

18/90
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

—ooOoo—

Ministère aux universités

—ooOoo—

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

المكتبة — BIBLIOTHEQUE

Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée par : **Mr. Rachid ISSAADI**
INGÉNIEUR

Pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique
OPTION CATALYSE

SUJET

**ELABORATION DE NOUVEAUX
CATALYSEURS A BASE DE BENTONITE:
DESHYDROGENATION
DE L'ETHYLBENZENE**

Soutenu le 29 Décembre 1990

devant le jury Composé de :

M ^r S. E. CHITOUR	Professeur E.N.P	Président
" R. BELABBES	Professeur ENP	} Examineurs
" M. BETTAHAR	Professeur U S T H B	
" A. MILOUDI	Professeur U S T H B	
" N. DJEGHRI	Directeur CERHYD	
M ^{me} N. MESBOUA	Maitre de Confé. E.N.P.	Rapporteur

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLICHE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

—ooOoo—

Ministère aux universités

—ooOoo—

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

~~DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE~~

المدرسة الوطنية للتكنولوجيا
المكتبة —
BIBLIOTHEQUE —
Ecole Nationale Polytechnique

THESE

Présentée par : **Mr. Rachid ISSAADI**
INGENIEUR

Pour l'Obtention du Diplôme de Magister en Génie Chimique
OPTION CATALYSE

SUJET

**ELABORATION DE NOUVEAUX
CATALYSEURS A BASE DE BENTONITE:
DESHYDROGENATION
DE L'ETHYLBENZENE**

Soutenu le 29 Décembre 1990

dévant le jury Composé de :

Mr S. E. CHITOUR	Professeur E.N.P	Président
" R. BELABBES	Professeur ENP	} Examineurs
" M. BETTAHAR	Professeur USTHB	
" A. MILOUDI	Professeur USTHB	
" N. DJEGHRI	Directeur CERHYD	
M ^{me} N. MESBOUA	Maitre de Confé. E.N.P.	Rapporteur

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

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

A V A N T P R O P O S

Le présent travail a été effectué au laboratoire de valorisation des énergies fossiles du département de Génie chimique de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Que Madame N. MESBOUA, maître de conférences, qui a dirigé ce travail avec une bienveillante attention en ne cessant de me prodiguer de précieux conseils, trouve ici l'expression de ma plus vive et plus sincère reconnaissance.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le professeur S.E. CHITOUR en acceptant de présider le jury.

Je remercie très respectueusement Messieurs R. BELABBES, Professeur à l'E.N.P, et M.M. BETTAHAR, Professeur à l'USTHB, d'avoir bien voulu rapporter sur mon travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs A. MILOUDI, Professeur à l'USTHB, et N. DJEGHRI Directeur du CERHYD, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Ma reconnaissance va également à Messieurs G. MAIRE, directeur du laboratoire de catalyse et chimie des surfaces de l'université de Strasbourg, et P. WERHER, maître de recherche, du même laboratoire, pour l'aide matérielle qu'ils m'ont apportée pendant mon séjour en France et pour tout l'intérêt porté à ce travail.

Je remercie enfin tous mes camarades de laboratoire tant à l'E.N.P. qu'à l'U.S.T. de Blida pour leur concours sympathique et leurs encouragements.

S O M M A I R E

INTRODUCTION	2
--------------------	---

CHAPITRE I : GENERALITES

I-1 Recherche d'un nouveau catalyseur.....	6
I-1-1 Rappels des propriétés d'un catalyseur: définition et détermination.....	6
I-1-2 Elaboration d'une masse catalytique.....	7
I-2 Choix du réacteur.....	8
I-2-1 Réacteur statique à recirculation.....	8
I-2-2 Réacteur dynamique différentiel.....	9
I-2-3 Réacteur dynamique intégral.....	9
I-2-4 Réacteur pulsé chromatographique.....	9
I-2-5 Réacteur tubulaire intégral.....	10
I-3 Déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène...10	
I-3-1 Effet de la vapeur d'eau.....	11
I-3-2 Effet des promoteurs sur les performances catalytiques de l'oxyde de fer.....	11
I-3-3 Effet de la structure physique du catalyseur.....	13
I-3-4 Autres catalyseurs utilisés.....	13
I-3-5 Déshydrogénation oxydative.....	14

