catal.* 99 (1986) 316.
- 53- L. Zhonhui, S. Guida, in « *Studies in Surface Science and Catalysis* » Vol. 24, p. 493, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- 54- K. Tanabe, M. Itoh, K. Morishige, H. Hattori, « *Preparation of catalysts I*, B.Delmon, G. Poncelet, G. Jacobs, eds., Elsevier, (1975) 65.
- 55- M. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1980) 851.
- 56- S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, in *Minéralogie des argiles*, Masson, 1982.
- 57- F. Ribeiro, C. Marcilly, *Rev. Inst. Fr. Pét.* 34 (1979) 405.
- 58- F. Ribeiro, C. Marcilly, M. Guisnet, E. Freund, H. Dexpert, in « *Catalysis by zeolites* » (B. Imelik et al., Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis* Vol 5, p. 319. Elsevier, Amsterdam, 1980.
- 59- Kh. Minachev, Y.I. Isakov., in « *Zeolites Chemistry and Catalysis* » (J.A. Rabo, Eds), ACS Monograph 171, p552. American Chemical Society, Washington, 1976.
- 60- D.R. Douslin, American Petroleum Institute Research Project 62, *Thermodynamics of Hydrocarbons from Petroleum*, 1970.
- 61- F. Figueras, A. Mattrod-Bashi, G. Fetter, A. Thrierr, J.V. Zanchetta, *J. Catal.* 119 (1989) 91.

**Chapitre III:**

**ETUDE DES CATALYSEURS PALLADIUM  
DEPOSE SUR OXYDES DE METAUX.**

### *Introduction:*

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats obtenus lors des études de mesure des propriétés catalytiques du palladium déposé sur cinq (05) supports différents: l'alumine- $\gamma$ , la silice, l'oxyde de zirconium, l'oxyde de tungstène et enfin l'oxyde de zirconium sulfatée. Les catalyseurs résultants sont différents donc de part leur support. Nous les classerons en deux catégories et la présentation des résultats obtenus lors de leur étude se fera selon ce classement.

La première catégorie rassemble les catalyseurs au palladium supportés sur les oxydes classiques et considérés comme "neutres": l'alumine, la silice et l'oxyde de zirconium. Néanmoins, des différences quant au comportement catalytique peuvent être observées sur ces 03 catalyseurs (PdAl, PdSi et PdZr). Elles seront dues à la texture du support, à l'état de dispersion du palladium sur le support ou encore à une interaction plus ou moins forte du palladium avec le support. Nous tenterons de corréliser les propriétés physico-chimiques de ces catalyseurs avec leurs propriétés catalytiques. Ils nous serviront de catalyseurs de références.

La deuxième catégorie est constituée par les catalyseurs palladium déposé sur oxyde de tungstène et zircone sulfatée (PdW et PdZrS). Ces supports ont des propriétés acides qui contribuent aux performances catalytiques du palladium. L'oxyde de tungstène étant un oxyde réductible, ses propriétés acides dépendent de son degré de réduction et donc des conditions de prétraitement. La zircone sulfatée est également très connue pour son caractère "super-acide".

La concentration de 1% en palladium a été fixée pour diverses raisons. En effet:

- des essais avec des concentrations plus faibles (en l'occurrence 0,2%) ont conduit à des catalyseurs très peu actifs sur alumine silice et zircone. Sur les supports acides, on observe une activité mais celle-ci est essentiellement attribuée à l'activité du support. Donc pour étudier correctement la contribution relative des sites métalliques et des sites acides, il faut augmenter cette concentration,

- des concentrations trop élevées en palladium, conduiraient à des catalyseurs du type métallique dans le cas d'un support d'acidité relativement faible.

### **III.1. Etude des système Pd/alumine, Pd/silice, Pd/zircone:**

#### **III.1.1. Réactivité des supports sans palladium:**

Jusqu'à une température de réaction de 490°C, les supports utilisés ne présentent aucune activité catalytique. Donc, dans le domaine de température d'étude, le palladium sera le seul site actif.

#### **III.1.2. Détermination des conditions opératoires où le processus diffusionnel est négligeable:**

Il est important de décrire un domaine de conversion assez vaste et ceci pour plusieurs raisons:

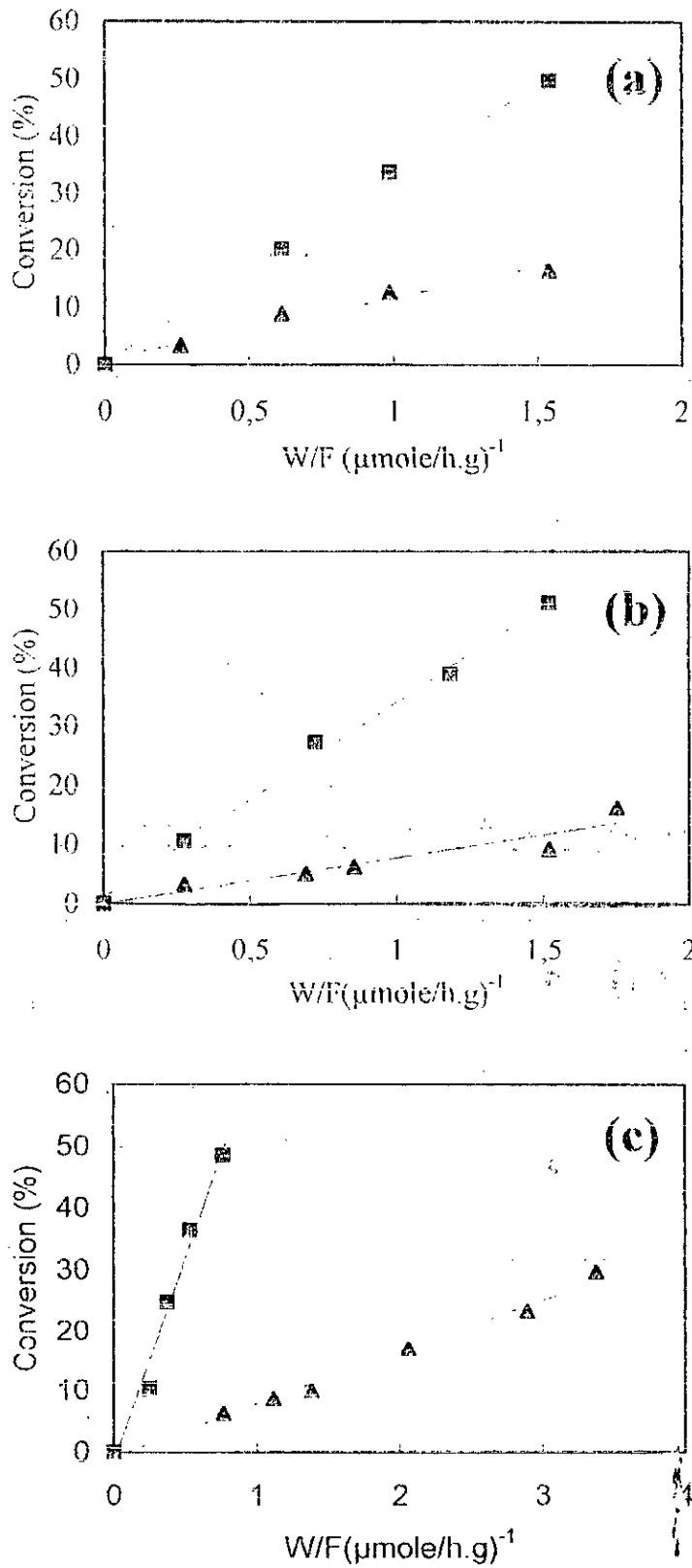
- l'évolution des produits de la réaction en fonction du taux de conversion nous permet de déterminer les distributions à taux de conversion proche de zéro,
- selon le support utilisé, les catalyseurs résultants peuvent présenter des différences d'activité assez importantes et la comparaison de ces catalyseurs doit s'effectuer à isoconversion,
- une étude cinétique de la réactivité des catalyseurs doit se réaliser à des temps de contact où le phénomène de diffusion est négligeable.

Pour travailler à des conversions différentes, il faut faire varier le rapport W/F. On peut donc fixer la masse de catalyseur et faire varier le flux d'hydrocarbure grâce à la vanne à pointeau, ou encore, pour avoir des conversions assez faibles dans le cas d'un catalyseur actif, il faut diminuer la masse de catalyseur sans toutefois que la poudre ne recouvre plus entièrement le fritté du réacteur: l'hydrocarbure ne traverse plus alors le lit catalytique et les conversions sont faussées. La masse de catalyseur utilisée varie entre 50 et 300 mg.

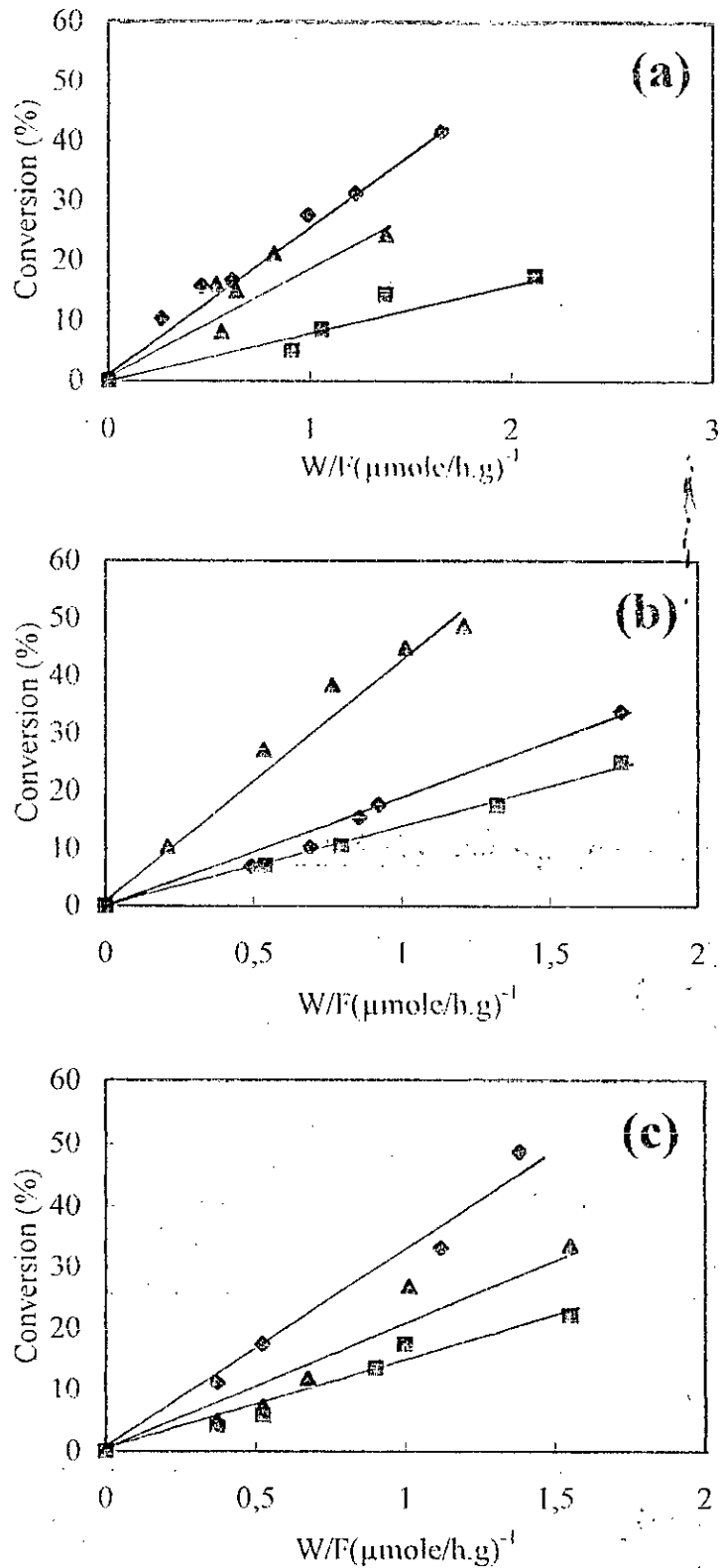
Une étude systématique de l'évolution du taux de conversion globale en fonction du temps de contact, à différentes températures, a été réalisée sur ces 03 catalyseurs et pour 03 molécules sondes étudiées : le 2-méthylpentane (2MP), le n-hexane (nC<sub>6</sub>) et le méthylcyclopentane (MCP).

A titre d'exemple, les figures III.1(a-b-c) et III.2 (a-b-c) donnent respectivement la conversion du 2MP à différentes températures de réaction et la conversion à 320°C du 2MP, du nC<sub>6</sub> et du MCP et ceci pour les trois catalyseurs étudiés.





**Figure III.1 (a-b-c) :** Evolution de la conversion du 2MP en fonction du temps de contact sur : (a) PdAl ; (b) PdSi ; (c) PdZr ;  $\blacktriangle$  300°C,  $\blacksquare$  350°C.



**Figure III.2 (a-b-c):** Evolution de la conversion en fonction du temps de contact à 320°C sur : (a) PdAl ; (b) PdSi ; (c) PdZr; (réactifs : ◆ 2MP ; ■ nC<sub>6</sub> ; ▲ MCP).

Les différentes droites obtenues passent par l'origine et montrent ainsi l'absence d'une influence diffusionnelle. Nous savons par ailleurs, que d'autres résultats expérimentaux peuvent montrer l'existence ou non de processus diffusionnels interne. C'est le cas de mesures faites pour déterminer l'énergie d'activation apparente. Dans nos expériences (paragraphe III.1.2) et dans le domaine de température allant de 280 à 350°C, nous n'observons pas de cassure de la courbe  $\ln r_T = f(1/T)$ . De plus, nous pouvons également dire que nous ne sommes pas sous contrôle de la diffusion externe car l'énergie d'activation apparente serait alors proche de zéro et la vitesse serait indépendante de la température.

### **III.1.3. Influence du taux de conversion sur la distribution des produits de la réaction:**

Dans ce paragraphe, nous allons voir l'évolution de la sélectivité des produits de la réaction des hexanes en fonction du taux de conversion. Cette approche est très intéressante dans la mesure où elle nous conduit à définir par extrapolation à conversion nulle, la distribution initiale en produits de la réaction.

Les figures III.3 (a-b-c), III.4 (a-b-c) et III.5 (a-b-c) donnent, respectivement, l'évolution de la sélectivité en produits de la réaction, à 320°C, du 2-méthylpentane, du n-hexane et du méthylcyclopentane, en fonction de la conversion pour les catalyseurs Pd/alumine, Pd/silice et Pd/zircone. Les tableaux III.1(a-b-c), résument pour chaque hydrocarbure étudié, les distributions initiales obtenues pour nos différents échantillons de catalyseurs.

#### ***- Isomérisation du 2-méthylpentane:***

On note, en général, et pour les 03 catalyseurs étudiés que la distribution en produits isomères est très affectée par la conversion. L'allure générale des courbes de distribution ne diffère pas beaucoup d'un catalyseur à un autre. Sur ces 03 supports, le palladium conduit à:

- un craquage important à taux de conversion nulle (18 à 25%) représenté essentiellement par des réactions de déméthylation. Ce craquage augmente avec la conversion au dépend de toutes les autres sélectivités et essentiellement celle du méthylcyclopentane,

- la formation de méthylcyclopentane, par cyclisation 1-5, avec un rendement élevée (33 à 50% extrapolé à conversion nulle). La sélectivité en méthylcyclopentane est plus importante sur Pd/zircone et décroît fortement quand la conversion augmente,

- la formation de 3-méthylpentane (3MP), n-hexane ( $nC_6$ ) et à un degré plus faible au 2,3 diméthylbutane. A  $\alpha=0$ , le rapport 3MP/ $nC_6$  est compris entre 1 et 1,5 selon le support utilisé. L'évolution des sélectivités en 3MP et  $nC_6$  bien que fortement affectée par le taux de conversion est relativement constante.

Nous pouvons remarquer donc que le comportement catalytique du palladium est pratiquement le même qu'il soit supporté sur alumine silice ou zircone. Sur ces 03 supports, les réactions de déméthylation ( formation de méthane et de pentane) et de cyclisation 1-5 (formation de méthylcyclopentane) sont les réactions qui prédominent dans l'isomérisation du 2-méthylpentane.

Ordre d'importance des différentes sélectivités dans la réaction du 2MP à 320°C:

|  |                 |   |                 |   |          |
|--|-----------------|---|-----------------|---|----------|
| Sur Pd/ $\gamma$ -alumine et Pd/silice : | isomérisation   | > | cyclisation 1-5 | > | craquage |
|  | 46%             |   | 33 à 36%        |   | 17 à 20% |
| Sur Pd/zircone :                         | cyclisation 1-5 | > | isomérisation   | > | craquage |
|  | 41%             |   | 34%             |   | 25%      |

**- Hydroconversion du n-hexane:**

On note pratiquement les mêmes tendances que celles obtenues dans la réaction du 2méthylpentane et qui se résume comme suit:

- Sur alumine, silice et zircone, la réaction de déméthylation est très importante; elle représente l'essentiel des réactions de craquage et elle est encore plus importante quand le palladium est supporté sur zircone. Là aussi, le craquage augmente avec la conversion au détriment des autres sélectivités et en particulier celle du méthylcyclopentane. On note également la formation de MCP par cyclisation 1-5 avec des rendements extrapolés à taux de conversion nulle de l'ordre de 27 à 37% selon le support considéré. Par contre, il n'y a pas de formation d'isomères du n-hexane dibranchés mais on note la formation de cycles en  $C_6$  (benzène et cyclohexane) qui a tendance à augmenter avec la conversion. Le rapport 2MP/3MP est élevé, il varie entre 2 et 4 selon le support considéré.

Ordre d'importance des différentes sélectivités dans la réaction du n-hexane à 320°C:

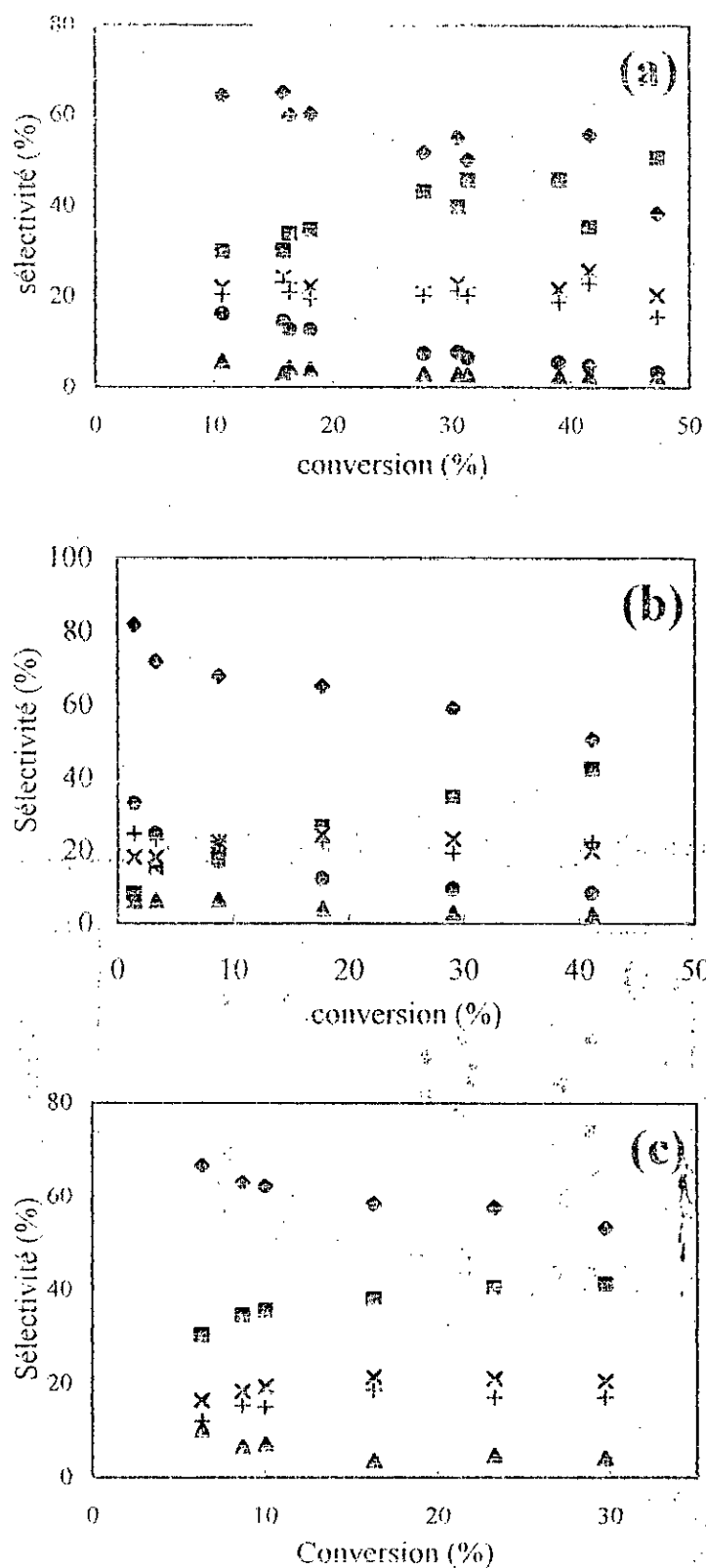
|                             |               |           |                 |        |               |
|-----------------------------|---------------|-----------|-----------------|--------|---------------|
| Sur Pd/ $\gamma$ -alumine : | Isomérisation | $\geq$    | cyclisation 1-5 | $\geq$ | craquage      |
|                             | 36%           |           | 34%             |        | 30%           |
| Sur Pd/silice:              | Isomérisation | $\approx$ | cyclisation 1-5 | $>$    | craquage      |
|                             | 37%           |           | 39%             |        | 24%           |
| Sur Pd/zircone              | craquage      | $>$       | cyclisation 1-5 | $>$    | isomérisation |
|                             | 47%           |           | 29%             |        | 24%           |

**- réaction du méthylcyclopentane:**

Entre 300 et 350°C, sous une atmosphère d'hydrogène, la rupture de la liaison C-C de ce cyclane peut conduire à différents produits de la réaction:

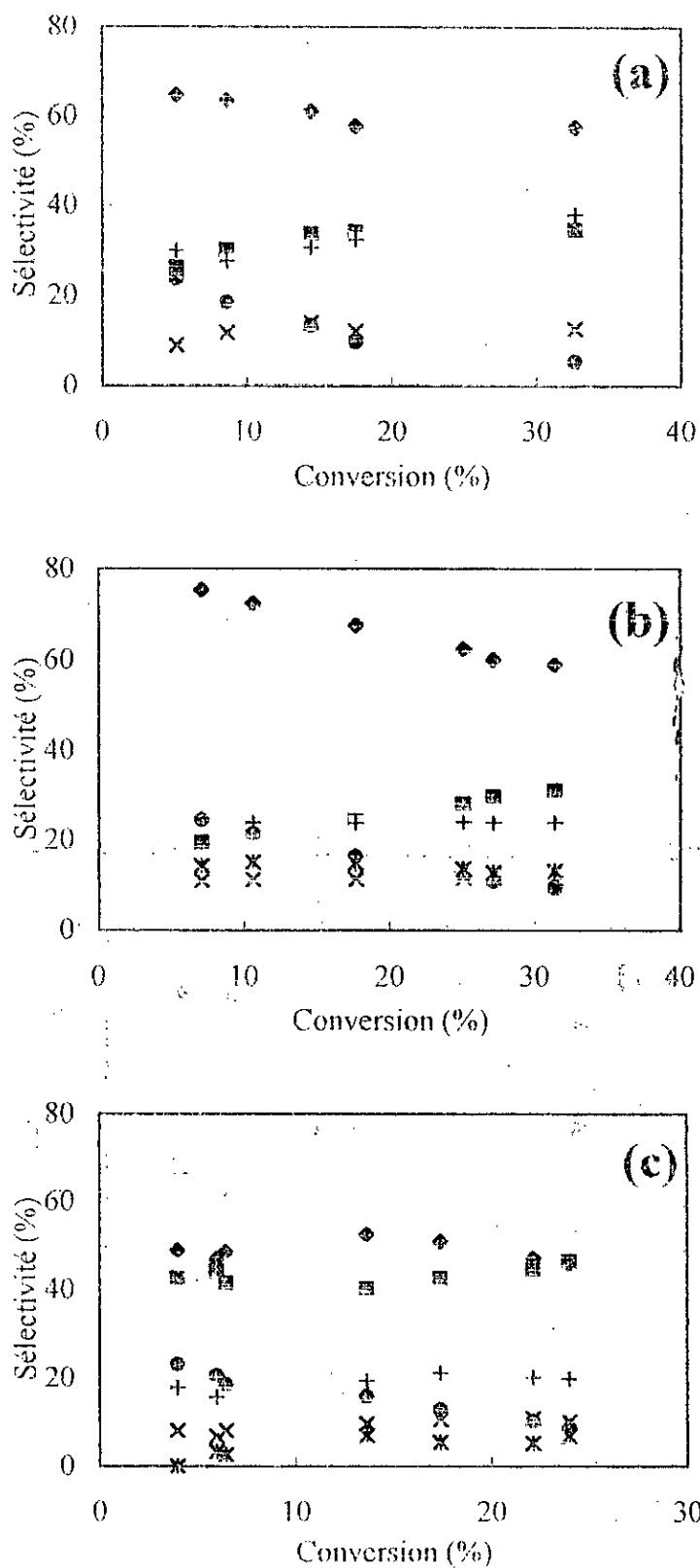
- rupture endocyclique résultant en la formation de n-hexane, 2méthylpentane et 3méthylpentane,
- rupture exocyclique résultant en la formation de méthane et de cyclopentane
- ou encore cyclisation 1-6 conduisant à la formation de cyclohexane et benzène.

L'analyse des courbes donnant les distributions des produits de la réaction du méthylcyclopentane en fonction du taux de conversion montrent que celles-ci sont très peu affectées par le taux de conversion et restent constantes. Sur alumine, silice ou zircone, le palladium conduit essentiellement par rupture endocyclique aux 2MP, 3MP et n-C<sub>6</sub> avec une sélectivité très grande (de l'ordre de 94 à 95%); Les rapports 2MP/3MP et 3MP/nC<sub>6</sub> se situent respectivement autour de 2 et 1 et sont identiques à ceux obtenus sur un catalyseur à 10% en palladium déposé sur alumine [1,2], ce qui note le caractère métallique du palladium même avec une concentration plus faible (1%) sur ces différents supports.



**Figure III.3(a-b-c):** Sélectivités en fonction de la conversion du 2MP à 320°C sur :

(a) PdAl ; (b) PdSi ; (c) PdZr. ( $\diamond$   $S_{ison}$ ;  $\square$   $C_1+C_5$ ;  $\triangle$  2,2+2,3BD;  $\times$  3MP;  $+$   $nC_6$ ;  $\bullet$  MCP.).



**Figure III.4(a-b-c):** Sélectivités en fonction de la conversion du nC<sub>6</sub> à 320°C sur :  
 (a) PdAl ; (b) PdSi ; (c) PdZr ; ( $\diamond$  S<sub>isonu</sub> ;  $\blacksquare$  C<sub>1</sub>+C<sub>5</sub> ; x 3MP ; + 2MP ;  $\bullet$  MCP ; \* Bz+cC<sub>6</sub>).

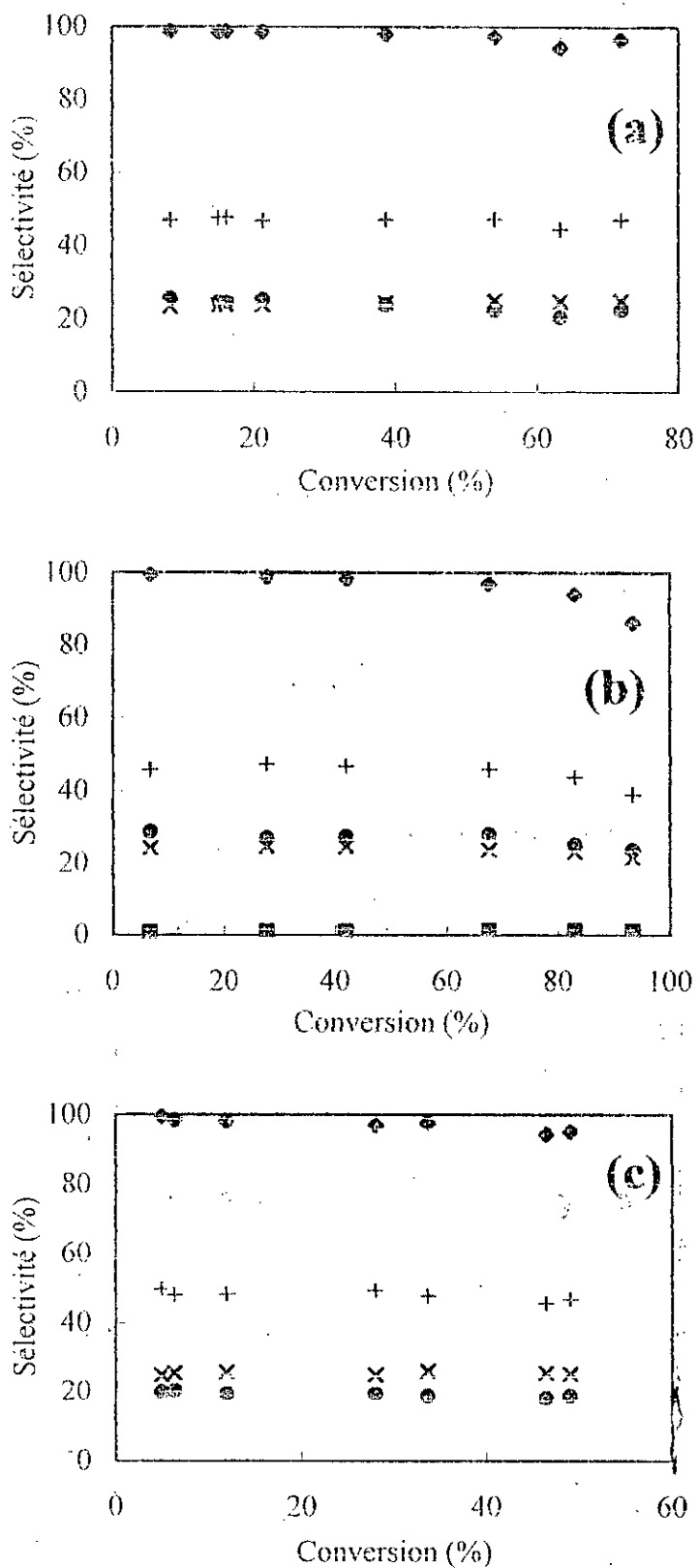


Figure III.5(a-b-c): Sélectivités en fonction de la conversion du MCP à 320°C sur : (a) PdAl ; (b) PdSi ; (c) PdZr. ( $\diamond$   $S_{isom}$  ;  $\times$  3MP ;  $+$  2MP ;  $\oplus$   $nC_6$  ;  $\boxplus$   $C_1+c_5$ ).



**Tableau III.1:** Activité et distribution initiale extrapolée à taux de conversion nulle dans la réaction des hexanes à 320°C sur Palladium supporté.

a) réaction du 2méthylpentane:

| Cat. | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) |                 |                                |                                |       |       |     |     |                 | $nC_5/iC_5$ | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----|-----|-----------------|-------------|---------------------|
|      |                                   | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 3MP | MCP | nC <sub>6</sub> |             |                     |
| PdAl | 270                               | 1               | 1                              | 27                             | 0     | 8     | 21  | 19  | 23              | 1.5         | 0.9                 |
| PdSi | 94                                | 1               | 2                              | 8                              | 0     | 11    | 15  | 37  | 26              | 1.8         | 0.6                 |
| PdZr | 332                               | 1               | 1                              | 23                             | 0     | 15    | 12  | 41  | 8               | 1.2         | 1.5                 |

b) réaction du n-hexane:

| Cat. | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) |                 |                                |                                |       |       |     |     |     | $nC_5/iC_5$ | 2MP/2MP |                    |
|------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----|-----|-----|-------------|---------|--------------------|
|      |                                   | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP | 3MP | MCP |             |         | Bz+cC <sub>6</sub> |
| PdAl | 27                                | 4               | 4                              | 22                             | 0     | 0     | 27  | 10  | 32  | 1           | 34      | 2.7                |
| PdSi | 68                                | 1               | 4                              | 15                             | 0     | 0     | 23  | 12  | 30  | 15          | -       | 1.9                |
| PdZr | 106                               | 7               | 3                              | 42                             | 0     | 0     | 15  | 7   | 25  | 1           | 40      | 2.1                |

c) réaction du méthycyclopentane:

| Catalyseur | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) |                 |                                |                                |     |     |                 |                    | 2MP/3MP | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----------------|--------------------|---------|---------------------|
|            |                                   | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2MP | 3MP | nC <sub>6</sub> | Bz+cC <sub>6</sub> |         |                     |
| PdAl       | 68                                | 0               | 0                              | 2                              | 48  | 23  | 26              | 1                  | 2.1     | 0.9                 |
| PdSi       | 480                               | 1               | 1                              | 2                              | 47  | 24  | 25              | 0                  | 2.0     | 1.0                 |
| PdZr       | 380                               | 0               | 0                              | 5                              | 50  | 25  | 20              | 0                  | 2.0     | 1.3                 |

#### III.1.4. Influence de la température de réaction:

- Réaction du 2-méthylpentane, 4-méthyl-1-pentène et du n-hexane:

Les résultats obtenus sur les systèmes palladium déposé sur alumine (PdAl), silice (PdSi) et zircon (PdZr) sont résumés respectivement par les tableaux numérotés de III.2 (a-b-c) et III.3 (a-b-c). La pression partielle de l'hydrocarbure est fixée par le réfrigérant anisole en fusion (-37,5°C) et la pression partielle de l'hydrogène est constante est proche

de la pression atmosphérique ( $P_{H_2} = 760 \text{ torr} - P_{HC}$ ). Ces tableaux donnent pour chaque catalyseur étudié et à différentes températures de réaction, la vitesse globale, la sélectivité en isomérisation ainsi que la distribution des produits, exprimée en pourcentage molaire.

Quelque soit l'hydrocarbure de départ et le catalyseur étudié, on note en général, que la vitesse de réaction augmente avec la température de réaction par contre la sélectivité en isomérisation diminue fortement de 70% à 40% environ quand la température augmente de 300 à 350°C.

La vitesse spécifique de l'oléfine 4-méthyl-1-pentène est légèrement supérieur à celle du saturé, le 2-méthylpentane, dans le cas où le palladium est déposé sur alumine ou silice. Déposé sur zircon, le palladium conduit à une vitesse spécifique de l'oléfine pratiquement égale à celle du saturé.

Avec ces trois hydrocarbures, l'ordre de réactivité de ces trois catalyseurs peut être résumé de la façon suivante:

2MP: PdZr >> PdAl > PdSi

n-C<sub>6</sub>: PdZr >> PdSi > PdAl

4MIP: PdZr >> PdAl > PdSi

De même que l'on peut classer l'ordre de réactivité de ces trois hydrocarbures selon la séquence  $4MIP \geq 2MP \gg n-C_6$  et ce quelque soit le catalyseur utilisé.

Sur ces trois catalyseurs, la contribution des réactions de craquage est relativement importante et augmente avec la température de réaction. Elle est plus importante lorsque le palladium est déposé sur zircon. De l'ensemble des réactions de craquage, la réaction de déméthylation représente la quasi-totalité du craquage. Cette déméthylation augmente fortement avec la température. Toutefois les réactions de dépropylation et de dééthylation sont présentes et représentent environ 10 à 15% du rendement total en craquage.

En ce qui concerne les produits isomères formés, on note, avec le 2MP et le 4MIP comme réactifs, la formation essentielle de 3MP, nC<sub>6</sub> et MCP. Le rapport 3MP/nC<sub>6</sub> est environ égal à 1,5 lorsque le palladium est déposé sur zircon et il est égal à 1 quand le palladium est supporté sur alumine ou silice. Ce rapport a tendance à augmenter avec la température. La quantité de MCP obtenue sur PdZr est à peu près égale à celle de nC<sub>6</sub> par contre sur PdSi et PdAl elle est de moitié et même moins.

**Tableau III.2 :** Vitesse globale et sélectivité en isomérisation en fonction de la température de réaction.

a) catalyseur: **PdAl**.

| HC               | Temp. (°C) | $P_{112}/P_{HC}$ | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$ (%) |
|------------------|------------|------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 4MIP             | 280        | 94               | 3.6            | 42                             | 66.3                           |
| 4MIP             | 300        | 94               | 14.5           | 169                            | 63.9                           |
| 4MIP             | 320        | 94               | 28.7           | 335                            | 55.4                           |
| 4MIP             | 350        | 94               | 31.8           | 471                            | 52.4                           |
| 2MP              | 300        | 119              | 16.4           | 107                            | 70.0                           |
| 2MP              | 320        | 119              | 41.5           | 270                            | 56.2                           |
| 2MP              | 350        | 119              | 49.7           | 323                            | 46.6                           |
| n-C <sub>6</sub> | 300        | 189              | 1.9            | 10                             | 76.7                           |
| n-C <sub>6</sub> | 320        | 189              | 5.1            | 27                             | 64.8                           |
| n-C <sub>6</sub> | 350        | 189              | 21.1           | 111                            | 56.5                           |

b) catalyseur: **PdSi**.

| HC               | Temp. (°C) | $P_{112}/P_{HC}$ | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$ (%) |
|------------------|------------|------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 4MIP             | 300        | 94               | 4.6            | 53                             | 72.7                           |
| 4MIP             | 320        | 94               | 13.3           | 155                            | 54.7                           |
| 4MIP             | 350        | 94               | 26.0           | 303                            | 48.5                           |
| 2MP              | 300        | 119              | 9.3            | 36                             | 70.1                           |
| 2MP              | 320        | 119              | 23.6           | 94                             | 69.5                           |
| 2MP              | 350        | 119              | 51.1           | 175                            | 42.0                           |
| n-C <sub>6</sub> | 300        | 189              | 7.9            | 27                             | 57.4                           |
| n-C <sub>6</sub> | 320        | 189              | 20.0           | 68                             | 56.1                           |
| n-C <sub>6</sub> | 350        | 189              | 31.4           | 290                            | 49.4                           |

c) catalyseur: **PdZr**.

| HC               | Temp. (°C) | $P_{112}/P_{HC}$ | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$ (%) |
|------------------|------------|------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 4MIP             | 300        | 94               | 7.6            | 117                            | 54.4                           |
| 4MIP             | 320        | 94               | 19.8           | 323                            | 44.2                           |
| 4MIP             | 330        | 94               | 23.0           | 386                            | 40.3                           |
| 4MIP             | 350        | 94               | 39.7           | 633                            | 31.1                           |
| 2MP              | 300        | 119              | 7.7            | 146                            | 60.8                           |
| 2MP              | 320        | 119              | 17.5           | 332                            | 52.3                           |
| 2MP              | 330        | 119              | 24.9           | 471                            | 45.3                           |
| 2MP              | 350        | 119              | 36.5           | 692                            | 37.5                           |
| n-C <sub>6</sub> | 300        | 189              | 4.9            | 61                             | 55.0                           |
| n-C <sub>6</sub> | 320        | 189              | 6.5            | 106                            | 48.5                           |
| n-C <sub>6</sub> | 330        | 189              | 8.2            | 135                            | 46.1                           |
| n-C <sub>6</sub> | 350        | 189              | 21.9           | 362                            | 41.1                           |

**Tableau III.3 :** Distribution des produits de la réaction en fonction de la température.  
(\* rapport 2MP/3MP)

a) catalyseur: PdAl

| HC               | T (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP  | Bz+cC <sub>6</sub> | 2,3DB<br>2,2DB | nC <sub>5</sub><br>iC <sub>5</sub> | 3MP<br>nC <sub>6</sub> |
|------------------|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|------|--------------------|----------------|------------------------------------|------------------------|
| 4MIP             | 280    | 3.0             | 16.2                           | 14.5                           | 0     | 0     | -    | 29.0 | 10.8            | 26.5 | 0                  | -              | 1.6                                | 2.7                    |
| 4MIP             | 300    | 1.8             | 2.7                            | 31.6                           | 0.5   | 1.2   | -    | 26.1 | 21.7            | 14.4 | 0                  | 2.4            | 1.6                                | 1.2                    |
| 4MIP             | 320    | 1.5             | 3.1                            | 40.0                           | 0.5   | 1.8   | -    | 23.8 | 18.0            | 11.3 | 0                  | 9.0            | 1.7                                | 1.3                    |
| 4MIP             | 350    | 1.7             | 3.4                            | 42.5                           | 0.5   | 1.5   | -    | 22.4 | 19.4            | 8.6  | 0                  | 3.0            | 1.6                                | 1.2                    |
| 2MP              | 300    | 3.6             | 5.0                            | 21.4                           | 0.6   | 3.8   | -    | 29.1 | 27.7            | 8.8  | 0                  | 6.3            | 1.4                                | 1.1                    |
| 2MP              | 320    | 3.2             | 4.9                            | 35.7                           | 0.5   | 2.0   | -    | 25.6 | 22.8            | 5.3  | 0                  | 4.0            | 1.4                                | 1.1                    |
| 2MP              | 350    | 2.2             | 5.3                            | 45.9                           | 0.6   | 1.0   | -    | 21.6 | 18.2            | 5.2  | 0                  | 3.5            | 1.5                                | 1.2                    |
| n-C <sub>6</sub> | 300    | 3.0             | 1.2                            | 20.6                           | 0     | 0     | 39.9 | 11.9 | -               | 24.9 | 0                  | -              | -                                  | 3.4*                   |
| n-C <sub>6</sub> | 320    | 4.1             | 3.3                            | 27.8                           | 0     | 0.5   | 29.9 | 9.0  | -               | 23.6 | 1.8                | -              | -                                  | 3.3*                   |
| n-C <sub>6</sub> | 350    | 2.6             | 3.8                            | 37.1                           | 0     | 0.5   | 23.5 | 12.5 | -               | 12.3 | 7.7                | -              | -                                  | 1.9*                   |

b) catalyseur: PdSi

| HC               | T (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP  | Bz+cC <sub>6</sub> | 2,3DB<br>2,2DB | nC <sub>5</sub><br>iC <sub>5</sub> | 3MP<br>nC <sub>6</sub> |
|------------------|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|------|--------------------|----------------|------------------------------------|------------------------|
| 4MIP             | 300    | 4.3             | 4.2                            | 18.8                           | 1.6   | 0.6   | -    | 38.4 | 8.6             | 23.5 | 0                  | 9.4            | 1.6                                | 4.5                    |
| 4MIP             | 320    | 3.5             | 5.3                            | 36.5                           | 0.3   | 1.2   | -    | 21.0 | 17.3            | 14.9 | 0                  | 4.0            | 1.8                                | 1.2                    |
| 4MIP             | 350    | 2.3             | 4.6                            | 44.6                           | 0.3   | 1.5   | -    | 18.5 | 17.1            | 11.1 | 0                  | 5.0            | 1                                  | 1.1                    |
| 2MP              | 300    | 3.9             | 6.1                            | 19.9                           | 0.4   | 5.1   | -    | 21.3 | 29.3            | 14.3 | 0                  | 51.0           | 1.9                                | 0.7                    |
| 2MP              | 320    | 3.1             | 5.3                            | 22.1                           | 0.4   | 4.2   | -    | 24.5 | 27.1            | 13.3 | 0                  | 10.5           | 1.9                                | 0.9                    |
| 2MP              | 350    | 2.4             | 7.7                            | 47.9                           | 0.4   | 1.9   | -    | 17.2 | 16.7            | 5.8  | 0                  | 4.8            | 2.0                                | 1.0                    |
| n-C <sub>6</sub> | 300    | 13.8            | 7.1                            | 21.7                           | 0     | 0     | 29.9 | 11.9 | -               | 15.3 | 0.3                | -              | -                                  | 2.5*                   |
| n-C <sub>6</sub> | 320    | 8.9             | 7.2                            | 27.8                           | 0     | 0.8   | 27.7 | 12.5 | -               | 9.3  | 5.8                | -              | -                                  | 2.2*                   |
| n-C <sub>6</sub> | 350    | 3.8             | 5.5                            | 41.3                           | 0     | 0.9   | 22.8 | 10.7 | -               | 6.5  | 8.5                | -              | -                                  | 2.0*                   |

c) catalyseur: PdZr

| HC               | T (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP  | Bz+cC <sub>6</sub> | 2,3DB<br>2,2DB | nC <sub>5</sub><br>iC <sub>5</sub> | 3MP<br>nC <sub>6</sub> |
|------------------|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|------|--------------------|----------------|------------------------------------|------------------------|
| 4MIP             | 300    | 2.7             | 4.6                            | 38.3                           | 0.8   | 1.4   | -    | 22.3 | 13.5            | 16.4 | 0                  | 1.8            | 1.2                                | 1.7                    |
| 4MIP             | 320    | 2.4             | 4.3                            | 49.1                           | 0.4   | 2.1   | -    | 17.9 | 14.1            | 9.7  | 0                  | 5.3            | 1.3                                | 1.3                    |
| 4MIP             | 330    | 1.8             | 4.2                            | 53.7                           | 0.4   | 1.9   | -    | 16.1 | 12.3            | 9.6  | 0                  | 4.8            | 1.3                                | 1.3                    |
| 4MIP             | 350    | 1.7             | 6.1                            | 61.1                           | 0.4   | 2.3   | -    | 12.5 | 8.2             | 7.7  | 0                  | 4.8            | 1.3                                | 1.5                    |
| 2MP              | 300    | 2.8             | 4.3                            | 32.1                           | 0.5   | 7.4   | -    | 22.2 | 14.4            | 16.3 | 0                  | 14.8           | 1.2                                | 1.5                    |
| 2MP              | 320    | 2.3             | 3.5                            | 41.9                           | 0.4   | 5.0   | -    | 20.4 | 16.1            | 10.4 | 0                  | 12.5           | 1.3                                | 1.3                    |
| 2MP              | 330    | 2.2             | 3.6                            | 48.9                           | 0.5   | 4.5   | -    | 17.9 | 12.7            | 9.7  | 0                  | 9.0            | 1.3                                | 1.4                    |
| 2MP              | 350    | 1.8             | 5.0                            | 55.7                           | 0.4   | 3.9   | -    | 15.2 | 10.2            | 7.8  | 0                  | 9.8            | 1.3                                | 1.5                    |
| n-C <sub>6</sub> | 300    | 7.6             | 3.9                            | 33.5                           | 0     | 0     | 22.1 | 10.7 | -               | 19.0 | 3.2                | -              | -                                  | 2.1*                   |
| n-C <sub>6</sub> | 320    | 5.1             | 4.4                            | 42.0                           | 0     | 0     | 16.4 | 8.2  | -               | 17.0 | 6.9                | -              | -                                  | 2.0*                   |
| n-C <sub>6</sub> | 330    | 3.9             | 5.6                            | 44.4                           | 0     | 0     | 15.4 | 8.1  | -               | 15.0 | 7.6                | -              | -                                  | 1.9*                   |
| n-C <sub>6</sub> | 350    | 2.4             | 6.5                            | 50.0                           | 0     | 0     | 13.6 | 7.5  | -               | 11.7 | 8.3                | -              | -                                  | 1.8*                   |

Avec le n-C<sub>6</sub> comme réactif, on note la formation de 2MP, 3MP et MCP. Sur PdZr, on observe 2 fois plus de 2MP que de 3MP. Ce rapport a tendance à baisser quand la température augmente. Le rendement en MCP est équivalent à celui du 2MP et diminue avec la température.