CHAPITRE II: ELABORATION DE CATALYSEURS A BASE DE BENTONITE

II-1 Présentation des matériaux utilisés (bentonite et palladium).....	17
II-1-1 Structure et propriétés du support utilisé: la bentonite.....	17
II-1-2 Le palladium.....	21
II-2 Préparation des catalyseurs.....	22
II-2-1 Activation thermique.....	23
II-2-2 Activation acide à froid.....	23
II-2-3 Activation acide à chaud.....	23
II-2-4 Activation par échange cationique.....	23
II-2-5 Traitement des catalyseurs préparés par imprégnation au palladium.....	26

CHAPITRE III: CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES CATALYSEURS

III-1	Analyse élémentaire.....	30
	III-1-1 Composition chimique de la bentonite utilisée.....	30
	III-1-2 Détermination de la quantité exacte de palladium déposée sur la bentonite.....	30
III-2	Mesure de texture.....	32
	III-2-1 La sorptométrie.....	33
	III-2-2 Les résultats expérimentaux et discussion.....	41
III-3	Analyse par spectrophotométrie infrarouge.....	62
	Résultats et discussion.....	65
III-4	Analyse thermique.....	68
	Résultats et discussion.....	71

CHAPITRE IV: MISE EN OEUVRE DES CATALYSEURS: OPERATION DE DESHYDROGENATION DE L'ETHYLBENZENE

IV-1	Dispositif expérimental.....	74
IV-2	Mise en oeuvre des catalyseurs.....	77
	IV-2-1 Les conditions opératoires.....	77
	IV-2-2 Etude comparative des différents catalyseurs.....	79
	IV-2-2-1 Expressions de l'activité catalytique.	
	IV-2-2-2 Résultats expérimentaux.....	81
	-Discussion des résultats.....	86
	IV-2-2-3 Influence des paramètres tels que la température, la concentration en Pd et la vitesse globale.....	87
	IV-2-3 Conclusion.....	94

CHAPITRE V: ASPECTS DE LA CATALYSE

V-1 Rôle du dépôt de coke.....	96
V-2 Rôle de la vapeur d'eau.....	101
V-3 Rôle de la surface du catalyseur.....	104
CONCLUSION.....	110
BIBLIOGRAPHIE.....	114
ANNEXE I.....	120
ANNEXE II.....	124
ANNEXE III.....	126

INTRODUCTION

Le développement des matières plastiques purement synthétiques a débuté au début du 20^{ème} siècle, tandis que la cellulose a commencé beaucoup plus tôt [1].

Le polystyrène est l'un des polymères les plus utilisés dans le monde avec le polyéthylène et le polychlorure de vinyle. Parmi les composés vinyliques, le styrène ou monovinylbenzène a pris depuis longtemps une importance de premier plan. En effet, il vient au 12^{ème} rang des produits de l'industrie chimique par le tonnage.

L'évolution de la production mondiale est donnée par le tableau suivant [2]:

Année	1945	1950	1955	1960	1965	1970	1971
Milliers de tonnes	182	227	460	793	1300	1968	2000

Année	1972	1975*	1980*	1985*
Milliers de tonnes	2656	3075	3925	5009

* estimé en tenant compte d'une augmentation de 5% annuelle-

La fabrication du styrène s'effectue à l'heure actuelle généralement par alkylation du benzène suivie d'une déshydrogénation catalytique. Pour plus de détails, nous rapportons quelques méthodes utilisées [3] pour l'obtention du styrène:

- la déshydratation en phase liquide des alcools et β phényléthyls,

- le passage sur gel de silice de l'acétophénone en présence d'alcool éthylique,

- le traitement de l' β -dibromophényléthane par le magnésium,

- la réaction de la benzaldéhyde sur le cétène en présence d'acide borique à basse température, suivie d'une décarboxylation énergétique,

- la décarboxylation de l'acide ciranique par la chaleur,
- la déshydrogénation de l'éthylbenzène à haute température.

Le prix peu élevé du styrène oblige à des améliorations continuelles des modes de production et la concurrence est vive.

L'opération de déshydrogénation s'effectue dans de très gros réacteurs dont le calcul est complexe. Il est difficile d'y maintenir un fonctionnement isotherme et la plupart des réactions sont effectuées de façon adiabatique. Il faut opérer à une basse température où la réaction homogène non sélective est peu importante. Cependant on est alors limité par un équilibre thermodynamique.

Pour améliorer le rendement, on se doit de travailler sous pression réduite; pour cela on dilue généralement le réactif dans l'eau. Néanmoins, le taux de conversion ainsi obtenu est faible et on doit, après séparation, recycler l'éthylbenzène non converti. On voit ainsi que le calcul de l'installation est extrêmement complexe. Il ressort des derniers progrès qu'il y a lieu de travailler sous pression inférieure à la pression atmosphérique et diminuer la pression partielle de l'eau.

Cependant le rôle du catalyseur est très important et on peut penser que la mise au point de ce dernier ne doit en aucun cas être considéré comme achevée, ne serait-ce qu'à cause des nouvelles conditions de réaction.

La lecture de la bibliographie rapporte que l'optimisation des solides a été effectuée à partir du trioxyde de fer Fe_2O_3 et de différents additifs tels que les oxydes de chrome, de zinc, de magnésium et de potassium. Ces oxydes permettent d'augmenter alors l'activité, la sélectivité et la durée de vie du catalyseur.

En profitant des progrès de la chimie des solides et des surfaces solides et aussi des techniques d'études, ne serait-il pas possible de synthétiser des composés plus proches de la "phase active" et espérer comprendre le fonctionnement puis fabriquer des catalyseurs encore plus efficaces? Cette recherche est une oeuvre de longue haleine à cause de la complexité des propriétés mises en jeu.

Sans prétendre achever ce travail, nous nous sommes proposés de contribuer à la sélection de solides et faire apparaître des idées fructueuses sur le rôle du ou des constituants dans le solide.

Le solide de notre choix est une argile. Sa disponibilité et son exploitation peu onéreuse nous amène à la valoriser d'abord en tant que telle soit brute, puis à l'aide d'additifs compte tenu d'une propriété particulière qu'offre cette argile: possibilité de fixer de nombreuses substances par simple échange ionique.

Compte tenu des produits disponibles, notre choix est porté sur la fixation de palladium.

Le plan de notre mémoire sera donc le suivant:

Un premier chapitre, à la suite de cette introduction, sera consacré à des généralités relatives à l'élaboration d'une masse catalytique de façon générale et à la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène.

Dans un second chapitre, nous présenterons la méthodologie utilisée pour préparer nos catalyseurs.

Dans un troisième chapitre, nous enchaînerons par l'étude des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs.

Nous décrirons dans un quatrième chapitre, le dispositif expérimental réalisé ainsi que la mise en oeuvre des catalyseurs.

Nous poursuivrons, dans un cinquième chapitre, par l'étude de quelques aspects de la catalyse.

Nous terminerons enfin, par les conclusions auxquelles nous pouvons aboutir à l'issue de ce travail.

CHAPITRE I : GENERALITES

Notre travail se situe dans la mise au point d'un catalyseur (à base de bentonite) de déshydrogénation de l'éthylbenzène.

Nous exposerons des généralités afin de situer notre travail.

I-1 RECHERCHE D'UN NOUVEAU CATALYSEUR:

La chimie du solide a fait d'énormes progrès ces dernières années qu'il est à priori aisé de choisir des produits d'addition "prometteurs". Cependant, comment obtenir un catalyseur à partir de ces solides?, quel cheminement exige cette recherche?

Les qualités principales d'un catalyseur sont:

- l'activité,
- la sélectivité,
- la stabilité.

Pour qu'un solide soit utilisable il faut, que ces trois qualités coexistent pratiquement, qu'elles soient supérieures ou égales à celles des catalyseurs en service actuellement dans l'industrie et que l'on arrive à le produire de façon économique.