Sur PdAl et PdSi, le rapport 2MP/3MP est un peu élevé et passe de 3 à 2 quand la température augmente de 300 à 350°C. Le rendement en MCP est à peu près égal à celui de 3MP et diminue avec la température.

Sur ces 03 catalyseurs, on observe en plus la formation de produits de déshydrocyclisation dès 320°C. Leur rendement augmente avec la température de réaction jusqu'à environ 8% à 350°C.

**- Réaction du méthylcyclopentane:**

Dans les tableaux III.4 (a-b-c) et III.5 (a-b-c), sont portés les résultats relatifs à l'influence de la température sur la réaction du méthylcyclopentane respectivement sur PdAl, PdSi, et PdZr. La pression du MCP est égale à 3,7 torrs et celle de l'hydrogène à 756,3 torrs.

Ces tableaux mettent en évidence les différentes sélectivités que donnent la réaction du MCP et qui se résument par :

- la sélectivité en produits d'hydrogénolyse (C<sub>1</sub> + cyclopentane, 2-méthylpentane, 3-méthylpentane, n-hexane),
- la sélectivité en produits d'agrandissement de cycle (cyclohexane + benzène),
- sélectivité en produits de dégradation des alcanes (C<sub>1</sub>+C<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>+C<sub>4</sub>+C<sub>5</sub>).

D'une façon générale, on note que sur ces 03 catalyseurs, la sélectivité en produits isomères est très élevée, essentiellement constitué de produits d'hydrogénolyse. Il n'y a pratiquement pas de sélectivité en produits d'agrandissement de cycle entre 300 et 350°C. Par contre on observe la formation de produits de dégradation des alcanes mais qui reste inférieure à 10% à 350°C.

L'augmentation de la température de réaction entraîne:

- un accroissement de la vitesse spécifique,
- une légère baisse de la sélectivité en produits d'hydrogénolyse,

- l'apparition des produits d'agrandissement de cycle à partir de 320-330°C ( 0,2 à 1% seulement),
- l'augmentation des produits de craquage jusqu'à 5% sur PdAl, PdSi et jusqu'à 10% sur PdZr, et celle des produits issus de la coupure exocyclique,
- une légère augmentation du rapport 3MP/nC<sub>6</sub>.

L'ordre de réactivité de ces 03 catalyseurs est le suivant: PdZr ≥ PdSi >> PdAl. Les résultats obtenus montrent également que le méthylcyclopentane présente une réactivité équivalente ou légèrement supérieure à celle du 2-méthylpentane.

**Tableau III.4:** Influence de la température de réaction sur la vitesse globale et les sélectivités dans la réaction du méthylcyclopentane sur:

a) catalyseur: PdAl

| Temp. (°C) | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ (μmole/h.g) | S <sub>hydrogénolyse</sub> (%) | S <sub>agrandissement</sub> (%) | S <sub>craquage</sub> (%) |
|------------|----------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 300        | 2.3            | 11                | 98.5                           | 0                               | 1.5                       |
| 320        | 14.4           | 68                | 97.4                           | 0.2                             | 2.4                       |
| 350        | 63.3           | 306               | 93.9                           | 0.5                             | 5.6                       |

b) catalyseur: PdSi

| Temp. (°C) | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ (μmole/h.g) | S <sub>hydrogénolyse</sub> (%) | S <sub>agrandissement</sub> (%) | S <sub>craquage</sub> (%) |
|------------|----------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 300        | 27.6           | 228               | 98.5                           | 0                               | 0                         |
| 320        | 48.7           | 480               | 98.7                           | 0.1                             | 1.2                       |
| 350        | 82.9           | 785               | 94.1                           | 0.5                             | 5.4                       |

c) catalyseur: PdZr

| Temp. (°C) | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ (μmole/h.g) | S <sub>hydrogénolyse</sub> (%) | S <sub>agrandissement</sub> (%) | S <sub>craquage</sub> (%) |
|------------|----------------|-------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 290        | 9.0            | 89                | 98.8                           | 0                               | 1.2                       |
| 300        | 26.0           | 264               | 98.0                           | 0                               | 2.0                       |
| 320        | 38.5           | 380               | 97.0                           | 0                               | 3.0                       |
| 330        | 51.1           | 504               | 94.3                           | 0.2                             | 5.5                       |
| 350        | 60.7           | 600               | 88.6                           | 1.0                             | 10.4                      |

**Tableau III.5 :** Influence de la température de réaction sur la distribution des produits de la réaction du méthylcyclopentane sur:

a) catalyseur: PdAl

| Temp. (°C) | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | cC <sub>6</sub> +Bz | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|--------------------------------|------|------|-----------------|---------------------|---------------------|
| 300        | 1.9                            | 42.9 | 16.1 | 37.6            | 0                   | 0.4                 |
| 320        | 3.7                            | 47.5 | 23.9 | 22.3            | 0.2                 | 1.1                 |
| 350        | 4.1                            | 44.5 | 24.8 | 20.5            | 0.5                 | 1.2                 |

b) catalyseur: PdSi

| Temp. (°C) | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | cC <sub>6</sub> +Bz | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|--------------------------------|------|------|-----------------|---------------------|---------------------|
| 300        | 1.1                            | 47.3 | 24.7 | 25.7            | 0                   | 1.0                 |
| 320        | 1.7                            | 45.9 | 24.2 | 26.0            | 0.1                 | 0.9                 |
| 350        | 4.5                            | 43.7 | 23.2 | 25.2            | 0.5                 | 0.9                 |

c) catalyseur: PdZr

| Temp. (°C) | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | cC <sub>6</sub> +Bz | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|--------------------------------|------|------|-----------------|---------------------|---------------------|
| 290        | 2.9                            | 48.1 | 26.4 | 21.4            | 0                   | 1.2                 |
| 300        | 2.0                            | 51.8 | 24.2 | 20.0            | 0                   | 1.2                 |
| 320        | 4.2                            | 47.1 | 26.5 | 19.2            | 0                   | 1.4                 |
| 330        | 5.8                            | 44.5 | 25.6 | 18.4            | 0.2                 | 1.4                 |
| 350        | 7.2                            | 40.6 | 24.4 | 16.4            | 1.0                 | 1.5                 |

### III.1.5. Résultats cinétiques:

- *Energies d'activation apparentes:*

L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction nous permet de déterminer l'énergie d'activation apparente de la réaction globale du 2MP, 4MIP, nC<sub>6</sub> et du MCP sur les 03 catalyseurs précédemment étudiés. Ces énergies d'activation apparentes

sont déterminés à pression partielle d'hydrocarbure fixé par le bain réfrigérant d'anisole en fusion liquide et à pression partielle d'hydrogène proche de la pression atmosphérique.

Les figures III.6 (a-b-c) donnent le logarithme naturel de la vitesse de la réaction en fonction de l'inverse de la température pour chaque catalyseur et pour les différentes réactions étudiées. Le calcul des énergies d'activation apparentes est résumé par le tableau III.6. suivant:

**Tableau III.6:** Energies d'activation apparentes et facteur exponentiel des différentes réactions étudiés.

| Cata. | Réaction du 4MIP |     | Réaction du 2MP |     | Réaction du nC <sub>6</sub> |     | Réaction du MCP |     |
|-------|------------------|-----|-----------------|-----|-----------------------------|-----|-----------------|-----|
|       | Ea               | lnA | Ea              | lnA | Ea                          | lnA | Ea              | lnA |
| PdAl  | 29 ± 3           | 30  | 29 ± 3          | 30  | 36 ± 3                      | 33  | 49 ± 3          | 37  |
| PdSi  | 26 ± 3           | 27  | 33 ± 3          | 32  | 33 ± 3                      | 32  | 34 ± 3          | 35  |
| PdZr  | 27 ± 3           | 28  | 25 ± 3          | 26  | 26 ± 3                      | 26  | 16 ± 3          | 19  |

Ea: (Kcal/mole),

ln A: (µmole/l.g).

**- influence de la pression partielle de l'hydrogène :**

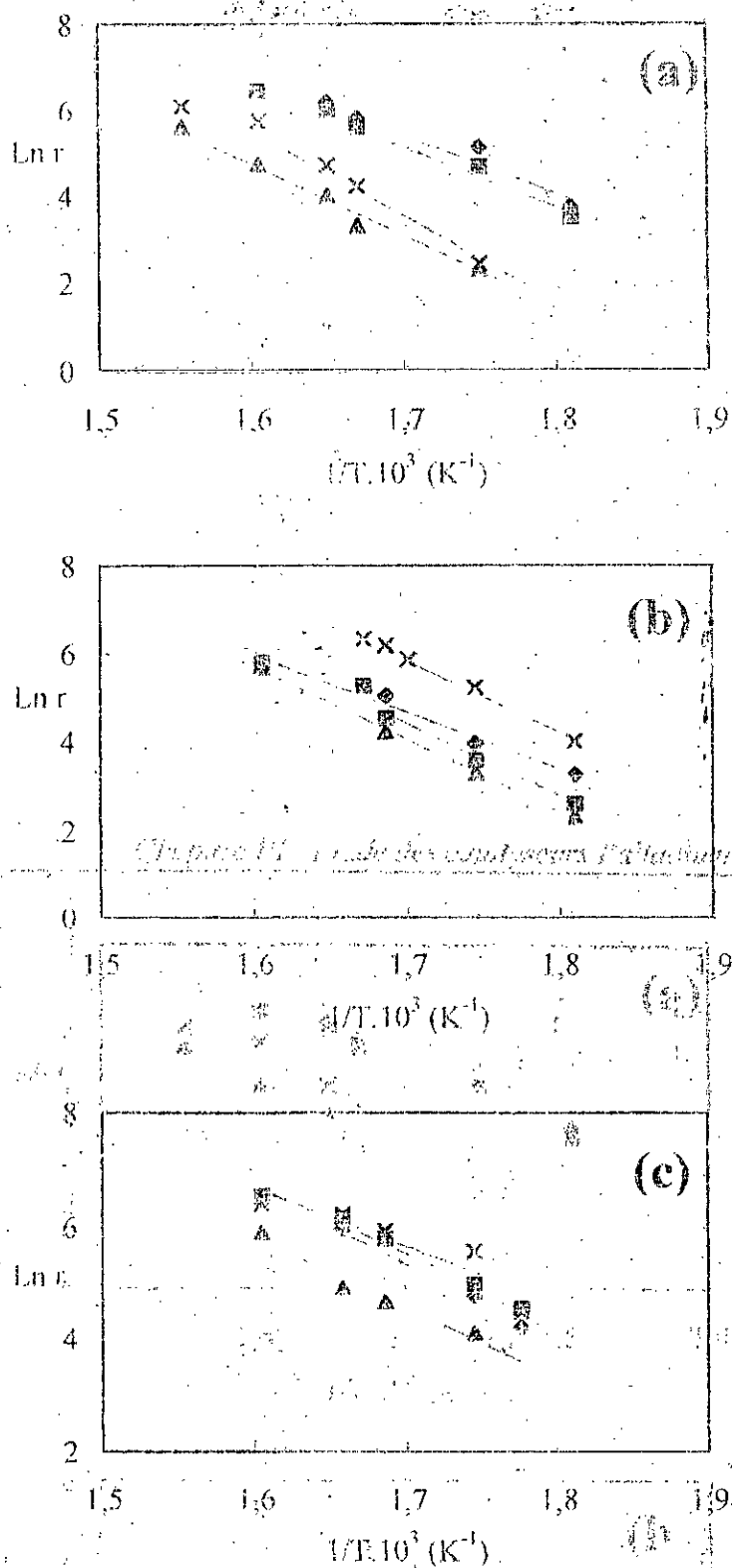
Les catalyseurs précédemment étudiés ont montré que le palladium déposé sur alumine, silice ou oxyde de zirconium garde son caractère métallique.

Parmi ces 03 catalyseurs, nous avons choisi le catalyseur Pd/ZrO<sub>2</sub> pour tenter une étude de l'influence des pressions partielles de l'hydrogène et de l'hydrocarbure à 300°C dans la réaction du 2méthylpentane.

L'influence de la pression partielle de l'hydrogène est étudié en maintenant constante la pression partielle de l'hydrocarbure à 6,3 torrs (fixée par le bain réfrigérant d'anisole en fusion). La variation de la pression d'hydrogène est réalisée en utilisant 03 mélanges différents comme gaz vecteur: 100% H<sub>2</sub> + 0% He, 30% H<sub>2</sub> + 70% He et 5% H<sub>2</sub> + 95% He. Ces 03 mélanges correspondent respectivement à des pressions partielles d'hydrogène de 754 torrs, 226 torrs et 38 torrs.

Les tableaux III.7 et III.8 donnent les résultats obtenus dans cette étude. Nous pouvons remarquer que la vitesse spécifique de la réaction du 2MP à 300°C augmente quand la pression partielle de l'H<sub>2</sub> diminue. Ce qui est en faveur d'un ordre négatif de la





**Figure III.6 (a-b-c) :** Droites d'Arrhénius obtenues dans la conversion des hexanes sur :  
 (a) PdAl ;(b)PdSi ;(c)PdZr Réactifs :  $\diamond$  4MIP ;  $\square$  2MP ;  $\triangle$  nC<sub>6</sub> ;  $\times$  MCP.

réaction par rapport à la pression d'hydrogène. En effet, en portant le Logarithme de la vitesse en fonction du Logarithme de la pression partielle de l' $H_2$ , nous montrons que les points expérimentaux s'alignent sur une droite de pente négatif et égal à environ -0,2 .

Quand la pression partielle diminue, on note également que:

- la sélectivité en isomérisation n'est pas affectée et reste constante,
- la sélectivité en 3MP et  $nC_6$  diminue, alors que celle du MCP augmente,
- l'apparition des produits cycliques à 06 carbones (benzène + cyclohexane) est favorisée,
- les réactions de déméthylation diminue en faveur des réactions de dééthylation.

**Tableau III.7:** influence de la pression partielle de l'hydrogène sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZr à 300°C dans la réaction du 2MP.

| $P_{H_2}$<br>(torrs) | $P_{H_2}/P_{HC}$ | $\alpha$<br>(%) | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$<br>(%) |
|----------------------|------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 754                  | 120              | 7.7             | 146                               | 60.8                              |
| 36                   | 36               | 14.9            | 282                               | 58.9                              |
| 38                   | 6                | 21.9            | 411                               | 62.8                              |

**Tableau III.8:** Influence de la pression partielle de l'hydrogène sur la distribution des produits de la réaction du 2MP à 300°C sur PdZr :

| $P_{H_2}$<br>(torrs) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>3</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>4</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 3MP  | $nC_6$ | MCP  | Bz+cC <sub>6</sub> |
|----------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|--------|------|--------------------|
| 754                  | 2.8             | 4.3                            | 32.1                           | 0.5   | 7.4   | 22.2 | 14.4   | 46.3 | 0                  |
| 226                  | 1               | 9.1                            | 31.1                           | 0.3   | 8.2   | 19.1 | 13.3   | 17.2 | 0.8                |
| 38                   | 0.8             | 11.3                           | 25.1                           | 0.3   | 11.9  | 17.5 | 9.6    | 20.0 | 3.5                |

**- Influence de la pression partielle du 2méthylpentane:**

La variation de la pression partielle du 2méthylpentane est réalisée en utilisant différents mélanges réfrigérants et qui se résument comme suit:

| mélange réfrigérant         | température<br>(°C) | pression partielle<br>du 2MP (torrs) |
|-----------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| glace en fusion             | 0                   | 63                                   |
| alcool benzylique en fusion | -18                 | 24                                   |
| anisole en fusion           | -37.5               | 6.5                                  |
| chloroforme en fusion       | -63                 | 0.8                                  |

On utilise pour ces essais de l'hydrogène pur à 100% comme gaz vecteur. Les tableaux III.9 et III.10 résument les résultats obtenus dans cette étude.

**Tableau III.9:** Influence de la pression partielle du 2MP sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZr à 300°C.

| $P_{HC}$<br>(torrs) | $P_{H_2}/P_{HC}$ | $\alpha$<br>(%) | $r_r$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$<br>(%) |
|---------------------|------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 63                  | 11               | 15.6            | 789                               | 39.3                              |
| 24                  | 31               | 24.4            | 673                               | 46.3                              |
| 6,5                 | 120              | 12.0            | 172                               | 60.8                              |
| 0.8                 | 950              | 17.0            | 67                                | 64.6                              |

**Tableau III.10:** Influence de la pression partielle du 2MP sur la distribution des produits de la réaction à 300°C sur PdZr:

| $P_{HC}$<br>(torrs) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>6</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP  | Bz+cC <sub>6</sub> |
|---------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-----------------|------|--------------------|
| 63                  | 2.3             | 5.4                            | 53.0                           | 0.3   | 4.2   | 15.3 | 11.7            | 7.8  | 0                  |
| 24                  | 2.8             | 5.0                            | 45.9                           | 0.5   | 5.9   | 16.2 | 11.9            | 11.8 | 0                  |
| 6.5                 | 2.8             | 4.3                            | 32.1                           | 0.5   | 7.4   | 22.2 | 14.4            | 16.3 | 0                  |
| 0.8                 | 1.4             | 2                              | 32.0                           | 0.5   | 6.5   | 27.0 | 13.7            | 16.9 | 0                  |

Comme on peut le constater, la pression partielle du réactif influe beaucoup sur la vitesse spécifique de la réaction, la sélectivité en isomérisation ainsi que la distribution des produits de la réaction.

Quand la pression partielle du 2MP diminue, on note que:

- l'activité du catalyseur diminue, ceci se traduit par une vitesse spécifique de la réaction qui passe de 789 à 67  $\mu\text{mole/g.h}$  quand cette pression diminue de 63 à 0,8. Le catalyseur est donc 10 à 11 fois moins réactif. Par contre, on observe une augmentation de la sélectivité en isomérisation. Cette augmentation de la sélectivité se manifeste par l'augmentation des contributions en 3MP et nC<sub>6</sub> et MCP. On n'observe pas de formation de benzène ou de cyclohexane,

- les réactions de craquage diminuent mais la réaction de déméthylation reste prédominante.

La détermination de l'ordre de la réaction par rapport à la pression du réactif conduit à une valeur positive égale environ à 0,6. Cette valeur positive explique le fait que la vitesse de la réaction diminue avec la diminution de la pression de l'hydrocarbure.

### **III.1.6. Discussion sur les systèmes Pd/alumine, Pd/silice et Pd/zircone:**

L'étude de ces catalyseurs a montré que le comportement catalytique du palladium est pratiquement le même quelque soit le support utilisé: son caractère métallique est conservé.

En effet, déposé sur alumine, silice ou zircone, nous avons pu remarquer, quelque soit le réactif de départ, (2MP, 4MIP, ou nC<sub>6</sub>), que parmi les réactions d'isomérisation représentant une sélectivité de 70 à 75% à la température de 320°C, la déshydrocyclisation 1-5 conduisant à la formation de méthylcyclopentane est la réaction majoritaire avec 30 à 35% de sélectivité. Cette sélectivité en isomérisation reste relativement constante quand on change de support mais dépend de la température de réaction. Par ailleurs, et parmi les réactions de craquage, la réaction de déméthylation (formation de C<sub>1</sub> et C<sub>5</sub>) est la plus présente. Ces deux points importants sont caractéristiques de la réactivité du palladium.

Néanmoins quelques petites différences sont à noter quant à l'influence du support. Nous les résumerons comme suit:

- une réactivité du catalyseur Pd/Zircone plus importante que celle des catalyseur Pd/silice, Pd/alumine,
- des réactions de déméthylation et des réactions de déshydrocyclisation 1-5 légèrement plus importantes lorsque le palladium est déposé sur zircone que sur alumine ou silice et ce quelque soit le réactif de départ,
- un rapport 3MP/nC<sub>6</sub> qui diminue légèrement dans la réaction du 2-méthylpentane lorsqu'on passe respectivement de la zircone, à l'alumine et à la silice. Il est constant dans la réaction de l'oléfine du 2MP et égal à 1,2.
- un rapport 2MP/3MP égal à environ 2 dans la réaction du n-hexane quand le palladium est déposé sur zircone ou silice. Il est légèrement plus grand sur alumine,
- un rapport 2,3DB/2,2DB constant et égal à 5 quand le palladium est déposé sur zircone ou silice, il est nettement plus petit sur alumine dans la réaction du 2MP et du 4MIP.

L'activité étant liée au nombre de sites catalytiques, implique que celle-ci augmente quand le nombre de sites total augmente. Quand on passe du palladium déposé sur zircone au palladium déposé sur alumine ou silice, on observe une diminution de l'activité donc le nombre de sites actifs sur zircone est plus grand que sur alumine ou silice. Cette différence d'activité entre ces 03 catalyseurs est essentiellement due à un effet

de taille et de géométrie des cristallites. En effet, la caractérisation par chimisorption de CO a montré que le catalyseur Pd/ zirconie présente une meilleure dispersion du palladium sur le support entraînant des particules de petites tailles comparativement aux deux autres catalyseurs. Par contre on note que la sélectivité reste constante ce qui implique que la proportion entre les sites reste constante. Elle implique également que le palladium est le seul site catalytique actif. Le support ne participe pas aux réactions catalytiques. Ce résultat a été également vérifié sur des catalyseurs dont la teneur en palladium est de 10 % en poids de palladium [1], dix fois plus importante que dans notre cas ou encore sur film de palladium [2] où les distributions des produits de la réaction sont analogues à celles des catalyseurs supportés.

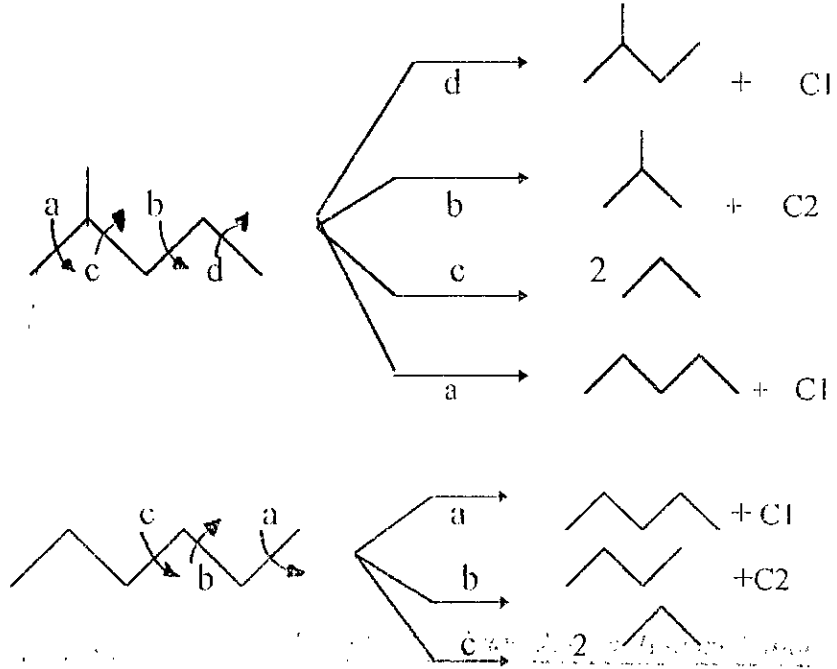
A partir du méthylcyclopentane comme réactif, on ne note pas de différence entre ces 03 catalyseurs et seule la réaction d'hydrogénolyse du cycle a lieu conduisant à la formation des hexanes (2MP, 3MP, nC<sub>6</sub>) et les rapports d'hydrogénolyse 2MP/3MP et 3MP/nC<sub>6</sub> sont respectivement de l'ordre de 2 et 1 et sont semblables à ceux obtenus avec un catalyseur à 10% en palladium déposé sur alumine [1,2]. D'autre part le rapport d'hydrogénolyse 3MP/nC<sub>6</sub> est approximativement égal au rapport 3MP/nC<sub>6</sub> obtenu dans l'isomérisation du 2MP, ce qui montre qu'une molécule cyclique ou acyclique réagit sur des sites topographiquement semblables même avec une concentration plus faible en palladium. On n'observe pas de réaction d'agrandissement de cycle et les réactions de dégradation du réactif sont négligeables. Ses observations montrent que seule la fonction métallique intervient dans le mécanisme réactionnel d'isomérisation des molécules acycliques. Ce mécanisme est du type cyclique et les molécules isomères sont issues d'un intermédiaire cyclique.

De plus, et quelque soit le support considéré, on remarque que la réactivité de l'oléfine (4MIP) est pratiquement égale à celle de l'hydrocarbure saturé (2MP) et celle du cyclique MCP supérieure à celle du linéaire nC<sub>6</sub>. Ces observations confirment encore la présence d'une catalyse purement métallique.

L'augmentation de la température de réaction des hexanes acycliques conduit généralement à l'augmentation des produits de craquage et la réaction de déméthylation reste la réaction majoritaire dans le craquage. Le catalyseur Pd/zirconie reste le plus réactif des 03 catalyseurs étudiés. Cette déméthylation est aussi importante dans la réaction du 2MP que du nC<sub>6</sub>. Le schéma qui suit montre, dans le cas de ces deux réactifs, les

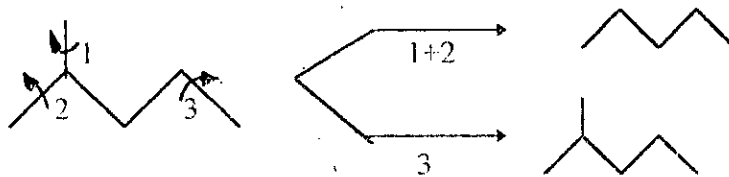
différentes possibilités de rupture de la liaison carbone-carbone qui conduit à la formation des produits de craquage.

Dans le cas du 2MP, c'est les réactions d et a conduisant à la formation de pentanes qui sont favorisées. De plus, la valeur du rapport  $C_5/iC_5$  de l'ordre de 1,8 à 1,9 obtenue sur



Pd/alumine et Pd/silice et de 1,3 à 1,4 sur Pd/zircone, montre que la rupture de la liaison a (carbone primaire-carbone tertiaire) est plus favorisée que la rupture de la liaison d (carbone primaire-carbone secondaire). En fait ce rapport est proche du rapport statistique égal à 2 à partir de la probabilité de rupture des différentes liaisons C-C pour le 2MP.

Avec le  $nC_6$ , c'est la rupture de la liaison a conduisant à la formation de n-pentane qui est favorable; dans ce cas on n'observe pas de formation de  $iC_5$ .



Les valeurs des énergies d'activation apparentes auxquelles nous avons abouti se situent entre 25 et 50 Kcal/mole selon le support utilisé et la réaction étudiée. Ces valeurs ne sont pas tout à fait en accord avec ceux présentés dans le tableau II (chapitre I). Il en est de même pour l'ordre de la réaction par rapport à la pression de l'hydrogène. La valeur que nous avons mesuré (-0,2), bien qu'elle soit qualitativement correcte, demeure trop

grande par rapport à celle du tableau I.1. Par contre l'ordre de la réaction par rapport à la pression partielle du 2méthylpentane que nous avons calculé et qui vaut +0,6 montre bien que l'on est en présence d'une catalyse métallique.

### **III.2. Etude des systèmes Pd/oxyde de tungstène, Pd/zircone sulfatée:**

#### **III.2.1: Réactivité des supports sans palladium:**

Avant d'étudier le comportement catalytique des systèmes palladium déposé respectivement sur oxyde de tungstène et zircone sulfatée, il est indispensable de connaître l'activité de ces supports sans palladium.

L'oxyde de tungstène et la zircone sulfatée sont prétraités de la même façon que l'échantillon contenant le palladium. Rappelons que, l'oxyde de tungstène est calciné à 500°C pendant 6 heures et réduit à 400°C pendant 3 heures, la zircone sulfatée quant à elle est calcinée à 600°C pendant 6 heures et réduite à 300°C pendant 3 heures.

Quelque soit le réactif de départ et pour des températures de réaction allant jusqu'à 390°C, l'oxyde de tungstène présentent une activité très faible qui reste inférieure à 20  $\mu\text{mole/h.g}$ . Par contre, la zircone sulfatée conduit à une activité remarquable. Les tableaux III.11 et III.12 suivants résument respectivement l'activité et la distribution en produits de la réaction des hexanes à deux températures différentes.

Ces tableaux montrent en particulier que la vitesse spécifique de la réaction de l'oléfine 4-méthyl-1-pentène (4M1P) est jusqu'à 5 fois plus grande que celle du saturé le 2-méthylpentane (2MP). Les vitesses spécifiques des réactions du méthylcyclopentane (MCP) et du n-hexane ( $n\text{C}_6$ ) sont plus faibles que celle du 2MP. L'ordre de réactivité de ces hydrocarbures est:  $4\text{M1P} \gg 2\text{MP} \gg \text{MCP} > n\text{C}_6$ .

En ce qui concerne les distributions des produits de la réaction, on note une grande sélectivité en produits de craquage. Avec le  $n\text{C}_6$  come réactif, c'est la rupture C-C conduisant à la formation de  $2\text{C}_3$  qui prédomine. Avec le 4M1P, le 2MP et le MCP, c'est la rupture C-C conduisant à la formation de  $\text{C}_2 + \text{C}_4$  qui semble la plus importante.

Enfin, par le tableau III.13, on montre que la zircone sulfatée présente une très mauvaise stabilité: elle se désactive assez rapidement et la vitesse spécifique de la réaction du 2MP passe de 1860  $\mu\text{mole/h.g}$  à l'instant initial, à 301  $\mu\text{mole/h.g}$  après 15 pulses de 2  $\mu\text{l}$

d'hydrocarbure, ce qui correspond environ à un temps de 48 minutes sous flux d'hydrocarbure.

**Tableau III.11:** Vitesse globale et sélectivité en isomérisation de la zirconie sulfatée.

| hydrocarbure          | Temp. (°C) | $\alpha$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/h.g}$ ) | Sisomérisation (%) |
|-----------------------|------------|--------------|--------------------------------|--------------------|
| <b>4M1P</b>           | 280        | 87.9         | 9995                           | 5.3                |
|                       | 300        | 96.6         | 10984                          | 1.7                |
| <b>2MP</b>            | 300        | 36.9         | 1860                           | 16.4               |
|                       | 320        | 44           | 2230                           | 12.0               |
| <b>MCP</b>            | 300        | 6.4          | 185                            | 32.8               |
|                       | 320        | 24.2         | 714                            | 16.6               |
| <b>nC<sub>6</sub></b> | 300        | 3.1          | 96                             | 20.6               |
|                       | 320        | 14.6         | 445                            | 14.0               |

**Tableau III.12:** distribution des produits de la réaction à 300°C des hexanes sur la zirconie sulfatée.

| HC                    | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | cC <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP | 3MP | nC <sub>6</sub> | MCP | Bz+cC <sub>6</sub> |
|-----------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|-------|-----|-----|-----------------|-----|--------------------|
| <b>4M1P</b>           | 26.9            | 59.5                           | 11.8                           | 0               | 0.1   | 0.5   | -   | 0.9 | 0.3             | 0   | 0                  |
| <b>2MP</b>            | 13.7            | 50.5                           | 19.4                           | 0               | 0.1   | 3.5   | -   | 9.8 | 0.7             | 0.8 | 0                  |
| <b>MCP</b>            | 15.9            | 36.2                           | 10.9                           | 4.2             | 0     | 0     | 9.6 | 4.1 | 6.3             | -   | 7.1                |
| <b>nC<sub>6</sub></b> | 58.7            | 15.4                           | 5.3                            | 0               | 1.2   | 0     | 8.8 | 3.1 | -               | 7.5 | 0                  |

**Tableau III.13:** Déactivation de la zirconie sulfatée à 300°C.

(réactif: 2MP, P<sub>112</sub>/P<sub>11C</sub> = 119, F/W = 11, 1  $\mu\text{mole/g.h}$ ).

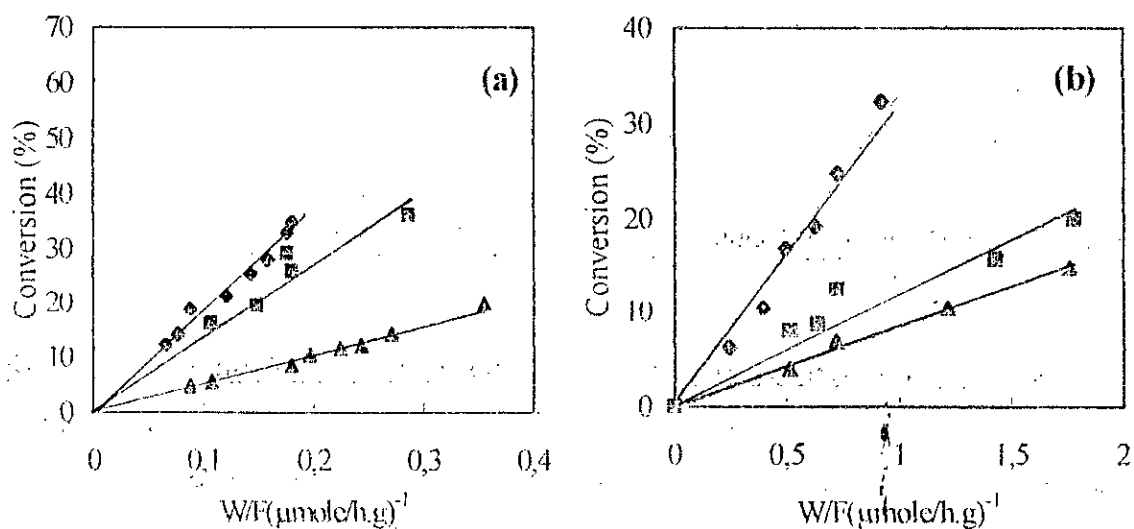
| nombres de pulses              | 1 <sup>er</sup> | 3 <sup>eme</sup> | 5 <sup>eme</sup> | 9 <sup>eme</sup> | 13 <sup>eme</sup> | 16 <sup>eme</sup> |
|--------------------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| temps (mn)                     | 0               | 10               | 14               | 26               | 38                | 48                |
| $r_T$ ( $\mu\text{mole/h.g}$ ) | 1860            | 1240             | 785              | 446              | 321               | 301               |
| $\alpha$ (%)                   | 36.9            | 28.2             | 23.3             | 16.2             | 11.7              | 10.9              |



### III.2.2: Détermination des conditions opératoires où le processus diffusionnel est négligeable:

Une étude systématique de l'évolution totale du taux de conversion en fonction du temps de contact à différentes températures a été réalisée sur ces catalyseurs dans l'étude de la conversion des hexanes.

Les figures III.7 (a-b) montrent à titre d'exemple la conversion du 2méthylpentane (2MP) du n-hexane ( $nC_6$ ) et du méthylcyclopentane (MCP) sur ces deux catalyseurs respectivement à 300 et 320°C. Là aussi et dans les conditions de travail définies, on obtient des droites passant par l'origine, ce qui montre l'absence de phénomènes de diffusion.



**Figure III.7. (a-b) :** Evolution de la conversion du 2MP (◆), du  $nC_6$  (■) et du MCP (▲) en fonction du temps de contact sur : (a) PdZrS à 300°C ; (b) PdW à 320°C.

### III.2.3: Influence du taux de conversion sur la distribution des produits de la réaction:

Les figures III.8 (a-b-c) et III.9 (a-b-c) donnent l'évolution de la sélectivité en produits de la réaction à 320°C pour le catalyseur palladium déposé sur oxyde de tungstène et à 300°C pour palladium déposé sur zircone sulfatée. Les tableaux III.14 (a-b-c) résument pour chaque réactif utilisé, les distributions initiales, extrapolées à taux de conversion nul, obtenues pour ces deux échantillons de catalyseurs.

#### - Isomérisation du 2-méthylpentane:



- une sélectivité en isomérisation nettement plus grande,
- des réactions de craquage plus faibles: leur sélectivité, à conversion nulle, est seulement de 7% environ, sur zircon sulfaté et 3% sur oxyde de tungstène. L'essentiel de ces réactions de craquage sont des réactions de dépropylation,
- des distributions de produits très peu affectées par le taux de conversion,
- la formation d'isomères dibranchés (2,2DB et 2,3DB) dont la contribution à conversion nulle, est de l'ordre de 11 à 13% ,
- avec le  $WO_3$ , on note en plus la formation d'un peu de MCP et de  $Bz+cC_6$ ; ce n'est pas le cas sur  $ZrO_2/SO_4$ .

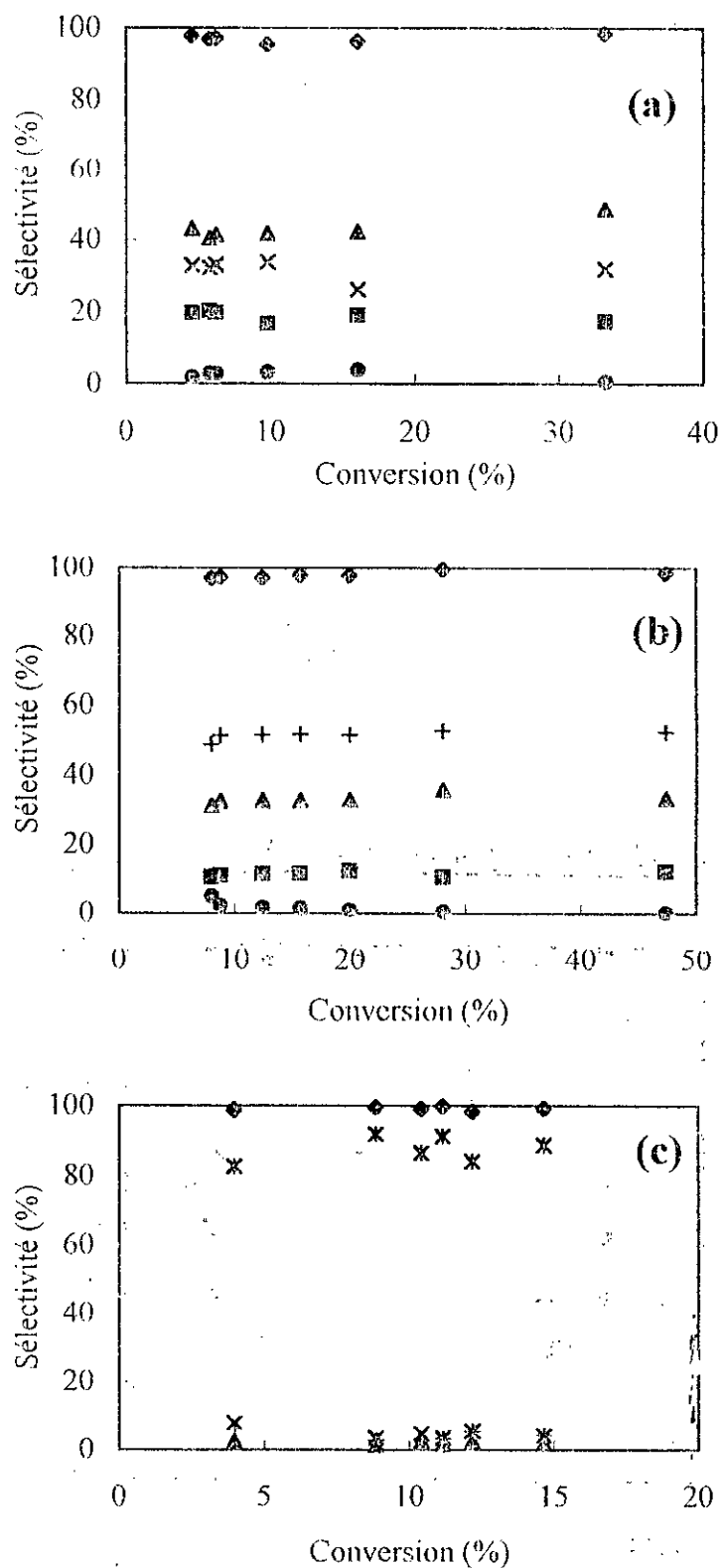
Là aussi, l'ordre d'importance des différentes sélectivité dans cette réaction est:

|                                    |               |     |             |   |          |
|------------------------------------|---------------|-----|-------------|---|----------|
| <b>sur Pd/oxyde de tungstène :</b> | Isomérisation | >>> | cyclisation | ≥ | craquage |
|                                    | 90%           |     | 7%          |   | 3%       |
| <b>sur Pd/zircon sulfaté:</b>      | Isomérisation | >>> | craquage    |   |          |
|                                    | 93%           |     | 7%          |   |          |

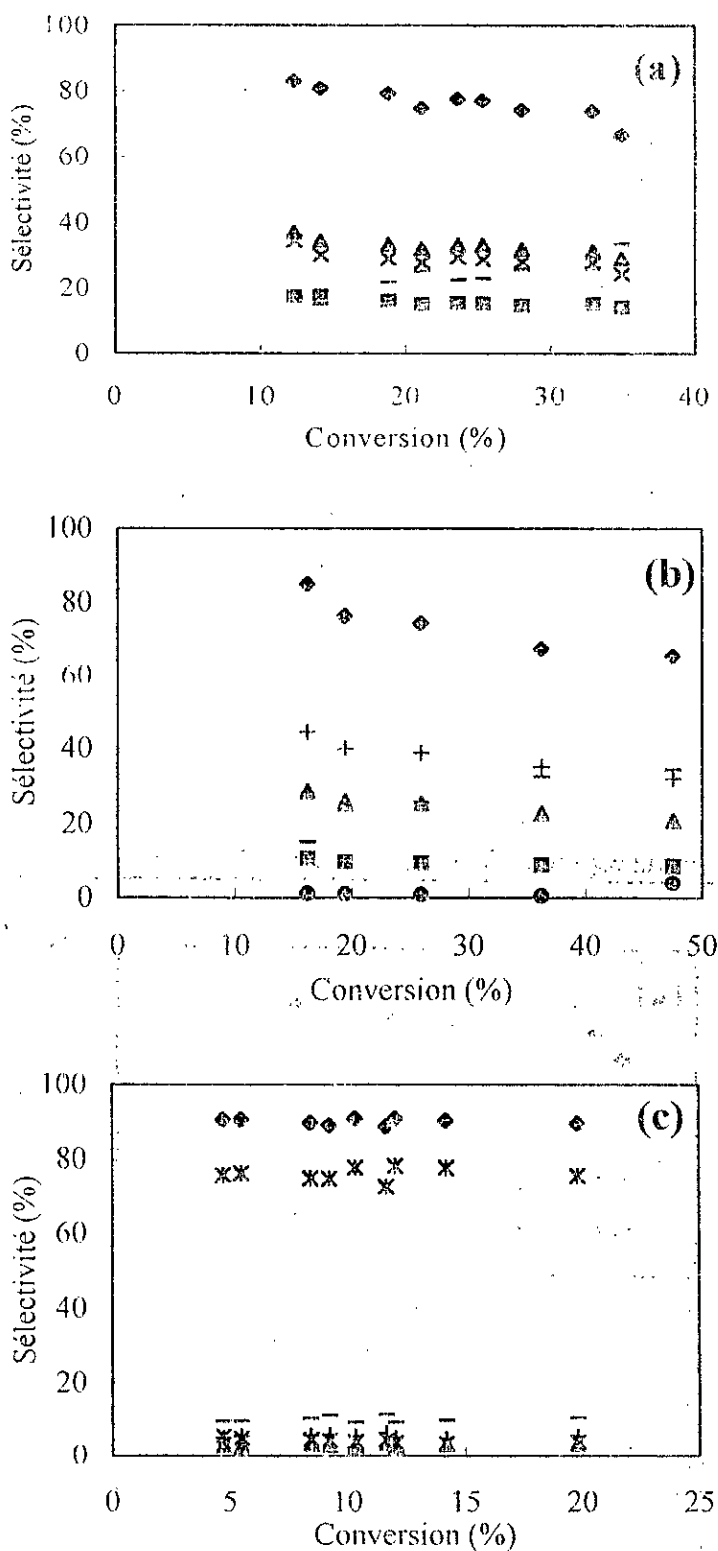
**- Hydrogénolyse du méthylcyclopentane:**

Si sur les supports "neutres" précédemment étudiés, le palladium conduit essentiellement à une hydrogénolyse du méthylcyclopentane, sur oxyde de tungstène et zircon sulfaté, le palladium perd complètement son caractère métallique.

En effet, l'étude de la conversion du méthylcyclopentane sur les catalyseurs Pd/oxyde de tungstène et Pd/zircon sulfaté montrent une grande sélectivité d'agrandissement du cycle pour former le cyclohexane et le benzène avec respectivement 83 et 76% extrapolée à conversion nulle. L'hydrogénolyse du MCP conduisant à la formation de 2MP, 3MP et  $n-C_6$ , représente seulement 14% et 13%. On n'observe pas de réaction de dégradation des alcanes sur Pd/oxyde de tungstène. Par contre sur Pd/zircon sulfaté, on note près de 10% de craquage constitué pour l'essentiel par des réactions de dééthylation et de dépropylation. La vitesse globale de la réaction du MCP est environ 6 fois plus importante quand le palladium est supporté sur zircon sulfaté que sur oxyde de tungstène.



**Figure III.8 (a-b-c) :** Sélectivités en fonction du taux de conversion dans la réaction du (a) 2MP; (b) nC<sub>6</sub>; (c) MCP. (◆ S<sub>isom</sub>; ■ 2,2+2,3DB; ▲ 3MP; + 2MP; x nC<sub>6</sub>; ● MCP; \* Bz+cC<sub>6</sub>). Catalyseur PdW ; température de réaction : 320°C.