Comment développer ces critères de choix?

I-1-1 Rappels des propriétés d'un catalyseur: Définition et détermination

Parmi les propriétés que doit posséder un catalyseur, on distingue les propriétés fondamentales, dites qualités principales, qui sont: l'activité, la sélectivité et la stabilité; et les propriétés dites secondaires telles que: la régénérabilité, la reproductivité et les caractéristiques morphologiques, mécaniques et thermiques.

I-1-1-1 L'activité:

Pour une réaction donnée, l'activité d'un catalyseur est la vitesse de cette réaction. Cette vitesse peut être rapportée à l'unité de masse du catalyseur ou à l'unité de surface du catalyseur. Selon le cas, on parle d'activité spécifique (mole/h.g) ou d'activité intrinsèque (mole/h.m²).

Lorsque l'expression de la vitesse est connue, la vitesse est caractérisée par la valeur de la constante de vitesse globale: dans le cas contraire, cette activité peut s'exprimer en terme de conversion.

Une grande activité se traduit par:

- une production élevée,
- un réacteur de faible volume,
- la mise en oeuvre d'une faible quantité de catalyseur.

I-1-1-2 La sélectivité:

Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bons rendements du produit désiré en inhibant les réactions parasites.

La texture du catalyseur et la répartition poreuse, par une plus ou moins grande diffusion interne dans les pores, peuvent faire varier la sélectivité.

I-1-1-3 La stabilité:

La stabilité traduit l'évolution du catalyseur dans le temps. La stabilité est parfois liée à la sélectivité puisque le dépôt de coke, par exemple, est la conséquence d'une mauvaise sélectivité.

Remarque:

Il est à noter que ces qualités principales ne peuvent être déterminées qu'en étudiant le catalyseur en fonctionnement.

I-1-2 ELABORATION D'UNE MASSE CATALYTIQUE:

Les méthodes mises en oeuvre pour aboutir à un catalyseur donné sont multiples, la différence réside dans l'objectif que l'on veut atteindre: obtenir des masses catalytiques d'activités plus grandes, plus spécifiques ou plus durables (c'est à dire plus stables).

L'élaboration de toute masse de contact implique en général une suite d'opérations par voies humide et/ou sèche. La texture et l'activité du catalyseur dépendent alors des conditions opératoires de réalisation (précipitation, lavage, séchage, imprégnation, mise en forme, traitements thermiques, activation,....).

Nous rapportons trois grands procédés d'élaboration:

- par précipitation:

Les catalyseurs massiques sont constitués essentiellement de substances actives. Ces dernières sont précipitées à partir de mélange de deux ou plusieurs solutions.

- par imprégnation:

Un support est imprégné à l'aide d'une solution contenant des sels précurseurs de substances actives. Les pores du support sont alors remplis de cette solution. L'évaporation du solvant (eau en général) entraîne la cristallisation du précurseur dans les pores du support. Ainsi le support confère au catalyseur sa texture, sa résistance mécanique, sa morphologie et éventuellement une certaine activité dans le cas des catalyseurs bifonctionnels [4].

- par mélange:

Les substances actives sont mélangées directement au support finement divisé. Il s'agit d'imprégner une poudre de texture bien définie.

D'une façon générale, nous faisons remarquer que ce sont les traitements thermiques, en présence ou non d'un agent chimique, qui sont les plus ardues. En effet, des températures élevées peuvent entraîner une réorganisation des phases solides allant même jusqu'au frittage notamment dans le cas de phases métalliques dispersées à la surface d'un support[5,6]; le frittage réduit l'activité catalytique auquel cas il importe d'avoir pour règle qu'un traitement par voie sèche n'ait pas lieu à une température supérieure à la température maximale d'emploi dans le réacteur catalytique.

I-2 CHOIX DU REACTEUR:

Pour obtenir l'influence du styrène (composé dosé) et de l'hydrogène, il faut travailler à des taux de conversion assez importants. Il faut pour cela choisir le réacteur le plus approprié pour la détermination des paramètres utiles. Différents types de réacteurs sont préconisés[7]:

I-2-1 Réacteur statique à recirculation:

Le principe de la méthode consiste à suivre l'évolution des concentrations du mélange réactionnel au cours du temps. Sa recirculation à travers une pompe permet d'homogénéiser la température et les concentrations autour du catalyseur.

A l'aide de ce réacteur, il est aisé de mesurer la vitesse; néanmoins, on ne doit pas perdre de vue que celle-ci est relative aux pressions partielles de sortie donc on ne peut imposer les valeurs des variables. Il en résulte qu'il est souvent nécessaire d'effectuer un certain nombre de déterminations avant d'obtenir une valeur intéressante pour l'établissement d'un modèle cinétique.

I-2-2 Réacteur dynamique différentiel:

Dans ce réacteur, la vitesse d'injection des réactifs est telle que la composition du fluide varie peu de l'entrée à la sortie (taux de conversion faible). Les concentrations peuvent être considérées comme constantes en tout point du réacteur et à chaque instant identiques à celles du fluide entrant. Ce système couplé à un dispositif continu d'analyse permet de vérifier directement si l'état stationnaire est, ou non, atteint. Il permet aussi de contrôler l'absence des effets diffusionnels.

Cependant, un taux de conversion très faible dans le réacteur rend peu fiable des mesures effectuées notamment dans un réacteur métallique dont la matière constitutive comporte des éléments pouvant avoir une activité catalytique (Fe, Cr;...)

I-2-3 Réacteur dynamique intégral:

Ce type de réacteur est caractérisé par un taux de conversion élevé et des concentrations en réactifs variables le long du lit catalytique. En pratique, ce réacteur permet d'apporter un certain nombre de renseignements tels que:

- détecter rapidement avec l'étude cinétique les limitations diffusionnelles,
- vérifier la validité, la stabilité d'un catalyseur dans des conditions proches des conditions industrielles,
- définir les conditions optimales de démarrage et de régénération.

Néanmoins, il est pratiquement impossible de sélectionner différents solides de cette façon.

I-2-4 Réacteur pulsé chromatographique:

Un microréacteur est placé à l'entrée d'un appareil d'analyse chromatographique. De faibles quantités de réactifs sont injectées par pulsations en amont du réacteur dans le gaz vecteur. Un chromatogramme de produits est alors obtenu susceptible de donner la fois des informations quant à une analyse complète et un taux de conversion.

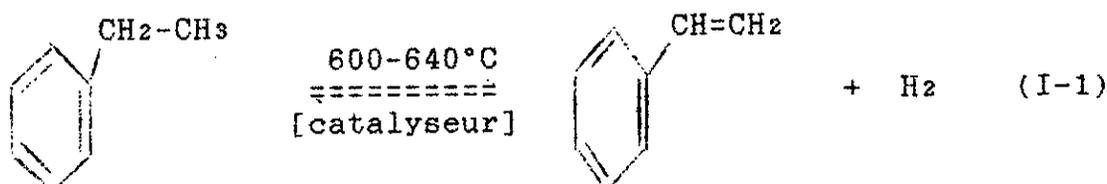
Ce type de réacteur ne se prête pas à des déterminations cinétiques. Les pressions partielles des réactifs varient au cours d'un signal et l'état stationnaire n'a pas le temps de s'établir durant la traversée du lit catalytique. Cependant, il apporte beaucoup pour des explorations multiples et systématiques.

I-2-5 Réacteur tubulaire intégral:

Ce type de réacteur n'est qu'un cas particulier du réacteur dynamique intégral dans lequel, la conversion augmente régulièrement de l'entrée à la sortie avec l'hypothèse d'un écoulement piston. Les concentrations ne dépendent que de la distance à l'entrée ou, si la charge du lit est uniforme, de la masse de catalyseur traversée. L'analyse du flux sortant donne la conversion et les rendements.

I-3 DESHYDROGENATION CATALYTIQUE DE L'ETHYLBENZENE:

La méthode la plus répandue pour la fabrication du styrène est basée sur la déshydrogénation catalytique directe de l'éthylbenzène à haute température en phase vapeur et dans un lit fixe. La réaction de base, réversible est la suivante:



Parallèlement à cette réaction de base, on note l'existence de réactions secondaires conduisant essentiellement aux produits: benzène et toluène.