**Figure III.9 (a-b-c) :** Sélectivités en fonction du taux de conversion dans la réaction du (a) 2MP ; (b) nC<sub>6</sub> ; (c) MCP. (♦ S<sub>isom</sub> ; - S<sub>craçq</sub> ; ■ 2,2+2,3DB ; ▲ 3MP ; + 2MP ; x nC<sub>6</sub> ; ● MCP ; \* Bz+cC<sub>6</sub> ). Catalyseur : PdZrS ; température de réaction : 300°C.

De ces résultats, nous pouvons suggérer le mécanisme réactionnel suivant: le MCP est d'abord déshydrogéné sur un site métallique pour donner le méthylcyclopentène qui en s'adsorbant sur un site acide du support va former un ion carbénium. Cet ion carbénium s'isomérisé ensuite par agrandissement de son cycle pour donner le cyclohexène qui se déshydrogène ou s'hydrogène sur le site métallique pour conduire au benzène ou au cyclohexane. L'ion carbénium peut également subir une ouverture du cycle pour former une oléfine du C<sub>6</sub> qui après hydrogénation sur un site métallique conduit au nC<sub>6</sub>, au 2MP ou 3MP. Cette deuxième voie dépendra de la force relative entre le site métallique et le site acide.

**Tableau III.14:** Activité et distribution initiale des produits de la réaction des hexanes sur PdW à 320°C et sur PdZrS à 300°C.

a) réactif: 2méthylpentane:

| catalyseur | F <sub>T</sub><br>(μmole/h.g) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 3MP | MCP | nC <sub>6</sub> |
|------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----|-----|-----------------|
| PdW        | 344                           | 1               | 0                              | 0                              | 2     | 18    | 43  | 3   | 33              |
| PdZrS      | 1960                          | 8               | tr                             | tr                             | 2     | 16    | 39  | 0   | 35              |

b) réactif: n-hexane

| catalyseur | F <sub>T</sub><br>(μmole/h.g) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP | 3MP | MCP | Bz+cC <sub>6</sub> |
|------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----|-----|-----|--------------------|
| PdW        | 245                           | 2               | 1                              | tr                             | 3     | 8     | 50  | 29  | 6   | 1                  |
| PdZrS      | 1844                          | 6               | 1                              | tr                             | 3     | 10    | 49  | 31  | 0   | tr                 |

c) réactif: méthylcyclopentane

| catalyseur | F <sub>T</sub><br>(μmole/h.g) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2MP | 3MP | nC <sub>6</sub> | Bz+cC <sub>6</sub> |
|------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-----------------|--------------------|
| PdW        | 95                            | 0               | 0                              | 1                              | 5   | 3   | 8               | 83                 |
| PdZrS      | 560                           | 5               | 5                              | 1                              | 5   | 3   | 5               | 76                 |

#### **III.2.4. Influence de la température de réaction:**

##### **- réaction du 2méthylpentane, 4méthylpentène et du n-hexane:**

Le comportement catalytique des catalyseurs Pd supporté sur oxyde de tungstène et zirconie sulfatée est complètement différent de celui des catalyseurs obtenus par imprégnation de palladium sur alumine silice ou zirconie. Vu la grande réactivité du catalyseur Pd/zirconie sulfatée, l'influence de la température de réaction est étudiée dans un domaine compris entre 200 et 300°C. Dans le cas du catalyseur Pd/oxyde de tungstène, ce domaine est élargi jusqu'à 350°C.

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la température de la réaction avec ces 02 catalyseurs sont résumés par les tableaux III.15 (a-b) et III.16 (a-b). Ces tableaux donnent respectivement les vitesses et sélectivité en isomérisation ainsi que la distribution des produits de la réaction, exprimées en pourcentage molaire, en fonction de la température de la réaction.

En général, quand la température de la réaction augmente, on note une augmentation de l'activité de ces 02 catalyseurs et ce quelque soit l'hydrocarbure réactif de départ. La vitesse spécifique de l'oléfine 4méthylpentène (4M1P) reste nettement supérieure à celle du saturé correspondant le 2méthylpentane (2MP), quelque soit la température de la réaction. De plus et à 200°C seulement, le catalyseur Pd/zirconie sulfatée présente une activité déjà supérieure à celle du catalyseur Pd/oxyde de tungstène à la température de réaction de 350°C. L'ordre de réactivité de ces hydrocarbures peut être classé selon la séquence suivante: 4M1P  $\gg$  2MP  $>$  nC<sub>6</sub>. Cette ordre est valable pour ces 02 catalyseurs quelque soit la température de la réaction.

Sur oxyde de tungstène, le palladium conduit à une sélectivité en produits isomères qui reste supérieure à 95% dans la réaction du 2MP et du nC<sub>6</sub> quand la température de la réaction augmente jusqu'à 350°C. Avec ce catalyseur, nous pouvons donc remarquer que la contribution des réactions de craquage restent très faible. Quant aux produits isomères formés, nous pouvons dire qu'avec le 2MP et le 4M1P comme réactifs, le 3méthylpentane (3MP) est le produit isomère majoritaire, sa contribution relative décroît quand la température de réaction augmente. A l'inverse, la sélectivité en nC<sub>6</sub> formé augmente et le rapport 3MP/nC<sub>6</sub> varie de 5,2 à 1,3 quand la température augmente de 260 à 350°C dans la

réaction du 2MP. Ce rapport diminue de 6,8 à 1 quand la température augmente de 150 à 260°C dans la réaction de l'oléfine 4MIP.

Avec le n-C<sub>6</sub> comme réactif, c'est les isomères monobranchés (2MP et 3MP) qui sont les produits majoritaires. Le rapport 2MP/3MP reste pratiquement constant et égal à 1,5 quand la température de réaction varie.

Par ailleurs, les isomères dibranchés, 2,2diméthylbutane (2,2DB) et 2,3diméthylbutane (2,3DB), sont formés avec ces 03 réactifs. La somme de leur contribution dans la distribution des produits de la réaction a tendance à augmenter pour atteindre environ 13,16 et 17% respectivement avec le nC<sub>6</sub>, 2MP et le 4MIP comme réactifs. Avec le 2MP, le rapport 2,3DB/2,2DB tend à diminuer de 4,2 à 2,1 quand la température augmente de 260 à 350°C, alors qu'avec le nC<sub>6</sub>, ce rapport varie de 2,2 à 1,4.

Sur ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, le palladium conduit également à une grande sélectivité en produits isomères et qui reste supérieure à 95% dans la réaction du 2MP et du 4MIP et à 90% dans la réaction du nC<sub>6</sub> et ce pour des températures de réaction allant jusqu'à 250°C. Au delà de cette température, on observe une diminution de la sélectivité en produits isomères en faveur de celle des produits de craquage. La tendance pour les ruptures carbone-carbone est essentiellement orientée vers les réactions de dépropylation conduisant à la formation de propane.

En ce qui concerne les produits isomères formés, nous pouvons noter que leur contribution relative évolue de manière différente selon l'hydrocarbure réactif de départ. A partir du 2MP et du 4MIP, nous pouvons noter que:

- le 3MP est le produit le plus abondant et que sa contribution diminue avec la température de réaction,
- la contribution du nC<sub>6</sub> augmente avec la température de réaction jusqu'à 270°C puis diminue,
- le rapport 3MP/nC<sub>6</sub> diminue de 8 à 1,6 dans la réaction du 2MP et de 6,3 à 1,4 dans la réaction du 4MIP quand la température augmente de 200 à 300°C,
- le 2,3DB est formé en plus grande quantité lors de la réaction du 2MP. La sélectivité de ce produit baisse de 35,9% à 17,7 % quand la température croît de 200 à 300°C. Dans la réaction de l'oléfine 4MIP, la sélectivité du 2,3DB augmente de 2,1 à 18,2% quand la température de réaction croît de 200 à 250°C puis a tendance à baisse quand celle-ci augmente encore jusqu'à 300°C.



**Tableau III.15 :** Vitesse globale et sélectivité en isomérisation en fonction de la température de réaction.

a) catalyseur: PdW.

| HC               | Temp. (°C) | P <sub>112</sub> /P <sub>HC</sub> | $\alpha_T$ (%) | r <sub>T</sub> (µmole/g.h) | S <sub>isomérisation</sub> (%) |
|------------------|------------|-----------------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------------|
| 4M1P             | 150        | 94                                | 20.6           | 150                        | 97.4                           |
| 4M1P             | 170        | 94                                | 35.2           | 256                        | 95.8                           |
| 4M1P             | 200        | 94                                | 43.2           | 314                        | 93.9                           |
| 4M1P             | 220        | 94                                | 52.0           | 492                        | 92.5                           |
| 4M1P             | 240        | 94                                | 59.2           | 665                        | 86.9                           |
| 4M1P             | 270        | 94                                | 62.8           | 972                        | 86.7                           |
| 2MP              | 260        | 119                               | 10.4           | 112                        | 99.8                           |
| 2MP              | 280        | 119                               | 18.3           | 198                        | 99.7                           |
| 2MP              | 300        | 119                               | 24.2           | 262                        | 99.6                           |
| 2MP              | 320        | 119                               | 31.8           | 345                        | 98.6                           |
| 2MP              | 350        | 119                               | 37.4           | 405                        | 97.6                           |
| n-C <sub>6</sub> | 280        | 189                               | 8.6            | 75                         | 99.4                           |
| n-C <sub>6</sub> | 300        | 189                               | 17.2           | 151                        | 99.4                           |
| n-C <sub>6</sub> | 320        | 189                               | 28.0           | 245                        | 99.5                           |
| n-C <sub>6</sub> | 350        | 189                               | 42.5           | 371                        | 98.3                           |

b) catalyseur: PdZrS.

| HC               | Temp. (°C) | P <sub>112</sub> /P <sub>HC</sub> | $\alpha_T$ (%) | r <sub>T</sub> (µmole/g.h) | S <sub>isomérisation</sub> (%) |
|------------------|------------|-----------------------------------|----------------|----------------------------|--------------------------------|
| 4M1P             | 150        | 94                                | 5.1            | 204                        | 99.9                           |
| 4M1P             | 170        | 94                                | 7.9            | 330                        | 99.8                           |
| 4M1P             | 200        | 94                                | 27.2           | 1177                       | 99.4                           |
| 4M1P             | 220        | 94                                | 35.7           | 1534                       | 99.0                           |
| 4M1P             | 250        | 94                                | 47.5           | 2058                       | 97.7                           |
| 4M1P             | 270        | 94                                | 51.6           | 2234                       | 93.8                           |
| 4M1P             | 300        | 94                                | 56.5           | 2445                       | 71.9                           |
| 2MP              | 200        | 119                               | 4.6            | 518                        | 99.2                           |
| 2MP              | 220        | 119                               | 5.7            | 652                        | 99.4                           |
| 2MP              | 250        | 119                               | 9.5            | 1075                       | 94.6                           |
| 2MP              | 270        | 119                               | 12.7           | 1446                       | 93.2                           |
| 2MP              | 300        | 119                               | 18.0           | 1786                       | 78.9                           |
| n-C <sub>6</sub> | 200        | 189                               | 4.5            | 286                        | 97.7                           |
| n-C <sub>6</sub> | 220        | 189                               | 8.5            | 541                        | 98.6                           |
| n-C <sub>6</sub> | 250        | 189                               | 13.6           | 762                        | 91.3                           |
| n-C <sub>6</sub> | 270        | 189                               | 20.6           | 1304                       | 85.1                           |
| n-C <sub>6</sub> | 300        | 189                               | 29.3           | 2245                       | 63.0                           |

**Tableau III.16 :** Distribution des produits de la réaction en fonction de la température.

a) catalyseur: PdW.

| HC               | T (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP | 2,3DB<br>2,2DB | 3MP<br>nC <sub>6</sub> |
|------------------|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|-----|----------------|------------------------|
| 4MIP             | 150    | 0.1             | 0.7                            | 1.8                            | 1.5   | 3.5   | -    | 80.3 | 11.8            | 0.3 | 2.3            | 6.8                    |
| 4MIP             | 170    | 0.1             | 1.7                            | 2.4                            | 2.7   | 6.3   | -    | 66.5 | 19.9            | 0.2 | 2.3            | 3.1                    |
| 4MIP             | 200    | 0.3             | 3.5                            | 4.1                            | 4.8   | 10.4  | -    | 50.0 | 28.5            | 0.3 | 2.2            | 1.8                    |
| 4MIP             | 240    | 0.7             | 4.7                            | 4.3                            | 5.0   | 10.8  | -    | 40.9 | 35.6            | 0.2 | 2.2            | 1.2                    |
| 4MIP             | 270    | 2.4             | 4.7                            | 9.0                            | 5.6   | 10.7  | -    | 35.4 | 35.2            | 0.1 | 1.9            | 1.0                    |
| 4MIP             | 300    | 4.1             | 5.8                            | 3.4                            | 8.5   | 11.6  | -    | 34.7 | 31.7            | 0.2 | 1.4            | 1.1                    |
| 2MP              | 260    | 0               | 0                              | 0.2                            | 2.7   | 11.4  | -    | 71.5 | 13.7            | 0.5 | 4.2            | 5.2                    |
| 2MP              | 280    | 0.1             | 0                              | 0.2                            | 3.9   | 11.3  | -    | 66.7 | 17.7            | 0.1 | 2.9            | 3.8                    |
| 2MP              | 300    | 0.3             | 0                              | 0.1                            | 4.6   | 12.0  | -    | 59.0 | 24.2            | 0.2 | 2.6            | 2.5                    |
| 2MP              | 320    | 0.6             | 0.2                            | 0.6                            | 5.2   | 12.4  | -    | 50.3 | 30.2            | 0.5 | 2.4            | 1.7                    |
| 2MP              | 350    | 1.4             | 0.4                            | 0.6                            | 5.6   | 11.8  | -    | 44.6 | 34.5            | 1.1 | 2.1            | 1.3                    |
| n-C <sub>6</sub> | 280    | 0.1             | 0.1                            | 0.2                            | 1.9   | 4.3   | 56.0 | 34.2 | -               | 2.6 | 2.3            | 1.6                    |
| n-C <sub>6</sub> | 300    | 0.2             | 3.3                            | 0.1                            | 2.5   | 5.6   | 53.2 | 34.0 | -               | 1.0 | 2.3            | 1.6                    |
| n-C <sub>6</sub> | 320    | 0.3             | 0.2                            | 0                              | 3.8   | 6.7   | 52.6 | 35.5 | -               | 0.4 | 1.8            | 1.5                    |
| n-C <sub>6</sub> | 350    | 0.5             | 0.7                            | 0.5                            | 5.3   | 7.5   | 50.3 | 34.3 | -               | 0.5 | 1.4            | 1.5                    |

b) catalyseur: PdZrS.

| HC               | T (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP | 2,3DB<br>2,2DB | 3MP<br>nC <sub>6</sub> |
|------------------|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|-----|----------------|------------------------|
| 4MIP             | 170    | 0.1             | 0                              | 0                              | 0.6   | 19.9  | -    | 72.6 | 6.8             | 0   | 33.2           | 10.7                   |
| 4MIP             | 200    | 0.2             | 0.4                            | 0.3                            | 1.1   | 20.1  | -    | 66.4 | 10.5            | 0   | 18.3           | 6.3                    |
| 4MIP             | 220    | 0.4             | 0.4                            | 0.3                            | 2.4   | 19.6  | -    | 55.5 | 21.5            | 0   | 8.2            | 2.6                    |
| 4MIP             | 250    | 1.7             | 0.5                            | 0.3                            | 5.1   | 18.2  | -    | 45.8 | 28.6            | 0   | 3.6            | 1.6                    |
| 4MIP             | 270    | 5.0             | 0.8                            | 0.4                            | 6.0   | 16.6  | -    | 41.5 | 29.8            | 0   | 2.8            | 1.4                    |
| 4MIP             | 300    | 25.0            | 2.6                            | 0.9                            | 4.3   | 11.8  | -    | 31.0 | 22.8            | 0   | 2.7            | 1.4                    |
| 2MP              | 200    | 0               | 0                              | 0                              | 0.5   | 35.9  | -    | 55.9 | 6.9             | 0   | 71.8           | 8.1                    |
| 2MP              | 220    | 0.2             | 0.2                            | 0                              | 0.6   | 32.8  | -    | 54.4 | 11.8            | 0   | 54.7           | 4.6                    |
| 2MP              | 250    | 2.7             | 0.4                            | 0.2                            | 1.1   | 25.6  | -    | 47.6 | 20.4            | 0   | 23.3           | 2.3                    |
| 2MP              | 270    | 5.5             | 0.8                            | 0.3                            | 1.2   | 22.1  | -    | 44.5 | 24.5            | 0   | 18.4           | 1.8                    |
| 2MP              | 300    | 18.2            | 2.2                            | 0.7                            | 1.3   | 17.7  | -    | 37.0 | 22.9            | 0   | 13.6           | 1.6                    |
| n-C <sub>6</sub> | 200    | 0.7             | 0                              | 0                              | 1.7   | 12.1  | 50.5 | 31.2 | -               | 4.6 | 7.1            | 1.6                    |
| n-C <sub>6</sub> | 220    | 1.3             | 0.4                            | 0                              | 1.3   | 11.8  | 50.4 | 32.5 | -               | 2.3 | 9.1            | 1.6                    |
| n-C <sub>6</sub> | 250    | 7.2             | 1.3                            | 0.5                            | 1.3   | 11.2  | 47.0 | 30.0 | -               | 1.5 | 8.6            | 1.6                    |
| n-C <sub>6</sub> | 270    | 12.7            | 1.7                            | 0.7                            | 1.5   | 10.4  | 43.7 | 28.4 | -               | 0.9 | 6.9            | 1.5                    |
| n-C <sub>6</sub> | 300    | 32.5            | 3.4                            | 1.2                            | 1.2   | 7.1   | 32.6 | 21.2 | -               | 0.8 | 5.9            | 1.5                    |

- on n'observe pas de formation de méthylcyclopentane ni de cyclisation 1-6 conduisant à la formation de benzène ou de cyclohexane.

A partir du n-C<sub>6</sub> comme réactif, lorsque la température de réaction augmente de 200 à 300°C nous observons que :

- les produits isomères prédominants restent le 2MP et le 3MP et leur sélectivité respective a tendance à diminuer quand la température de la réaction augmente; le rapport 2MP/3MP passe alors de 7,1 à 5,9,

- les isomères dibranchés (2,2DB et 2,3DB) sont également formés et leur sélectivité passe respectivement de 1,7 à 1,2 pour le 2,2DB et de 12,1 à 7,1% pour le 2,3DB; le rapport 2,3DB/2,2DB diminue de 7,1 à 5,9.

#### **- Réaction du méthylcyclopentane:**

Dans les tableaux III.17 et III.18, sont portés les résultats relatifs à l'influence de la température sur la réaction du méthylcyclopentane (MCP) pour des pressions partielles d'hydrogène et d'hydrocarbure respectivement de 756,3 et 3,7 torrs.

Avec le catalyseur Pd/oxyde de tungstène, et entre 280 et 350°C, le taux de conversion passe de 6,5 à 35,9% correspondant à une vitesse spécifique de 54 à 296  $\mu\text{mole/g.h}$ . Avec le catalyseur Pd/zircone sulfatée et entre 250 et 300°C, la conversion passe de 8,9 à 19,1% correspondant à une vitesse spécifique de 263 à 563  $\mu\text{mole/h.g}$ . Ces résultats montrent clairement que le MCP est moins réactif que le n-C<sub>6</sub> alors que ce dernier est le moins réactif des hexanes précédemment étudiés (tableau III.15).

D'une façon générale, le palladium supporté sur zircone sulfatée est plus actif que supporté sur oxyde de tungstène mais il conduit à:

- une sélectivité en produits d'agrandissement de cycle plus faible,
- une sélectivité en produits d'hydrogénolyse plus importante,
- une sélectivité en produits de dégradation des alcanes plus importante.

Sur Pd/WO<sub>3</sub>, l'augmentation de la température de réaction entraîne:

- un accroissement de la vitesse spécifique,
- une augmentation de la sélectivité en produits d'agrandissement de cycle,
- une diminution de la sélectivité en produits d'hydrogénolyse du MCP,
- une diminution des contributions de 2MP, 3MP et nC<sub>6</sub> avec un rapport 3MP/nC<sub>6</sub> qui augmente légèrement de 0,2 à 0,4.

On n'observe pas de formation de produits issus de la coupure exocyclique du MCP (formation de cyclopentane) quand la température de réaction augmente.

**Tableau III.17:** Influence de température de réaction sur la vitesse globale et les sélectivités dans la réaction du méthylcyclopentane sur:

a) catalyseur: PdW

| Temp. (°C) | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/h.g}$ ) | $S_{\text{hydrogénolyse}}$ (%) | $S_{\text{agrandissement}}$ (%) | $S_{\text{craquage}}$ (%) |
|------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 280        | 6.5            | 54                             | 9.7                            | 89.8                            | 0.5                       |
| 300        | 9.3            | 76                             | 9.8                            | 85.7                            | 5.5                       |
| 320        | 11.5           | 95                             | 8.0                            | 89.6                            | 2.4                       |
| 330        | 15.7           | 129                            | 7.1                            | 88.4                            | 4.5                       |
| 340        | 19.1           | 154                            | 6.3                            | 90.8                            | 3.2                       |
| 350        | 35.9           | 296                            | 3.6                            | 95.9                            | 0.5                       |

b) catalyseur: PdZrS

| Temp. (°C) | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/h.g}$ ) | $S_{\text{hydrogénolyse}}$ (%) | $S_{\text{agrandissement}}$ (%) | $S_{\text{craquage}}$ (%) |
|------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 250        | 8.9            | 263                            | 28.7                           | 66.3                            | 5.0                       |
| 270        | 11.9           | 352                            | 27.4                           | 61.6                            | 11.0                      |
| 290        | 15.4           | 454                            | 26.0                           | 52.3                            | 21.7                      |
| 300        | 19.1           | 563                            | 22.2                           | 50.9                            | 27.0                      |
| 320        | 22.6           | 665                            | 17.9                           | 50.1                            | 32.0                      |

Sur Pd/zircone sulfatée, l'augmentation de la température de 250 à 300°C entraîne:

- un accroissement de la vitesse spécifique,
- une diminution de la sélectivité en produits d'agrandissement de cycle,
- une diminution de la sélectivité en produits d'hydrogénolyse,
- une augmentation de la sélectivité en produits de dégradation des alcanes,
- une diminution de la contribution du 2MP et une constance dans la contribution du 3MP et nC<sub>6</sub>. Le rapport 3MP/nC<sub>6</sub> reste constant et égal à 1,3,
- une rupture exocyclique du MCP conduisant à la formation de méthane et de cyclopentane et dont la sélectivité reste constante dans cet intervalle de température.

**Tableau III.18 :** Influence de la température de réaction sur la distribution des produits de la réaction du méthylcyclopentane sur:

a) catalyseur: PdW

| Temp. (°C) | C <sub>1</sub> +cC <sub>5</sub> | 2MP | 3MP | nC <sub>6</sub> | cC <sub>6</sub> +Bz | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|---------------------------------|-----|-----|-----------------|---------------------|---------------------|
| 280        | 0                               | 3.1 | 1.1 | 5.5             | 89.8                | 0.2                 |
| 300        | 0                               | 3.4 | 1.3 | 4.1             | 85.7                | 0.3                 |
| 320        | 0.2                             | 2.9 | 1.3 | 3.6             | 89.6                | 0.3                 |
| 330        | 0.2                             | 2.4 | 0.9 | 3.6             | 88.4                | 0.3                 |
| 340        | 0.2                             | 2.2 | 0.9 | 3.0             | 90.3                | 0.3                 |
| 350        | 0.2                             | 1.3 | 0.6 | 1.5             | 95.8                | 0.4                 |

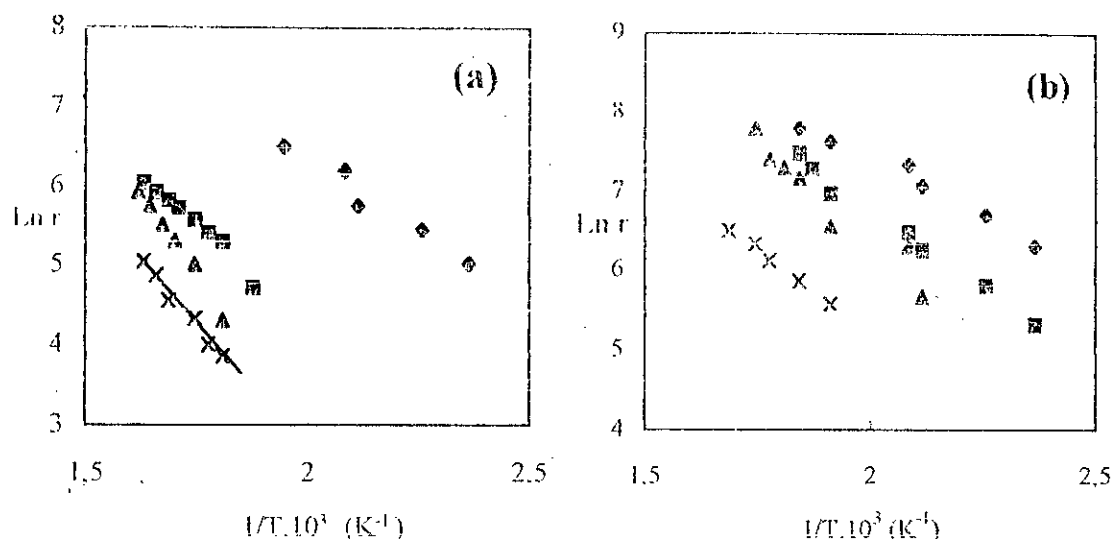
b) catalyseur: PdZrS

| Temp. (°C) | C <sub>1</sub> +cC <sub>5</sub> | 2MP  | 3MP | nC <sub>6</sub> | cC <sub>6</sub> +Bz | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|---------------------------------|------|-----|-----------------|---------------------|---------------------|
| 250        | 3.4                             | 15.3 | 5.5 | 4.5             | 66.7                | 1.2                 |
| 270        | 3.7                             | 12.9 | 6.1 | 4.7             | 61.7                | 1.3                 |
| 290        | 3.8                             | 11.9 | 5.9 | 4.4             | 52.3                | 1.3                 |
| 300        | 3.6                             | 9.8  | 5.0 | 3.8             | 50.9                | 1.3                 |
| 320        | 3.9                             | 6.3  | 4.2 | 3.5             | 50.1                | 1.2                 |

### III.2.5 Résultats cinétiques:

#### - Energies d'activation apparentes:

Les résultats obtenus dans l'étude de l'influence de la température sur la vitesse de réaction sont exploités pour déterminer les différentes énergies d'activation apparentes des réactions des hexanes. On rappelle que ces énergies sont déterminées à pression partielle d'hydrocarbure fixé par le bain réfrigérant anisole en fusion et à pression partielle d'hydrogène égale à la pression atmosphérique. Les figures III.10 (a-b) donnent le logarithme naturel de la vitesse de la réaction en fonction de l'inverse de la température pour ces deux catalyseurs et pour les réactions étudiées. Le calcul des énergies d'activation apparentes est résumé par le tableau III.19.



**Figure III.10(a-b) :** Droites d'Arrhénius obtenues dans la conversion des hexanes sur :

(a) PdW ; (b) PdZrS. Réactifs : ◆ 4MIP ; ■ 2MP ; ▲ nC₆ ; x MCP.

**Tableau III.19:** Energies d'activation apparentes et facteurs exponentiels.

| Catalyseur | Réaction du 4MIP |     | Réaction du 2MP |     | Réaction du nC₆ |     | Réaction du MCP |     |
|------------|------------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|-----------------|-----|
|            | Ea               | lnA | Ea              | lnA | Ea              | lnA | Ea              | lnA |
| PpW        | 7 ± 3            | 13  | 11 ± 3          | 15  | 17 ± 3          | 20  | 14 ± 3          | 16  |
| PdZrS      | 6 ± 3            | 13  | 8 ± 3           | 15  | 11 ± 3          | 17  | 9 ± 3           | 14  |

Ea: (Kcal/mole),  
ln A: (µmole/h.g).

**- Influence de la pression partielle de l'hydrogène:**

Nous avons étudié l'influence de la pression partielle de l'hydrogène sur l'activité globale du catalyseur palladium déposé sur zirconate sulfatée. Les réactifs utilisés sont le 2méthylpentane (2MP), le n-hexane (nC₆) et le méthylcyclopentane (MCP). La pression partielle de l'hydrocarbure est maintenue constante, elle est fixée par le mélange réfrigérant azote liquide-anisole en fusion (-37,5°C). Elle est égale respectivement pour les 03 réactifs à 6,3, 4 et 3,7 torrs. Dans ces conditions, la pression moyenne de l'hydrogène sera prise égale à 754 torrs. La variation de la pression d'hydrogène est réalisée en utilisant comme gaz vecteur dans le bâti expérimental, respectivement, 03 mélanges différents: 100% H₂+0% He, 30% H₂+70% He et 5% H₂+95% He. Ces 03 mélanges donnent respectivement des pressions partielles d'hydrogène de 754, 227 et 38 torrs.

Dans les tableaux III.20 et III.21 sont portés les résultats obtenus à 300°C avec le 2MP, le nC<sub>6</sub> et le MCP comme réactifs. Ces tableaux donnent, d'une part, la vitesse globale et sélectivité en isomérisation, d'autre part, la distribution des produits de la réaction.

Le tableau III.22 donne, à titre d'exemple, le même type de résultats mais obtenus à deux températures de réaction différentes, 250 et 300°C, dans la réaction du nC<sub>6</sub>. Ce tableau précise en particulier et pour la pression d'hydrogène de 38 torrs, l'évolution de la vitesse et de la sélectivité sur un palier d'injection de l'hydrocarbure: ce palier représente le temps de contact de l'hydrocarbure avec le catalyseur et les prélèvements des produits de la réaction se font au début (1<sup>er</sup> prélèvement), au milieu (2<sup>ème</sup> prélèvement) et à la fin (3<sup>ème</sup> prélèvement) du palier.

**Tableau III.20:** Influence de pression de l'hydrogène sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZrS, à 300°C.

| HC              | P <sub>H<sub>2</sub></sub><br>(torrs) | P <sub>H<sub>2</sub></sub> /P <sub>HC</sub> | α <sub>T</sub><br>(%) | r <sub>T</sub><br>(μmole/g.h) | S <sub>isomérisation</sub><br>(%) |
|-----------------|---------------------------------------|---|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 2MP             | 754                                   | 120   | 24.0                  | 2080                          | 78.6                              |
|                 | 226                                   | 36  | 25.4                  | 2198                          | 58.1                              |
|                 | 38                                    | 6   | 9.1                   | 751                           | 31.2                              |
| nC <sub>6</sub> | 754                                   | 189   | 54.0                  | 1714                          | 79.3                              |
|                 | 226                                   | 57  | 48.0                  | 1596                          | 29.8                              |
|                 | 38                                    | 10  | 9.5                   | 407                           | 14.5                              |
| MCP             | 754                                   | 204   | 9.2                   | 543                           | 96.1                              |
|                 | 226                                   | 61  | 15.9                  | 940                           | 94.5                              |
|                 | 38                                    | 10  | 12.8                  | 618                           | 97.8                              |

**Tableau III.21:** Influence de la pression partielle de l'hydrogène sur la distribution des produits de la réaction à 300°C sur PdZrS.

| HC              | P <sub>H<sub>2</sub></sub><br>(torrs) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | cC <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP | Bz+cC <sub>6</sub> |
|-----------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|-------|------|------|-----------------|-----|--------------------|
| 2MP             | 754                                   | 19.5            | 1.8                            | 0.5                            | -               | 1.7   | 13.5  | -    | 36.1 | 27.2            | 0   | 0                  |
|                 | 226                                   | 35.2            | 5.8                            | 2.9                            | -               | 0.9   | 11.5  | -    | 27.6 | 17.8            | 0.5 | 0.1                |
|                 | 38                                    | 43.7            | 23.3                           | 10.8                           | -               | 0.1   | 10.7  | -    | 14.0 | 3.4             | 1.3 | 1.0                |
| nC <sub>6</sub> | 754                                   | 18.6            | 1.8                            | 0.5                            | -               | 2.9   | 9.8   | 38.9 | 26.4 | -               | 0.1 | 0.2                |
|                 | 226                                   | 57.1            | 13.5                           | 3.5                            | -               | 0.9   | 3.4   | 14.8 | 9.8  | -               | 0.4 | 0.6                |
|                 | 38                                    | 58.0            | 26.5                           | 9.0                            | -               | 0.2   | 2.0   | 6.7  | 4.2  | -               | 0.8 | 0.7                |
| MCP             | 754                                   | 2.6             | 0.8                            | 0.4                            | 0.9             | 0     | 0     | 3.6  | 1.9  | 10.2            | -   | 79.5               |
|                 | 226                                   | 3.4             | 2.3                            | 0.6                            | 1.0             | 0     | 0     | 3.3  | 0.7  | 3.2             | -   | 87.4               |
|                 | 38                                    | 0.9             | 1.0                            | 0.2                            | 0               | 0     | 0     | 0.1  | 0.5  | 2.1             | -   | 91.9               |

Le tableau III.20 montre que dans la réaction du 2MP et du nC<sub>6</sub>, la vitesse reste pratiquement constante quand la pression d'hydrogène diminue de 754 à 226 torr. On note ensuite une baisse très importante de celle-ci quand la pression d'hydrogène est abaissée de 226 à 38 torr. Par contre, dans la réaction du MCP, cette vitesse spécifique a tendance à augmenter quand la pression d'hydrogène diminue jusqu'à 226 torr, puis à diminuer légèrement quand la pression d'hydrogène est abaissée de 226 à 38 torr. Nous pouvons dire, en tenant compte de la reproductibilité des résultats, que cette vitesse reste pratiquement constante quand la pression d'hydrogène diminue de la pression atmosphérique à 38 torr.

Dans les réactions du 2MP et du nC<sub>6</sub>, la sélectivité totale en produits isomères diminue fortement avec la diminution de la pression d'hydrogène en faveur de la sélectivité en craquage. Cette évolution, comme le montre le tableau III.21, est marquée par :

- une diminution des rendements en 2MP et 3MP dans la réaction du n-C<sub>6</sub>, le rapport 2MP/3MP reste constant,
- une diminution des rendements en 3MP et nC<sub>6</sub> dans la réaction du 2MP, le rapport 3MP/nC<sub>6</sub> augmente,
- une diminution des isomères multibranchés 2,2DB et 2,3DB,
- une légère augmentation du rendement en MCP,
- une augmentation des réactions de dépropylation, dééthylation et déméthylation, la réaction de dépropylation reste majoritaire.

Dans la réaction du MCP, la diminution de la pression partielle de l'hydrogène a très peu d'influence sur la sélectivité en produits isomères. Celle-ci reste constante et élevée. Par contre on observe une augmentation de la sélectivité des produits issus de l'agrandissement du cycle (benzène et cyclohexane) et une diminution de la sélectivité des produits issus de l'hydrogénolyse du MCP.

Les résultats du tableau III.22 montrent que, la pression partielle de l'hydrogène sur les propriétés catalytiques du catalyseur Pd/ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>-</sup> dans la réaction du n-hexane, a le même effet à 250 ou 300°C, à savoir une diminution de la sélectivité en isomérisation et une augmentation de la sélectivité en craquage. La vitesse spécifique de la réaction étant plus faible à 250°C, la diminution de la sélectivité en isomérisation est moins forte. Ce tableau montre également que pour une pression partielle d'hydrogène de 38 torr, il existe une influence du temps de contact de l'hydrocarbure sur le catalyseur. En effet, un



prélèvement en début de palier conduit à une vitesse spécifique de réaction plus grande qu'un prélèvement en milieu ou en fin de palier. La distribution des produits de la réaction est également affectée comme le montre le tableau III.23.

**Tableau III.22:** Influence de la pression partielle de l'hydrogène sur l'activité et la sélectivité du catalyseur Pd/ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans la réaction du n-hexane à 250 et 300°C.

| P <sub>H<sub>2</sub></sub><br>(torrs) | P <sub>H<sub>2</sub></sub> /P <sub>H<sub>C</sub></sub> | Temp.<br>(°C) | α <sub>T</sub><br>(%) | r <sub>T</sub><br>(μmole/g.h) | S <sub>isomérisation</sub><br>(%) |
|---------------------------------------|--|---------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 754                                   | 189  | 250           | 39.0                  | 1491                          | 97.6                              |
| 226                                   | 57   | 250           | 36.6                  | 1101                          | 82.8                              |
| 38 (1)                                | 10   | 250           | 22.7                  | 693                           | 41.9                              |
| 38 (2)                                | 10   | 250           | 14.6                  | 448                           | 47.2                              |
| 38 (3)                                | 10   | 250           | 14.7                  | 449                           | 50.1                              |
| 754                                   | 189  | 300           | 54.0                  | 1714                          | 79.3                              |
| 226                                   | 57   | 300           | 48.7                  | 1596                          | 29.8                              |
| 38 (1)                                | 10   | 300           | 41.8                  | 871                           | 15.7                              |
| 38 (2)                                | 10   | 300           | 19.5                  | 407                           | 14.5                              |
| 38 (3)                                | 10   | 300           | 20.7                  | 432                           | 12.6                              |

(1): 1<sup>er</sup> prélèvement, (2): 2<sup>ème</sup> prélèvement, (3): 3<sup>ème</sup> prélèvement.

**Tableau III.23:** Influence de la pression partielle de l'hydrogène sur la distribution des produits de la réaction du n-hexane à 250 et 300°C sur PdZrS.

| P <sub>H<sub>2</sub></sub><br>(torrs) | T<br>(°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | MCP | Bz+cC <sub>6</sub> |
|---------------------------------------|-----------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----|--------------------|
| 754                                   | 250       | 1.8             | 0.5                            | 0.2                            | 2.1   | 12.4  | 50.0 | 32.6 | 0.5 | 0                  |
| 226                                   | 250       | 3.1             | 3.5                            | 4.1                            | 1.4   | 11.6  | 42.5 | 27.3 | 0.1 | 0                  |
| 38 (1)                                | 250       | 10.8            | 17.3                           | 13.8                           | 1.4   | 7.1   | 30.0 | 18.7 | 0.3 | 0                  |
| 38 (2)                                | 250       | 10.5            | 19.9                           | 16.8                           | 1.2   | 7.0   | 27.4 | 16.3 | 0.9 | 0                  |
| 38 (3)                                | 250       | 14.0            | 21.0                           | 17.0                           | 1.0   | 6.5   | 25.3 | 15.5 | 1.3 | 0                  |
| 754                                   | 300       | 18.6            | 1.8                            | 0.5                            | 2.9   | 9.8   | 38.9 | 26.4 | 0.1 | 0.2                |
| 226                                   | 300       | 57.1            | 13.5                           | 3.5                            | 0.9   | 3.4   | 14.8 | 9.8  | 0.4 | 0.6                |
| 38 (1)                                | 300       | 55.9            | 22.4                           | 6.1                            | 0.4   | 1.8   | 7.5  | 4.8  | 0.2 | 1.0                |
| 38 (2)                                | 300       | 58.0            | 26.5                           | 9.0                            | 0.2   | 2.0   | 6.7  | 4.2  | 0.8 | 0.7                |
| 38 (3)                                | 300       | 52.6            | 25.1                           | 7.2                            | 0     | 1.2   | 5.4  | 3.2  | 0.8 | 1.7                |

(1): 1<sup>er</sup> prélèvement, (2): 2<sup>ème</sup> prélèvement, (3): 3<sup>ème</sup> prélèvement.

**- Influence de la pression partielle de l'hydrocarbure:**

L'influence de la pression partielle de l'hydrocarbure a été étudiée seulement dans la réaction de conversion du n-hexane à 250 et 300°C. La variation de cette pression

partielle est réalisée en utilisant différents mélanges réfrigérants et qui se résument comme suit. On utilise pour ces essais de l'hydrogène pur à 100% comme gaz vecteur.

| mélange réfrigérant         | température (°C) | pression partielle du n-C <sub>6</sub> (torrs) |
|-----------------------------|------------------|--|
| glace en fusion             | 0                | 41   |
| alcool benzylique en fusion | -18              | 15,2   |
| anisole en fusion           | -37,5            | 4  |
| chloroforme en fusion       | -63              | 0,6  |

Les tableaux III.24 et III.25 qui suivent donnent les résultats obtenus dans cette étude.

**Tableau III.24:** Influence de la pression partielle de l'hydrocarbure sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZrS dans la réaction du n-hexane à 250 et 300°C.

| P <sub>H<sub>2</sub></sub> /P <sub>H<sub>C</sub></sub><br>(torrs) | P <sub>H<sub>2</sub></sub> /P <sub>H<sub>C</sub></sub> | Temp.<br>(°C) | α <sub>T</sub><br>(%) | r <sub>T</sub><br>(μmole/g h) | S <sub>isomérisation</sub><br>(%) |
|---|--|---------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 41.0  | 18   | 250           | 52.5                  | 6417                          | 94.1                              |
| 15.2  | 49   | 250           | 40.9                  | 3411                          | 97.7                              |
| 4.0   | 189  | 250           | 36.7                  | 1199                          | 97.7                              |
| 0.6   | 1267   | 250           | 31.3                  | 235                           | 97.3                              |
| 41.0  | 18   | 300           | 61.2                  | 7487                          | 64.0                              |
| 15.2  | 49   | 300           | 56.5                  | 5232                          | 70.0                              |
| 4.0   | 189  | 300           | 54.0                  | 1714                          | 79.3                              |
| 0.6   | 1267   | 300           | 44.3                  | 333                           | 81.8                              |

**Tableau III.25:** Influence de la pression partielle de l'hydrocarbure sur la distribution des produits de la réaction du n-hexane à 250 et 300°C sur PdZrS.

| P <sub>H<sub>C</sub></sub><br>(torrs) | T<br>(°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | MCP | Bz+cC <sub>6</sub> |
|---------------------------------------|-----------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----|--------------------|
| 41.0                                  | 250       | 3.2             | 2.1                            | 1.3                            | 3.3   | 12.8  | 47.4 | 30.5 | 0.2 | 0                  |
| 15.2                                  | 250       | 1.4             | 0.4                            | 0.7                            | 2.5   | 12.3  | 49.9 | 32.6 | 0.4 | 0                  |
| 4.0                                   | 250       | 1.3             | 0.3                            | 0.3                            | 2.1   | 12.1  | 50.1 | 32.9 | 0.5 | 0                  |
| 0.6                                   | 250       | 0.9             | 1.5                            | 0.6                            | 1.9   | 11.9  | 49.9 | 33.1 | 0.6 | 0                  |
| 41.0                                  | 300       | 28.8            | 6.1                            | 2.7                            | 2.8   | 8.0   | 31.6 | 21.3 | 0.2 | 0.1                |
| 15.2                                  | 300       | 25.9            | 3.5                            | 1.4                            | 2.6   | 8.4   | 35.0 | 23.6 | 0.2 | 0.2                |
| 4.0                                   | 300       | 18.6            | 1.8                            | 0.5                            | 2.9   | 9.8   | 38.9 | 26.4 | 0.1 | 0.2                |
| 0.6                                   | 300       | 15.1            | 1.6                            | 0                              | 2.3   | 9.1   | 41.7 | 28.8 | 0   | 0                  |

Ces tableaux montrent, en particulier, que la vitesse spécifique de la réaction du nC<sub>6</sub> décroît fortement quand la pression partielle de l'hydrocarbure diminue. Par contre on

observe une augmentation de la sélectivité en isomérisation et une diminution de la sélectivité en craquage. A 250 ou à 300°C, on observe que:

- les contributions du 2MP et 3MP augmentent,
- le rapport 2MP/3MP reste pratiquement constant et égal à 1,5,
- la contribution en 2,2DB et 2,3DB augmente légèrement avec un rapport qui passe de 2,8 à 4 à 300°C quand la pression partielle diminue de 41 à 6,6 torrs,
- la réaction de dépropylation reste la réaction majoritaire dans le craquage et elle tend à diminuer avec la diminution de la pression de l'hydrocarbure.

*- Ordres des réactions par rapport à la pression de l'hydrogène et de l'hydrocarbure:*

Des études précédentes, nous avons tenté de calculer les ordres de réaction par rapport aux pressions partielles des réactifs.

Comme nous l'avons déjà constaté, on note deux domaines des pressions partielles de l'hydrogène dans lesquels l'évolution de la vitesse se fait différemment:

- le premier domaine correspondant à des pressions allant de 754 torrs à 227 torrs dans lequel les vitesses spécifiques des réactions du nC6 et du 2MP restent pratiquement constantes. Ce qui conduit, dans cet intervalle, à un ordre par rapport à la pression d'hydrogène égal à zéro. Dans la réaction du MCP l'ordre serait plutôt négatif car la vitesse augmente légèrement quand la pression d'hydrogène diminue.

- le deuxième domaine correspondant à des pressions de 227 à 38 torrs dans lequel une baisse de l'activité du catalyseur est observé, ce qui conduit à un ordre positif par rapport à la pression de l'hydrogène. Ce résultat est en contradiction avec les résultats du tableau I.1 (chapitre I) et suppose que l'on est en présence d'une catalyse métallique. Ce qui n'est pas le cas. Nous pensons que cette baisse de la vitesse spécifique est plutôt due à une désactivation rapide du catalyseur par dépôt de coke. Ce coke proviendrait du taux d'oléfines élevé présents dans les produits de la réaction du fait que l'on travaille à des pressions très basse d'hydrogène. Cette hypothèse est réconfortée en regardant l'évolution, à la pression d'hydrogène de 38 torrs, de la vitesse de la réaction sur un palier (prélèvement 1 à 3).

L'étude de l'influence de la pression de l'hydrocarbure, particulièrement dans la réaction du nC<sub>6</sub>, nous permet de calculer l'ordre de la réaction par rapport à la pression de

l'hydrocarbure. Cet ordre est égal à 0,8 quelque soit la température de réaction (250 ou 300°C). Cette ordre positif explique le fait que la vitesse augmente avec la pression du nC<sub>6</sub>.

**Tableau III.26:** Ordre de réaction par rapport au réactif.

| Temp.(°C) | ordre/nC <sub>6</sub> |
|-----------|-----------------------|
| 250       | 0,8 ± 0,1             |
| 300       | 0,8 ± 0,1             |

**Tableau III.27:** Ordre de réaction par rapport par à l'hydrogène à 300°C ( 754 < P<sub>H<sub>2</sub></sub> < 227 torr

|                             | Ordre/H <sub>2</sub> |
|-----------------------------|----------------------|
| Réaction du 2MP             | ≈ 0                  |
| Réaction du nC <sub>6</sub> | ≈ 0                  |
| réaction du MCP             | ≈ 0                  |

**III.2.6 Effet des conditions de prétraitement des catalyseurs Pd/oxyde de tungstène et Pd/zircone sulfatée :**

De par leur support, ces deux catalyseurs peuvent présenter des réactivités catalytiques qui dépendent fortement des conditions de prétraitement (calcination et réduction). En effet, la présence des ions sulfates retarde la cristallisation de l'oxyde de zirconium et stabilise sa surface spécifique. Ce phénomène dépend des conditions de traitement thermique. De plus, et travaillant sous flux d'hydrogène lors des tests catalytiques, les ions sulfates peuvent subir des réductions partielles ou totales en fonction de la température de réaction.