Deux types de réacteurs sont utilisés [8]:

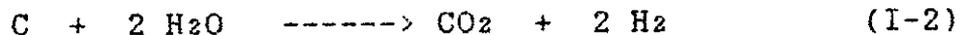
- Le réacteur isotherme dans lequel le catalyseur est disposé dans des tubes étroits chauffés par la circulation de gaz chauds et circulant dans les espaces intertubulaires.

- Le réacteur adiabatique dans lequel le catalyseur est disposé sous forme d'un lit fixe homogène. Le réactif et le diluant sont préchauffés avant d'être envoyés dans le réacteur catalytique.

Depuis plus de trente années, un catalyseur à base d'oxyde de fer auquel on ajoute des promoteurs alcalins et/ou alcalino-terreux, demeure le plus réactif et le plus sélectif en présence de vapeur d'eau [9].

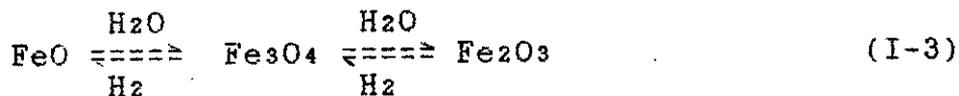
I-3-1 Effet de la vapeur d'eau:

L'injection de vapeur d'eau, en plus du rôle de diluant pour réduire la pression partielle de l'éthylbenzène, permet de régénérer en continu le catalyseur en assurant le départ de coke grâce à une réaction du type gaz à l'eau que l'on peut écrire:



Ceci permet industriellement de mener l'opération de déshydrogénation en continu pendant une ou deux années avec la même charge catalytique [10]. Du fait que la réaction de déshydrogénation est endothermique, cette vapeur d'eau surchauffée permet d'apporter au système réactionnel une partie de l'énergie nécessaire à la réaction.

Enfin, son effet oxydant permet de maintenir un équilibre de l'état d'oxydation du fer. Cet équilibre se traduit d'après LEE [11] de la façon suivante:



L'effet conjugué de la température et du degré de dilution est très significatif sur le taux de conversion de l'éthylbenzène. En effet, pour une température de réaction de 560°C, le taux de conversion passe de 29 à 75% lorsque le rapport molaire eau/éthylbenzène passe de 0 à 20 [12]. Pour un rapport égal à 20, par exemple, une augmentation de la température de 520 à 620°C entraîne une augmentation du taux de conversion de 51 à 91% [12].

I-3-2 Effet des promoteurs sur les performances catalytiques de l'oxyde de fer:

Les activités intrinsèques des différents oxydes de métaux sans promoteurs alcalins et/ou alcalino-terreux ont été mesurées dans les mêmes conditions opératoires: température égale à 600°C, rapport molaire H₂O/E.B égal à 13 [11]. Celles-ci ne diffèrent pas beaucoup l'une de l'autre en passant d'un oxyde à un autre (voir Tableau I-1). L'addition d'oxyde de potassium comme promoteur augmente sensiblement cette activité pour tous les métaux sauf dans le cas du fer où celle-ci est multipliée par un facteur de 40 à 50.

oxyde de métal	vitesse relative x 10 ³ (mole de styrène.m ⁻² .s ⁻¹)
Al + K	0
Ca	6
Cr	9
Fe	6 - 18
Fe + K	300 - 500
Mo	16
Zn	20
Zn + K	40
Co	30
Co + K	42
Mn	50
Mn + K	160

Tableau I-1: Activité de différents oxydes de métaux[11].

L'activité catalytique de Fe₂O₃-K₂O augmente avec la quantité d'oxyde de potassium pour se stabiliser à partir de 0,5% massique jusqu'à environ 5% puis commence à diminuer légèrement avec la quantité d'oxyde de potassium. Cet effet promoteur du potassium est assez complexe à expliquer et demeure non élucidé complètement de sorte que plusieurs concepts ont été proposés:

- LEE [11] en montrant que la concentration de 0,5% en oxyde de potassium correspond à la formation d'une monocouche de potassium sur la surface catalytique du fer, soupçonne que le promoteur favorise le transfert d'électrons à l'interface solide-gaz.