De son côté, l'oxyde de tungstène étant un oxyde réductible, peut se réduire partiellement lors des traitements thermiques et modifier la réactivité catalytique du catalyseur résultant.

A la lumière de ces remarques, nous nous sommes intéressés dans ce paragraphe à étudier l'influence des conditions de prétraitement sur ces 02 catalyseurs.

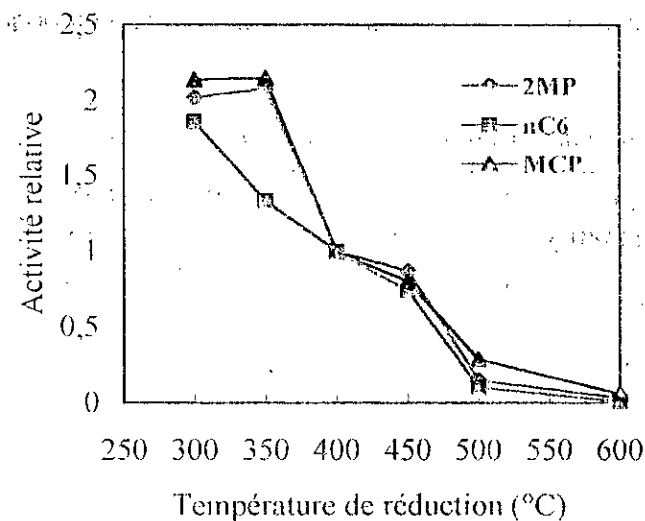
**- Effet de la température de réduction sur le catalyseur Pd/oxyde de tungstène :**

Après imprégnation du chlorure de palladium tétraamine sur l'oxyde de tungstène, la catalyseur résultant est calciné à 400°C pendant 6 heures sous flux d'oxygène. Il est ensuite réduit à des températures allant de 300 à 600°C. Toutes ces réductions sont faites dans un four annexe au micropilote. Ces catalyseurs sont reconditionnés in situ sous hydrogène pendant une heure à la température de réaction (300°C) avant l'injection de l'hydrocarbure.

Le tableau III.28 donne les résultats des vitesses et des sélectivités obtenues sur ce catalyseur à 300°C en fonction de sa température de réduction. La figure III.11 illustre l'évolution de la vitesse relative pour chaque réactif étudié. Cette vitesse relative est calculée par rapport à celle obtenue pour chacun des réactifs quand le catalyseur est réduit à 400°C.

**Tableau III.28:** Effet de la température de réduction sur l'activité du catalyseur PdW:

| Hydrocarbure | Température de réduction (°C) | $\alpha$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/h.g}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$ (%) |
|--------------|-------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 2MP          | 300                           | 43.3         | 564                            | 99.1                           |
|              | 350                           | 44.1         | 582                            | 99.4                           |
|              | <b>400</b>                    | <b>22.1</b>  | <b>279</b>                     | <b>99.7</b>                    |
|              | 450                           | 20.9         | 243                            | 98.6                           |
|              | 500                           | 3.35         | 41                             | 98.0                           |
|              | 600                           | 0.8          | 8                              | 96.4                           |
| nC6          | 300                           | 25.9         | 274                            | 98.3                           |
|              | 350                           | 19.7         | 195                            | 98.7                           |
|              | <b>400</b>                    | <b>16.8</b>  | <b>147</b>                     | <b>99.2</b>                    |
|              | 450                           | 11.1         | 109                            | 95.9                           |
|              | 500                           | 1.7          | 15                             | 94.1                           |
|              | 600                           | 1.3          | 12                             | 91.2                           |
| MCP          | 300                           | 20.8         | 180                            | 99.4                           |
|              | 350                           | 19.9         | 181                            | 99.8                           |
|              | <b>400</b>                    | <b>8.1</b>   | <b>67</b>                      | <b>99.9</b>                    |
|              | 450                           | 9.7          | 84                             | 98.4                           |
|              | 500                           | 2.8          | 24                             | 98.0                           |
|              | 600                           | 0.7          | 5                              | 87.0                           |



**Figure III.11 :** Effet de la température de réduction sur l'activité du catalyseur PdW. (Température de réaction 300°C ; catalyseur calciné à 400°C)

Ces résultats montrent que lorsque la température de réduction augmente l'activité du catalyseur diminue fortement. Avec le  $nC_6$  comme réactif, elle diminue dès la température de réduction de 300°C. Avec le 2MP et le MCP, la vitesse reste constante pour des températures de réduction comprises entre 300 et 350°C ensuite elle diminue lorsque celle-ci augmente. Les sélectivités en produits isomères restent très élevées quelque soit la température de réduction. On n'observe pas de réaction de craquage.

**- Effet de la température de calcination sur l'activité du catalyseur Pd/zircone sulfatée dans les réactions du 2MP,  $nC_6$  et MCP:**

Après imprégnation du chlorure de palladium tétraamine sur la zircone sulfatée, une série de catalyseurs est préparée en faisant varier la température de calcination.

Ainsi 04 échantillons sont préparés en les calcinant respectivement à 575, 600, 625 et 650°C pendant 6 heures sous flux d'oxygène. Ces 04 échantillons subissent ensuite une réduction à la même température de 300°C pendant 3 heures sous flux d'hydrogène.

Les résultats obtenus lors de cette étude sont résumés par les tableaux numérotés de III.29 à III.32 qui donnent, pour deux températures de réaction (250 et 300°C), la vitesse spécifique, la sélectivité en isomérisation ainsi que les distributions en produits de la réaction. La figure III.12 donne l'évolution de cette activité à 300°C pour les trois réactifs précités.

Ces résultats montrent que l'activité ainsi que la sélectivité et les distributions en produits de la réaction sont fortement affectées par la température de calcination du catalyseur Pd/zircone sulfatée. Calciné à 620-630°C, ce catalyseur présente un maximum d'activité. Au delà de cette température, son activité diminue. Ce résultat est reproductible quelque soit le réactif de départ et pour les deux températures de réaction fixées.

En ce qui concerne les distributions en produits de la réaction, et quelque soit l'hydrocarbure de départ, on peut remarquer que:

- la sélectivité en produits isomères présente un minimum pour des températures de calcination du catalyseur de 620-630°C; au delà de cette température elle augmente,
- la sélectivité en produits de craquage a la tendance inverse que celle des produits isomères. La réaction majoritaire de craquage demeure la réaction de dépropylation.

A 250°C, les vitesses spécifiques du 2MP, n-C<sub>6</sub>, et MCP sont plus faibles qu'à la température de 300°C, les sélectivités en produits isomères plus importantes et les réactions de craquage moins importantes.

**Tableau III.29:** Effet de la température de calcination sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZrS : température de réaction 250°C, catalyseur réduit à 300°C.

| HC               | Temp. de calcination (°C) | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | S isomérisation (%) |
|------------------|---------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------|
| 2MP              | 575                       | 16.6           | 941                            | 98.7                |
| 2MP              | 600                       | 27.0           | 1362                           | 95.7                |
| 2MP              | 625                       | 45.7           | 2598                           | 86.2                |
| 2MP              | 650                       | 18.5           | 770                            | 98.7                |
| n-C <sub>6</sub> | 275                       | 9.5            | 546                            | 92.3                |
| n-C <sub>6</sub> | 600                       | 13.6           | 861                            | 91.3                |
| n-C <sub>6</sub> | 625                       | 14.5           | 834                            | 82.4                |
| n-C <sub>6</sub> | 650                       | 7.2            | 412                            | 98.9                |
| MCP              | 275                       | 8.1            | 239                            | 99.3                |
| MCP              | 600                       | 8.9            | 263                            | 95.3                |
| MCP              | 625                       | 10.0           | 295                            | 90.4                |
| MCP              | 650                       | 7.3            | 217                            | 99.6                |

**Tableau III.30:** Effet de la température de calcination sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZrS ; température de réaction 300°C, catalyseur réduit à 300°C.

| HC               | Temp. de calcination (°C) | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | S isomérisation (%) |
|------------------|---------------------------|----------------|--------------------------------|---------------------|
| 2MP              | 275                       | 27.0           | 1541                           | 91.6                |
| 2MP              | 600                       | 33.8           | 1708                           | 61.3                |
| 2MP              | 625                       | 56.9           | 3234                           | 37.8                |
| 2MP              | 650                       | 29.5           | 1679                           | 83.8                |
| n-C <sub>6</sub> | 275                       | 18.5           | 1067                           | 92.6                |
| n-C <sub>6</sub> | 600                       | 29.2           | 1845                           | 63.0                |
| n-C <sub>6</sub> | 625                       | 26.9           | 1546                           | 27.0                |
| n-C <sub>6</sub> | 650                       | 19.5           | 1126                           | 87.0                |
| MCP              | 275                       | 13.4           | 396                            | 96.0                |
| MCP              | 600                       | 19.0           | 563                            | 73.3                |
| MCP              | 625                       | 27.2           | 805                            | 61.3                |
| MCP              | 650                       | 18.7           | 552                            | 96.4                |

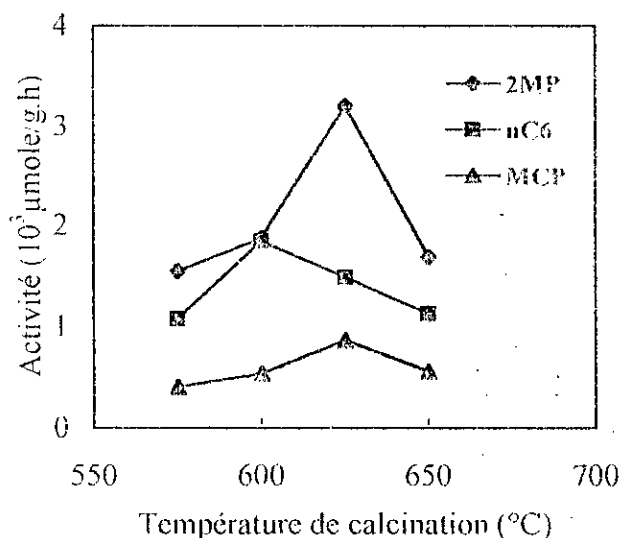
**Tableau III.31:** Effet de la température de calcination du catalyseur PdZrS sur la distribution des produits de la réaction à 250°C:

| HC              | Temp. de cal. (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | C <sub>1</sub> +cC <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP   | nC <sub>6</sub> | MCP | Bz+cC <sub>6</sub> |
|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------|-------|------|-------|-----------------|-----|--------------------|
| 2MP             | 575                | 0.8             | 0.2                            | 0.2                            | 0                               | 1.9   | 18.5  | -    | 47.5  | 30.7            | 0   | 0                  |
| 2MP             | 600                | 3.2             | 0.9                            | 0.4                            | 0                               | 1.3   | 25.4  | -    | 51.0  | 18.0            | 0   | 0                  |
| 2MP             | 625                | 10.5            | 2.7                            | 1.4                            | 0                               | 1.2   | 23.7  | -    | 48.4  | 12.7            | 0   | 0                  |
| 2MP             | 650                | 0.2             | 0.1                            | 0.2                            | 0                               | 1.5   | 21.6  | -    | 47.9  | 27.7            | 0   | 0                  |
| nC <sub>6</sub> | 575                | 0.5             | 0.1                            | 0                              | 0                               | 1.4   | 10.7  | 52.6 | 33.6  | -               | 1.0 | 0                  |
| nC <sub>6</sub> | 600                | 7.0             | 1.3                            | 0.5                            | 0                               | 1.3   | 11.2  | 47.0 | 30.0  | -               | 1.5 | 0                  |
| nC <sub>6</sub> | 625                | 14.3            | 2.7                            | 1.0                            | 0                               | 1.0   | 10.8  | 43.1 | 26.2  | -               | 1.4 | 0                  |
| nC <sub>6</sub> | 650                | 0.9             | 0                              | 0                              | 0                               | 1.4   | 10.7  | 53.5 | 331.9 | -               | 1.3 | 0                  |
| MCP             | 575                | 0               | 0                              | 0                              | 0.6                             | 0     | 0     | 2.2  | 1.0   | 5.6             | -   | 89.7               |
| MCP             | 600                | 1.6             | 3.0                            | 1.4                            | 33.4                            | 0     | 0     | 15.3 | 5.5   | 4.5             | -   | 66.7               |
| MCP             | 625                | 3.7             | 5.8                            | 2.6                            | 2.3                             | 0     | 0     | 15.5 | 7.4   | 7.4             | -   | 55.6               |
| MCP             | 650                | 0               | 0                              | 0                              | 0.4                             | 0     | 0     | 3.4  | 1.2   | 10.8            | -   | 83.8               |

**Tableau III.32:** Effet de la température de calcination du catalyseur PdZrS sur la distribution des produits de la réaction à 300°C:

| HC              | Temp. de cal. (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | C <sub>1</sub> +cC <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP | Bz+cC <sub>6</sub> |
|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|-----|--------------------|
| 2MP             | 575                | 7.3             | 0.6                            | 0.3                            | 0                               | 2.5   | 14.7  | -    | 39.3 | 35.0            | 0   | 0                  |
| 2MP             | 600                | 33.7            | 3.9                            | 2.0                            | 0                               | 1.0   | 15.0  | -    | 31.4 | 13.5            | 0   | 0                  |
| 2MP             | 625                | 58.5            | 6.3                            | 2.8                            | 0                               | 0.7   | 8.5   | -    | 17.4 | 6.7             | 0.2 | 0                  |
| 2MP             | 650                | 14.5            | 1.4                            | 0.5                            | 0                               | 2.3   | 14.3  | -    | 35.9 | 31.2            | 0.1 | 0                  |
| nC <sub>6</sub> | 575                | 6.6             | 0.6                            | 0.2                            | 0                               | 2.1   | 10.6  | 47.8 | 31.4 | -               | 0.5 | 0.2                |
| nC <sub>6</sub> | 600                | 35.8            | 3.4                            | 1.2                            | 0                               | 1.2   | 7.1   | 32.6 | 21.2 | -               | 0.8 | 0.2                |
| nC <sub>6</sub> | 625                | 64.6            | 6.9                            | 2.4                            | 0                               | 0.6   | 3.3   | 13.6 | 8.9  | -               | 0.6 | 0.2                |
| nC <sub>6</sub> | 650                | 11.8            | 1.0                            | 0.3                            | 0                               | 1.9   | 9.1   | 48.5 | 27.0 | -               | 0.3 | 0.2                |
| MCP             | 575                | 1.8             | 2.0                            | 1.0                            | 1.3                             | 0     | 0     | 5.3  | 3.2  | 10.5            | -   | 75.6               |
| MCP             | 600                | 14.4            | 10.0                           | 4.0                            | 3.6                             | 0     | 0     | 9.8  | 5.0  | 3.8             | -   | 50.9               |
| MCP             | 625                | 23.8            | 15.0                           | 5.5                            | 3.6                             | 0     | 0     | 9.0  | 4.9  | 5.4             | -   | 38.2               |
| MCP             | 650                | 1.9             | 0.9                            | 0.9                            | 1.0                             | 0     | 0     | 3.0  | 1.6  | 3.5             | -   | 87.3               |





**Figure III.12 :** Effet de la température de calcination sur l'activité du catalyseur PdZrS . Température de réaction 300°C ; catalyseur réduit à 300°C)

**- Effet de la température de réduction sur l'activité du catalyseur PdZrS :**

Une deuxième série de 05 échantillons est préparée en faisant varier cette fois-ci la température de réduction. Les 05 échantillons sont préalablement calcinés à la même température de 600°C pendant 6 heures sous flux d'oxygène ensuite réduits respectivement à 300, 350, 375, 400 et 450°C sous flux d'hydrogène pendant 3 heures.

Les résultats obtenus avec cette 2ème série de catalyseurs sont résumés par les tableaux III.33 et III.34 qui donnent respectivement pour la réaction du 2MP, la vitesse spécifique, la sélectivité en isomérisation ainsi que la distribution des produits de la réaction en fonction de la température de réduction du catalyseur. La figure III.13 donne l'évolution de cette activité en fonction de la température de réduction.

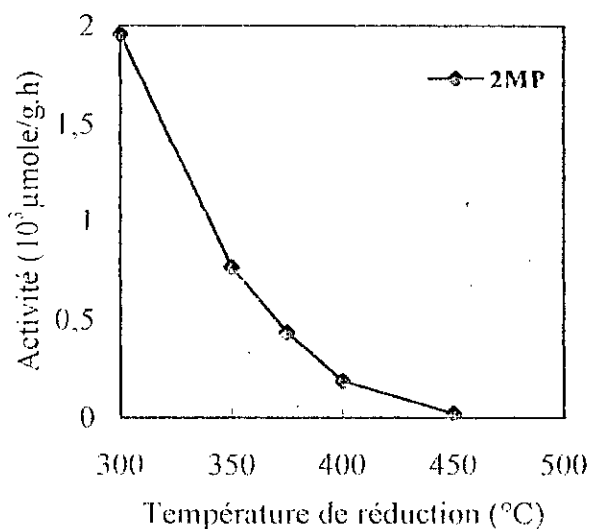
Là aussi, on voit un effet négatif de la température de réduction sur les propriétés catalytiques de ce catalyseur. L'activité est pratiquement nulle quand le catalyseur est réduit à 450°C. Réduit à 350°C, au lieu de 300°C, son activité diminue d'un facteur de 2,5.

**Tableau III.33:** Effet de la température de réduction sur l'activité du catalyseur PdZrS dans la réaction du 2MP à 300°C (catalyseur calciné à 600°C).

| Température de Réduction (°C) | $\alpha$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$ (%) |
|-------------------------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 300                           | 33.8         | 1708                           | 61.3                           |
| 350                           | 13.5         | 767                            | 83.2                           |
| 375                           | 7.7          | 436                            | 84.4                           |
| 400                           | 3.3          | 187                            | 92.6                           |
| 450                           | 0.9          | 25                             | 98.3                           |

**Tableau III.34:** Effet de la température de réduction sur la distribution des produits de la réaction du 2MP à 300°C sur PdZrS (catalyseur calciné à 600°C).

| Temp.de red. (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 3MP  | nC <sub>6</sub> |
|-------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-----------------|
| 300               | 18.2            | 2.2                            | 0.7                            | 1.3   | 13.7  | 37.0 | 22.9            |
| 350               | 14.9            | 1.8                            | 0.6                            | 1.9   | 16.0  | 35.7 | 29.5            |
| 375               | 14.5            | 0.3                            | 0.2                            | 2.2   | 18.0  | 33.6 | 30.6            |
| 400               | 5.9             | 0.8                            | 0                              | 2.4   | 25.0  | 32.5 | 32.4            |
| 450               | 1.7             | 0                              | 0                              | 0     | 68.9  | 28.6 | 0.8             |



**Figure III.13 :** Effet de la température de réduction sur l'activité du catalyseur PdZrS ; température de réaction 300°C ; catalyseur calciné à 600°C.

### **III.2.7: Stabilité du catalyseur Pd/zircone sulfatée :**

Nous avons vu dans l'étude de l'effet de la pression partielle de l'hydrogène sur l'activité du catalyseur Pd/zircone sulfatée que, l'ordre cinétique par rapport à cette pression est pratiquement nul pourvu que l'on travaille à des pressions supérieures à 226 torrs. Il faut rappeler que les mesures de vitesses sont réalisées à l'instant initial de la réaction. Qu'en est-il de cette activité quand la catalyseur travaille en fonction du temps? Est-ce que l'évolution de cette activité en fonction du temps est la même dans le domaine de pression partielle d'hydrogène compris entre 226 et 754 torrs?

C'est à ces deux principales questions auxquelles nous voulons trouver réponse dans l'étude que nous nous sommes proposés de mener en mesurant l'activité du catalyseur PdZrS en fonction du temps et à 02 pressions partielles différentes:  $P_{H_2} = 754$  torrs et  $P_{H_2} = 226$  torrs. Ces pressions correspondantes respectivement aux rapports  $P_{112}/P_{110} = 120$  et  $P_{112}/P_{110} = 36$ . Le réactif est le 2MP et la température de la réaction égale à 300°C. La pression partielle de l'hydrocarbure est fixé par le réfrigérant anisole en fusion et la pression partielle de l'hydrogène constante est proche de la pression atmosphérique.

L'opération consiste à mettre au contact du catalyseur un flux continu d'hydrocarbure et procéder à des prélèvements de produits de la réaction à des intervalles de temps réguliers. Les tableaux III.35 et III.36 donnent en fonction du temps de réaction la vitesse spécifique de ce catalyseur dans la réaction du 2MP à 300°C ainsi que l'évolution de la distribution des produits de la réaction.

Sous flux de 2MP pendant 5 heures et à la pression d' $H_2$  proche de la pression atmosphérique, ce catalyseur perd seulement 15% de son activité initiale mesurée à  $t = 0$  mn. Le taux de conversion passe alors de 34,5 à 29,3%. Ceci montre que dans ces conditions, ce catalyseur est relativement stable.

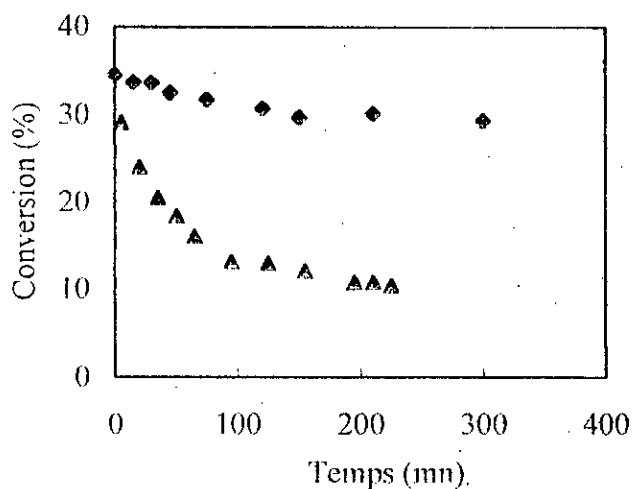
La sélectivité en produits isomères évolue très peu en fonction du temps de réaction et les différentes distributions des produits de la réaction restent pratiquement constantes. On note une légère baisse du rapport 3MP/nC<sub>6</sub> de 2,1 à 1,5. Par contre et sous une pression d' $H_2$  de 226 torrs, on remarque que ce catalyseur perd près de 65% de sa conversion initiale pendant les 100 premières minutes. En effet, cette conversion passe de 29 à 10% pour se stabiliser ensuite. La sélectivité en isomérisation ainsi que la distribution en produits de la réaction restent constantes en fonction du temps et sont très peu affectées par la pression d'hydrogène.

**Tableau III.35:** Réactivité du catalyseur Pd/ZrSen fonction du temps.  
(réactif: 2MP, température: 300°C).

| Temps<br>(mn) | $P_{H_2}/P_{HC} = 120$ |                                   |                                   | $P_{H_2}/P_{HC} = 36$ |                                   |                                   |
|---------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|               | $\alpha$<br>(%)        | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$<br>(%) | $\alpha$<br>(%)       | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$<br>(%) |
| 0             | 34.5                   | 1962                              | 59.5                              | 29.1                  | 1560                              | 55.9                              |
| 15            | 33.7                   | 1916                              | 59.1                              | 24.0                  | 1284                              | 58.5                              |
| 30            | 33.6                   | 1907                              | 60.8                              | 20.5                  | 1094                              | 54.0                              |
| 45            | 32.5                   | 1849                              | 63.1                              | 18.4                  | 982                               | 52.1                              |
| 75            | 31.7                   | 1801                              | 59.1                              | 16.0                  | 855                               | 54.0                              |
| 120           | 30.7                   | 1747                              | 59.1                              | 12.9                  | 690                               | 53.9                              |
| 150           | 29.7                   | 1690                              | 60.9                              | 12.0                  | 641                               | 54.7                              |
| 210           | 30.1                   | 1711                              | 60.2                              | 10.7                  | 571                               | 56.4                              |
| 300           | 29.3                   | 1668                              | 60.7                              | 10.3                  | 548                               | 56.5                              |

**Tableau III.36:** Distribution des produits de la réaction du 2MP à 300°C sur PdZrS en fonction du temps:

| t<br>(mn) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 3MP  | nC <sub>6</sub> | Bz+cC <sub>6</sub> | 3MP<br>nC6 | iC <sub>4</sub><br>C <sub>4</sub> | iC <sub>5</sub><br>C <sub>5</sub> |
|-----------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-----------------|--------------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0         | 43.9            | 4.6                            | 2.3                            | 0.8   | 11.7  | 24.8 | 11.9            | 0.1                | 2.1        | 4.8                               | 7.1                               |
| 15        | 38.5            | 4.0                            | 2.0                            | 1.5   | 13.1  | 26.8 | 14.0            | 0.1                | 1.9        | 3.6                               | 8.3                               |
| 30        | 40.5            | 4.5                            | 2.1                            | 1.3   | 12.4  | 25.7 | 13.4            | 0.1                | 1.9        | 3.5                               | -                                 |
| 45        | 38.7            | 4.1                            | 1.9                            | 1.2   | 12.9  | 26.8 | 14.1            | 0.3                | 1.9        | 3.8                               | 11.1                              |
| 75        | 37.0            | 4.2                            | 1.9                            | 1.3   | 12.9  | 27.4 | 15.2            | 0.1                | 1.8        | 3.1                               | 5.6                               |
| 120       | 35.8            | 3.6                            | 1.7                            | 1.2   | 13.2  | 28.3 | 16.1            | 0.1                | 1.8        | 3.4                               | 7.1                               |
| 150       | 34.3            | 3.4                            | 1.7                            | 1.2   | 13.0  | 28.9 | 17.4            | 0.1                | 1.7        | 3.2                               | 5.0                               |
| 210       | 35.3            | 3.3                            | 1.5                            | 1.5   | 12.8  | 27.9 | 17.6            | 0.1                | 1.6        | 2.9                               | 6.3                               |
| 300       | 34.8            | 3.3                            | 1.4                            | 1.3   | 12.2  | 27.9 | 18.8            | 0.3                | 1.5        | 2.5                               | 5.3                               |



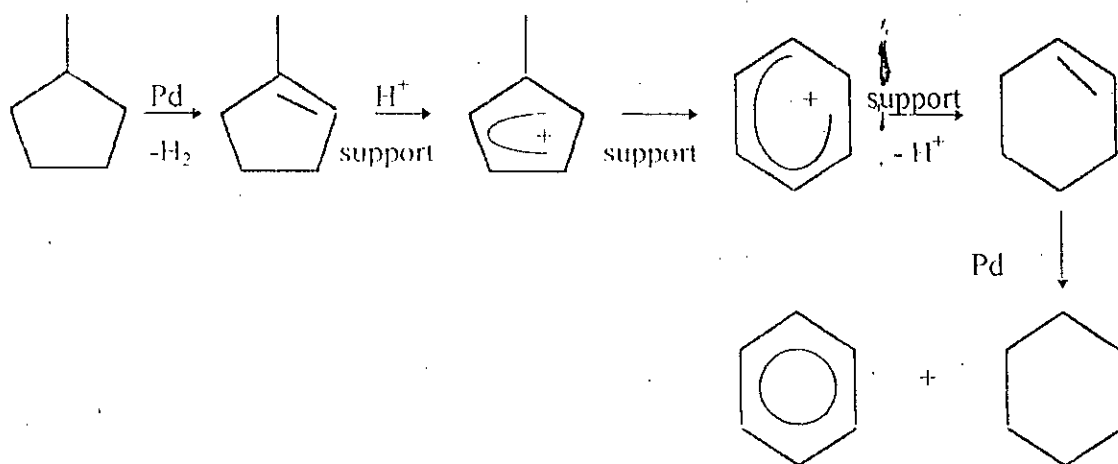
**Figure III.14 :** Stabilité du catalyseur PdZrS.  
réactif : 2MP ; T = 300°C ; ▲  $P_{H_2}/P_{HC}=36$  ; ◆  $P_{H_2}/P_{HC}= 120$ .

### III.2.8: Discussion sur les système Pd/oxyde de tungstène et Pd/zircone sulfatée :

L'étude de ces 02 catalyseurs a montré que le palladium a complètement perdu son caractère métallique de part l'influence très grande du support.

En regardant tout d'abord la grande sélectivité de ces catalyseurs vis à vis de la formation des isomères, nous avons noter que quelque soit l'hydrocarbure de départ (2MP, 4MIP ou nC6), les réactions d'isomérisation représentent plus de 90% de l'ensemble des réactions et que par ailleurs, des produits ramifiés tels que le 2,2DB et le 2,3DB sont formés.

A partir du MCP comme réactif, la réaction d'agrandissement du cycle conduisant à la formation du cyclohexane et de benzène représente 80 à 85% de l'ensemble des réactions, le reste est constitué de réaction d'hydrogénolyse du MCP. Cette grande sélectivité obtenue pour les produits d'agrandissement de cycle à partir du MCP serait due à la forte acidité de Bronsted [3,4] selon un mécanisme bifonctionnel. En effet, le MCP peut se déshydrogéner sur un site métallique pour former le méthylcyclopentène qui en s'adsorbant sur le site acide du support va former un ion carbénium. Cet ion carbénium s'isomériser par agrandissement de cycle pour conduire au cyclohexène qui subit une déshydrogénation ou une hydrogénation pour former du benzène ou du cyclohexane. Le schéma suivant résume ce mécanisme:



Il n'y a pratiquement pas de réaction de dégradation de réactif avec PdW. Avec la zircone sulfatée, ces réactions représentent 10% environ. Il faut noter par ailleurs que le catalyseur PdZrS est 5 à 6 fois plus réactif que le catalyseur PdW.

Ces principaux résultats montrent que ces catalyseurs favorisent la production des hydrocarbures ramifiés (mono ou dibranchés) et cycliques ( benzène + cyclohexane). Ces résultats sont très intéressants dans la mesure où ils permettent d'accroître l'indice d'octane des essences. Il serait intéressant également de travailler avec les heptanes car les réactions d'agrandissement de cycle pentanique conduisent à la formation de toluène.

Du point de vue réactivité, l'hydrocarbure ramifié insaturé (4M1P) présente une réactivité 4 fois plus importante que celle de son homologue saturé (2MP) et la réactivité du ramifié saturé est plus importante que celle du linéaire et du cyclique. Ce résultat prouve que l'étape de déshydrogénation de l'alcane sur le palladium est lente. Par contre, nous n'observons pas la présence d'oléfines dans les produits de la réaction, ce qui prouve que le palladium est un bon hydrogénateur.

Avec la zircone sulfatée seule, sans palladium, 80% des produits de la réaction sont issus des produits de craquage. Imprégnée de palladium, la zircone sulfatée conduit à plus de 90% de sélectivité en isomérisation. Ceci permet d'apprécier le rôle joué par le palladium dans le comportement catalytique de ce système.

A l'inverse de la zircone sulfatée, l'oxyde de tungstène seul, présente une activité très faible dans la conversion des hexanes. Associé au palladium, il conduit à des activités très appréciables et des propriétés isomérisantes très grandes.

L'étude cinétique a conduit à définir des énergies apparentes d'activation inférieures à 20 Kcal/mole ce qui dénote qu'on est en présence d'une catalyse acide, plus prononcée sur Pd/zircone sulfatée. De plus, et si on travaille à des pressions partielles d'hydrogène supérieures à 227 torrs pour éviter la désactivation rapide du catalyseur, l'ordre de réaction par rapport à l' $H_2$  peut être considéré comme égal à zéro, l'ordre par rapport au n-hexane étant positif et proche de 1. Ces résultats cinétiques nous confirment encore une fois que nous sommes en présence d'une catalyse acide.

Les résultats obtenus sur l'étude des conditions de prétraitement de ces 02 catalyseurs montrent que celle-ci affectent beaucoup l'activité du catalyseur Pd/zircone sulfatée et les importantes variations d'activité observées dans un domaine étroit de température de prétraitement suggèrent un changement important dans la structure des sites actifs de ce catalyseur.

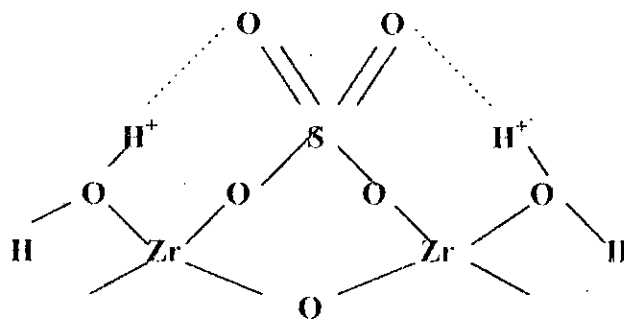
Dans le cas de la zircone sulfatée, de nombreux travaux [5-9] ont montré l'importance des conditions de calcination et de réduction sur l'activité de ce type de

catalyseur et plusieurs investigations ont été mené pour tenter d'expliquer ces phénomènes et de définir la nature des sites actifs.

Ainsi, il a été clairement établi que la présence d'ions sulfates sur l'oxyde de zirconium retarde la cristallisation de ce dernier d'au moins 200°C et stabilise sa surface spécifique lors des traitements thermiques [10-13]. La zircone sulfatée reste amorphe jusqu'à 500°C et c'est à partir de cette température que la cristallisation en phase tétragonale puis monoclinique commence alors que la zircone est cristallisé complètement à 300°C.

La plupart des catalyseurs à base de zircone sulfatée cités dans la bibliographie montrent un maximum d'activité après traitement à l'air aux alentours de 550-600°C. Ces observations ont été également faites sur l'activité de la zircone sulfatée seul dans la réaction d'isomérisation du n-butane [14,15]. Ces auteurs montrent que jusqu'à 500°C, la zircone sulfatée reste inactif. A 550°C, la concentration en ions sulfates étant maximale, l'activité devient importante et c'est l'état de déshydratation de la zircone sulfatée à cette température qui expliquerait cette forte activité: la quantité de sites acides forts de Lewis serait à sa valeur maximale alors que celle de Bronsted à sa valeur minimale. Au delà de cette température, le traitement thermique diminue, par décomposition, la quantité d'ions sulfates retenue sur la surface de la zircone induisant ainsi une diminution de la surface spécifique et un début de cristallisation de l'oxyde. Ces observations sont en accord avec plusieurs auteurs [16,17]. Par contre, des températures thermiques allant de 200 à 550°C, ne sont pas accompagnées d'une variation de la quantité de soufre. Ce phénomène suggère donc que l'augmentation de l'activité est liée au changement de la nature de l'espèce sulfurée.

D'autres auteurs [18,19] suggèrent que la zircone sulfatée peut engendrer des sites acides de Bronsted très forts en présence de sites métalliques et d'hydrogène: l'hydrogène se dissocie sur le site métallique pour former des hydrures qui transforment ainsi la site acide de Lewis en site acide de Bronsted sur les atomes d'oxygène selon le schéma suivant:



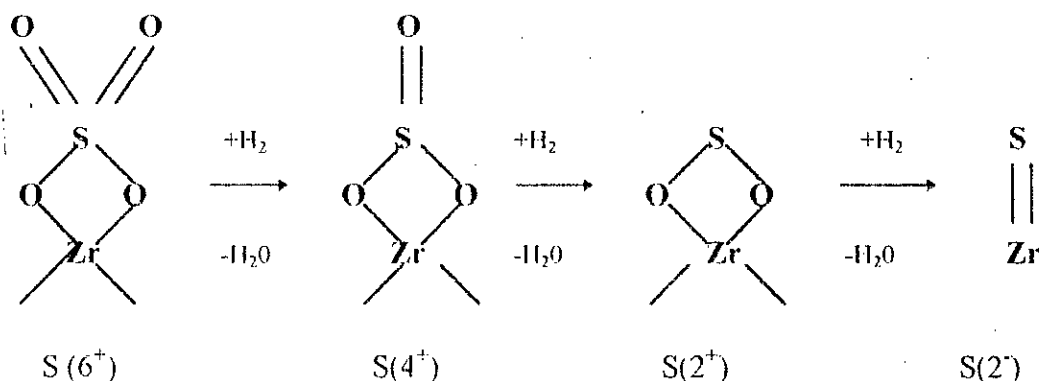
Contrairement aux hypothèses rapportées par les auteurs des références 14 et 15, ces auteurs suggèrent que la densité de ces sites de Bronsted augmente avec la température de calcination et donc la vitesse de la réaction par augmentation de la densité des groupements hydroxydes de surfaces: ces observations ont été confirmées par des mesures en spectroscopie I.R [20].

Ces suggestions quant à la nature du site acide responsable de la grande activité de ce type de catalyseur, vont dans le même sens quant à la nature du mécanisme réactionnel ayant lieu sur un catalyseur M/zircone sulfatée et qui est probablement du type bifonctionnel. En effet et comme nous l'avons déjà constaté dans notre étude, l'imprégnation d'une fonction métallique sur la zircone sulfatée conduit à un catalyseur très actif dans la conversion des hexanes. Si nous admettons les hypothèses précédentes, cette activité obéit à un mécanisme bifonctionnel dans lequel plusieurs étapes ont lieu sur les sites métalliques et acides: l'alcane est déshydrogéné sur le site métallique, l'oléfine formée diffuse vers le site acide où elle subit une isomérisation. L'oléfine isomère est ensuite hydrogénée sur le site métallique. Ce mécanisme implique une protonation de l'oléfine et donc serait favorable en présence de protons. L'activité et la sélectivité de l'hydroconversion des alcanes dépend alors de la balance entre la fonction hydrogénante-déshydrogénante et la fonction acide.

Pour tenter d'expliquer l'effet de la température de réduction sur l'activité du catalyseur Pd/zircone sulfatée, partons de la structure de la zircone sulfatée proposé par Tanabe et al. (voir chapitre I, paragraphe 1.2.3) dans laquelle la forte acidité de Lewis des cations  $Zr^{4+}$  serait induite par les groupements  $S=O$  des ions sulfates. L'état d'oxydation du soufre est égal alors à  $6^+$ . Les états possibles d'oxydation du soufre sont  $6^+$ ,  $4^+$ ,  $2^+$  et  $2^-$ . En diminuant l'état d'oxydation du soufre, on diminue alors l'effet inductif et donc le déficit



électronique du Zr et donc l'acidité de Lewis comme le montre le schéma suivant:



Sous flux d'hydrogène et en augmentation la température de réduction, la forte activité de la zircone sulfatée diminuerait alors avec l'état d'oxydation du soufre. Cette hypothèse expliquerait la baisse d'activité du catalyseur Pd/zircone sulfatée lorsqu'il est réduit de 300 à 450°C. Réduit à 450°C, l'activité du catalyseur Pd/zircone ne serait pas observée à cause d'un empoisonnement possible du palladium par le soufre. Kayo et al. [21] propose une structure similaire à celle de la zircone sulfatée pour l'oxyde de fer sulfatée où l'acidité de Lewis sur  $Fe^{3+}$  est induite par le groupement sulfate. Jin et al [22] et Yamacuchi et al [23] ont montré par XPS qu'effectivement l'état d'oxydation du soufre passe de 2<sup>-</sup> à 6<sup>+</sup> sur  $Fe_2O_3/SO_4^{2-}$  et vice versa dans des cycles d'oxydation-réduction. Cette confirmation a été vérifiée par les travaux de Yori et al. [9] dans l'isomérisation du n-butane. Ils montrent en particulier que la zircone sulfatée retrouve son activité initiale après réoxydation sous air pendant 1 heure à 600°C, une température plus basse serait insuffisante pour réoxyder le soufre. En admettant cette hypothèse, notre catalyseur Pd/zircone sulfatée devrait retrouver son activité par réoxydation à 600°C et réduction à 300°C.

Le catalyseur Pd/ $ZrO_2-SO_4^{2-}$  a montré une bonne stabilité dans le temps quand on travaille avec une pression d'hydrogène relativement élevée (754 torrs). A plus basse pression (226 torrs), le catalyseur se désactive rapidement pendant les 100 premières minutes de sa mise en régime ensuite son activité se stabilise. Dans ce cas là, l'effet hydrogénant n'étant pas aussi important qu'à pression élevée d'hydrogène, certains sites du catalyseur s'empoisonnent plus rapidement que d'autres principalement par dépôt de résidus carbonés. En effet, la principale cause de la désactivation des catalyseurs acides est le processus de craquage-polymérisation avec formation d'oléfines qui a lieu sur la surface

du catalyseur quand on travaille avec un rapport C/H élevé. En présence de suffisamment d'hydrogène, la réduction des oléfines et des carbocations de surfaces est plus importante.

L'autre explication serait qu'en présence d'une concentration élevée d'hydrogène et d'une fonction métallique, il y a formation de sites acides forts de Bronsted sur la zircone sulfatée par dissociation d'une molécule d' $H_2$  sur le métal et transfert d'un hydrure sur le site acide de Lewis de la zircone sulfatée. Cette acidité de Bronsted serait à la base d'un mécanisme bifonctionnel d'isomérisation.

Cette dernière hypothèse pourrait expliquer le fait que la zircone sulfatée sans fonction métallique se désactive rapidement en fonction du temps. Son activité est constituée essentiellement de réaction de craquage précurseur de résidus carbonés.

#### **III.4: Conclusion:**

L'étude des catalyseurs palladium déposé sur oxydes a montré que l'activité intrinsèque du palladium change beaucoup selon le support considéré.

Sur  $\gamma$ -alumine, silice ou zircone, le caractère métallique du palladium est conservé. La réactivité des hexanes (2méthylpentane et n-hexane) dans un domaine de température compris entre 300 et 350°C, conduit essentiellement à la formation de méthylcyclopentane par cyclisation 1-5 et à la formation de méthane et de pentane par des réactions de déméthylation. Ces réactions sont favorisées par l'élévation de la température et sont caractéristiques du palladium. Le méthylcyclopentane est hydrogénéolysé et conduit à la formation des méthylpentanes et du n-hexane. Ces résultats sont semblables à un catalyseur 10% palladium déposé sur  $\gamma$ -alumine.

Sur oxyde de tungstène et zircone sulfatée, le palladium a complètement perdu son caractère métallique. Ces deux catalyseurs conduisent à une sélectivité élevée en isomérisation dans la réaction des hexanes acycliques. Des isomères dibranchés sont également présents dans la composition des produits de la réaction. L'étude de la réactivité du méthylcyclopentane a montré que la principale réaction observée est une réaction d'agrandissement du cycle ce qui est en faveur d'un mécanisme réactionnel bifonctionnel. Ces deux catalyseurs ont également montré une grande sensibilité vis à vis des conditions de prétraitement qui suggèrent des variations importantes dans la structure des sites actifs.

**Références bibliographiques:**

1. J.F. Chiles, Thèse de doctorat, ULP Strasbourg, 1980.
2. J.M. Muller, F.G. Gault, *J. Catal.* 24, 1972, 361.
3. P.G. Smirniotis, E. Ruckenstein, *Appl. Catal.* 117, 1994, 75.
4. P.G. Smirniotis, E. Ruckenstein, *Appl. Catal.* 25, 1994, 351.
5. D.A. Ward, E.I. KO, *Chem. Mater.*, 5, 1993, 956.
6. M. Signoretto, F. Pinna, G. Strukul, G. Cerrato, C. Morterra, *Catal. Lett.*, 36, 1996, 129.
7. C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel Science, the physics and chemistry of the sol-gel processing*, Academic press, Boston, 1990.
8. J.H. DeBoer *catalysis Science and technology*, Vol2, 1981, 179.
9. J.C. Yori, J.C. Luy, J.M. Parrera, *Appl. Catal.* 46, 1989, 103.
10. R. Srinivasan, D. Taulbee, B.H. Davis, *Catal. Lett.*, 9, 1991, 1.
11. R. Srinivasan, B.H. Davis, *Catal. Lett.* 14, 1992, 165.
12. M.S. Scurrel, *Appl. Catal.* 34, 1987, 109.
13. A. Corma, V. Fornes, M.I. Juanrajadell, J.M. Lopeznieto, *Appl. Catal, general A* 116, 1994, 151.
14. C. Morterra, G. Cerrato, V. Bolis, *Cat. Today*, 17, 1994, 505.
15. C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna, M. Signoretto, G. Strukul, *J. Catal.* 149, 1994, 181.
16. K. Arata, *Adv. Catal.*, 37, 1990, 165.
17. T. Yamaguchi, *Appl. Catal.*, 61, 1990, 1.
18. K. Ebitani, J. Konishi, H. Hattori, *J. Cat.*, 130, 1991, 257.
19. K. Ebitani, J. Tsuji, H. Hattori, H. Kitah, *J. Catal.* 135, 1992, 609.
20. D. Tichit, ElAlami, F. Figueras,
21. A. Kayo, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.* 83, (1983),99.
22. T. Jiu, M. Machida, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Inorg. Chem.* 23, 1984, 4396.
23. T. Yamaguchi, T. Jiu, K. Tanabe, *J. Phys. Chem.* 90, 1986, 3148.

**Chapitre IV.**

**ETUDE DES CATALYSEURS PALLADIUM  
ASSOCIE AUX ARGILES PONTEES A  
L'ALUMINIUM ET AU ZIRCONIUM**

### ***Introduction:***

Dans ce chapitre, nous allons exposer les résultats obtenus lors des études de mesure des propriétés catalytiques du palladium supporté sur des argiles modifiées. Ces argiles modifiées sont: la montmorillonite sodique pontée à l'aluminium (AIMNa), la montmorillonite acidifiée puis pontée à l'aluminium (AIMH) et enfin la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée (ZrMS). Sur ces trois supports, nous avons imprégné par échange cationique 1% de palladium et les catalyseurs résultants seront identifiés respectivement par: **PdAIMNa**, **PdAIMH** et **PdZrMS**. Un quatrième catalyseur est préparé à partir du support AIMNa en imprégnant du palladium par échange cationique jusqu'à saturation. On utilise ainsi toute sa capacité d'échange cationique résiduelle. L'analyse chimique de ce 4ème catalyseur a conduit à une concentration de 3,65% de palladium. Ce catalyseur sera noté **PdsAIMNa**.

Les 03 catalyseurs à base de AIM ont subi les mêmes prétraitements à savoir une calcination à 400°C sous flux d'oxygène pendant 6 heures et une réduction à 300°C sous flux d'hydrogène pendant 3 heures.

Le catalyseur à base de ZrMS a fait l'objet d'une étude plus approfondie quant à l'effet des conditions de prétraitement sur ses performances catalytiques et qui sera développé dans le paragraphe IV.6: il est calciné dans un domaine de température compris entre 300 et 600°C pendant 6 heures et réduit dans un domaine de température compris entre 300 et 450°C pendant 3 heures.

### ***IV.1. Réactivité des supports sans palladium:***

Avant d'étudier le comportement catalytique de ces 04 catalyseurs, il est indispensable de connaître l'activité de leurs supports sans palladium.

Les supports AIMNa, AIMH et ZrMS ont été prétraités de la même façon que les catalyseurs correspondants contenant du palladium: calcination à 400°C et réduction à 300°C.

Pour des températures de réaction allant jusqu'à 390°C, l'échantillon AIMNa présente une activité très faible et ce quelque soit le réactif de départ. Lorsque la montmorillonite est acidifiée avant intercalation (échantillon AIMH), il résulte un support

plus acide. Cette acidité constituée par des sites de faibles intensités, est insuffisante pour conduire à une activité catalytique notable de ce dernier. Elle reste en effet inférieure à 50  $\mu\text{mole/h.g}$  dans la réaction des hexanes. Par contre le support ZrMS présente une activité catalytique qui mérite d'être signalée.

Les tableaux IV.1 et IV.2 donnent à titre d'exemple, l'activité de ce support dans la réaction du 2méthylpentane (2MP) et de son oléfine le 4méthylpentène (4M1P) à 300 et 320°C ainsi que les distributions des produits de la réaction.

**Tableau IV.1:** Vitesse globale et sélectivité en isomérisation du support ZrMS

| hydrocarbure | Temp. (°C) | $\alpha$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ). | $S_{\text{isomérisation}}$ (%) |
|--------------|------------|--------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 4M1P         | 300        | 22.2         | 504                             | 98.8                           |
|              | 320        | 29.2         | 668                             | 97.2                           |
| 2MP          | 300        | 6.3          | 109                             | 98.6                           |
|              | 320        | 8.6          | 151                             | 97.7                           |

**Tableau IV.2:** Distribution des produits de la réaction sur ZrMS.

| HC   | T(°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 3MP  | nC <sub>6</sub> |
|------|-------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-----------------|
| 4M1P | 300   | 0.7             | 0.4                            | 0.1                            | 1.9   | 10.5  | 61.5 | 24.9            |
|      | 320   | 2.0             | 0.5                            | 0.3                            | 1.9   | 10.4  | 55.5 | 29.4            |
| 2MP  | 300   | 0.9             | 0.3                            | 0.2                            | 1.6   | 18.7  | 50.2 | 28.1            |
|      | 320   | 1.8             | 0.1                            | 0.4                            | 1.6   | 19.1  | 43.0 | 34.0            |

Ces tableaux montrent que:

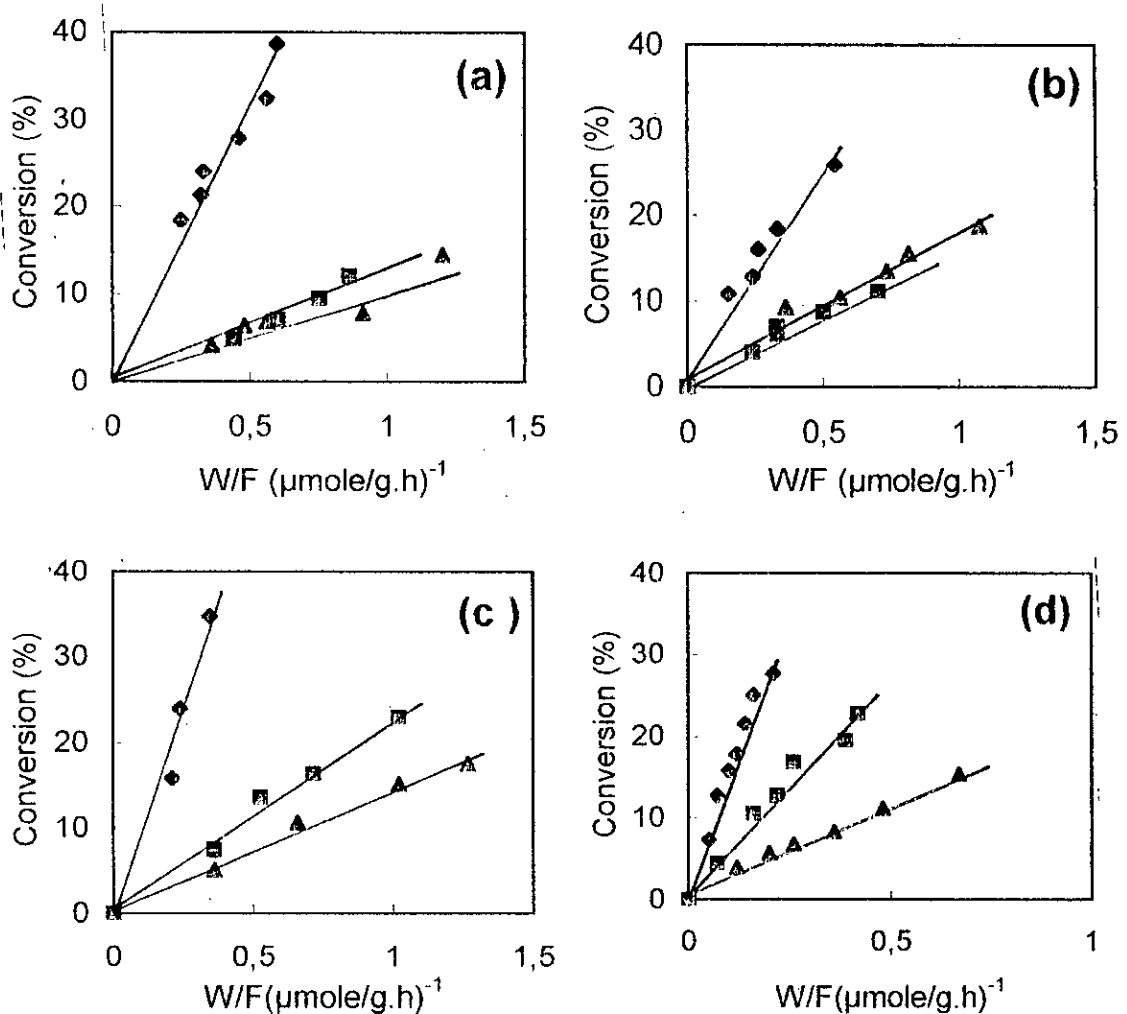
- la vitesse spécifique de la réaction de l'oléfine est 5 fois plus grande que celle du saturé,
- la sélectivité en produits isomères reste très élevée et que les distributions des produits de la réaction sont sensiblement les mêmes sauf que l'on note 2 fois plus de formation de 2,3diméthylbutane (2,3DB) dans la réaction, du 2MP. L'activité de ce support dans les réactions des autres hexanes reste faible ( inférieure à 50  $\mu\text{mole/g.h}$ ), nous n'avons pas jugé utile de les présenter.

Rappelons que sur zircone sulfatée, la sélectivité en isomérisation dans la réaction du 2MP était très faible (de l'ordre de 16% seulement) mais avec une vitesse 18 fois plus grande.

### IV.2. Détermination des conditions opératoires où le processus diffusionnel est négligeable:

De même que dans le chapitre précédent, une étude systématique de l'évolution totale du taux de conversion en fonction du temps de contact (W/F) a été menée sur ces catalyseurs dans la conversion des hexanes. La figure IV.1 (a-b-c-d) donne la conversion du 2méthylpentane (2MP), du n-hexane ( $nC_6$ ) et du méthylcyclopentane (MCP) respectivement sur PdAlMNa, PdAlMH, PdsAlMNa à 320°C et sur PdZrMS à 300°C en fonction de W/F.

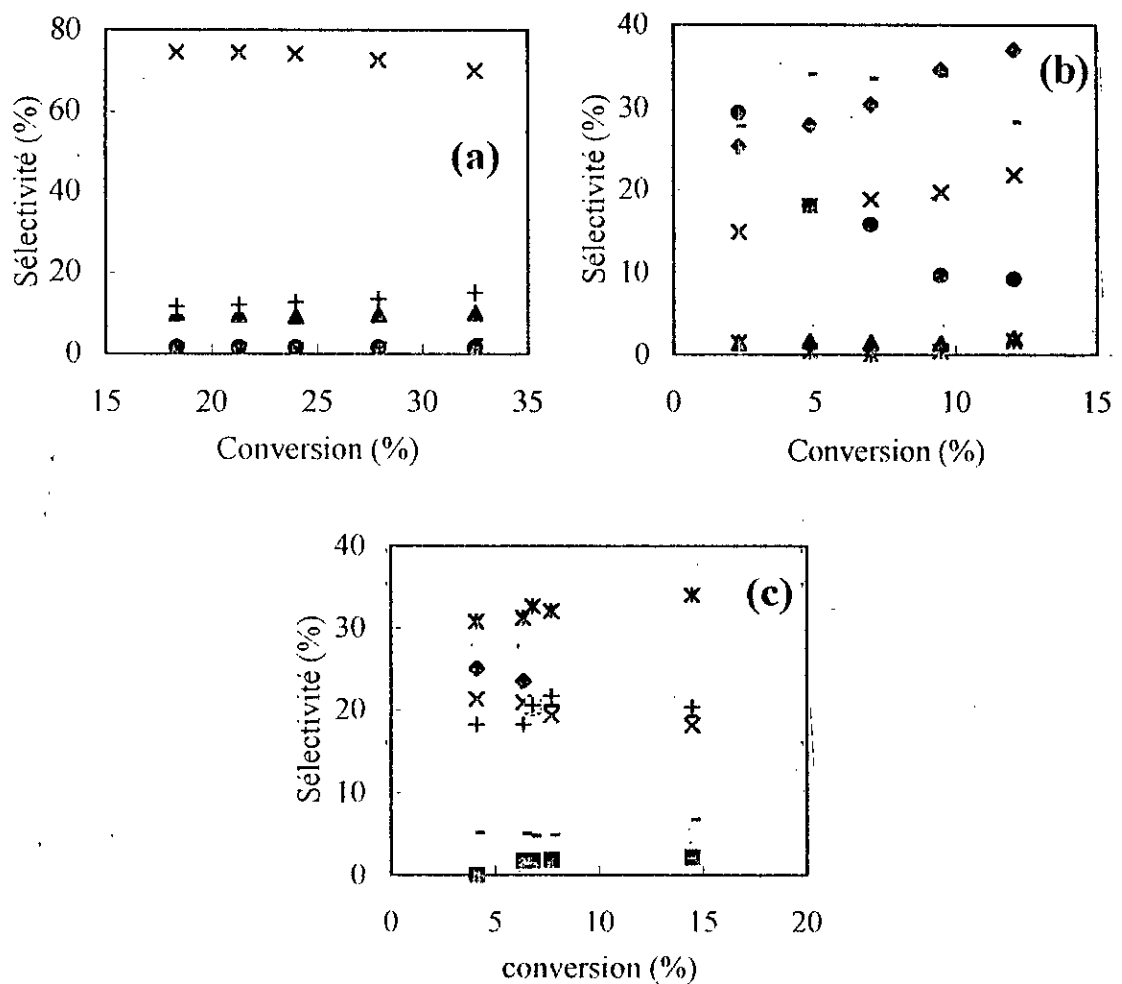
Les courbes obtenues sont des droites passant par l'origine ce qui montre l'absence de phénomènes de diffusion externe dans nos conditions de travail.



**Figure IV.1(a-b-c-d)** : Evolution du taux de conversion à 320°C en fonction du temps de contact sur (a) PdAlMNa; (b) PdsAlMNa; (c) PdAlMH; (d) PdZrMS ( T=300°C): réactifs :  $\blacklozenge$  2MP;  $\blacksquare$   $nC_6$ ;  $\blacktriangle$  MCP.

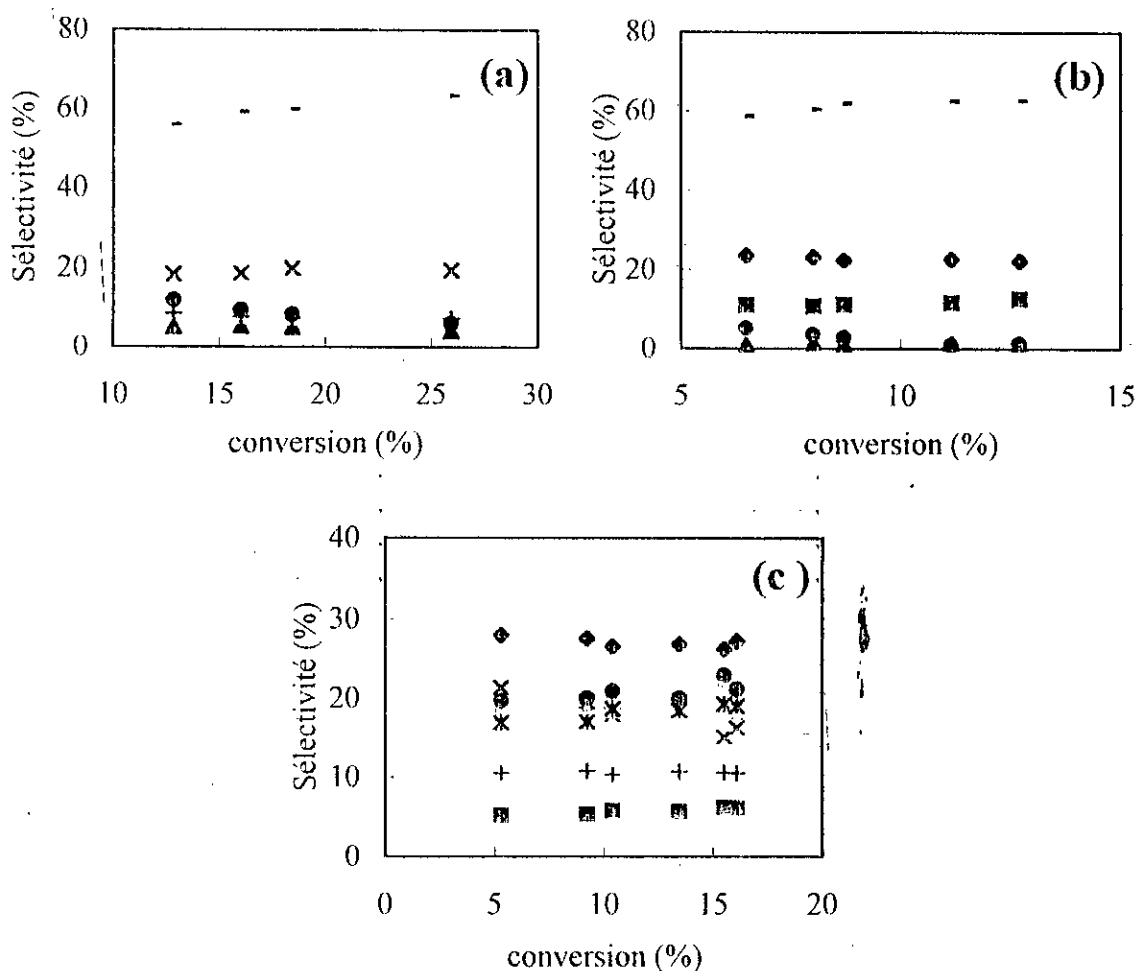
### IV.3. Influence du taux de conversion sur la distribution des produits de la réaction:

Les figures IV.2 (a-b-c), IV3(a-b-c), IV.4(a-b-c) et IV5(a-b-c) donnent l'évolution en produits de la réaction respectivement à 320°C pour les catalyseurs PdAIMNa, PdsAIMNa et PdAIMH et à 300°C pour le catalyseur PdZrMS. Les tableaux IV.3(a-b-c) résument pour chaque réactif étudié les distributions initiales obtenues à taux de conversion nul pour ces 04 catalyseurs.



**Figure IV.2 (a-b-c) :** Sélectivités en fonction de la conversion à 320°C sur PdAIMNa ; Réactifs : (a) 2MP ; (b) nC<sub>6</sub> ; (c) MCP ( - S<sub>cratq</sub>, ■ C<sub>1</sub>+C<sub>5</sub> (dans le cas du MCP comme réactif ■ C<sub>1</sub>+cC<sub>5</sub>); ▲ 2,2+2,3BD; ◆ 2MP; x 3MP; + nC<sub>6</sub>; ● MCP; \*Bz+cC<sub>6</sub>)





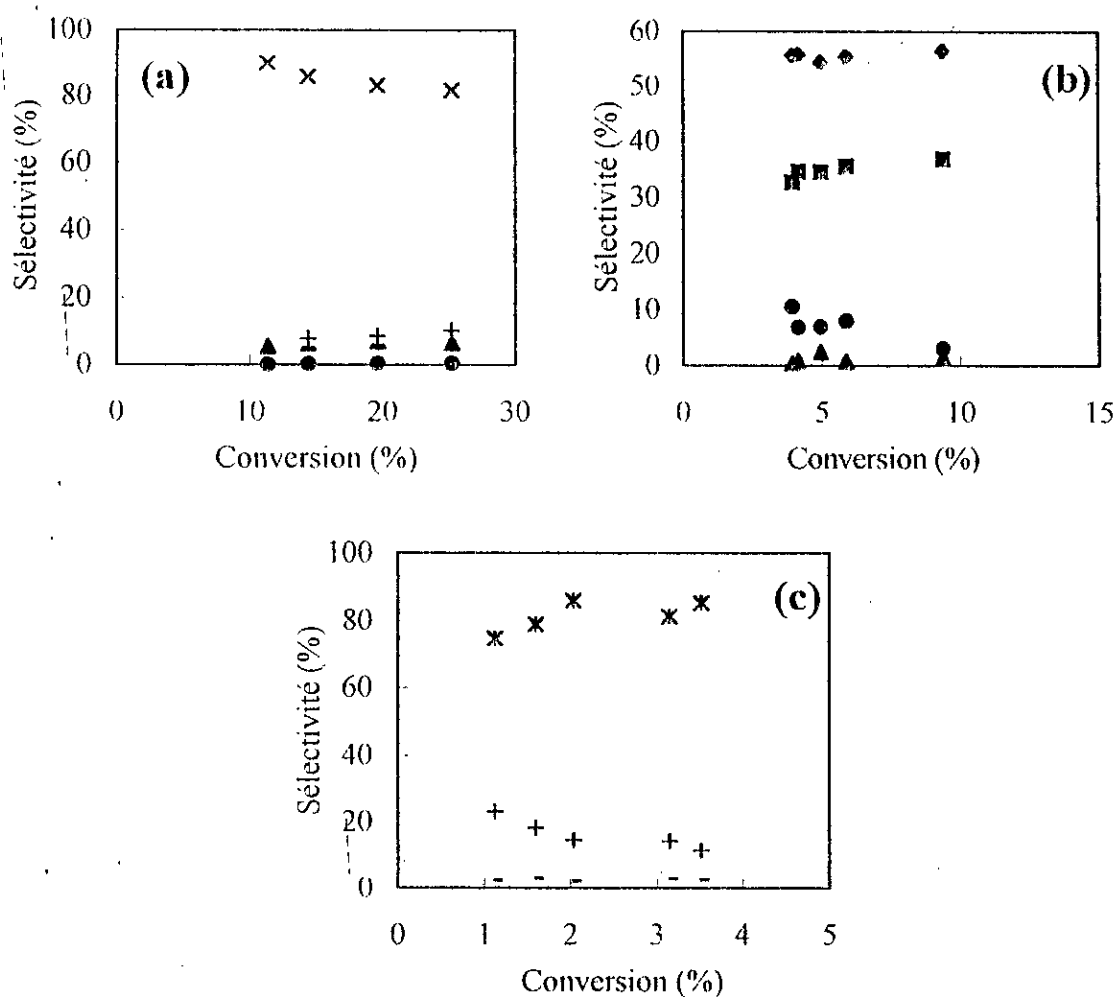
**Figure IV.3 (a-b-c) :** Sélectivités en fonction de la conversion à 320°C sur PdsAIMNa ; Réactifs : (a) 2MP ; (b) nC<sub>6</sub> ; (c) MCP ( - S<sub>traq</sub> ; ■ C<sub>1</sub>+C<sub>5</sub> (dans le cas du MCP comme réactif ■ C<sub>1</sub>+C<sub>6</sub>) ; ▲ 2,2+2,3BD ; ◆ 2MP ; x 3MP ; + nC<sub>6</sub> ; ● MCP ; \*Bz+cC<sub>6</sub>)

#### IV.3.1. Isomérisation du 2méthylpentane:

Dans la réaction d'isomérisation du 2méthylpentane, les catalyseurs PdAIMNa, PdAIMH et PdsAIMNa ont montré sensiblement la même activité à 320°C, par contre, les distributions des produits de la réaction diffèrent d'un support à un autre.

Sur AIMNa ou AIMH, le palladium conduit à une grande sélectivité en produits isomères. Extrapolé à conversion nulle, cette sélectivité est de 100%. Néanmoins, l'acidification de la montmorillonite par traitement à l'aide d'une solution d'acide sulfurique avant l'intercalation de l'aluminium, conduit à un support avec plus de sites acides de Bronsted à la surface de l'argile et cet état du support modifie la distribution des produits de la réaction du 2MP essentiellement par:

- un taux en 3méthylpentane (3MP) plus élevé,
- un taux en n-hexane ( $nC_6$ ) plus faible,
- une disparition des réactions de cyclisation 1-5 conduisant à la formation de méthylcyclopentane (MCP),
- une diminution de la sélectivité en produits dibranchés (2,2 et 2,3 diméthylbutane).



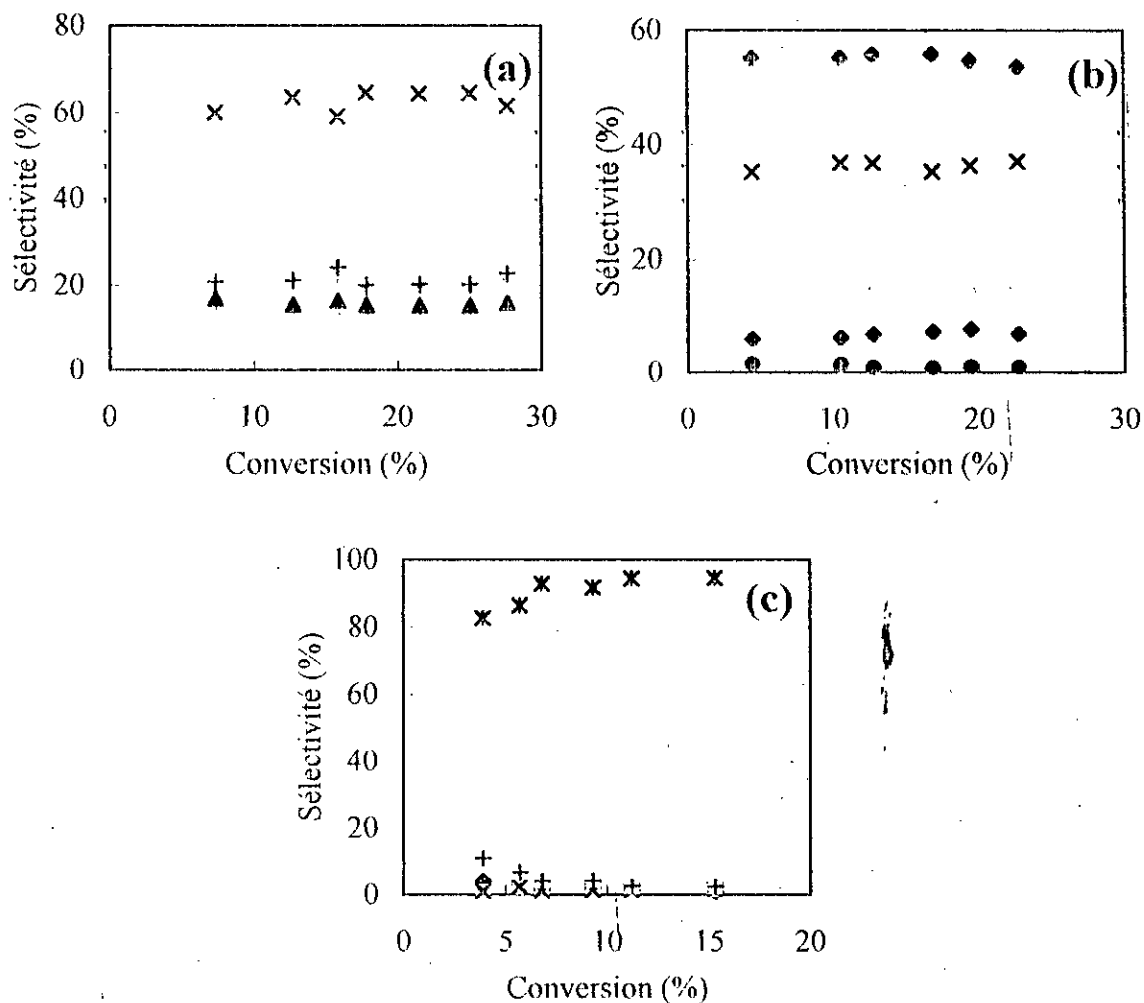
**Figure IV.4 (a-b-c) :** Sélectivités en fonction de la conversion à 320°C sur PdAIMH ; Réactifs : (a) 2MP ; (b)  $nC_6$  ; (c) MCP (▲ 2,2+2,3BD; ◆ 2MP; x 3MP; +  $nC_6$ ; ●MCP ; \*Bz+cC<sub>6</sub>).

L'augmentation de la concentration en palladium de 1 à 3,65% sur le support AIMNa (catalyseur PdsAIMNa) conduit à une distribution des produits de la réaction complètement différente. Sur PdsAIMNa, on observe:

- des réactions de craquage nettement plus importantes (elles passent de 0 à 40%) avec même un craquage multiple conduisant à un pourcentage en méthane supérieur à celui de pentane,

- une sélectivité en produits isomères du 2MP plus faible,

- une formation plus importante de MCP.



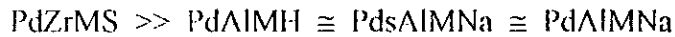
**Figure IV.5 (a-b-c) :** Sélectivités en fonction de la conversion à 300°C sur PdZrMS ;

Réactifs : (a) 2MP ; (b) nC<sub>6</sub> ; (c) MCP (- S<sub>craqu.</sub> ; ▲ 2,2+2,3BD ; ◆ 2MP ; x 3MP ; + nC<sub>6</sub> ; ● MCP ; \*Bz+cC<sub>6</sub>).

Sur ZrMS, la palladium conduit à une activité 4 fois plus importante que sur AIMNa avec une sélectivité en isomérisation, extrapolée à conversion nulle, de 100%. La distribution des produits de la réaction se résume par:

- une grande sélectivité en 3MP et nC<sub>6</sub> avec un rapport 3MP/nC<sub>6</sub> égal à 2,6 environ,
- la formation d'hydrocarbures dibranchés représentant 20% de la composition globale des produits de la réaction avec un rapport 2,3DB/2,2DB égal à 5,7.

L'activité de ces 04 catalyseurs dans la réaction du 2MP, peut se résumer par la séquence suivante:



Comme on peut également résumer l'ordre d'importance des différentes sélectivités données par ces 04 catalyseurs selon:

**PdZrMS et PdAlMH: Isomérisation (100%)**

**PdsAlMNa:** craquage > Isomérisation > cyclisation 1-5  
                             40%                    34%                    17%

**PdAlMNa:** Isomérisation >>> cyclisation.  
                             98%                    2%

#### **IV.3.2. Hydroconversion du n-hexane:**

La conversion du n-hexane sur les 04 catalyseurs précédemment cités conduit pratiquement aux mêmes tendances que celles observées dans la réaction d'isomérisation du méthyl2pentane. et qui peuvent se résumer par:

- une vitesse spécifique de la réaction 2 fois plus importante sur PdZrMS que sur les autres catalyseurs,

- une sélectivité en isomérisation très grande sur PdZrMS et PdAlMH. Extrapolée à conversion nulle, elle est égale à 100%. On observe en plus sur PdZrMS, la formation de 2,2DB et de 2,3DB et nettement moins de MCP,

- des réactions de craquage plus importantes sur PdsAlMNa que sur PdAlMNa. Ces réactions de craquage sont constituées dans leur majorité par des réactions de déméthylation; elles passent de 21 à 57% quand on augmente la concentration en palladium de 1 à 3,65%. Par contre la formation de MCP diminue de 40 à 9%. La aussi on peut classer par ordre d'importance, les différentes sélectivités observées dans la réaction du n-hexane sur ces 04 catalyseurs:

**PdZrMS:** Isomérisation (100%)

**PdAlMH:** Isomérisation >>> cyclisation 1-5 >> craquage  
                             87%                    11%                    2%

|                  |               |                  |                 |
|------------------|---------------|------------------|-----------------|
| <b>PdsAIMNa:</b> | craquage >>   | Isomérisation >> | cyclisation 1-5 |
|                  | 58%           | 33%              | 9%              |
| <b>PdAIMNa:</b>  | cyclisation ≥ | Isomérisation >  | craquage        |
|                  | 40%           | 37%              | 21%             |

### IV.3.3. Hydrogénolyse du méthylcyclopentane:

Nous avons déjà vu dans le chapitre III que la nature du support peut jouer un grand rôle dans la distribution des produits de la réaction du méthylcyclopentane (MCP). En effet, sur un support neutre, le MCP subit une hydrogénolyse par rupture endocyclique conduisant à la formation de 2MP, 3MP et de nC<sub>6</sub>. Sur support acide, on observe par contre une grande sélectivité en agrandissement de cycle conduisant à la formation de benzène et cyclohexane. C'est le cas sur les catalyseurs PdZrMS et PdAIMH où observe une sélectivité de l'ordre de 74% (extrapolée à conversion nulle) en benzène et cyclohexane. On forme également beaucoup de nC<sub>6</sub> par rapport au 2MP et 3MP. Sur ces 02 supports, le palladium ne donne pas de réactions de dégradation des alcanes. La vitesse spécifique de cette réaction est 3 fois plus grande sur PdZrMS que sur PdAIMH.

Sur PdAIMNa, on note également la formation de benzène et de cyclohexane avec seulement 30% de sélectivité. Du 2MP, 3MP et nC<sub>6</sub> sont également formés par hydrogénolyse du cycle pentinique avec respectivement 26, 24 et 18% de sélectivité. Il n'y a pas de réactions de dégradation des alcanes.

Sur PdsAIMNa, les réactions de dégradation des alcanes sont présentes avec 17% de sélectivité. On note également la formation de cyclopentane par rupture exocyclique du MCP. On observe moins de réactions d'agrandissement de cycle avec seulement 16% de sélectivité. Les différentes sélectivités obtenues pour chaque catalyseur dans cette réaction peuvent être classée selon un ordre décroissant par:

**Agrandissement de cycle:** PdZrMS > PdAIMH >> PdAIMNa >> PdsAIMNa,

**Hydrogénolyse du cycle:** PdAIMNa = PdsAIMNa >> PdAIMH > PdZrMS,

**Dégradation des alcanes:** PdsAIMNa >> PdAIMNa > PdAIMH > PdZrMS.

Enfin notons que, l'analyse des courbes donnant les distributions des produits de la réaction du MCP en fonction de la conversion montrent que celles-ci sont très peu affectées par le taux de conversion.

**Tableau IV.3:** Activité et distribution initiale des produits de la réaction des hexanes sur PdAlMNa, PdAlMH, PdsAlMNa à 320°C et PdZrMS à 300°C.

a) Réaction du méthylpentane

| Catalyseur | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 3MP | MCP | nC <sub>6</sub> |
|------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----|-----|-----------------|
| PdAlMNa    | 397                               | tr              | tr                             | tr                             | 2     | 8     | 76  | 2   | 12              |
| PdAlMH     | 413                               | tr              | tr                             | tr                             | tr    | 4     | 92  | 0   | 4               |
| PdsAlMNa   | 485                               | 5               | 7                              | 28                             | tr    | 7     | 18  | 17  | 9               |
| PdZrMS     | 1138                              | 0               | 0                              | 0                              | 3     | 17    | 58  | 0   | 22              |

b) Réaction du n-hexane:

| Catalyseur | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP | 3MP | MCP | Bz+cC <sub>6</sub> |
|------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----|-----|-----|--------------------|
| PdAlMNa    | 116                               | 6               | 8                              | 7                              | 0     | 1     | 22  | 14  | 40  | 2                  |
| PdAlMH     | 162                               | 0.5             | 0.5                            | 1                              | tr    | tr    | 55  | 32  | 11  | 0                  |
| PdsAlMNa   | 158                               | 9               | 14                             | 30                             | tr    | tr    | 24  | 9   | 9   | tr                 |
| PdZrMS     | 333                               | 0               | 0                              | 0                              | 1     | 5     | 55  | 37  | 2   | 0                  |

c) Réaction du méthylcyclopentane.

| Catalyseur | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | 6C <sub>1</sub> | $\Sigma C_3$ | $\Sigma C_4$ | $\Sigma C_5$ | 2MP | 3MP | MCP | nC <sub>6</sub> | Bz+cC <sub>6</sub> |
|------------|-----------------------------------|-----------------|--------------|--------------|--------------|-----|-----|-----|-----------------|--------------------|
| PdAlMNa    | 68                                | -               | tr           | 1            | 0            | 1   | 26  | 24  | 18              | 30                 |
| PdAlMH     | 141                               | -               | 0            | 0            | 0            | 1   | 0   | 0   | 25              | 74                 |
| PdsAlMNa   | 91                                | 4               | 1            | 5            | 7            | 5   | 28  | 24  | 10              | 16                 |
| PdZrMS     | 231                               | -               | 0            | 0            | 0            | 1   | 4   | 1   | 20              | 74                 |

#### IV.4. Influence de la température de la réaction:

##### IV.4.1. Réaction du 2méthylpentane, 4méthylpentène et du n-hexane:

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de la température de la réaction sur les catalyseurs palladium déposé sur argiles pontées sont résumés par les tableaux IV.4 (a-b-c-d) et IV.5 (a-b-c-d). Ces tableaux donnent pour chaque réactif étudié et chaque catalyseur, respectivement les vitesses et sélectivités en isomérisation ainsi que les distributions des produits de la réaction (exprimées en % molaire) en fonction de la température de réaction.

Rappelons que la pression partielle de l'hydrocarbure est fixée par le réfrigérant anisole en fusion (-37,5°C) et que la pression partielle de l'hydrogène est constante et proche de la pression atmosphérique.

On note en général que, quelque soit le réactif de départ et le catalyseur étudié, la vitesse de réaction augmente avec la température de la réaction. Les différentes sélectivités en isomérisation évoluent très peu dans le domaine de température étudié.

Sur AIMNa, le palladium conduit à une sélectivité en produits isomères qui reste supérieure à 95% dans la réaction de conversion du 2MP et du 4MIP quand la température de réaction augmente jusqu'à 350°C. Par contre dans la réaction de conversion du n-C<sub>6</sub>, cette sélectivité est plus faible et les réactions de craquage plus importantes.

Quant aux produits isomères formés, nous pouvons dire qu'avec le 2MP et le 4MIP comme réactifs, le 3MP et le nC<sub>6</sub> sont les produits majoritaires; la contribution du 3MP diminue alors que celle du nC<sub>6</sub> augmente quand la température de réaction augmente. Le rapport 3MP/ nC<sub>6</sub> diminue de 6,6 à 2 dans la réaction du 2MP et de 4,5 à 1,9 dans la réaction du 4MIP quand la température augmente de 300 à 350°C.

Avec le nC<sub>6</sub> comme réactif, les isomères formés sont principalement le 2MP et le 3MP avec un rapport 2MP/3MP qui varie de 2 à 1,8. On note la formation de moins d'isomères dibranchés. Quand la température de réaction augmente de 300 à 350°C, la formation de benzène et de cyclohexane augmente de 0 à 9% et celle de MCP diminue de 12 à 3%. Les réactions de craquage prédominantes sont les réactions de déméthylation.

Sur PdsAIMNa les vitesses spécifiques des réactions du 2MP et 4MIP sont également identiques et augmentent avec la température. La sélectivité en isomérisation est plus faible dans la réaction de conversion du 2MP.

Les principaux produits isomères formés restent le 3MP et le nC<sub>6</sub> et les rapports 3MP/nC<sub>6</sub> varient respectivement de 11,1 à 5,6 et de 4,7 à 3,4 dans la conversion du 2MP et du 4MIP quand la température augmente de 300 à 350°C. La réaction de déméthylation reste la réaction principalement observée dans le craquage. On note également sur ce catalyseur et quelque soit le réactif de départ, la présence de réactions de craquage multiple conduisant à la formation de plus de méthane que de pentane. Ces réactions sont proportionnelles à la température de réaction et leur sélectivité, à 350°C, est de 9% et 5,3% respectivement dans les réactions du 2MP et du 4MIP. Ces rendements sont comptabilisés dans la colonne C<sub>1</sub>+C<sub>5</sub>.

Avec le nC<sub>6</sub> comme réactif, la sélectivité en produits isomères est encore plus faible. Elle est de l'ordre de 45% et reste constante quand la température augmente de 300 à 350°C. Les produits isomères sont essentiellement le 2MP et le 3MP avec un rapport 2MP/3MP qui varie de 2,1 à 1,6 avec l'augmentation de la température. Là aussi, la

La réaction de déméthylation est la principale réaction de craquage avec 30% de sélectivité à 350°C. On note également la présence de craquage multiple conduisant à la formation de méthane.

Sur PdAIMII, la vitesse de l'oléfine 4MIP est 2 fois plus importante que celle de son homologue saturé. La sélectivité en produits isomères reste très élevée. Elle est supérieure à 95% à 350°C et ce quelque soit le réactif de départ. Sur ce catalyseur, et dans la réaction de conversion du 2MP et du 4MIP, nous pouvons noter que:

- le 3MP est le produit le plus abondant, sa contribution diminue avec l'augmentation de la température de réaction,
- le rapport 3MP/nC<sub>6</sub> diminue de 17 à 7,7 et de 11,3 à 5 respectivement dans la réaction du 2MP et du 4MIP.

Avec le nC<sub>6</sub> comme réactif, quand la température de réaction augmente de 300 à 350°C nous observons que:

- les principaux produits isomères restent le 2MP et le 3MP, le rapport 2MP/3MP reste pratiquement constant,
- la sélectivité en isomères dibranchés reste faible et diminue avec l'augmentation de la température, le rapport 2,3DB/2,2DB augmente de 2,3 à 3,7.

Le catalyseur PdZrMS étant plus actif que les précédents, l'effet de la température de réaction sur ses propriétés catalytiques est étudié dans un domaine allant de 260 à 320°C dans la réaction du 2MP et de 200 à 300 °C dans la réaction du 4MIP.

Sur ce catalyseur, la vitesse spécifique de l'oléfine 4MIP est également supérieure à celle du saturé et la sélectivité en isomérisation reste très élevée et supérieure à 95% dans le domaine de température étudié.

L'effet de la température sur les distributions des produits de la réaction du 2MP et du 4MIP peut se résumer par:

- une diminution de la sélectivité en 3MP et une augmentation de celle du nC<sub>6</sub> quand la température augmente. Le rapport 3MP/nC<sub>6</sub> diminue de 10 à 3,8,
- une légère augmentation des isomères dibranchés avec la température et le rapport 2,3DB/2,2DB reste constant et égal à 5 dans la réaction du 4MIP et diminue fortement dans celle du 2MP de 14 à 3.

Sur ce catalyseur, on n'observe pas la formation de MCP.



**Tableau IV.4 (a-b-c-d):** Influence de la température de la réaction du 4M1P, 2MP et nC<sub>6</sub> sur l'activité et la sélectivité du catalyseur:

**a) catalyseur PdAlMNa:**

| Réactif         | Temp. (°C) | P <sub>I12</sub> /P <sub>HC</sub> | α (%) | r <sub>T</sub> (μmole/g.h) | S <sub>isomérisation</sub> (%) |
|-----------------|------------|-----------------------------------|-------|----------------------------|--------------------------------|
| 4M1P            | 300        | 94                                | 18.9  | 301                        | 96.7                           |
|                 | 320        | 94                                | 28.1  | 448                        | 96.6                           |
|                 | 330        | 94                                | 42.7  | 681                        | 96.1                           |
|                 | 350        | 94                                | 53.7  | 977                        | 95.2                           |
| 2MP             | 300        | 119                               | 10.6  | 226                        | 98.6                           |
|                 | 320        | 119                               | 18.3  | 397                        | 97.6                           |
|                 | 330        | 119                               | 26.1  | 550                        | 96.2                           |
|                 | 350        | 119                               | 39.3  | 956                        | 97.4                           |
| nC <sub>6</sub> | 300        | 189                               | 6.7   | 85                         | 57.4                           |
|                 | 320        | 189                               | 9.4   | 116                        | 66.1                           |
|                 | 330        | 189                               | 12.0  | 132                        | 71.8                           |
|                 | 350        | 189                               | 21.8  | 277                        | 71.0                           |

**b) Catalyseur: PdsAlMNa:**

| Réactif         | Temp. (°C) | P <sub>H2</sub> /P <sub>HC</sub> | α (%) | r <sub>T</sub> (μmole/g.h) | S <sub>isomérisation</sub> (%) |
|-----------------|------------|----------------------------------|-------|----------------------------|--------------------------------|
| 4M1P            | 300        | 94                               | 21.8  | 388                        | 97.2                           |
|                 | 320        | 94                               | 27.6  | 481                        | 94.8                           |
|                 | 330        | 94                               | 32.8  | 575                        | 91.5                           |
|                 | 350        | 94                               | 42.8  | 748                        | 72.6                           |
| 2MP             | 300        | 119                              | 14.7  | 262                        | 73.4                           |
|                 | 320        | 119                              | 27.0  | 485                        | 66.4                           |
|                 | 330        | 119                              | 30.8  | 550                        | 65.8                           |
|                 | 350        | 119                              | 49.9  | 956                        | 62.2                           |
| nC <sub>6</sub> | 300        | 189                              | 8.9   | 116                        | 43.0                           |
|                 | 320        | 189                              | 12.7  | 158                        | 43.0                           |
|                 | 330        | 189                              | 16.8  | 214                        | 46.1                           |
|                 | 350        | 189                              | 28.7  | 466                        | 45.5                           |

c) catalyseur: PdAlMH

| Réactif         | Temp. (°C) | P <sub>H2</sub> /P <sub>HC</sub> | α (%) | r <sub>T</sub> (μmole/g.h) | S <sub>isomérisation</sub> (%) |
|-----------------|------------|----------------------------------|-------|----------------------------|--------------------------------|
| 4M1P            | 300        | 94                               | 22.1  | 352                        | 97.3                           |
|                 | 320        | 94                               | 39.9  | 622                        | 95.9                           |
|                 | 330        | 94                               | 49.1  | 780                        | 94.7                           |
|                 | 350        | 94                               | 64.3  | 1171                       | 85.1                           |
| 2MP             | 300        | 119                              | 8.3   | 195                        | 96.3                           |
|                 | 320        | 119                              | 17.4  | 413                        | 98.6                           |
|                 | 330        | 119                              | 24.9  | 590                        | 98.1                           |
|                 | 350        | 119                              | 30.2  | 714                        | 97.4                           |
| nC <sub>6</sub> | 300        | 189                              | 8.3   | 113                        | 96.4                           |
|                 | 320        | 189                              | 13.6  | 162                        | 98.8                           |
|                 | 330        | 189                              | 18.5  | 222                        | 98.6                           |
|                 | 350        | 189                              | 24.3  | 306                        | 98.4                           |

d) catalyseur: PdZrMS

| Réactif         | Temp. (°C) | P <sub>H2</sub> /P <sub>HC</sub> | α (%) | r <sub>T</sub> (μmole/g.h) | S <sub>isomérisation</sub> (%) |
|-----------------|------------|----------------------------------|-------|----------------------------|--------------------------------|
| 4M1P            | 200        | 94                               | 7.2   | 177                        | 99.4                           |
|                 | 220        | 94                               | 18.6  | 433                        | 99.0                           |
|                 | 250        | 94                               | 45.6  | 1058                       | 97.0                           |
|                 | 280        | 94                               | 71.6  | 2236                       | 93.8                           |
| 2MP             | 260        | 119                              | 14.2  | 405                        | 99.9                           |
|                 | 280        | 119                              | 18.7  | 532                        | 99.8                           |
|                 | 300        | 119                              | 28.6  | 813                        | 99.7                           |
|                 | 320        | 119                              | 40.1  | 1138                       | 99.3                           |
| nC <sub>6</sub> | 260        | 189                              | 4.1   | 72                         | 99.4                           |
|                 | 280        | 189                              | 7.2   | 126                        | 91.1                           |
|                 | 300        | 189                              | 11.7  | 206                        | 99.3                           |
|                 | 320        | 189                              | 18.9  | 333                        | 99.3                           |

**Tableau IV.5 (a-b-c-d):** Distribution des produits de la réaction en fonction de la température de réaction.

**a) catalyseur PdAIMNa:**

| HC              | T (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP  | Bz+cC <sub>6</sub> | 2,3DB<br>2,2DB | 3MP<br>nC <sub>6</sub> |
|-----------------|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|------|--------------------|----------------|------------------------|
| 4MIP            | 300    | 0.4             | 0.4                            | 2.7                            | 0.7   | 9.6   | -    | 69.9 | 15.7            | 0.9  | 0                  | 13.7           | 4.5                    |
| 4MIP            | 320    | 0.7             | 0.5                            | 2.3                            | 1.0   | 11.3  | -    | 64.6 | 18.6            | 1.2  | 0                  | 11.3           | 3.5                    |
| 4MIP            | 330    | 1.3             | 0.7                            | 1.7                            | 1.3   | 12.2  | -    | 57.1 | 22.6            | 2.7  | 0                  | 9.4            | 2.5                    |
| 4MIP            | 350    | 1.5             | 0.9                            | 1.3                            | 1.9   | 13.0  | -    | 50.6 | 26.1            | 3.6  | 0                  | 6.8            | 1.9                    |
| 2MP             | 300    | 0.7             | 0.1                            | 0.7                            | 1.6   | 7.1   | -    | 75.3 | 11.3            | 3.4  | 0                  | 4.4            | 6.6                    |
| 2MP             | 320    | 0.7             | 0.7                            | 0.6                            | 2.2   | 8.4   | -    | 71.5 | 11.6            | 4.5  | 0                  | 3.8            | 6.2                    |
| 2MP             | 330    | 1.2             | 0.9                            | 1.8                            | 3.0   | 9.0   | -    | 66.5 | 12.9            | 4.9  | 0                  | 3.0            | 5.2                    |
| 2MP             | 350    | 1.7             | 1.8                            | 3.1                            | 3.6   | 9.5   | -    | 50.5 | 24.7            | 4.8  | 0                  | 2.6            | 2.0                    |
| nC <sub>6</sub> | 300    | 15.5            | 10.5                           | 15.8                           | 0     | 0     | 30.0 | 14.6 | -               | 12.0 | 0                  | -              | 2.0                    |
| nC <sub>6</sub> | 320    | 8.3             | 7.6                            | 18.6                           | 0.4   | 1.4   | 34.6 | 19.7 | -               | 9.6  | 0.4                | 3.5            | 1.8                    |
| nC <sub>6</sub> | 330    | 7.5             | 8.4                            | 13.5                           | 0.3   | 2.0   | 37.0 | 21.8 | -               | 9.1  | 1.7                | 6.7            | 1.7                    |
| nC <sub>6</sub> | 350    | 6.4             | 8.8                            | 14.6                           | 0.7   | 2.6   | 34.8 | 21.5 | -               | 3.0  | 8.5                | 3.7            | 1.6                    |

**b) catalyseur PdsAIMNa:**

| HC              | T (°C) | C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP | 2,3DB<br>2,2DB | 3MP<br>nC <sub>6</sub> |
|-----------------|--------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|-----|----------------|------------------------|
| 4MIP            | 300    | 0.3            | 0.6                            | 2.0                            | 0.4   | 5.8   | -    | 83.0 | 7.5             | 0.4 | 14.5           | 11.1                   |
| 4MIP            | 320    | 0.8            | 1.5                            | 6.9                            | 0.5   | 6.7   | -    | 77.7 | 8.7             | 1.2 | 13.4           | 8.9                    |
| 4MIP            | 330    | 1.0            | 1.8                            | 6.1                            | 0.5   | 6.8   | -    | 70.1 | 10.0            | 1.8 | 13.6           | 7.0                    |
| 4MIP            | 350    | 2.6            | 4.4                            | 20.9                           | 0.5   | 6.1   | -    | 51.7 | 9.3             | 3.4 | 12.2           | 5.6                    |
| 2MP             | 300    | 3.3            | 4.8                            | 18.6                           | 0.7   | 6.0   | -    | 48.4 | 10.4            | 8.0 | 8.6            | 4.7                    |
| 2MP             | 320    | 3.5            | 5.6                            | 24.8                           | 0.9   | 5.1   | -    | 43.2 | 10.9            | 6.9 | 5.7            | 4.0                    |
| 2MP             | 330    | 3.4            | 6.0                            | 27.3                           | 1.0   | 5.3   | -    | 41.9 | 10.9            | 6.8 | 5.3            | 3.8                    |
| 2MP             | 350    | 4.0            | 7.3                            | 27.3                           | 1.2   | 5.5   | -    | 37.5 | 11.2            | 6.4 | 4.6            | 3.4                    |
| nC <sub>6</sub> | 300    | 12.9           | 11.6                           | 33.2                           | 0     | 0.7   | 22.9 | 10.8 | -               | 8.1 | -              | 2.1*                   |
| nC <sub>6</sub> | 320    | 8.1            | 11.4                           | 38.4                           | 0     | 1.3   | 22.3 | 12.7 | -               | 6.4 | -              | 1.8*                   |
| nC <sub>6</sub> | 330    | 7.8            | 12.1                           | 35.3                           | 0.2   | 1.6   | 24.1 | 13.3 | -               | 5.6 | 8              | 1.8*                   |
| nC <sub>6</sub> | 350    | 7.4            | 12.7                           | 35.5                           | 0.4   | 2.0   | 22.0 | 13.4 | -               | 4.6 | 5              | 1.6*                   |

\*2MP/3MP

**c) catalyseur PdAIMH :**

| HC              | T (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP | 2,3DB<br>2,2DB | 3MP<br>nC <sub>6</sub> |
|-----------------|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|-----|----------------|------------------------|
| 4MIP            | 300    | 0.5             | 1.1                            | 1.1                            | 1.8   | 5.4   | -    | 82.7 | 7.3             | 0.1 | 3.0            | 11.3                   |
| 4MIP            | 320    | 0.4             | 1.7                            | 2.0                            | 2.2   | 6.3   | -    | 78.1 | 8.9             | 0.4 | 2.9            | 8.8                    |
| 4MIP            | 330    | 0.7             | 1.1                            | 3.5                            | 1.5   | 6.3   | -    | 71.6 | 13.2            | 2.1 | 4.2            | 5.4                    |
| 4MIP            | 350    | 3.0             | 3.2                            | 8.7                            | 1.3   | 7.8   | -    | 60.3 | 12.1            | 3.6 | 6.0            | 5.0                    |
| 2MP             | 300    | 1.0             | 1.3                            | 1.3                            | 0.3   | 7.5   | -    | 81.8 | 4.8             | 1.8 | 25.0           | 17.0                   |
| 2MP             | 320    | 0.4             | 0.5                            | 0.4                            | 0.6   | 6.7   | -    | 84.0 | 6.4             | .9  | 11.2           | 13.1                   |
| 2MP             | 330    | 0.7             | 0.6                            | 0.6                            | 0.8   | 6.6   | -    | 80.9 | 8.1             | 1.7 | 8.3            | 10.0                   |
| 2MP             | 350    | 0.9             | 0.8                            | 0.9                            | 1.1   | 6.5   | -    | 77.3 | 10.0            | 2.3 | 5.9            | 7.7                    |
| nC <sub>6</sub> | 300    | 0               | 0                              | 0.6                            | 0.9   | 2.1   | 51.0 | 31.9 | -               | 8.9 | 2.3            | 1.6*                   |
| nC <sub>6</sub> | 320    | 0.3             | 0.2                            | 0.6                            | 0.7   | 1.7   | 55.7 | 34.6 | -               | 5.2 | 2.4            | 1.6*                   |
| nC <sub>6</sub> | 330    | 0.3             | 0.3                            | 0.6                            | 0.6   | 1.6   | 55.8 | 35.3 | -               | 3.9 | 2.6            | 1.6*                   |
| nC <sub>6</sub> | 350    | 0.4             | 0.3                            | 0.7                            | 0.4   | 1.5   | 55.5 | 36.2 | -               | 2.8 | 3.7            | 1.5*                   |

d) catalyseur PdZrMS:

| HC              | T (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP | 2,3DB<br>2,2DB | 3MP<br>nC <sub>6</sub> |
|-----------------|--------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|------|-----------------|-----|----------------|------------------------|
| 4MIP            | 200    | 0.3             | 0.2                            | 0.1                            | 1.7   | 9.7   | -    | 80.1 | 7.9             | 0   | 5.7            | 10.1                   |
| 4MIP            | 220    | 0.5             | 0.3                            | 0.2                            | 2.8   | 10.1  | -    | 76.7 | 9.3             | 0.2 | 3.6            | 8.2                    |
| 4MIP            | 250    | 0.4             | 0.5                            | 2.1                            | 0.5   | 10.5  | -    | 76.7 | 11.0            | 0.3 | 21.0           | 7.0                    |
| 4MIP            | 280    | 0.6             | 1.7                            | 3.9                            | 1.6   | 10.4  | -    | 66.2 | 14.3            | 1.3 | 6.5            | 4.6                    |
| 2MP             | 260    | 0               | 0                              | 0                              | 0.7   | 9.9   | -    | 80.9 | 8.1             | 0.3 | 14.1           | 10.0                   |
| 2MP             | 280    | 0.1             | 0                              | 0                              | 1.1   | 9.9   | -    | 78.8 | 9.8             | 0.2 | 9.0            | 8.0                    |
| 2MP             | 330    | 0.1             | 0.1                            | 0.1                            | 1.9   | 10.2  | -    | 72.8 | 14.7            | 0.1 | 5.4            | 7.5                    |
| 2MP             | 320    | 0.2             | 0.2                            | 0.2                            | 3.3   | 10.0  | -    | 68.8 | 17.9            | 0   | 3.0            | 3.8                    |
| nC <sub>6</sub> | 260    | 0.4             | 0.2                            | 0                              | 0     | 0.1   | 60.7 | 38.4 | -               | 0.2 | -              | 1.6*                   |
| nC <sub>6</sub> | 280    | 0.6             | 0.3                            | 0                              | 0.4   | 5.1   | 57.4 | 33.6 | -               | 2.7 | 12.3           | 1.7*                   |
| nC <sub>6</sub> | 300    | 0.5             | 0.2                            | 0                              | 1.2   | 6.9   | 53.8 | 35.6 | -               | 1.5 | 5.8            | 1.5*                   |
| nC <sub>6</sub> | 320    | 0.5             | 0.1                            | 0                              | 1.2   | 5.2   | 55.6 | 36.3 | -               | 1.0 | 4.3            | 1.5*                   |

\*2MP/3MP

**IV.4.2. Hydrogénolyse du méthylcyclopentane:**

Dans les tableaux IV.6 (a-b-c-d) et IV.7 (a-b-c-d) sont portés les résultats relatifs à l'influence de la température sur la réaction du MCP pour des pressions d'hydrogène et d'hydrocarbure respectivement de 756,3 et 3,7 torrs. Les indices a,b,c, et d correspondent respectivement aux catalyseurs PdAlMNa, PdSAlMNa, PdAlMH et PdZrMS.

D'une façon générale, on note que l'augmentation de la température de la réaction est favorable à:

- un accroissement de la vitesse spécifique,
- une augmentation de la sélectivité en produits d'agrandissement du cycle (formation de benzène et de cyclohexane),
- une diminution de la sélectivité en produits de dégradation des alcanes,
- une diminution de l'hydrogénolyse du cycle pentinique.

Sur PdAlMNa, lorsque la température de réaction augmente de 300 à 350°C, la sélectivité de la réaction d'agrandissement de cycle passe de 31 à 40%, les réactions de dégradation des alcanes restent inférieures à 6% et l'hydrogénolyse du cycle diminue de 66 à 54% conduisant à des rapports 2MP/3MP et 3MP/nC<sub>6</sub> respectivement de 2 et 0,9. Enfin la rupture exocyclique du cycle augmente légèrement avec la température mais reste inférieure à 2,2 à 350°C.

**Tableau IV.6 (a-b-c-d):** Influence de la température de réaction sur la vitesse globale et les sélectivités dans la réaction du méthylcyclopentane sur:

**a) catalyseur PdAIMNa**

| Temp. (°C) | $\alpha$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{hydrogenolyse}}$ (%) | $S_{\text{agrandissement}}$ (%) | $S_{\text{craquage}}$ (%) |
|------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 300        | 5.3          | 55.0                           | 66.0                           | 30.8                            | 3.2                       |
| 320        | 6.4          | 68.0                           | 55.5                           | 38.2                            | 6.1                       |
| 330        | 9.1          | 101                            | 54.7                           | 37.8                            | 7.5                       |
| 350        | 15.3         | 181                            | 54.3                           | 39.9                            | 5.8                       |

**b) catalyseur PdsAIMNa**

| Temp. (°C) | $\alpha$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{hydrogenolyse}}$ (%) | $S_{\text{agrandissement}}$ (%) | $S_{\text{craquage}}$ (%) |
|------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 300        | 8.1          | 85                             | 68.3                           | 7.7                             | 24.0                      |
| 320        | 15.5         | 141                            | 57.8                           | 19.3                            | 22.9                      |
| 330        | 17.5         | 168                            | 56.2                           | 23.8                            | 20.0                      |
| 350        | 23.0         | 220                            | 50.2                           | 32.5                            | 17.3                      |

**c) catalyseur PdAIMH**

| Temp. (°C) | $\alpha$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{hydrogenolyse}}$ (%) | $S_{\text{agrandissement}}$ (%) | $S_{\text{craquage}}$ (%) |
|------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 300        | 7.8          | 68                             | 32.3                           | 64.2                            | 3.6                       |
| 320        | 10.6         | 91                             | 14.5                           | 83.5                            | 2.0                       |
| 330        | 12.3         | 110                            | 10.1                           | 86.9                            | 1.7                       |
| 350        | 16.4         | 143                            | 6.3                            | 93.7                            | 0.1                       |

**d) catalyseur PdZrMS**

| Temp. (°C) | $\alpha$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{hydrogenolyse}}$ (%) | $S_{\text{agrandissement}}$ (%) | $S_{\text{craquage}}$ (%) |
|------------|--------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|
| 280        | 4.5          | 67                             | 14.7                           | 85.3                            | 0                         |
| 300        | 8.6          | 129                            | 10.6                           | 89.4                            | 0                         |
| 320        | 15.6         | 231                            | 11.1                           | 88.9                            | 0                         |

Sur PdsAIMNa, la réaction d'agrandissement du cycle est nettement plus faible et sa sélectivité passe de 8 à 32% quand la température augmente de 300 à 350°C. Les réactions de dégradation des alcanes par contre, sont plus importantes avec une sélectivité de 24% à 300°C qui diminue à 17% à 350°C. La formation de cyclopentane par rupture exocyclique reste constante et sa sélectivité de 6%. L'ouverture du cycle sur ce catalyseur conduit à la formation de 2MP, 3MP et de  $nC_6$  avec un rapport 2MP/3MP qui diminue de

1,9 à 1 et un rapport 3MP/nC<sub>6</sub> qui augmente légèrement de 1,3 à 1,4 lorsque la température de la réaction augmente de 300 à 350°C.

Sur PdAIMH, la réaction d'agrandissement du cycle est très importante et passe d'une sélectivité de 64 à 94% quand la température augmente de 300 à 350°C. A l'inverse, les réactions de dégradation des alcanes diminuent de 3,6 à 0,1%. L'ouverture du cycle conduit à la formation de nC<sub>6</sub> seulement, il n'y a pas de formation de 2MP et 3MP.

Le catalyseur PdZrMS, étudié dans un intervalle de température plus faible, conduit également à une grande sélectivité benzène et cyclohexane par agrandissement de cycle, elle passe de 85% à 280°C à 89% à 320°C. Les réactions de dégradation des alcanes sont quasiment nulles et l'hydrogénolyse du cycle conduit à une sélectivité élevée de nC<sub>6</sub>, le rapport 3MP/nC<sub>6</sub> passe de 0,13 à 0,2 et le rapport 2MP/3MP de 1,6 à 1,7.

**Tableau IV.7 (a-b-c-d):** Influence de la température de réaction sur la distribution des produits de la réaction du méthylcyclopentane sur:

a) catalyseur PdAIMNa

| Temp. (°C) | C <sub>1</sub> +cC <sub>5</sub> | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | cC <sub>6</sub> +Bz | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|---------------------------------|------|------|-----------------|---------------------|---------------------|
| 300        | 1.5                             | 23.7 | 20.8 | 20.0            | 30.8                | 3.2                 |
| 320        | 1.7                             | 25.5 | 13.3 | 15.2            | 38.2                | 6.1                 |
| 330        | 1.6                             | 26.0 | 13.1 | 14.0            | 37.8                | 7.5                 |
| 350        | 2.2                             | 24.1 | 12.7 | 15.3            | 39.9                | 5.8                 |

b) catalyseur: PdsAIMNa

| Temp. (°C) | C <sub>1</sub> +cC <sub>5</sub> | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | cC <sub>6</sub> +Bz | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|---------------------------------|------|------|-----------------|---------------------|---------------------|
| 300        | 6.0                             | 32.0 | 17.2 | 13.1            | 7.7                 | 1.3                 |
| 320        | 6.1                             | 26.2 | 15.0 | 10.5            | 19.3                | 1.4                 |
| 330        | 5.9                             | 25.4 | 14.6 | 10.3            | 23.8                | 1.4                 |
| 350        | 5.9                             | 21.8 | 13.3 | 9.2             | 32.5                | 1.4                 |

c) catalyseur: PdAIMH

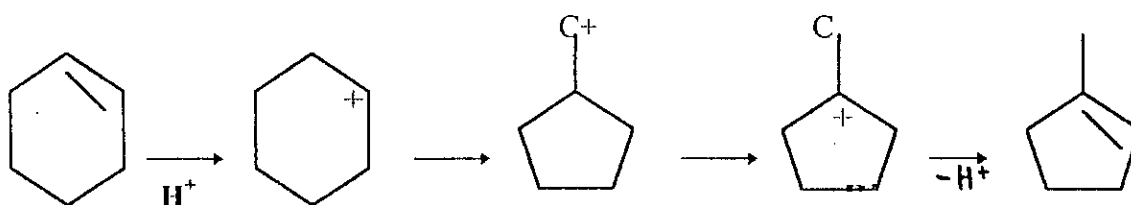
| Temp. (°C) | C <sub>1</sub> +cC <sub>5</sub> | 2MP | 3MP | nC <sub>6</sub> | cC <sub>6</sub> +Bz | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|---------------------------------|-----|-----|-----------------|---------------------|---------------------|
| 300        | 0.4                             | 0   | 0   | 31.9            | 64.2                | -                   |
| 320        | 0                               | 0   | 0   | 14.5            | 83.5                | -                   |
| 330        | 0.2                             | 0   | 0   | 9.9             | 86.9                | -                   |
| 350        | 0.1                             | 0   | 0   | 6.2             | 93.7                | -                   |

d) catalyseur: PdZrMS

| Temp. (°C) | C <sub>1</sub> +cC <sub>5</sub> | 2MP | 3MP | nC <sub>6</sub> | cC <sub>6</sub> +Bz | 3MP/nC <sub>6</sub> |
|------------|---------------------------------|-----|-----|-----------------|---------------------|---------------------|
| 280        | 0.4                             | 2.3 | 1.4 | 10.6            | 85.3                | 0.1                 |
| 300        | 0.3                             | 2.2 | 1.5 | 6.6             | 89.4                | 0.2                 |
| 320        | 0.2                             | 2.4 | 1.4 | 7.1             | 88.9                | 0.2                 |

IV.4.3. réaction du cyclohexane:

Il a été montré [1] que l'isomérisation des cyclohexènes en méthylpentène dépendait fortement de l'acidité du catalyseur sur lequel est réalisée la réaction. Le mécanisme proposé est le suivant:



Pour notre part, nous avons étudié la réaction de transformation du cyclohexane sur nos différents échantillons de catalyseurs palladium déposé sur argiles pontées dans un domaine de température compris entre 280 et 320°C. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.8. Sur ce tableau et à titre comparatif, figurent également les résultats obtenus sur les catalyseurs étudiés dans le chapitre III. Nous avons sélectionné les catalyseurs suivants: Pd/zircone, Pd/zircone sulfatée et Pd/oxyde de tungstène.

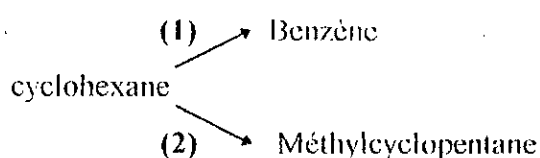
Ce tableau montre que la transformation du cyclohexane conduit essentiellement à 02 produits: le benzène (Bz) et le méthylcyclopentane. (MCP). Ces deux produits rassemblés représentent donc 100% de sélectivité. La vitesse de transformation du cyclohexane est également très grande quelque soit le catalyseur. L'augmentation de la température de réaction favorise la formation de benzène au détriment du MCP. Nous avons également porté sur ce tableau le rapport des sélectivités benzène/méthylcyclopentane. (Bz/MCP) et nous avons classé nos catalyseurs dans un ordre décroissant selon la valeur de ce rapport.

On remarque que le catalyseur Pd/zircone présente le rapport le plus grand alors que le catalyseur Pd/zircone sulfatée présente le rapport le plus faible. Les autres catalyseurs se situent dans cette intervalle selon l'ordre suivant: PdAlMNa>PdAlMH>Pd/WO<sub>3</sub>>PdZrMS.

**Tableau IV.8:** Réaction du cyclohexane sur les catalyseurs palladium supporté.

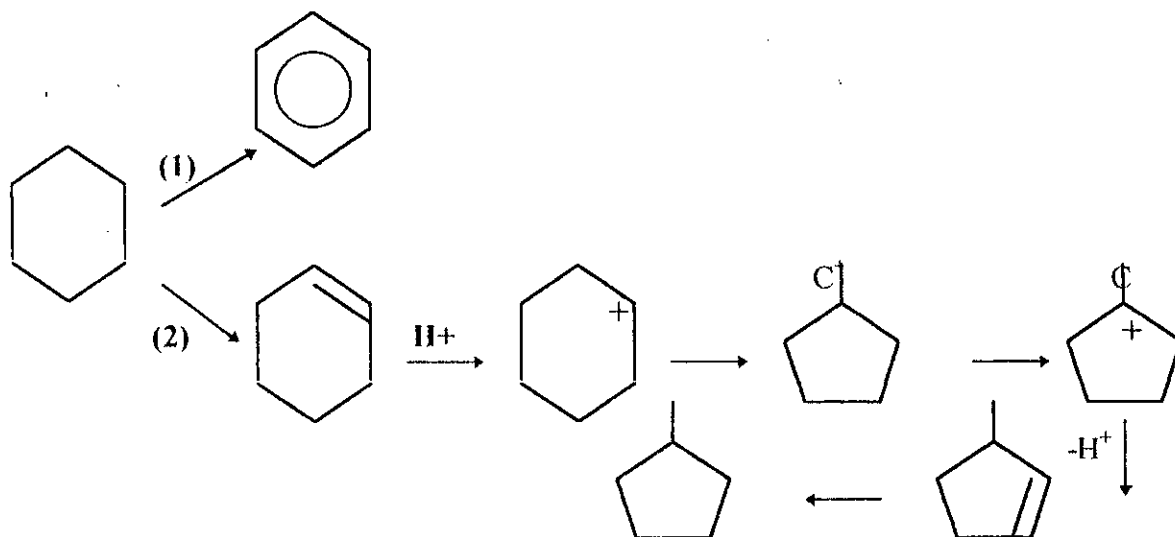
| Catalyseur | Flux<br>( $\mu\text{l/g.h}$ ) | T<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $\alpha_T$<br>(%) | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | distribution (%) |             | Bz/MCP     |
|------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------------|------------------|-------------|------------|
|            |                               |                             |                   |                                   | MCP              | Bz          |            |
| PdZr       | 48.6                          | 280                         | 63.3              | 2808                              | 0.6              | 98.6        | 164        |
|            |                               | 300                         | 84.9              | 3825                              | <b>0.5</b>       | <b>99.0</b> | <b>198</b> |
|            |                               | 320                         | 96.3              | 4335                              | 0.4              | 99.2        | 428        |
| PdAlMNa    | 86.4                          | 280                         | 17.1              | 1379                              | 8.8              | 90.3        | 10         |
|            |                               | 300                         | 35.1              | 2810                              | <b>7.0</b>       | <b>92.5</b> | <b>13</b>  |
|            |                               | 320                         | 43.9              | 3516                              | 5.1              | 93.9        | 17         |
| PdAlMH     | 86.4                          | 280                         | 34.8              | 2810                              | 15.7             | 84.1        | 5          |
|            |                               | 300                         | 45.2              | 3625                              | <b>12.0</b>      | <b>89.0</b> | 7          |
|            |                               | 320                         | 60.9              | 4877                              | 8.6              | 91.4        | 11         |
| PdW        | 133.2                         | 280                         | 34.8              | 4295                              | 24.6             | 75.2        | 3          |
|            |                               | 300                         | 60.8              | 7505                              | <b>14.5</b>      | <b>85.0</b> | <b>6</b>   |
|            |                               | 320                         | 65.2              | 8048                              | 10.2             | 89.3        | 9          |
| PdZrMS     | 86.4                          | 280                         | 25.7              | 1744                              | 53.6             | 43.0        | 0.8        |
|            |                               | 300                         | 48.3              | 3277                              | <b>50.0</b>      | <b>50.0</b> | <b>1.0</b> |
|            |                               | 320                         | 60.1              | 4078                              | 44.8             | 55.0        | 1.2        |
| PdZrS      | 294.0                         | 280                         | 29.7              | 8094                              | 79.6             | 20.4        | 0.3        |
|            |                               | 300                         | 42.1              | 11474                             | <b>65.0</b>      | <b>33.5</b> | <b>0.5</b> |
|            |                               | 320                         | 52.1              | 14200                             | 44.8             | 53.1        | 1.2        |

Ces résultats montrent donc, que la transformation du cyclohexane se fait selon deux réactions parallèles compétitives dont les vitesses dépendent de la force relative entre les sites métalliques et les sites acides du catalyseurs.



La réaction (1) est une réaction de déshydrogénation qui s'effectue sur le site métallique, cette réaction est favorisée par l'augmentation de la température de la réaction. La réaction (2) est une réaction d'isomérisation qui conduit à la formation de MCP selon un mécanisme bifonctionnel: le cyclohexane est partiellement déshydrogéné sur le site métallique pour former le cyclohexène. Cette oléfine subit un réarrangement sur le site acide, via la formation d'un carbocation qui conduit à la formation du méthylcyclopentène qui ensuite est hydrogéné sur le site métallique pour former le méthylcyclopentane.





#### IV.5. Résultats cinétiques:

##### IV.5.1. Energies d'activation apparentes:

L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction a été exploitée pour déterminer les différentes énergies d'activation apparentes dans les réactions de transformation des hexanes. On rappelle que ces énergies sont déterminées à pression partielle d'hydrocarbure fixé par le bain réfrigérant anisole en fusion et à pression d'hydrogène proche de la pression atmosphérique.

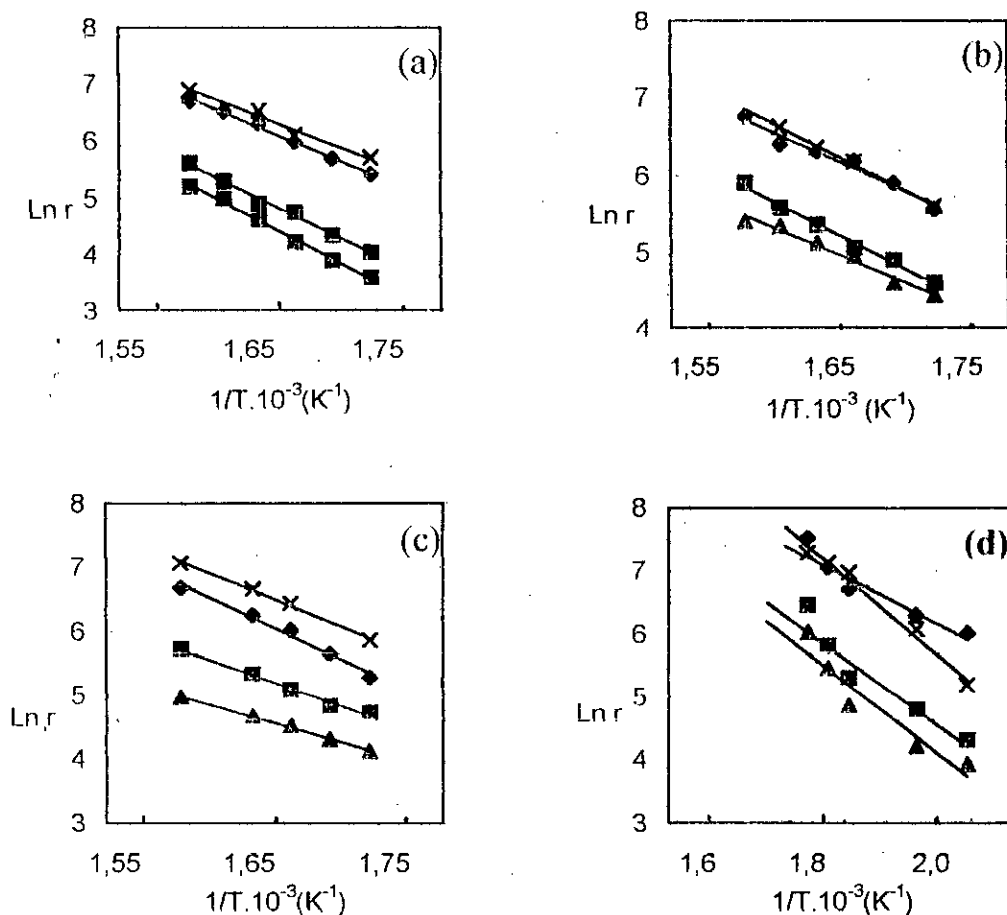
Les figures IV.6 (a-b-c-d) donnent le logarithme naturel de la vitesse de la réaction en fonction de l'inverse de la température pour ces 04 catalyseurs et pour les différentes réactions étudiées. Le calcul des énergies d'activation apparentes a conduit aux valeurs résumées par le tableau IV.9 qui suit:

**Tableau IV.9:** Energies d'activation apparentes

| Catalyseur | Réaction 4MIP |     | Réaction 2MP |     | Réaction nC <sub>6</sub> |     | Réaction MCP |     |
|------------|---------------|-----|--------------|-----|--------------------------|-----|--------------|-----|
|            | Ea            | LnA | Ea           | LnA | Ea                       | LnA | Ea           | LnA |
| PdAlMNa    | 18±3          | 21  | 19±3         | 21  | 24±3                     | 27  | 23±3         | 25  |
| PdsAlMNa   | 18±3          | 21  | 19±3         | 55  | 27±3                     | 73  | 18±3         | 58  |
| PdAlMH     | 17±3          | 56  | 20±3         | 65  | 16±3                     | 54  | 12±3         | 42  |
| PdZrMS     | 16±3          | 21  | 11±3         | 16  | 16±3                     | 19  | 21±3         | 23  |

Ea (Kcal/mole);  
LnA (µmole/h.g).

Les valeurs des énergies d'activation déterminées sont comprises entre 15 et 30 Kcal/mole et montrent qu'on est bien en présence d'une catalyse bifonctionnelle.



**Figure IV.6 (a-b-c-d) :** Droites d'Arrhénius obtenues dans la conversion des hexanes sur : (a) PdAIMNa ; (b) PdsAIMNa ; (c) PdAIMH ; (d) PdZrMS.

Réactifs : x 4M1P ; ♦ 2MP ; ■ nC<sub>6</sub> ; ▲ MCP.

#### IV.5.2. Influence de la pression partielle de l'hydrogène sur l'activité du catalyseur PdZrMS:

Nous avons étudié l'influence de la pression partielle de l'hydrogène sur l'activité globale du catalyseur palladium déposé sur montmorillonite intercalée au zirconium et sulfatée. Les réactifs utilisés sont le 2MP, nC<sub>6</sub> et le MCP. Rappelons que la pression partielle de l'hydrocarbure est maintenue constante. Elle est fixée par le mélange réfrigérant anisole en fusion (-37,5°C) et elle est égale respectivement à 6,3, 4 et 3,7 torrs. La variation de la pression partielle de l'hydrogène est réalisée en utilisant les 03 mélanges Hydrogène-

helium (100, 30 et 5% d'H<sub>2</sub>) conduisant respectivement à des pressions partielles de 754, 227 et 38 torrs.

Les tableaux IV.10 et IV.11 résument les résultats obtenus dans cette étude à la température de réaction de 300°C. Ils donnent respectivement la vitesse globale et la sélectivité en isomérisation ainsi que les distributions des produits de la réaction.

**Tableau IV.10:** Influence de la pression partielle de l'hydrogène sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZrMS à 300°C:

| HC  | P <sub>H<sub>2</sub></sub><br>(torrs) | P <sub>H<sub>2</sub></sub> /P <sub>HC</sub> | α <sub>T</sub><br>(%) | r <sub>T</sub><br>(μmole/g.h) | S <sub>isomérisation</sub><br>(%) |
|-----|---------------------------------------|---|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| 2MP | 754                                   | 120   | 28.6                  | 813                           | 99.7                              |
|     | 226                                   | 36  | 31.9                  | 906                           | 99.5                              |
|     | 38                                    | 6   | 21.9                  | 622                           | 88.3                              |
| nC6 | 754                                   | 120   | 11.7                  | 206                           | 99.4                              |
|     | 226                                   | 36  | 11.3                  | 198                           | 99.6                              |
|     | 38                                    | 6   | 7.4                   | 129                           | 89.9                              |
| MCP | 754                                   | 120   | 8.6                   | 127                           | 99.7                              |
|     | 226                                   | 36  | 10.8                  | 160                           | 99.8                              |
|     | 38                                    | 6   | 10.5                  | 155                           | 98.6                              |

**Tableau IV.11:** Influence de la pression partielle de l'hydrogène sur la distribution des produits de la réaction à 300°C sur PdZrMS:

| HC  | P <sub>H<sub>2</sub></sub> | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | cC <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC6  | MCP | Bz+cC <sub>6</sub> |
|-----|----------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|-------|------|------|------|-----|--------------------|
| 2MP | 754                        | 0.1             | 0.1                            | 0.1                            | -               | 1.9   | 10.2  | -    | 72.8 | 14.7 | 0.1 | 0                  |
|     | 226                        | 0.3             | 0.1                            | 0.1                            | -               | 3.1   | 13.6  | -    | 57.5 | 25.2 | 0.1 | 0                  |
|     | 38                         | 3.2             | 5.7                            | 2.8                            | -               | 2.6   | 13.9  | -    | 35.9 | 35.7 | 0.2 | 0                  |
| nC6 | 754                        | 0.2             | 0.1                            | 0.1                            | -               | 1.2   | 6.9   | 53.8 | 35.9 | -    | 1.6 | 0                  |
|     | 226                        | 0.2             | 0                              | 0                              | -               | 1.7   | 7.5   | 54.7 | 35.3 | -    | 0.4 | 0                  |
|     | 38                         | 2.5             | 5.2                            | 2.4                            | -               | 1.6   | 8.9   | 50.0 | 29.0 | -    | 0.4 | 0                  |
| MCP | 754                        | 0               | 0                              | 0                              | 0.3             | 0     | 0     | 2.2  | 1.0  | 7.1  | 7.1 | 89.4               |
|     | 226                        | 0               | 0                              | 0                              | 0.2             | 0     | 0     | 0.8  | 0.6  | 2.9  | 2.9 | 95.5               |
|     | 38                         | 0.5             | 0.6                            | 0.3                            | 0.6             | 0     | 0     | 2.3  | 0.2  | 4.1  | 4.1 | 91.4               |

Dans la réaction du 2MP et du nC<sub>6</sub>, on note que la vitesse spécifique reste pratiquement constante dans un domaine de pression partielle d'H<sub>2</sub> allant de 754 à 226, ensuite cette vitesse a tendance à diminuer légèrement quand la pression d'hydrogène est abaissée de 226 à 38 torrs. Par contre dans la réaction du MCP, cette vitesse a tendance à augmenter quand la pression partielle d'H<sub>2</sub> diminue de 754 à 38 torrs.

Les sélectivités en isomérisation sont très peu affectées par la diminution de la pression partielle de l'H<sub>2</sub>. Dans la réaction du 2MP et du nC<sub>6</sub>, celles-ci restent constantes

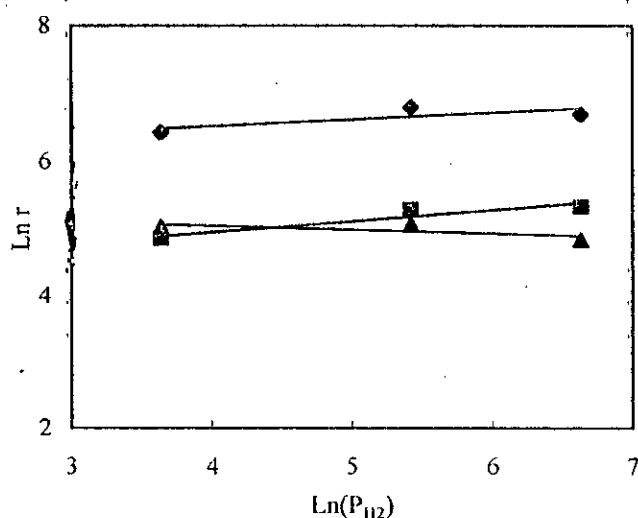
jusqu'à la pression de 226 torrs puis diminuent légèrement à  $P_{H_2} = 38$  torrs. Par contre, les distributions en produits de la réaction évolue en fonction de la diminution de la pression d' $H_2$  par:

- une diminution de la sélectivité en 3MP,
- une augmentation de la sélectivité en  $nC_6$
- une augmentation de la sélectivité en 2,2DB et 2,3DB,
- l'apparition des réactions de craquage avec une sélectivité de 12% à  $P_{H_2} = 38$

torrs.

Dans la réaction du MCP, la sélectivité en isomérisation reste constante et très élevée quand la pression partielle diminue. La distribution en produits de la réaction évolue très peu et on observe une légère augmentation des réactions d'agrandissement de cycle au détriment de l'hydrogénolyse du MCP.

Des résultats précédents, on peut calculer l'ordre par rapport à la pression de l'hydrogène pour les 03 réactions étudiées (figure IV.7). On trouve un ordre pratiquement égal à zéro. Ceci explique le fait que les différentes vitesses évoluent très peu quand la pression d'hydrogène diminue de 754 à 38 torrs.



**Figure IV.7 :** Ordre par rapport à l'hydrogène de la réaction des hexanes sur le catalyseur PdZrMS à 300°C. Réactifs :  $\blacklozenge$  2MP ;  $\blacksquare$   $nC_6$  ;  $\blacktriangle$  MCP.

### IV.5.3. Influence de la pression partielle de l'hydrocarbure sur l'activité du catalyseur PdZrMS:

L'influence de la pression de l'hydrocarbure ( $P_{HC}$ ) sur l'activité de ce catalyseur a été étudiée seulement dans la réaction du  $nC_6$  mais à 02 températures de réaction différentes : 280°C et 300°C. La variation de la  $P_{HC}$  est réalisée de la même façon que dans l'étude présentée dans le paragraphe III.3.5 en utilisant différents mélanges réfrigérants. La pression partielle de l'hydrogène est fixée par l'utilisation d'hydrogène pure à 100% comme gaz vecteur. Les tableaux IV.12 et IV.13 donnent les résultats obtenus dans cette étude.

On note que la vitesse spécifique de la réaction du  $nC_6$  décroît fortement quand la pression partielle de l'hydrocarbure diminue et ce pour les 02 températures de réaction. Par contre la sélectivité en isomérisation a tendance à augmenter.

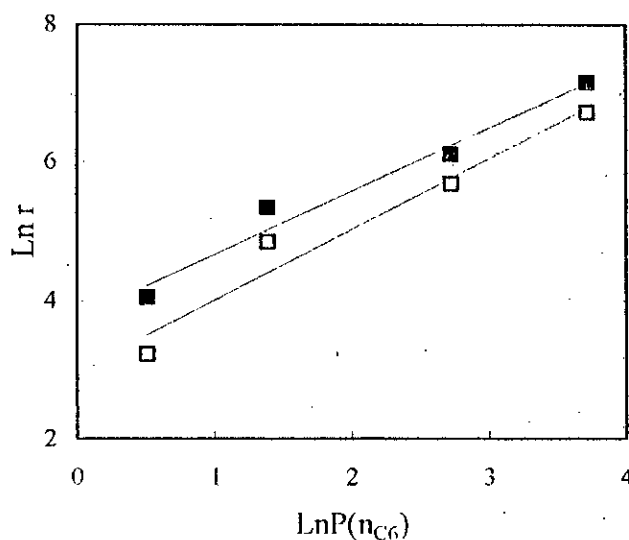
**Tableau IV.12:** Influence de la pression du n-hexane sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZrMS à 280 et 300°C:

| $P_{HC}$<br>(torrs) | $P_{H_2}/P_{HC}$ | Temp.<br>(°C) | $\alpha_T$<br>(%) | $r_T$<br>( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$<br>(%) |
|---------------------|------------------|---------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 41.0                | 18               | 280           | 30.9              | 824                               | 95.3                              |
| 15.2                | 49               | 280           | 16.4              | 289                               | 99.0                              |
| 4.0                 | 189              | 280           | 7.2               | 126                               | 99.1                              |
| 0.6                 | 1267             | 280           | 1.6               | 25                                | 99.1                              |
| 41.0                | 18               | 300           | 46.3              | 1269                              | 83.1                              |
| 15.2                | 49               | 300           | 25.0              | 446                               | 93.7                              |
| 4.0                 | 189              | 300           | 11.7              | 206                               | 99.4                              |
| 0.6                 | 1267             | 300           | 3.4               | 57                                | 99.4                              |

**Tableau IV.13:** Influence de la pression partielle du n-hexane sur la distribution des produits de la réaction sur PdZrMS à 300°C:

| $P_{HC}$ | Temp.<br>(°C) | $2C_3$ | $C_2+C_4$ | $C_1+C_5$ | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | MCP |
|----------|---------------|--------|-----------|-----------|-------|-------|------|------|-----|
| 41.0     | 280           | 1.9    | 2.0       | 0.8       | 1.7   | 4.3   | 55.2 | 32.2 | 1.9 |
| 15.2     | 280           | 0.5    | 0.2       | 0.2       | 1.2   | 5.0   | 57.0 | 33.9 | 2.0 |
| 4.0      | 280           | 0.6    | 0.3       | 0         | 0.4   | 5.1   | 57.4 | 33.6 | 2.7 |
| 0.6      | 280           | 0.3    | 0.5       | 0.1       | 0     | 6.0   | 58.0 | 34.5 | 0.6 |
| 41.0     | 300           | 7.3    | 4.5       | 5.1       | 1.9   | 5.3   | 46.7 | 27.2 | 2.0 |
| 15.2     | 300           | 2.1    | 3.0       | 1.2       | 1.7   | 6.1   | 50.7 | 33.3 | 1.9 |
| 4.0      | 300           | 0.4    | 0.1       | 0.1       | 1.2   | 6.9   | 53.8 | 35.9 | 0.6 |
| 0.6      | 300           | 0.2    | 0.1       | 0.1       | 0.8   | 7.3   | 54.1 | 36.3 | 0.8 |

Le calcul de l'ordre de la réaction par rapport à la pression partielle du  $nC_6$  (figure IV.8) conduit respectivement aux valeurs positives suivantes: 0,9 pour la température de réaction de  $300^{\circ}C$  et 0,85 pour la température de  $280^{\circ}C$ ; ce qui explique la diminution de la vitesse avec l'augmentation de la pression du  $nC_6$ . Compte tenu du pourcentage d'erreurs admissible, nous pouvons admettre que cette ordre est pratiquement constant quelque soit la température de travail



**Figure IV.8 :** Ordre, par rapport au réactif de la réaction du  $nC_6$  sur PdZrMS à :  
□  $280^{\circ}C$  ; ■  $300^{\circ}C$ .

#### IV.6. Effet des conditions de prétraitement du catalyseur PdZrMS:

Nous avons vu dans le chapitre III, paragraphe II.3.7, que les conditions de calcination et de réduction influençaient beaucoup la vitesse spécifique du catalyseur Palladium déposé sur zircone sulfatée. Le catalyseur PdZrMS contient de la zircone sulfatée qui se trouve intercalée entre les feuillets de la montmorillonite. Il est donc légitime de penser par analogie à la zircone sulfatée, que les conditions de prétraitement de ce catalyseur vont également influencer sur son activité globale et sa sélectivité. C'est l'étude que nous nous sommes proposés de mener sur ce catalyseur.

##### IV.7.1 Effet de la température de calcination:

Pour ce faire, une série de 04 catalyseurs PdZrMS a été préparée en faisant varier la température de calcination de  $300$  à  $600^{\circ}C$ . Les calcinations sont réalisées sous un flux

d'oxygène pendant 6 heures. Ces 04 échantillons sont ensuite réduits à la même température de 300°C pendant 3 heures sous un flux d'hydrogène.

Les résultats obtenus dans la réaction du 2MP, du nC<sub>6</sub> et du MCP à 300°C sont résumés par les tableaux IV.14 et IV.15 et la figure IV.9. Ces tableaux donnent respectivement la vitesse spécifique de la réaction la sélectivité en isomérisation ainsi que les distributions en produits de la réaction

**Tableau IV.14:** Effet de la température de calcination sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZrMS: température de réaction = 300°C, catalyseur réduit à 300°C.

| HC              | Temp. de calcination (°C) | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$ (%) |
|-----------------|---------------------------|----------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 2MP             | 300                       | 26.9           | 765                            | 99.6                           |
|                 | 400                       | 28.6           | 813                            | 99.7                           |
|                 | 500                       | 12.6           | 358                            | 99.5                           |
|                 | 600                       | 7.0            | 199                            | 99.9                           |
| nC <sub>6</sub> | 300                       | 12.3           | 216                            | 99.5                           |
|                 | 400                       | 11.7           | 206                            | 99.4                           |
|                 | 500                       | 4.3            | 76                             | 98.7                           |
|                 | 600                       | 1.1            | 19                             | 95.9                           |
| MCP             | 300                       | 9.7            | 143                            | 99.6                           |
|                 | 400                       | 8.6            | 127                            | 99.5                           |
|                 | 500                       | 4.0            | 59                             | 99.2                           |
|                 | 600                       | 1.6            | 22                             | 99.2                           |

**Tableau IV 15:** Effet de la température de calcination du catalyseur PdZrMS sur la distribution des produits de la réaction à 300°C:

| HC              | Temp. de cal. (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | cC <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC <sub>6</sub> | MCP  | Bz+cC <sub>6</sub> |
|-----------------|--------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|-------|------|------|-----------------|------|--------------------|
| 2MP             | 300                | 0.1             | 0.1                            | 0.2                            | -               | 4.2   | 8.9   | -    | 70.5 | 16.0            | 0    | 0                  |
|                 | 400                | 0.1             | 0.1                            | 0.1                            | -               | 1.9   | 10.2  | -    | 72.8 | 14.7            | 0.1  | 0                  |
|                 | 500                | 0.1             | 0.1                            | 0.3                            | -               | 1.2   | 12.1  | -    | 73.6 | 12.6            | 0    | 0                  |
|                 | 600                | 0               | 0                              | 0.1                            | -               | 0.4   | 13.7  | -    | 80.8 | 4.5             | 0.5  | 0                  |
| nC <sub>6</sub> | 300                | 0.2             | 0.2                            | 0.1                            | -               | 2.6   | 7.3   | 52.9 | 36.3 | -               | 1.0  | 0                  |
|                 | 400                | 0.2             | 0.1                            | 0.1                            | -               | 1.2   | 6.9   | 53.8 | 35.9 | -               | 1.6  | 0                  |
|                 | 500                | 0               | 0.1                            | 1.3                            | -               | 0.2   | 3.0   | 56.0 | 35.1 | -               | 4.4  | 0                  |
|                 | 600                | 0               | 0                              | 4.1                            | -               | 0     | 0.3   | 45.1 | 33.7 | -               | 16.8 | 0                  |
| MCP             | 300                | 0               | 0                              | 0.1                            | 0.3             | 0     | 0     | 2.2  | 0.9  | 4.4             | -    | 92.1               |
|                 | 400                | 0.1             | 0                              | 0.1                            | 0.3             | 0     | 0     | 2.2  | 1.0  | 7.1             | -    | 89.4               |
|                 | 500                | 0.1             | 0.1                            | 0.4                            | 0.2             | 0     | 0     | 5.0  | 2.0  | 16.6            | -    | 75.6               |
|                 | 600                | 0.2             | 0.2                            | 0.4                            | 0               | 0     | 0     | 3.3  | 3.6  | 27.9            | -    | 64.4               |

Ces résultats montrent qu'effectivement, il existe un effet important de la température de calcination sur l'activité globale du catalyseur PdZrMS. Calciné entre 300

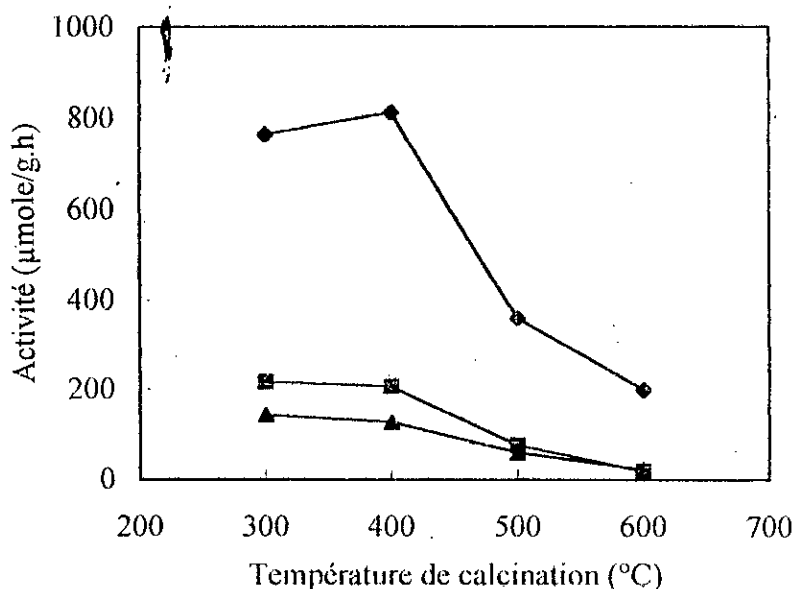
et 400°C, ce catalyseur présente la meilleure activité. Au delà de ce domaine de température, son activité diminue. Par contre, la sélectivité en isomérisation reste constante. Ce résultat est reproductible quelque soit le réactif de départ utilisé.

En ce qui concerne les distributions en produits de la réaction, on peut remarquer que:

- dans la réaction du 2MP, les sélectivités en 3MP et 2,3DB augmentent alors que celles du nC<sub>6</sub> et 2,2DB diminuent,

- dans la réaction du nC<sub>6</sub>, les sélectivités des isomères monobranchés et dibranchés diminuent alors que celle du MCP augmente,

- dans la réaction du MCP, la sélectivité en réaction d'agrandissement de cycle diminue alors que l'hydrogenolyse du cycle augmente conduisant à la formation de beaucoup nC<sub>6</sub> par rapport au 2MP et 3MP.



**Figure IV.9 :** Effet de la température de calcination sur l'activité du catalyseur PdZrMS à 300°C. Réactifs : ◆ 2MP ; ■ nC<sub>6</sub> ; ▲ MCP ; catalyseur réduit à 300°C.

#### IV.7.2 effet de la température de réduction:

Une deuxième série de 03 catalyseurs est préparée en faisant varier cette fois la température de réduction. Les 03 catalyseurs sont préalablement calcinés à la même température de 400°C pendant 6 heures sous flux d'hydrogène et ensuite réduits respectivement à 300, 350 et 400°C sous flux d'hydrogène pendant 3 heures.



Les résultats obtenus sont résumés par les tableaux IV.16 et IV.17 qui donnent respectivement la vitesse spécifique, la sélectivité en isomérisation ainsi que les distributions des produits des réactions du 2MP, du nC<sub>6</sub> et du MCP à 300°C, en fonction de la température de réduction. La figure IV.10 donne l'évolution de la vitesse en fonction de la température de réduction.

Là aussi, on voit que le catalyseur PdZrMS est très sensible à la température de réduction. Il présente la meilleure activité lorsqu'il est réduit à 300°C. Réduit à 350°C, son activité diminue d'un facteur de 2 à 2,5. Quand la température de réduction du catalyseur augmente, les distributions des produits de la réaction évoluent dans le même sens observé lorsqu'on fait varier la température de calcination et qui peuvent se résumer par:

**Tableau IV 16:** Effet de la température de réduction sur l'activité et la sélectivité du catalyseur PdZrMS: température de réaction = 300°C, catalyseur calciné à 400°C.

| HC  | Temp. de réduction (°C) | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu$ mole/g.h) | $S_{\text{isomérisation}}$ (%) |
|-----|-------------------------|----------------|-------------------------|--------------------------------|
| 2MP | 300                     | 28.6           | 813                     | 99.7                           |
|     | 350                     | 12.1           | 344                     | 99.8                           |
|     | 400                     | 2.7            | 76                      | 99.1                           |
| nC6 | 300                     | 11.7           | 206                     | 99.4                           |
|     | 350                     | 4.4            | 78                      | 100                            |
|     | 400                     | 0.4            | 8                       | 100                            |
| MCP | 300                     | 8.6            | 127                     | 99.5                           |
|     | 350                     | 3.9            | 58                      | 99.5                           |
|     | 400                     | 0.7            | 11                      | 96.0                           |

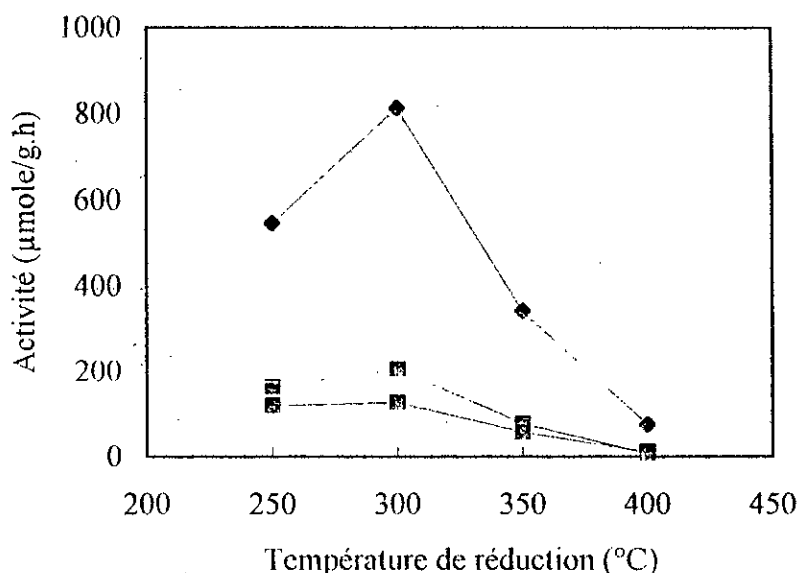
**Tableau IV 17:** Effet de la température de réduction du catalyseur PdZrMS sur la distribution des produits de la réaction à 300°C:

| HC  | Temp. de réd. (°C) | 2C <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> +C <sub>4</sub> | C <sub>1</sub> +C <sub>5</sub> | cC <sub>5</sub> | 2,2DB | 2,3DB | 2MP  | 3MP  | nC6  | MCP  | Bz+cC <sub>6</sub> |
|-----|--------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|-------|-------|------|------|------|------|--------------------|
| 2MP | 300                | 0.1             | 0.1                            | 0.2                            | -               | 4.2   | 8.9   | -    | 70.5 | 16.0 | 0    | 0                  |
|     | 350                | 0               | 0.1                            | 0.1                            | -               | 0.9   | 9.7   | -    | 80.1 | 8.9  | 0.2  | 0                  |
|     | 400                | 0.2             | 0.2                            | 0.5                            | -               | 0.5   | 26.9  | -    | 64.4 | 5.5  | 1.8  | 0                  |
| nC6 | 300                | 0.2             | 0.1                            | 0.1                            | -               | 1.2   | 6.9   | 53.8 | 35.9 | -    | 1.6  | 0                  |
|     | 350                | 0               | 0                              | 0                              | -               | 0.5   | 5.4   | 55.1 | 35.1 | -    | 3.9  | 0                  |
|     | 400                | 0               | 0                              | 0                              | -               | 0     | 0     | 41.0 | 17.7 | -    | 41.3 | 0                  |
| MCP | 300                | 0.1             | 0                              | 0.1                            | 0.3             | 0     | 0     | 2.2  | 1.0  | 7.1  | -    | 89.4               |
|     | 350                | 0               | 0                              | 0                              | 0.5             | 0     | 0     | 2.7  | 1.3  | 10.9 | -    | 82.6               |
|     | 400                | 0               | 0                              | 4.0                            | 1.1             | 0     | 0     | 17.4 | 6.9  | 62.4 | -    | 9.3                |

- une diminution des sélectivités en  $nC_6$  et en 2,2DB et une augmentation de celles du 2,3DB et du 3MP dans la réaction du 2MP,

- une diminution des sélectivités en 2MP, 3MP, 2,3DB et 2,2DB et une augmentation de celle du MCP, dans la réaction du  $nC_6$ ,

- et enfin une diminution de la sélectivité en produits d'agrandissement de cycle et une augmentation de l'hydrogénolyse du cycle, dans la réaction du MCP.



**Figure IV.10** : Effet de la température de réduction sur l'activité du catalyseur PdZrMS à 300°C. Réactifs:  $\blacklozenge$  2MP ;  $\blacksquare$   $nC_6$  ;  $\blacktriangle$  MCP; catalyseur calciné à 400°C.

#### IV.7. Étude de la stabilité du catalyseur Pd ZrMS en fonction du temps de réaction:

L'étude de la stabilité du catalyseur PdZrMS a été réalisée à 300°C et à pression atmosphérique en utilisant le 2MP comme réactif. La pression partielle de l'hydrocarbure est fixée par le bain réfrigérant anisole en fusion et la pression partielle de l'hydrogène proche de la pression atmosphérique. On met en contact du catalyseur un flux continu d'hydrocarbure et on procède à des prélèvements des produits de la réaction à des intervalles de temps réguliers. Le tableau IV.18 et la figure IV.11 donnent les résultats obtenus lors de cette étude.

**Tableau IV.18:** Activité du catalyseur PdZrMS en fonction du temps dans la réaction du 2MP à 300°C:

| temps (mn)  | $\alpha_T$ (%) | $r_T$ ( $\mu\text{mole/g.h}$ ) | $S_{\text{isomérisation}}$ (%) | distribution (%) |       |      |                 |
|---|----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|------|-----------------|
|   |                |                                |                                | 2,2DB            | 2,3DB | 3MP  | nC <sub>6</sub> |
| 0   | 26.3           | 748                            | 99.8                           | 2.4              | 14.0  | 61.7 | 21.7            |
| 30  | 25.2           | 716                            | 99.7                           | 2.4              | 12.4  | 62.5 | 22.4            |
| 60  | 22.6           | 643                            | 99.7                           | 2.3              | 12.6  | 63.9 | 20.9            |
| 105   | 21.9           | 622                            | 99.8                           | 2.1              | 13.0  | 64.8 | 19.9            |
| 150   | 22.1           | 626                            | 99.8                           | 2.1              | 12.2  | 65.4 | 20.1            |
| 195   | 21.8           | 618                            | 99.8                           | 2.1              | 12.8  | 65.6 | 19.3            |
| 240   | 20.9           | 593                            | 99.8                           | 2.0              | 12.0  | 67.3 | 18.5            |
| 300   | 21.1           | 598                            | 99.9                           | 2.1              | 12.1  | 67.0 | 18.7            |
| <b>100<math>\mu\text{l}</math> de MCP à 300°C (durée 1 heure)</b> |                |                                |                                |                  |       |      |                 |
| 2MP   | 10.6           | 312                            | 99.4                           | 2.2              | 14.0  | 58.2 | 25.2            |
| <b>12 heures sous H<sub>2</sub> à 300°C</b>                       |                |                                |                                |                  |       |      |                 |
| 0   | 16.7           | 475                            | 99.8                           | 1.5              | 11.2  | 73.7 | 13.4            |
| 300   | 16.6           | 472                            | 99.8                           | 1.5              | 11.1  | 75.9 | 11.3            |
| 480   | 16.6           | 472                            | 99.8                           | 1.5              | 11.6  | 74.6 | 12.1            |
| <b>100<math>\mu\text{l}</math> de MCP à 300°C (durée 1 heure)</b> |                |                                |                                |                  |       |      |                 |
| 0   | 14.2           | 403                            | 99.8                           | 1.4              | 11.9  | 74.9 | 11.6            |
| 60  | 14.8           | 417                            | 99.8                           | 1.4              | 11.6  | 74.3 | 12.5            |
| 120   | 14.6           | 412                            | 99.8                           | 1.5              | 11.5  | 75.6 | 11.2            |

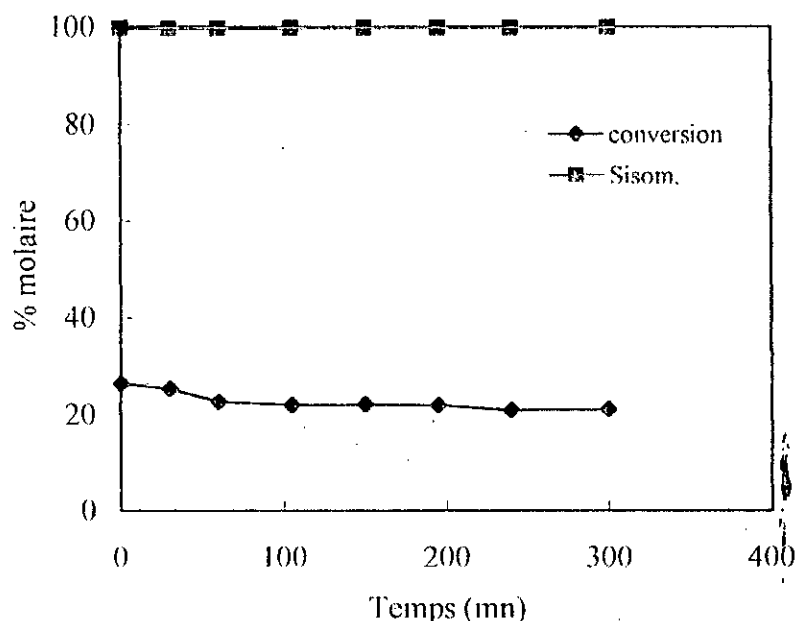
Sous flux de 2MP pendant 5 heures et à 300°C, le catalyseur PdZrMS perd environ 20% de son activité mesurée à l'instant initial. Le taux de conversion passe alors de 26,3 à 21,1%. La sélectivité en isomérisation ainsi que la distribution en produits de la réaction évoluent très peu en fonction du temps. On note une légère augmentation du rapport 3MP/nC<sub>6</sub>. Ces essais montrent que, dans ces conditions expérimentales, le catalyseur PdZrMS reste relativement stable.

Le catalyseur est ensuite exposé à un flux de MCP à la pression de 10 torrs pendant 1 heure. Cette opération permet de simuler la désactivation du catalyseur par dépôt de coke. Un pulse de 2MP montre qu'effectivement le catalyseur s'est désactivé puisque la conversion chute d'environ 50%: elle passe de 21,1% à 10,6%.

Le catalyseur est ensuite laissé sous flux d'hydrogène pendant 12 heures et un autre pulse de 2MP montre que le catalyseur s'est régénéré et le taux de conversion remonte à 16,7%. Un flux continu de 2MP pendant 8 heures montre que la conversion reste stable.

Après cela, une deuxième opération de désactivation par le MCP est encore réalisée. Le pulse de 2MP qui s'ensuit montre que la conversion reste toujours au même niveau.

Cette série de manipulations réalisée sur le catalyseur PdZrMS montre que celui-ci est relativement stable et que le dépôt de coke est partiellement réversible par hydrogénation.



**Figure IV.11** : Activité du catalyseur PdZrMS en fonction du temps de la réaction Réactif : 2MP ; T=300°C, (catalyseur calciné à 400°C et réduit à 300°C).

#### IV.8: Discussion sur les systèmes Pd associé aux argiles pontées:

L'étude de ces catalyseurs a montré que le palladium lorsqu'il est associé aux argiles pontées conduit à des vitesses spécifiques de réaction très intéressantes. Quelque soit le réactif de départ, ces vitesses sont plus grandes que dans le cas où le palladium est déposé sur alumine silice ou zircone ce qui prouve que le support joue un rôle important dans l'activité globale du catalyseur.

Les catalyseurs préparés à partir du support AIMNa avec 1% et 3,65% de palladium sont moins actifs et moins sélectifs que ceux préparés à partir des supports AIMH et ZrMS. De plus, le caractère métallique du Pd est plus présent sur ces deux catalyseurs du fait de la faible acidité de ce support. Ces 02 catalyseurs ( préparés à partir de AIMNa) ont montré des vitesses spécifiques semblables dans la réaction de l'oléfine du 2MP et de son homologue saturé.

Dans la réaction du 2MP, si le catalyseur PdAIMNa conduit une sélectivité élevée en isomérisation (76% de 3MP), le catalyseur PdsAIMNa conduit, par contre, à une sélectivité en produits de craquage importante (28% de réaction de déméthylation) et à la formation de MCP avec 17% de sélectivité. Ces deux réactions sont caractéristiques du Pd.

Dans la réaction du nC<sub>6</sub>, avec 1% de Pd, c'est la réaction de cyclisation 1-5 qui est favorisée par rapport au craquage (40% de sélectivité en MCP contre 21% de craquage). Avec 3,65% de Pd c'est le phénomène inverse qu'on observe (9% de sélectivité en MCP contre 53% de craquage). Dans le domaine de température de réaction étudié, l'augmentation de celle-ci a peu d'effet sur les différentes sélectivités.

Dans la réaction du MCP, et sur ces deux catalyseurs, c'est l'hydrogénolyse du cycle qui est favorisée par rapport à la réaction d'agrandissement du cycle. En effet, l'hydrogénolyse représente environ 60% de sélectivité. Sur PdAIMNa, le reste est constitué de réaction d'agrandissement de cycle et on observe très peu de réaction de dégradation des alcanes. Sur PdsAIMNa, ces réactions de dégradation des alcanes sont plus importantes. L'augmentation de la température de la réaction favorise l'agrandissement du cycle par rapport à la dégradation des alcanes et la sélectivité en hydrogénolyse a tendance à diminuer.

Les catalyseurs PdAIMH et PdZrMS se comportent différemment dans l'hydroconversion des hexanes. Ils conduisent à une sélectivité en isomérisation avoisinant les 100% dans les réactions du 2MP et du nC<sub>6</sub> et est constituée essentiellement d'isomères monobranchés. Dans la réaction du n-C<sub>6</sub>, la formation d'isomères dibranchés est faible sur PdZrMS (5 à 6% à 300°C). Sur PdAIMH celle-ci est inférieure à 2%. Dans le domaine de température étudié, la sélectivité en isomérisation reste constante et l'augmentation de celle-ci a très peu d'influence sur la distribution des produits de la réaction.

Dans la réaction du MCP, ces 02 catalyseurs présentent également une grande sélectivité en réaction d'agrandissement du cycle conduisant à la formation de benzène et de cyclohexane. Cette sélectivité en produits d'agrandissement du cycle est favorisée quand on augmente la température de la réaction.

Quelque soit le réactif de départ, le catalyseur PdZrMS est 2 à 3 fois plus actif que le catalyseur PdAIMH. Notons également que la vitesse spécifique du 4M1P est nettement plus importante que celle du 2MP.

Les performances catalytiques de ces deux catalyseurs (PdAIMH et PdZrMS) sont attribuées sans aucun doute à l'acidité plus forte de leur support.

Rappelons que le catalyseur PdAlMH et le catalyseur PdAlMNa diffèrent l'un de l'autre par un traitement à l'aide d'acide sulfurique dilué de l'argile de départ avant l'intercalation des polycations d'aluminium et dont résulte le support AlMH. Cette opération conduit à la préparation d'un catalyseur avec une acidité de Bronsted élevée. Ce résultat a été montré lors des caractérisations par spectrométrie IR après adsorption de pyridine. Pour ces 02 catalyseurs, les vitesses de réaction dans l'hydroconversion des hexanes sont pratiquement identiques mais la sélectivité et les distributions des produits des réactions complètement différentes: le premier conduit à 100% de sélectivité en isomérisation et le second à plus de réactions de craquage métallique et de cyclisation 1-5.

Les performances catalytiques observés sur le catalyseur PdZrMS sont attribuées à la zircone sulfatée intercalée entre les feuillets de la montmorillonite qui représente environ 20% de la composition globale du support. Ce catalyseur est certes moins actif que le catalyseur Pd/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mais présente des sélectivités en produits isomères très intéressantes. Sa stabilité en fonction du temps de la réaction et sa capacité d'autoregénération, sous flux d'hydrogène, vis à vis du dépôt de coke est également à souligner.

Du point de vue mécanistique, il bon de rappeler que, dans l'isomérisation des alcanes sur des métaux nobles supportés, trois situations majeures peuvent se présenter et qui dépendent de la force de l'acidité du support:

- avec des catalyseurs très acides, l'isomérisation a lieu sur les sites acides et le métal joue un rôle de régénérateur des sites acides en limitant le dépôt de coke par hydrogénation des résidus carbonés. C'est le cas par exemple des catalyseurs Pt/alumine chlorée [2], Pt/zéolite HY [3] ou encore Pd/H-modernite [4] où la réaction du nC<sub>6</sub> conduit en plus des isomères monobranchés aux isomères dibranchés tels que le 2,3diméthylbutane,

- avec des catalyseurs de très faibles acidités, l'isomérisation a lieu seulement sur les sites métalliques et le mécanisme dépend de la nature du métal noble (sur Pt par exemple le mécanisme dépend de la taille des particules, ce n'est pas le cas sur Pd),

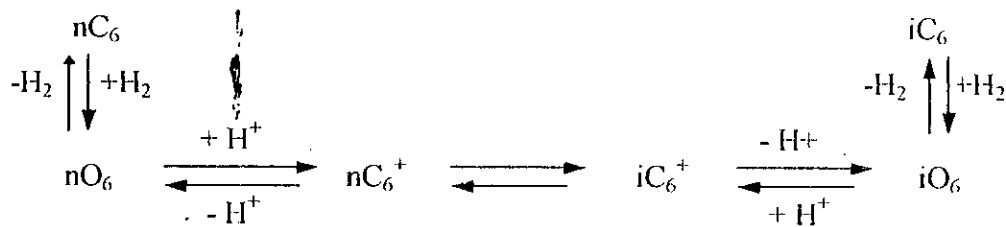
- avec des catalyseurs d'acidité moyenne, l'isomérisation a lieu selon un mécanisme bifonctionnel conventionnel: le site métallique catalyse la formation d'oléfines et le site acide catalyse l'isomérisation. L'importance relative des activités du métal et du site acide détermine l'étape limitante. C'est le cas du catalyseur Pt/alumine-silice amorphe

et du catalyseur Pt/zéoliteY [5] où il a été montré que les isomères monobranchés sont formés sélectivement dans la réaction du nC<sub>6</sub>.

Pour notre part, la sélectivité des produits de la réaction que nous obtenons avec les catalyseurs PdAlMH et PdZrMS suggère un mécanisme bifonctionnel. Les isomères monobranchés sont formés sélectivement dans la réaction du nC<sub>6</sub>. Avec les catalyseurs, PdAlMNa et PdsAlMNa, et comme nous avons pu le constater en analysant les distributions des produits de la réaction du nC<sub>6</sub>, l'activité du métal est plus présente que celle des sites acides. La tendance est vers un mécanisme métallique plus prononcé sur le catalyseur avec 3,65% en palladium.

Afin de confirmer le mécanisme bifonctionnel ayant lieu sur PdZrMS, une approche de modélisation de la cinétique de la réaction a été tentée. En admettant qu'un mécanisme bifonctionnel d'une réaction d'hydroisomérisation de n-paraffines comprend les étapes suivantes, schématisées par la figure IV.12 dans l'isomérisation du nC<sub>6</sub> :

- 1- déshydrogénation des n-paraffines sur les sites métalliques,
- 2- adsorption des oléfines sur les sites acides pour former des ions carbéniums,
- 3- isomérisation des ions carbéniums sur les sites acides,
- 4- désorption des isooléfines,
- 5- hydrogénation des isooléfines sur les sites métalliques pour former des isoparaffines.



**Figure IV.12:** Schéma de l'isomérisation du n-hexane suivant un mécanisme bifonctionnel: nC<sub>6</sub> = n-hexane, iC<sub>6</sub> = isohexane, nO<sub>6</sub> = n-hexène, iO<sub>6</sub> = isohexène, nC<sub>6</sub><sup>+</sup> et iC<sub>6</sub><sup>+</sup> = ions carbéniums.

Si le catalyseur renferme une quantité suffisante de métal, les étapes 1 et 5 sont très rapides, suffisamment pour établir un équilibre thermodynamique entre la paraffine, l'oléfine et l'hydrogène [5]:

$$\frac{P_{\text{oléfine}} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{paraffine}}} = K_1$$

où  $K_1$  est la constante d'équilibre thermodynamique,  $P_{oléfine}$  la pression partielle de l'oléfine à l'équilibre,  $P_{paraffine}$  la pression partielle de la paraffine à l'équilibre et  $P_{H_2}$  la pression partielle de l'hydrogène.

Si l'étape 03 est lente, donc déterminante, la vitesse de la réaction devrait être proportionnelle à la concentration des ions carbéniums de surface:  $r_i = k C_a \Theta$ , où  $r_i$  est la vitesse d'isomérisation,  $k$  la constante de vitesse,  $C_a$  le nombre de sites acides par gramme de catalyseur et  $\Theta$  la fraction de sites acides occupée par des ions carbéniums. Si on admet que l'adsorption se fait selon le modèle de Langmuir alors:

$$\Theta = \frac{K_1 K_2 (P_{H_2} / P_{paraffine})}{1 + K_1 K_2 (P_{H_2} / P_{paraffine})} \quad \text{où } K_2 \text{ est la constante d'équilibre d'adsorption de l'oléfine.}$$

Et l'expression de la vitesse d'isomérisation s'écrit alors:

$$r_i = \frac{k C_a K_1 K_2 (P_{H_2} / P_{paraffine})}{1 + K_1 K_2 (P_{H_2} / P_{paraffine})}$$

La linéarisation de cette équation s'écrit:

$$\frac{1}{r_i} = \frac{1}{k C_a} + \frac{1}{K_1 K_2 k C_a} (P_{H_2} / P_{paraffine})$$

Ce modèle cinétique, basé donc sur un mécanisme bifonctionnel a été appliqué aux résultats expérimentaux obtenus à deux températures différentes sur PdZrMS dans la réaction du  $nC_6$ . En portant  $1/r_i$  en fonction de  $P_{nC_6}/P_{H_2}$ , nous remarquons qu'effectivement les points expérimentaux s'alignent bien et que le modèle proposé rend bien compte du mécanisme réactionnel ayant lieu sur ce catalyseur.

Le même raisonnement a été appliqué au catalyseur Pd/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et les résultats portés sur la même figure. L'exploitation de cette figure, en calculant les ordonnées à l'origine et les pentes des différentes droites a conduit aux valeurs de  $kC_a$  et  $K_1K_2$  regroupés dans le tableau ci dessous.

L'estimation de  $K_1$  à partir des données thermodynamiques permet alors de calculer la constante d'équilibre d'adsorption de l'oléfine,  $K_2$  (protonation de l'oléfine sur le site acide pour former l'ion carbénium). Le calcul de  $K_2$  conduit à des valeurs très élevées, ce qui explique que cette étape de formation de l'ion carbénium est plus facile que l'étape de réarrangement[6]. Cette dernière est donc l'étape limitante de la cinétique d'isomérisation.



**Tableau IV.19:** Constantes de l'équation cinétique pour un mécanisme bifonctionnel.

| Catalyseur | T(°C) | K C <sub>a</sub> (µmole/g.h) | K <sub>1</sub> K <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> (Atm <sup>-1</sup> ) |
|------------|-------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| PdZrMS     | 280   | 925                          | 29.1                          | 18,8 10 <sup>4</sup>                |
|            | 300   | 1129                         | 41.4                          | 8,6 10 <sup>4</sup>                 |
| PdZrS      | 250   | 7252                         | 43.5                          | 18,1 10 <sup>5</sup>                |
|            | 300   | 9870                         | 25.5                          | 5,3 10 <sup>4</sup>                 |

L'étude de la réaction de transformation du cyclohexane a montré que celui-ci pouvait soit de déshydrogéner sur la site métallique soit subir un réarrangement du squelette sur le site acide. En fait, ces 02 réactions sont parallèles et leur activité dépend du rapport de force entre le site métallique et le site acide. Nous avons pu grâce à cette réaction, classer tous nos catalyseurs selon une acidité croissante.

Si le mécanisme bifonctionnel classique suffit pour expliquer les résultats obtenus sur les catalyseurs PdAIMH et PdZrMS, ce dernier est insuffisant pour interpréter certains résultats obtenus par Schalter et al [6] sur des catalyseurs métal/zeolite où ils montrent que l'activité isomérisante et la sélectivité ne dépendent pas du métal noble utilisé. Ils proposent alors, que le site acide actif serait du type [métal-II<sup>+</sup>] où la phase métallique est toujours présente et associé à un proton du support. Cette entité actif ne distingue pas le rôle joué séparément par le métal et le support dans le mécanisme d'isomérisation comme c'est le cas dans le mécanisme bifonctionnel classique proposé par Mills [7]. Cette entité appelée adduit (adduct en anglais) serait responsable de l'activité isomérisante

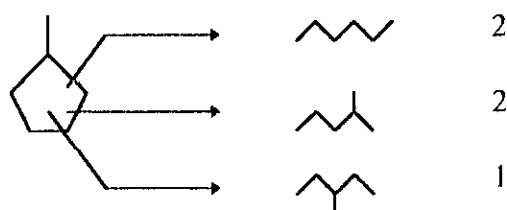
Cette hypothèse a été introduite pour la première fois par ces auteurs par analogie au mécanisme, connu sous le nom de Eley-Rideal et décrit par Frennet et al.[8] sur des catalyseurs métalliques. Dans ce mécanisme, un ensemble H<sub>ads</sub> + XS représentant X sites actifs libres nécessaires pour l'adsorption de l'hydrocarbure et où l'hydrogène adsorbé est présent serait responsable de l'activité isomérisante sur les catalyseurs métalliques.

Pour notre part, les résultats obtenus et qui se résument par les points suivants :

- le palladium conserve son caractère métallique lorsqu'il est associé à l'alumine, la silice la zircone et la montmorillonite pontée à l'aluminium (avec 3.65% de Pd),
  - déposé sur ZrO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, WO<sub>3</sub>, ZrMS et AIMH, le palladium perd complètement son caractère métallique et l'acidité du support gouverne alors le mécanisme d'isomérisation,
  - une situation intermédiaire est observé sur AIMNa avec 1% de Pd,
- montrent que nous sommes dans une situation où les deux types de mécanismes sont présents.

Nous allons tenter également de faire un parallèle entre ces deux principaux types de mécanismes réactionnels d'isomérisation ayant lieu sur ces différents catalyseurs : métallique et acide.

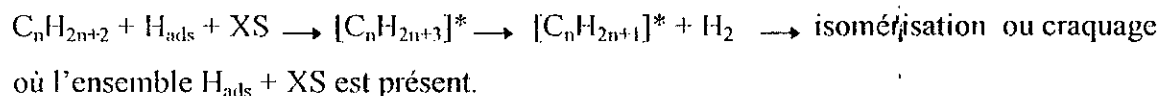
Les systèmes Pd déposé sur supports neutres ou faiblement acides, conduisent par isomérisation du 2méthylpentane ou du n-hexane au MCP, ce résultat est en faveur à un mécanisme métallique d'isomérisation cyclique indépendant de la taille des particules de Pd. En effet, les particules de Pd présentent des tailles moyennes différentes selon qu'il est supporté sur  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  ou AIMNa. L'intermédiaire réactionnel cyclopentanique adsorbé peut conduire par rupture non sélective, des liaisons C-C au  $nC_6$  : 2MP : 3MP avec un rapport 2 : 2 : 1. Ce mécanisme cyclique non sélective et confirmé par la réactivité du MCP sur ces catalyseurs et schématisé par :



A l'opposé, ces réactions n'ont pas lieu sur les catalyseurs acides. Il n'y a pas la formation de MCP dans l'isomérisation du 2MP et du  $nC_6$ . On observe plutôt la formation d'isomères monobranchés et à un degré plus faible d'isomères dibranchés. Dans la réaction du MCP, on observe plutôt une réaction d'élargissement du cycle pour former du benzène et du cyclohexane. La formation de  $nC_6$  accompagne ces deux produits.

On suggère pour expliquer ces résultats, les mécanismes réactionnels suivants où la première étape est une étape d'adsorption associative.

Sur des catalyseurs Pd-supports neutres, le schéma général proposé par Frennet et al. [8] est :



Ce mécanisme est illustré plus en détail par le schéma 1 qui suit. Nous avons pris comme exemple l'isomérisation du 2méthylpentane sur Pd-support neutre et où les principales réactions ayant lieu sont la déméthylation et la déshydrocyclisation. Les espèces adsorbées responsables de ces réactions sont  $1-2\pi$ ,  $3\sigma$  ou  $1-2\pi$ ,  $5\sigma$  comme suggéré également par Gault [9].

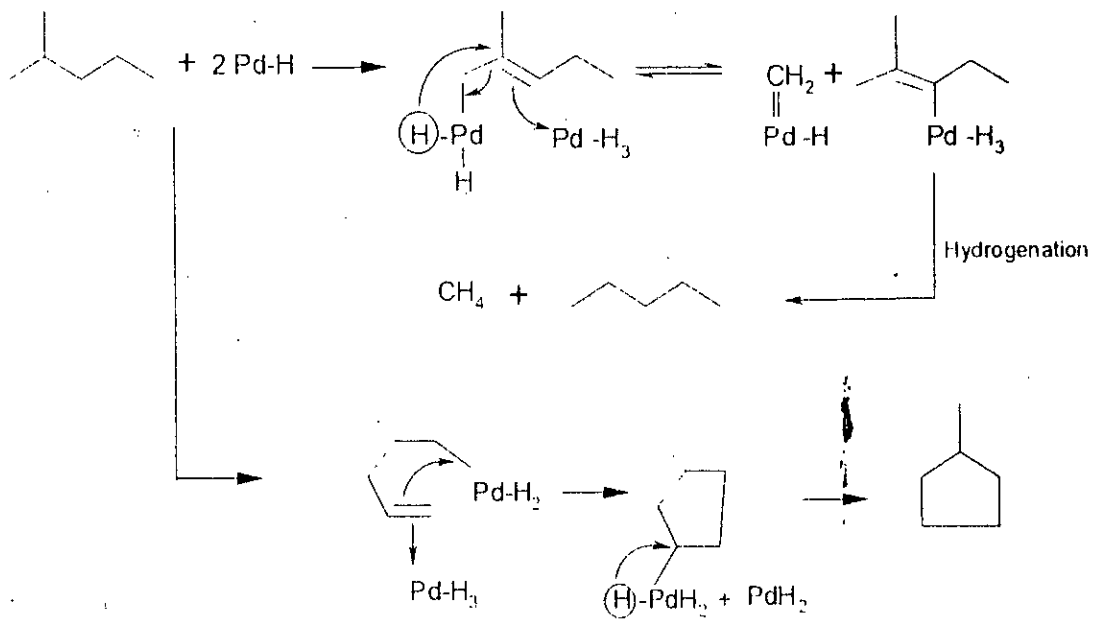


Schéma 1 : Réactivité du palladium métallique.

Sur les catalyseurs Pd-supports acides, on propose la formation d'ions carboniums due aux sites de type  $[\text{Pd-H}^+]$ . Ceci est illustré, par le schéma 2, dans le cas de la réaction du méthylcyclopentane qui de part sa réversibilité explique également la réaction du cyclohexane. De plus, elle explique la formation du n-hexane formé préférentiellement par rapport au 2méthylpentane et au 3méthylpentane.

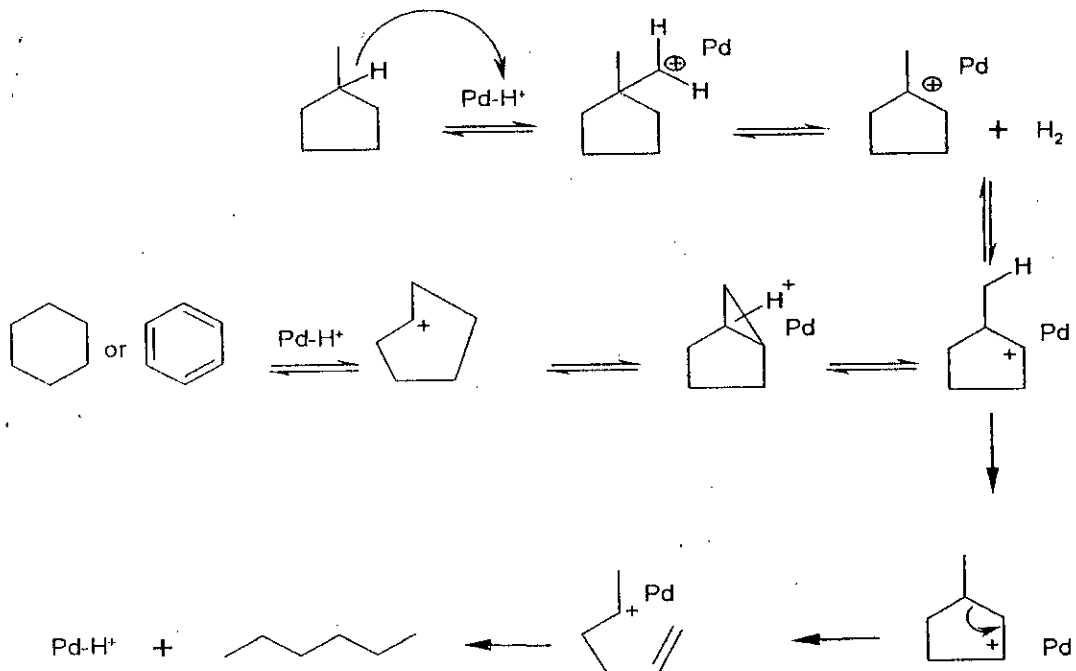


Schéma 2 : Réactivité du palladium associé à un support acide.

## **IV.9. Conclusion:**

Les catalyseurs palladium supporté sur argiles pontées que nous avons étudié, ont montré des performances catalytiques très intéressantes dans l'hydroconversion des hexanes et qui dépendent beaucoup de la nature du support.

Le support argile sodique pontée par des polycations d'aluminium a montré des propriétés acides faibles. L'acidification par une solution diluée d'acide inorganique avant l'intercalation conduit à un support qui présente une grande acidité de Bronsted et un catalyseur plus sélectif.

L'intercalation de la montmorillonite par de la zircone sulfatée a conduit à un catalyseur remarquable. Son activité est 2 à 3 fois plus grande que dans le cas du pontage par l'aluminium et sa sélectivité en isomérisation avoisine les 100%.

L'étude de l'activité et de la sélectivité de ces catalyseurs, dans l'hydroconversion des hexanes, a montré que la transformation des hexanes se fait selon un mécanisme bifonctionnel. Le modèle cinétique basé sur ce type de mécanisme s'adapte correctement aux résultats de l'hydroisomérisation du n-hexane sur le catalyseur Palladium supporté sur montmorillonite intercalée à la zircone sulfatée.

Néanmoins, on doit tenir compte du fait que le site acide actif serait du type [métal-H<sup>+</sup>] où la phase métallique est toujours présente et associé à un proton du support. Ainsi, le rôle joué séparément par le métal et le support dans le mécanisme d'isomérisation n'est plus à envisager comme c'est le cas dans le mécanisme bifonctionnel classique. Cette entité serait responsable de l'activité isomérisante des catalyseurs bifonctionnels.

Sur des catalyseurs métalliques, des ensembles H<sub>ads</sub> + XS seraient responsables de l'activité isomérisante des hydrocarbures.

***Références bibliographiques:***

1. Pines, Haag, J. Am. Chem. Soc. 82, 1960, 2471
2. M. Guisnet, J.J. Garcia, F. Chevalier, R. Maurell, Bull. Soc. Chem., 1976, 1757.
3. F. Ribiero, C. Marcilly, M. Guisnet, J. Catal. 78, 1982, 274.
4. D.J. Chick, J.R. Katzer, B.C. Gates, in Molecular Sieves II (J.R. Katzer edition) ACS Symposium Serie 40, P 517. American Chemical Society, Washington (1977).
5. F. Ribiero, C. Marcilly, M. Guisnet, J. Catal. 78, 1982, 267..
6. X. Bai, W.M.H. Sachtler, J. Catal., 129 (1991) 121.
7. G.A. Mills, H. Hienemann, T.H. Millikan, A.G. Oblad, Ind. Eng. Chem. 45 (1953) 134.
8. A. Frennet in « Hydrogen effects in catalysis » Z.Paal, P.G. Menon Eds, New York, (1988), 399.
9. F.G. Gault in »Advances in catalysis » D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz Eds ; Acemic Press, New York, Vol. 30 (1981) 1.

**Chapitre V.**

**ISOMERISATION D'UN CONDENSAT  
ISSU DE LA RAFFINERIE  
D'ALGER SUR LE CATALYSEUR PdZrMS.**

## **Introduction :**

Les nouvelles réglementations en matière d'écologie et de protection de l'environnement ont eu un impact très grand sur les spécifications des essences au niveau mondial et ont demandé des changements profonds sur les schémas de raffinage traditionnels. Ces nouvelles spécifications que l'on peut résumer par:

- l'élimination du plomb,
- l'abaissement de la teneur en benzène et en oléfines,
- la réduction de la teneur en aromatiques totales,
- l'exigence des oxygénés,

ont conféré à l'isomérisation du naphtha léger une place de choix dans le schéma du raffinage.

En effet, cette opération permet :

- de fournir un meilleur indice d'octane de la fraction légère de l'essence,
- d'aider au contrôle des taux de benzène et aromatiques excédentaires,
- de réduire la sévérité du reformage,
- et d'augmenter le volume total de l'essence en revalorisant une coupe pétrolière peu

attractive.

Nous avons tenté de mesurer les performances du catalyseur 1%Pd/montomorillonite pontée à l'oxyde de zirconium et sulfatée sur la conversion d'une coupe Naphta légère issue de la raffinerie d'Alger. Pour rappel, ce catalyseur a montré de grandes qualités isomérisantes des hexanes.

### **V.1. Charge utilisé :**

La coupe légère utilisée est composée de deux fractions (fraction 1 et fraction 2) et dont les spécifications et les compositions sont résumés par le tableau V.1. Elles sont obtenues par distillation fractionnée de la charge destinée à l'unité de Reforming catalytique. Elles représentent respectivement 12 et 19% v/v de cette charge et distillent entre 50 et 90°C et entre 90 et 105°C.

L'isomérisation de ces deux fractions précédemment citées est réalisée dans le même dispositif expérimental utilisé pour étudier la conversion des molécules modèles. Elle est réalisée à pression atmosphérique. La charge est vaporisée par passage à travers le bain thermostaté à 78°C.

Les performances du catalyseur PdZrMS sont estimées en calculant les rapports d'isomérisation suivants :

- isopentane/pentane,
- 2,2 + 2,3diméthylbutane/n-hexane,
- méthylcyclopentane/benzène+cyclohexane,
- diméthylpentane/n-heptane,

et la différence entre les indices d'octane de l'isomérat et de la charge. Le nombre d'octane est calculé en considérant le NO de chaque constituant en supposant que le NO est une propriété additive :  $NO = \frac{\sum V_i NO_i}{\sum V_i}$ .  $V_i$  est le % volumique du constituant  $i$  ( $V_i = X_i/d_i$  ;  $X_i$  est le % poids du constituant  $i$  et  $d_i$  sa densité).

Le tableau V.1. montre que la fraction 1 est une charge riche en n-pentane et en hexanes alors que la fraction 2 est plutôt riche en hexanes et en heptanes. Les nombres d'octane de ces deux charges sont respectivement de l'ordre de 64 et 58 et les rapports d'isomérisation précités sont faibles.

## V.2. Résultats et discussion :

Le tableau V.2. donne respectivement la composition de l'isomérat obtenue à 300 et 330°C pour deux valeurs de la vitesse spatiale : 1,65 et 0,825 h<sup>-1</sup>.

Les distributions des produits de l'isomérisation des fractions 1 et 2 présentées dans ce tableau montrent que dans nos conditions opératoires, les performances du catalyseur 1PdZrMS sont intéressantes. Ces performances peuvent se résumer par :

- une augmentation très forte du rapport isopentane/pentane,
- une augmentation des rapports isomères dibranchés/n-paraffines d'un facteur de 5 à 10,
- l'augmentation du rendement en méthylcyclopentane et une diminution de la quantité de benzène et de cyclohexane,



- l'augmentation du nombre d'octane de 12 à 20 unités.

Un temps de contact plus grand (WSHV plus faible) de la fraction 1 conduit à un isomérisat de meilleure qualité. L'augmentation de la température de réaction de 300 à 330°C influe très peu sur la composition de l'isomérisat mais par contre on note un peu plus de produits gazeux qui se forment. Enfin, la fraction 1 conduit à un isomérisat avec un nombre d'octane plus élevée que celui obtenu avec la fraction 2.

Ces résultats montrent les grandes qualités isomérisantes du catalyseur 1PdZrMS. En effet ses propriétés bifonctionnelles favorisent la transformation des n-paraffines en isoparaffines monobranchées et des isoparaffines monobranchées en isoparaffines dibranchées. Ces transformations sont confirmées par l'augmentation des rapports précédemment cités. La diminution de la quantité de benzène et de cyclohexane et l'augmentation de celle du méthylcyclopentane dans l'isomérisat confirme également que ce dernier est formé via un mécanisme bifonctionnel à partir du cyclohexane et du benzène comme il a été montré sur la molécule modèle (paragraphe IV.4.3.). Toutes ces transformations favorisent l'augmentation de l'indice d'octane où un gain de 15 unités en moyenne est observé. Des conditions opératoires plus appropriées (essentiellement une pression d'hydrogène plus importante), un dispositif expérimental permettant le recyclage de l'isomérisat à travers le lit catalytique plusieurs fois améliorerait certainement la composition de ce dernier et donc son indice d'octane.

### ***V.3. Conclusion :***

Le catalyseur 1%Pd déposé sur montmorillonite pontée au Zirconium et sulfatée a montré des qualités isomérisantes des paraffines légères et des naphthènes forts intéressantes. L'évaluation des performances de ce catalyseur dans l'isomérisation de deux fractions pétrolières effectuée dans des conditions de température et de pression douces (300-320°C, pression atmosphérique) montre que ce dernier favorise la formation des isomères ramifiés et la transformation du benzène présent dans la charge en méthylcyclopentane. Un gain de NO se situant autour de 15 unités est alors observé. Enfin, nous pensons développer encore ce catalyseur en effectuant des tests essentiellement sur :

- sa stabilité dans le temps,
- et son comportement vis à vis de poison tel que le soufre en faisant varier la concentration de ce dernier dans la charge par des ajouts successifs ou encore le taux d'humidité.

**TABLEAU V.1:** Spécifications du naphta léger utilisé dans cette étude.

| Spécifications                     | Fraction 1   | Fraction 2   |
|------------------------------------|--------------|--------------|
| Température de distillation (°C)   | 50 - 90      | 90 - 105     |
| densité (g/cm <sup>3</sup> )       | 0,659        | 0,702        |
| Indice d'Octane (N.O)              | 63,9         | 57,6         |
| <u>composition (%poids)</u>        |              |              |
| butane                             | 2.24         | 0.13         |
| isopentane                         | 4.85         | 0.34         |
| pentane                            | <b>14.02</b> | <b>1.74</b>  |
| 2,2diméthylbutane                  | 0.94         | 0.33         |
| 2,3diméthylbutane                  | 4.23         | 2.10         |
| 2méthylpentane                     | 16.90        | 11.37        |
| 3méthylpentane                     | 9.25         | 7.55         |
| hexène                             | 0.30         | 0.53         |
| n-hexane                           | <b>24.60</b> | <b>27.26</b> |
| Diméthylpentane                    | 1.50         | 3.09         |
| méthylcyclopentane                 | 3.90         | 6.16         |
| benzène                            | 3.46         | 4.96         |
| cyclohexane                        | 3.06         | 5.67         |
| 2méthylhexane                      | 2.00         | 5.00         |
| 3méthylhexane                      | 1.92         | 5.00         |
| heptène                            | 1.38         | 3.60         |
| n-heptane                          | <b>2.60</b>  | <b>8.35</b>  |
| méthylcyclohexane                  | 1.24         | 3.94         |
| toluène                            | 0.24         | 1.00         |
| C <sub>7</sub> <sup>+</sup>        | 1.37         | 1.88         |
| iC <sub>5</sub> / n-C <sub>5</sub> | 0.35         | 0.20         |
| 2,2+2,3DMB/n-C <sub>6</sub>        | 0.21         | 0.09         |
| MCP/Bz+cC <sub>6</sub>             | 0.60         | 0.58         |
| DMP/:n-C <sub>7</sub>              | 0.58         | 0.37         |

**TABLEAU V.2 :** Résultats de l'isomérisation du naphtha léger sur le catalyseur PdZrMS

| Charge                             | fraction 1  |             |             | fraction 2  |             |
|------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                                    | 300         | 300         | 330         | 300         | 330         |
| Température de réaction (°C)       | 300         | 300         | 330         | 300         | 330         |
| WHSV (h <sup>-1</sup> )            | 0,825       | 1,65        | 0,825       | 0,825       | 0,825       |
| conversion (%)                     | 10,6        | 7,3         | 16,1        | 9,4         | 14,9        |
| Indice d'Octane (NOR)              | 79,2        | 76,1        | 80,7        | 74,4        | 76,8        |
| <b>Composition de l'isomerat</b>   |             |             |             |             |             |
| (%poids)                           |             |             |             |             |             |
| gaz                                | 3,95        | 3,77        | 5,12        | 3,81        | 6,23        |
| isobutane                          | 3,47        | 2,62        | 3,17        | 0,17        | 1,79        |
| butane                             | 1,75        | 1,90        | 1,79        | 0,10        | 1,53        |
| isopentane                         | 14,62       | 12,72       | 13,21       | 1,65        | 2,06        |
| pentane                            | 0,45        | 2,95        | 1,45        | 0,12        | 0,26        |
| 2,2diméthylbutane                  | 1,96        | 1,36        | 1,56        | 2,03        | 1,97        |
| 2,3diméthylbutane                  | 10,39       | 8,30        | 9,81        | 6,10        | 5,83        |
| 2méthylpentane                     | 23,49       | 22,51       | 23,00       | 23,66       | 23,03       |
| 3méthylpentane                     | 13,00       | 12,54       | 12,90       | 13,22       | 14,06       |
| n-hexane                           | 7,72        | 11,96       | 9,21        | 7,64        | 5,31        |
| Diméthylpentane                    | 2,10        | 1,95        | 1,65        | 5,21        | 3,69        |
| méthylcyclopentane                 | 5,65        | 5,44        | 6,36        | 10,71       | 11,21       |
| benzène                            | 2,42        | 2,78        | 2,67        | 3,01        | 2,76        |
| cyclohexane                        | 1,86        | 2,01        | 1,55        | 2,02        | 1,88        |
| 2méthylhexane                      | 3,06        | 2,87        | 2,77        | 8,60        | 7,01        |
| 3méthylhexane                      | 2,79        | 2,56        | 2,45        | 5,72        | 5,35        |
| n-heptane                          | 0,68        | 0,69        | 0,71        | 1,46        | 1,27        |
| méthylcyclohexane                  | 0,22        | 0,25        | 0,17        | 1,83        | 1,55        |
| toluène                            | 0,26        | 0,26        | 0,25        | 2,21        | 2,27        |
| C <sub>7</sub> <sup>+</sup>        | 0,16        | 0,56        | 0,20        | 0,73        | 0,94        |
| <b>Performances :</b>              |             |             |             |             |             |
| iC <sub>5</sub> / n-C <sub>5</sub> | 32,5        | 4,3         | 9,1         | 13,8        | 7,9         |
| 2,2+2,3DMB/n-C <sub>6</sub>        | 1,6         | 0,8         | 0,2         | 1,1         | 1,5         |
| MCP/Bz+cC <sub>6</sub>             | 1,3         | 0,9         | 1,5         | 2,1         | 2,4         |
| DMP/n-C <sub>7</sub>               | 3,1         | 2,8         | 2,3         | 3,6         | 2,9         |
| Δ NOR/charge                       | <b>15,3</b> | <b>12,2</b> | <b>16,8</b> | <b>16,8</b> | <b>19,3</b> |

## **CONCLUSION GENERALE.**

Cette étude avait pour objectif l'étude du comportement catalytique du palladium lorsqu'il est associé à des supports présentant des natures différentes. Nous avons étudié trois grandes catégories de catalyseurs dans la réaction d'hydroconversion des hexanes.

La première catégorie est constituée de catalyseurs avec 1% poids de palladium déposé sur des supports connus pour leur neutralité catalytique dans ce type de réaction. Il s'agit des supports suivants : la  $\gamma$ -alumine, la silice, la zircone.

La deuxième catégorie est constituée de catalyseurs avec 1% poids de palladium déposé sur deux supports acides. Il s'agit de l'oxyde de tungstène qui sous certaines conditions de réduction présente une phase très acide, et de l'oxyde de zirconium sulfaté dont la forte acidité n'est plus à démontrer.

La troisième catégorie est constituée de catalyseurs au palladium déposé sur des matériaux argileux pontés par des polycations métalliques. La matière première utilisée est la bentonite de Maghnia (Algérie) dont la composition renferme environ 75% de structure montmorillonitique.

La préparation et la caractérisation de ces supports argileux et des catalyseurs Pd/supports argileux a fait l'objet dans cette étude de tout un chapitre.

Nous avons montré en particulier, qu'il était possible de synthétiser des catalyseurs Palladium-montmorillonite pontée par des polycations métalliques, présentant des propriétés physico-chimiques très intéressantes et pouvant être des catalyseurs efficaces en catalyse acide et en particulier dans les réactions d'isomérisation des hydrocarbures. Nous avons montré en particulier que :

- le degré d'expansion de l'espace interfoliaire mesuré par DRX de la  $d(001)$  de la bentonite algérienne traitée par des solutions hydroxy d'Al et de Zr est du même ordre de grandeur que celui observé sur la bentonite de Wyoming,

- ces matériaux présentent une stabilité thermique très intéressante : après calcination à 600°C, l'espace interfoliaire passe de 1,8 nm à 1,6 nm environ soit une diminution de l'ordre de 0,2 nm. Les surfaces spécifiques sont de 250 à 300 m<sup>2</sup>/g lorsque les échantillons sont calcinés à 400°C. Ils présentent alors une forte microporosité comparé à l'échantillon non pontée.

- l'activation acide, dans des conditions opératoires douces, de la bentonite avant intercalation par les polycations d'Al conduit à un matériau avec une acidité de Bronsted plus

accrue, une stabilité thermique comparable et des propriétés texturales (surface spécifique et volume poreux total) meilleures. La microporosité par contre diminue légèrement.

- le traitement par des ions sulfates de la bentonite intercalée par des piliers de Zr montre une diminution de la stabilité thermique et de la porosité de l'échantillon résultant. Par contre, cette sulfatation induit une forte acidité de surface. Le caractère fortement acide de la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée est attribué à la stabilisation de la structure amorphe de  $ZrO_2$  après calcination.

- L'imprégnation, par échange cationique, de 1% poids de palladium sur ces différents supports, affecte très peu les propriétés physico-chimiques mesurées des supports. Si la texture du catalyseur ( surface spécifique, volume poreux et microporeux) est pratiquement la même que celle des supports, on observe par contre une légère baisse de l'acidité globale qui se traduit par une diminution de la quantité de sites acides forts (qui retiennent les molécules d'ammoniac pour des températures de désorption supérieures à  $350^\circ C$ ). De plus, on observe que le rapport des sites acides Bronsted/Lewis est légèrement plus important. La taille moyenne des particules de palladium obtenue après calcination à  $400^\circ C$  et réduction à  $300^\circ C$  des différents catalyseurs, est comprise entre 26 et 60 Å, elle dépend essentiellement de la surface spécifique du catalyseur. Il en est de même pour la dispersion du palladium qui varie de 30 à 60%.

Nous avons ensuite consacré toute un chapitre à la détermination des performances catalytiques des catalyseurs dits « de référence » dans l'hydroconversion des hexanes. Cette étude a montré que l'activité intrinsèque du palladium change beaucoup selon le support considéré.

Sur  $\gamma$ -alumine, silice ou zircone, le caractère métallique du palladium est conservé. La réactivité des hexanes (2méthylpentane et n-hexane) dans un domaine de température compris entre 300 et  $350^\circ C$ , conduit essentiellement à la formation de méthylcyclopentane par cyclisation 1-5 et à la formation de méthane et de pentane par des réactions de déméthylation. Ces réactions sont favorisées par l'élévation de la température et sont caractéristiques du palladium. Le méthylcyclopentane est hydrogénéolysé en conduisant à la formation des méthylpentanes et du n-hexane. Ces résultats sont semblables à un catalyseur 10% palladium déposé sur  $\gamma$ -alumine.

Sur oxyde de tungstène et zircone sulfatée, le palladium a complètement perdu son caractère métallique. Ces deux catalyseurs conduisent à une sélectivité élevée en

isomérisation dans la réaction des hexanes acycliques. Des isomères dibranchés sont également présents dans la composition des produits de la réaction. L'étude de la réactivité du méthylcyclopentane a montré que la principale réaction observée est une réaction d'agrandissement du cycle ce qui est en faveur d'un mécanisme réactionnel bifonctionnel.

Ces deux catalyseurs ont également montré une grande sensibilité vis à vis des conditions de prétraitement qui suggèrent des variations importantes dans la structure des sites actifs.

Les catalyseurs palladium supporté sur argiles pontées que nous avons étudié, ont montré des performances catalytiques très intéressantes dans l'hydroconversion des hexanes et qui dépendent également beaucoup de la nature du support.

Par comparaison aux résultats obtenus sur les catalyseurs de référence, le support argile sodique pontée par des polycations d'aluminium a montré des propriétés acides faibles. L'acidification par une solution diluée d'acide inorganique avant l'intercalation conduit à un support qui présente une grande acidité de Bronsted et un catalyseur plus sélectif dans l'isomérisation.

L'intercalation de la montmorillonite par de la zirconie sulfatée a conduit à un catalyseur remarquable. Son activité est 2 à 3 fois plus grande que dans le cas du pontage par l'aluminium et sa sélectivité en isomérisation avoisine les 100%.

L'étude de l'activité et de la sélectivité de ces catalyseurs, dans l'hydroconversion des hexanes, a montré que la transformation des hexanes se fait selon un mécanisme bifonctionnel. Le modèle cinétique basé sur ce type de mécanisme s'adapte correctement aux résultats de l'hydroisomérisation du n-hexane sur le catalyseur Palladium supporté sur montmorillonite intercalée à la zirconie sulfatée.

Enfin, nous avons tenté de faire un parallèle entre les deux principaux types de mécanismes réactionnels d'isomérisation ayant lieu sur ces différents catalyseurs : métallique et acide.

Les systèmes Pd déposé sur supports neutres ou faiblement acides, conduisent par isomérisation du 2-méthylpentane, du n-hexane via un mécanisme métallique d'isomérisation cyclique confirmé par les résultats d'isomérisation du méthylcyclopentane. L'intermédiaire réactionnel cyclopentanique adsorbé conduit par rupture non sélective aux 2 et 3-méthylpentane et au n-hexane. Ce mécanisme est indépendant de la taille des particules de palladium.

A l'opposé, ces réactions n'ont pas lieu sur les catalyseurs acides. On observe plutôt la formation d'isomères monobranchés et à un degré plus faible d'isomères dibranchés. Dans la réaction du méthylcyclopentane, on observe plutôt une réaction d'élargissement du cycle pour former du benzène et du cyclohexane.

Nous avons suggéré, donc que sur les catalyseurs métalliques, des ensembles actifs  $[H_{ads} + XS]$  sont responsables de l'isomérisation ou du craquage des hexanes. Ces sites actifs métalliques peuvent avoir leur équivalent sur des catalyseurs acides. Le site acide actif serait  $[métal-H^+]$  où la phase métallique est toujours présente et associée à un proton du support. Cette entité appelée adduit (adduct en anglais) serait responsable de l'activité isomérisante des catalyseurs bifonctionnel. Dans ce cas là, les rôles joués par le métal et le support, acide dans le mécanisme réactionnel d'isomérisation ne sont pas séparés comme c'est le cas dans le mécanisme bifonctionnel classique.

Les perspectives suivantes sont envisagées pour poursuivre cette étude :

- Développer l'étude des oxydes promus aux sulfates en utilisant d'autres métaux nobles seuls ou en bimétalliques et d'autres molécules modèles (nombre de carbones supérieur à 6). Nous pensons en particulier au platine et à l'iridium. Le but recherché est toujours une activité isomérisante élevée dans des conditions opératoires douces,

- Développer les systèmes d'argiles pontées par le tungstène, ce dernier a montré des qualités isomérisantes très intéressantes qui dépendent de la température de réduction et donc de la phase cristalline  $W_xO_y$  présente,

- Développer le système argile pontée au zirconium et sulfatée et étudier son comportement vis à vis de traces d'humidité, de soufre pouvant être contenus dans les charges pétrolières réelles. Qu'en est-il également de sa stabilité vis à vis de ces charges ?



## ANNEXE I.1 : Acidité de Hammett $H_0$ \*

Quand on veut mesurer la force d'un acide ou d'une base solide, il faut savoir que les coefficients d'activité des espèces sur le solide ne sont pas connus. Donc, les fonctions acides et basiques ne sont pas correctement définies thermodynamiquement. Cependant, les fonctions acides et basiques peuvent être calculées de façon relative.

La « force acide » d'un solide est définie par la capacité de sa surface à convertir une base neutre adsorbée en son acide conjugué. Si la réaction se produit par *transfert de protons de la surface à l'adsorbat*, la force acide est décrite par la **fonction acide de Hammett  $H_0$**  :

$$H_0 = pK_a + \log [B]/[BH^+]$$

où [B] et [BH<sup>+</sup>] sont respectivement les concentrations de la base neutre (indicateur basique) et son acide conjugué et pK<sub>a</sub> est le pK<sub>BH<sup>+</sup></sub>.

Si la réaction se fait par *transfert de paires électroniques de l'adsorbat à la surface*,  $H_0$  devient :

$$H_0 = pK_a + \log [B]/[AB]$$

où [AB] est la concentration de la base neutre qui réagit avec l'acide de Lewis ou l'accepteur de paires électroniques A.

La « force basique  $H_0$  » des sites basiques est définie comme la « force acide  $H_0$  » des acides conjugués aux sites basiques.

\* K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *Studies in surface sciences and Catalysis*. Vol 51 « New solid acids and bases » Kodansha Elsevier (1989)

**ANNEXE II.1 : Points isoélectriques de quelques solides.\***

| Oxydes                                 | Points isoélectriques |
|--|-----------------------|
| Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>         | < 0,4                 |
| WO <sub>3</sub> hydraté                | < 0,5                 |
| SiO <sub>2</sub> hydraté               | 1,0-2,0               |
| Montmorillonite                        | 2,0-3,0               |
| U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>          | ≈ 4                   |
| MnO <sub>2</sub>                       | 3,9-4,5               |
| SnO <sub>2</sub>                       | ≈ 5,5                 |
| TiO <sub>2</sub> (Rutile, anatase)     | ≈ 6                   |
| UO <sub>2</sub>                        | 5,7-6,7               |
| γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 6,5-6,9               |
| ZrO <sub>2</sub> hydraté               | ≈ 6,7                 |
| CeO <sub>2</sub> Hydraté               | ≈ 6,75                |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hydraté | 6,5-7,5               |
| α, γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 7,0-9,0               |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | ≈ 8,9                 |
| α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | 8,4-9,0               |
| ZnO                                    | 8,7-9,0               |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hydraté | ≈ 10,4                |
| MgO                                    | 12,1-12,7             |

\* J.P. Brunelle *Studies in surface Sciences and Catalysis*, Vol.3 « Preparation of catalysis II » Eds B. Delmo, ; P. Grange, P. Jacobs, G. Poncelet, Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam 1979, 211-230.

## ANNEXE II.2: Dosage du palladium dans les catalyseurs par méthode chimique.\*

### A) Principe de la méthode :

On forme un complexe coloré entre le chlorure stanneux et le palladium en milieu chlorhydrique. L'intensité de la coloration est proportionnelle à la quantité de palladium en solution. Cette méthode permet de doser des quantités de palladium comprise entre 0 et 2 mg.

### B) Préparation de la solution de chlorure stanneux :

Dissoudre 23 g de chlorure stanneux déshydraté dans 35 ml d'acide chlorhydrique à 10%. Chauffer, et ajouter 65 ml d'eau distillée. Refroidir à la température ambiante. Cette solution doit être renouvelée chaque jour.

### C) Préparation de la solution étalon de palladium :

Dissoudre 67,8 mg de  $\text{PdCl}_2$  dans 10 ml d'acide chlorhydrique 10%, chauffer jusqu'à dissolution complète. Mettre dans une fiole de 100 ml et jauger avec de l'eau distillée. 2 ml de cette solution contient 0,4 mg de palladium.

### E) Etablissement de la courbe d'étalonnage :

On utilise un spectrophotomètre ou un colorimètre permettant des mesures à 400 nm. Préparer des solutions à 0,1,2,3,4 et 5 ml de la solution étalon. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique 10% et 20 ml de solution de chlorure stanneux. Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée. Mesurer l'absorbance de la solution ainsi obtenue à 400 nm par rapport à l'eau distillée et tracer le graphe donnant la densité optique en fonction des la quantité de palladium.

### D) Analyse d'un échantillon :

- mise en solution : Peser 0,2 g d'échantillon préalablement broyé et séché; placer cette prise d'essai dans un bêcher de 250 ml, attaquer avec 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et chauffé. Reprendre 03 fois avec HCl concentré puis une quatrième fois par HCl à 10%. Filtrer si nécessaire et laver avec 5 ml d'HCl à 10%. Mettre dans une fiole de 100 ml.

Analyse : Ajouter 10 ml de solution de chlorure stanneux. Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distiller. Laisser reposer 30 mn et mesurer l'absorbance de la solution ainsi obtenue à 400 nm par référence à l'eau distillée. Se rapporter à la courbe d'étalonnage pour déduire la quantité de palladium présente dans la prise d'essai.

\* G. Charlot, « Chimie analytique quantitative » Eds Masson et Cie (1974).

**ANNEXE II.3 : Schéma de principe de la préparation des supports et catalyseurs à base de bentonite.**

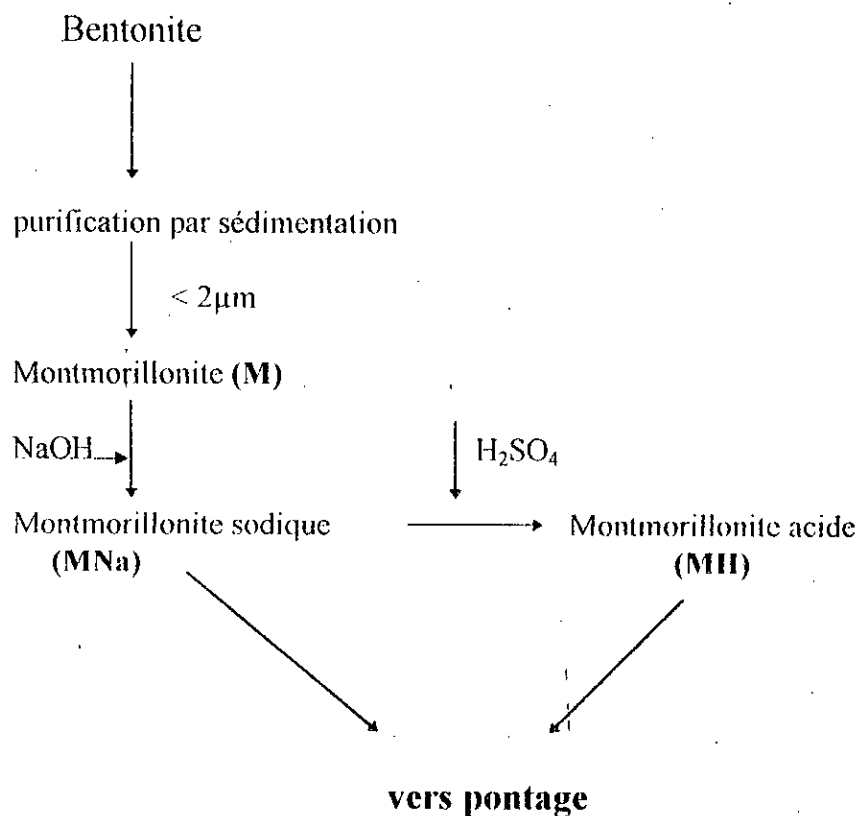
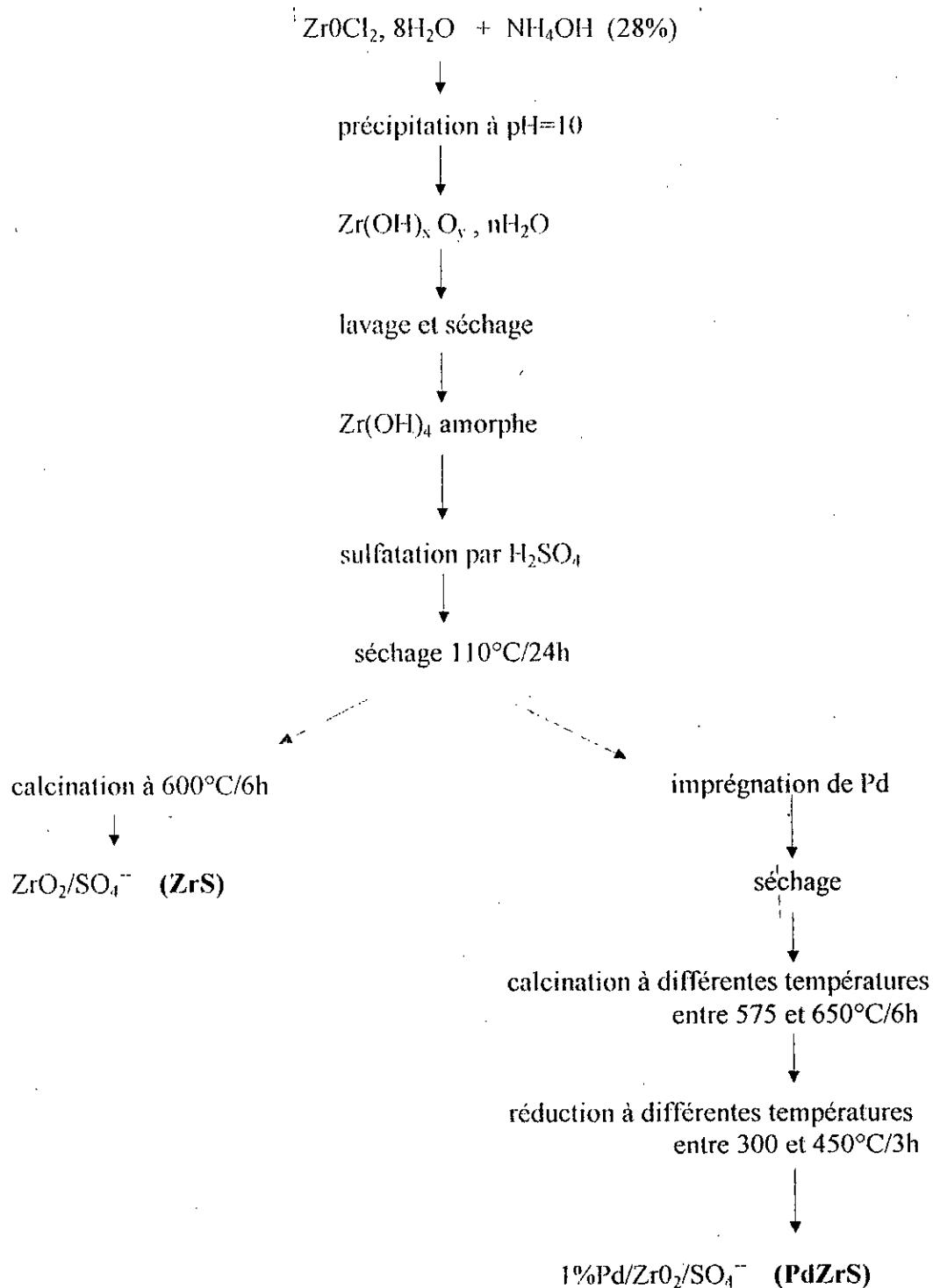


Schéma 1 : Traitement de l'argile brut et préparation de la montmorillonite acide.



**Schéma 2** : Préparation de la zircone sulfatée et du catalyseur 1%Pd déposé sur zircone sulfatée.

## Montmorillonite sodique (MNa)

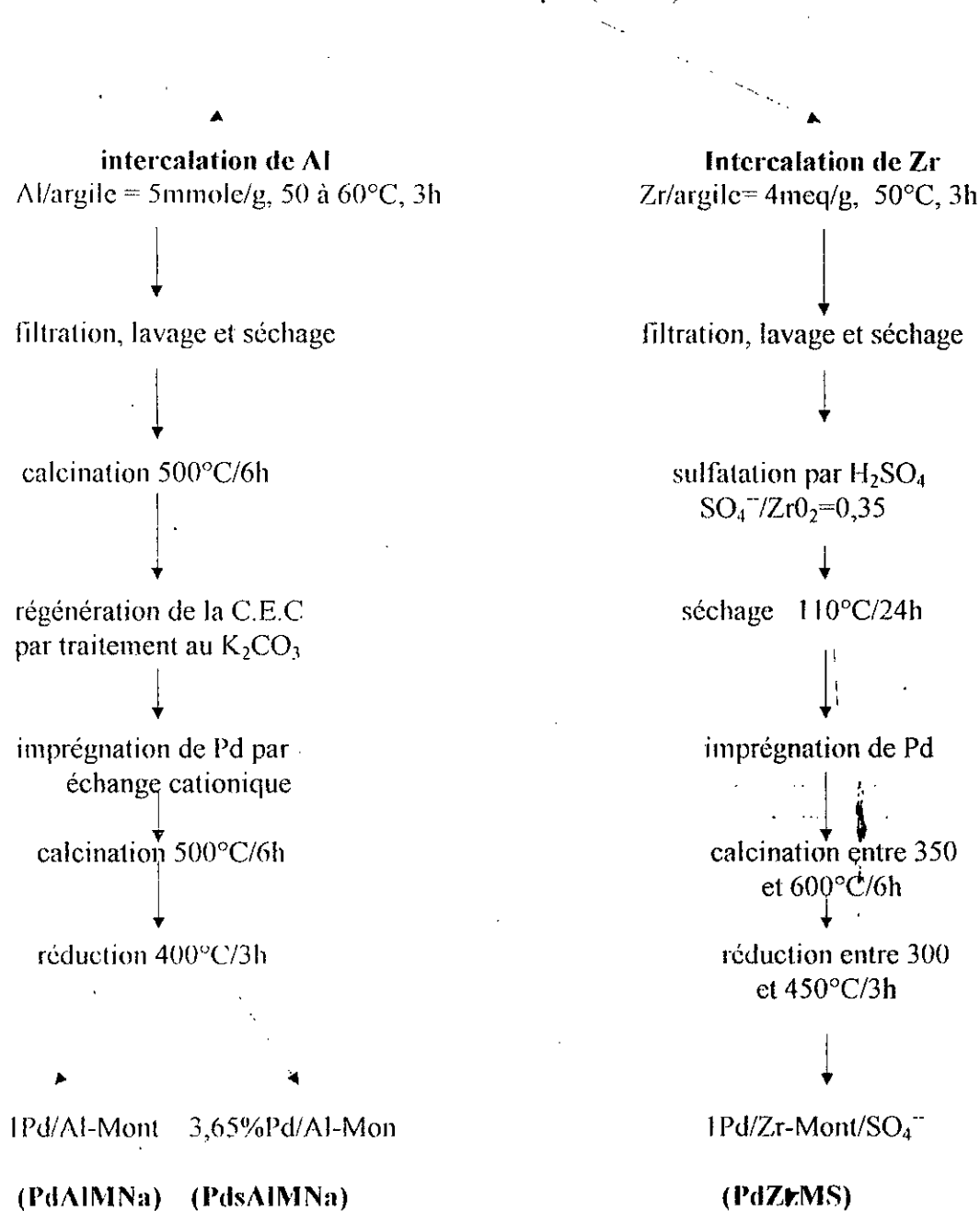
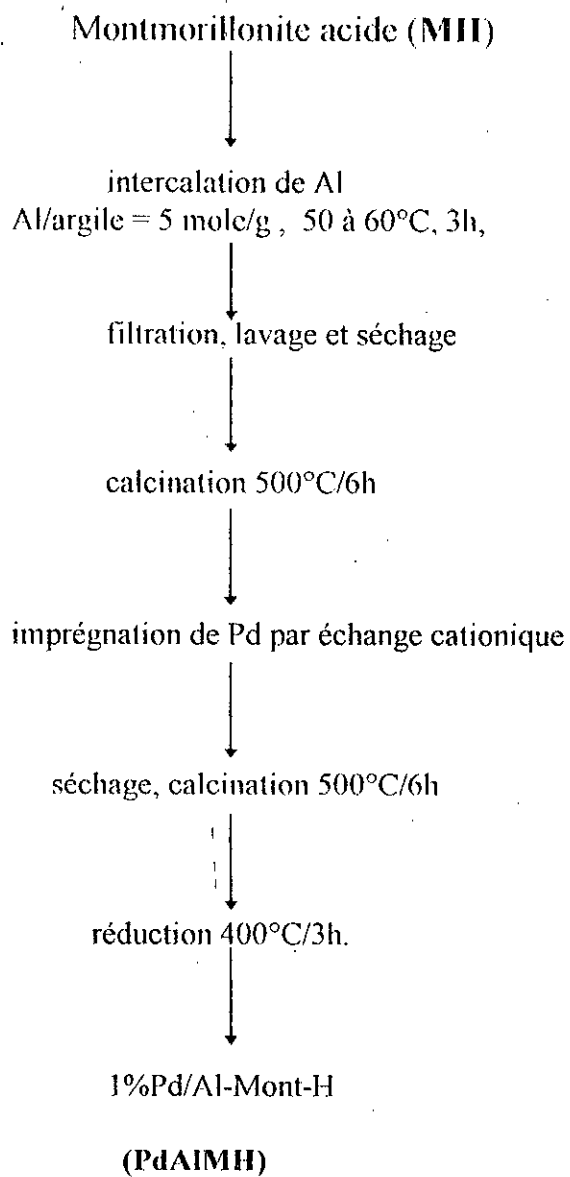


Schéma 3 : Préparation des argiles pontées à l'Al et au Zr et des catalyseurs Pd déposés sur argile pontée.



**Schéma 4** : Préparation de l'argile pontée à l'aluminium et du catalyseur 1%Pd déposé sur argile pontée à l'aluminium (2<sup>ème</sup> voie).

## ANNEXE II.4 : Caractérisation texturale des catalyseurs

La connaissance des propriétés texturales d'un catalyseur a, dans la pratique, une grande importance car la taille des particules et leur porosité ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites catalytiques. L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des catalyseurs repose sur quelques techniques de base. L'analyse des isothermes d'adsorption et la porosimétrie au mercure sont certainement les deux méthodes les plus importantes. Mais si l'on veut avoir une bonne description de la texture d'un solide, en particulier de la taille et de la morphologie des particules, des méthodes complémentaires sont nécessaires. On a alors recours à des observations directes par microscopie électronique ou à d'autres techniques physiques d'étude des solides.

### Λ) Application de l'équation BET pour la mesure des surfaces spécifiques :

La forme de l'isotherme d'adsorption - désorption d'un gaz sur un solide ainsi que celle des hystérésis ( indice caractéristique d'une mésoporosité) donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. La classification proposée par Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller (BDDT) [1] a été reprise et codifiée par l'IUPAC [2] qui a rajouté le cas des isothermes à marche. Les différents types d'isothermes sont présentés par la figure 1 qui suit. Pareillement, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues (figure 2) et pour lesquelles différentes formes de pores leur sont associées.

Plusieurs équations ont été introduites pour exprimer le volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre d'une vapeur. Le modèle BET est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique. Il est basé sur trois hypothèses principales :

-i) : L'enthalpie des molécules autres que celle de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction  $Q_L$ .

-ii) : Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

-iii) : Le nombre de couches adsorbées devient infini à la pression de vapeur saturante. Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue la méthode standard la plus utilisée.

L'équation BET est utilisée en pratique sous la forme :

$$P / V(P_0 - P) = 1 / V_m C + (C - 1) / V_m C \times P / P_0 \quad (1)$$



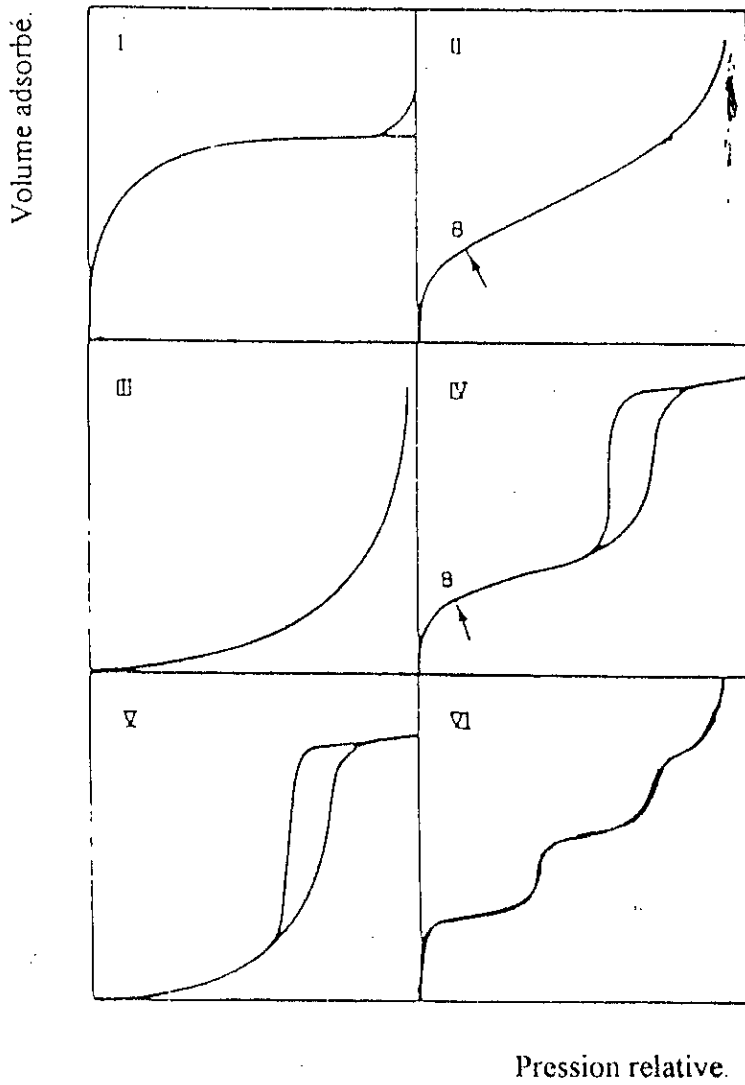


Fig. 1. Les six types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'I.U.P.A.C. (Réf.2)

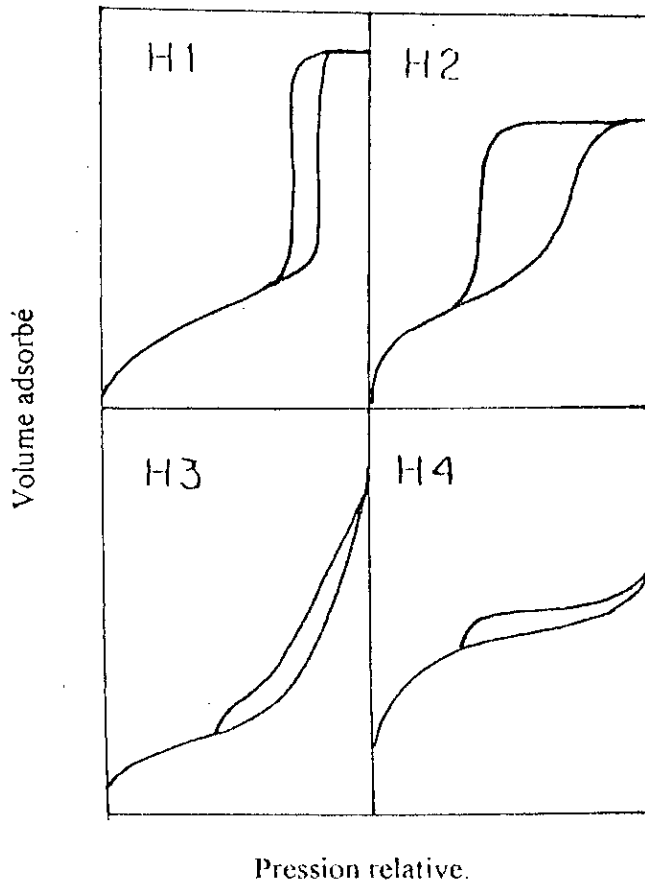


Fig. 2. Les quatres boucles d'hystérésis selon la classification de l'I.U.P.A.C (Réf.2)

La représentation graphique de  $P / V(P_0-P)$  en fonction de  $P/P_0$  conduit à une droite pour les valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,30. La pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer le volume de la monocouche  $V_m$  et la constante C. On peut ainsi obtenir la surface spécifique  $S_{BET}$  en multipliant le nombre de molécules adsorbé par la valeur  $\sigma$  de la surface occupée par une molécule de l'adsorbat. Le cas le plus courant est celui de l'azote à 77 K, pour lequel  $\sigma$  est pris égal à  $0,162 \text{ nm}^2$  [3]. Si  $V_m$  est exprimé en  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$  et  $S_{BET}$  en  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$  on peut écrire alors :

$$S_{BET} = 4,35 V_m \quad (2)$$

La constante C est caractéristique du système étudié adsorbat-adsorbant. Elle permet de calculer l'enthalpie d'adsorption  $E_a$  de la monocouche d'azote à 77 K sachant que c est donnée par la formule :

$$C = \exp (E_a - Q_L) / RT. \quad (Q_L = 5,6 \text{ KJ.mole}^{-1}). \quad (3)$$

#### B) Détermination du volume microporeux :

Plusieurs méthodes d'exploitation des isothermes d'adsorption du type I (relatives aux solides microporeux ou non poreux) permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la microporosité.

##### i) La méthode de Dubinin-Raduskhevich (méthode DR) :

La théorie du remplissage du volume microporeux a été décrite par Dubinin et Raduskhevich à partir de considérations thermodynamiques [4,5]. Ils proposent comme expression générale :

$$\log V = \log V_\mu - D[\log P_0/P]^2 \quad (4)$$

dans laquelle  $V_\mu$  est le volume des micropores et D un facteur fonction de la température de l'adsorbat et de la taille des pores du solide. Si l'on porte sur un diagramme la valeur de  $\log V$  en fonction de  $\log P_0/P^2$ , on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à  $\log V_\mu$ .

Dans le cas des isothermes du type I, la méthode DR conduit à de bonnes transformées linéaires pour la région des pressions faibles ( $P/P_0 < 0,1$ ). Cependant on observe souvent des déviations dès que l'on se rapproche des pressions élevées. Dans ce cas, le volume microporeux est obtenu par extrapolation à partir des valeurs correspondant aux faibles valeurs de P. Il reste que l'utilisation de cette méthode doit être limitée aux solides typiquement microporeux. Elle n'est pas applicable aux isothermes des types II et IV [3].

iii) Méthode « t » (de Boer):

Cette méthode repose sur le concept de l'isotherme standard. Lippens et de Boer [6] ont en effet déterminé les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur un grand nombre d'échantillons non poreux. En portant le rapport  $V/V_m$  en fonction de  $P/P_0$  pour tous les solides étudiés, ils ont obtenu une seule courbe, dénommée « isotherme standard ». Ayant calculé l'épaisseur statistique de la couche d'azote adsorbée, ils ont pu proposer une relation unique entre l'épaisseur de la couche  $t$  et la pression relative :

$$t = 0,354 (V/V_m) = f(P/P_0) \quad (5)$$

Le principe de la méthode  $t$  consiste à comparer l'isotherme d'adsorption d'un solide microporeux à l'isotherme standard d'un solide non poreux de même nature en portant le volume adsorbé à une pression relative donnée, en fonction de l'épaisseur  $t$  de la couche adsorbée correspondant sur la « courbe  $t$  standard » à la même pression relative. Tant que l'adsorption peut se faire sur plusieurs couches sans contrainte géométrique, on obtient une droite passant par l'origine. C'est le cas des solides non microporeux, pour lesquels la pente est une mesure de la surface spécifique, qui doit être égale à la surface BET si la courbe standard a été correctement choisie. Dans le cas des composés microporeux, la droite ne passe plus par l'origine. La pente de la droite donne accès à la surface externe et l'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée donne le volume des micropores. Une déviation par rapport à cette droite est alors le signe de petits micropores (pente décroissante aux faibles pressions), soit d'une condensation capillaire dans les mésopores (pente croissante aux pressions relatives élevées). Cette méthode a été appliquée avec succès au cas des zéolithes [8] et permet par exemple d'étudier l'évolution de la surface externe des grains de zéolithe au cours des traitements de désalumination.

iii) La méthode de Hovarth et Kawazoé [8] :

Ces auteurs ont étudié l'adsorption de l'azote sur des surfaces régulières d'atomes de carbone dans les charbons actifs. A partir des fonctions de potentiel décrivant l'énergie d'interaction entre une molécule d'adsorbat et deux couches infinies de graphite, ils ont obtenu une relation :

$$V / V_\infty = f(1 - d_a) = g(P/P_0) \quad (6)$$

où  $l$  est la distance entre les noyaux de deux couches parallèles du pore,  $d_a$  est le diamètre de la molécule de l'adsorbat,  $V$  est le volume adsorbé dans les pores d'ouverture inférieur à  $l - d_a$  et  $V_\infty$  est le volume maximum adsorbé dans les pores, c'est à dire dans leur cas celui

déterminé à  $P/P_0 = 0,9$ . Chaque valeur de  $(1 - d_a)$  correspondant alors à une valeur de pression relative déterminée, il est aisé d'obtenir la distribution de taille des micropores. Cette méthode a été utilisée par Horvath et Kawazoe pour des pores compris entre 0,35 et 1,34 nm. Son utilisation nécessite un grand nombre de points expérimentaux et une excellente fiabilité sur les valeurs des quantités adsorbées dans un domaine de très faibles pressions relatives ( $10^{-7} - 10^{-2}$ ). Cette méthode est récente et devient peu à peu utilisée.

### C) Détermination du volume poreux total:

Ce volume n'est autre que la quantité d'adsorbat fixée sur l'échantillon au voisinage immédiat de la pression de saturation  $P_0$ . Il est exprimée en volume d'azote liquide et permet d'évaluer le volume poreux total de l'échantillon. Il est déterminé lors des mesures de porosité après saturation de l'échantillon juste avant le début des désorptions successives. Il se calcule par la méthode Gurvitch [9] comme suit :

$$V_p = 0,001546 V_a \quad (7)$$

où  $V_p$  est le volume total des pores,  $V_a$  le volume adsorbé à la saturation, 0,001546 est une constante empirique due à la conversion.

### **Références :**

- 1- S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940)1723.
- 2- A.J. Lecloux, dans « Catalysis Science and Technology », Spring-Verlag Eds., 2 (1981) 171.
- 3- A.L. McClellan, H.F. Harnsbergher, J. Colloid Interface Sci. 23 (1967) 577.
- 4- M.M. Dubinin, L.V. Raduskhevich, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 55 (1947)331.
- 5- M.M. Dubinin, Chem. Rev. 60 (1960) 235.
- 6- B.C. Lippens, J.H. de Boer J. Catal. 4 (1965)319.
- 7- M.F.L. Johnson, J. Catal. 52 (1978) 425.
- 8- G. Horvath, K. Kawazoe, J. Chem. Eng. Japan, 16 (1983) 470
- 9- I. Gurvitch, J. Phys. Chem. Soc. Resers. 47 (1915) 805.