- HIRANO [13] montre que l'addition du potassium à l'oxyde de fer entraîne, par la formation de nouveaux sites actifs, une diminution des énergies d'activation des réactions de formation des styrène, benzène et toluène. Les énergies d'activation mesurées pour différentes concentrations en potassium diffèrent peu l'une de l'autre, ceci suggère que toutes ces réactions de formation se font selon le même mécanisme pour les différents catalyseurs.

- VIJH [14] argumente théoriquement que le catalyseur possède des centres actifs localisés sur, ou autour, du catalyseur où les atomes du promoteur s'y trouvent. Il observe une bonne corrélation entre l'ionocité du promoteur et son effet promoteur.

- MURAKAMI, cité par HIRANO [13], suspecte que la réduction de l'état d'oxydation du fer par le potassium augmente la sélectivité vis à vis du styrène en diminuant la production du benzène.

- MIHAJLOVA [15] attribue la grande réactivité du catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ à la présence d'une phase de l'oxyde de fer dans le mélange. Les résultats obtenus suggèrent la participation de ferrite de potassium ($\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$) dans la formation d'une phase active catalytiquement.

Des petites quantités d'oxyde de chrome et de vanadium sont ajoutées au catalyseur $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$. L'oxyde de chrome joue le rôle de stabilisateur et permet d'augmenter sa durée de vie alors que l'addition d'oxyde de vanadium montre une augmentation sensible de l'activité et de la sélectivité [16].

Il a été montré également que l'addition de petites quantités d'oxyde d'Al, Ca, Mg, Mn, Ni, Zn, U et de terres rares au catalyseur d'oxyde de Fe, Cr, K et V augmente la sélectivité et la conversion en général des hydrocarbures saturés en leur correspondant insaturés et en particulier de l'éthylbenzène en styrène [17,18,19].

I-3-3 Effet de la structure physique du catalyseur:

Les vitesses de formation du toluène et du benzène sont favorisées par les phénomènes de diffusion intragranulaires qui eux mêmes augmentent avec la taille des particules, la surface spécifique du catalyseur et la diminution du diamètre moyen des pores. Une grande sélectivité vis à vis du styrène est obtenue en utilisant des catalyseurs non supportés avec de faibles surfaces spécifiques ($<10 \text{ m}^2/\text{g}$) et une grande porosité.

C'est le cas du catalyseur à base d'oxyde de fer qui, calciné à haute température, entre 900 et 950°C, présente une surface spécifique de l'ordre de $2 \text{ m}^2/\text{g}$ et un diamètre moyen des pores de 2100 Å. C'est avec ce catalyseur qu'on observe la meilleure sélectivité en styrène [11].

Notons que le catalyseur à base d'oxyde de fer avec comme promoteur de l'oxyde de potassium est très sensible au chlore [11]. Une présence de 3 à 5 ppm seulement de substance organique chlorée dans l'éthylbenzène entraîne une chute dramatique de l'activité catalytique.

I-3-4 Autres catalyseurs utilisés:

En plus des travaux considérables effectués sur le catalyseur à base d'oxyde de fer et dont nous venons d'exposer l'essentiel, la littérature rapporte un grand nombre de travaux orientés sur la recherche d'un nouveau catalyseur susceptible d'être plus performant pour remplacer ainsi le catalyseur à base d'oxyde de fer. Les qualités exigées sont: un rendement élevé, un taux de conversion se rapprochant de l'équilibre, un coût faible et une grande durée de vie.

Parmi les métaux les plus étudiés, on citera la famille des métaux nobles (ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium et platine) supportés sur alumine ou silice. Ces métaux sont généralement utilisés seuls, mélangés entre eux et/ou additionnés d'éléments du groupe B pour promouvoir leur sélectivité. D'autres combinaisons conduisent à les utiliser avec les éléments des groupes VI à VIII et IVA.

Par le tableau I-2 suivant, nous résumons quelques combinaisons étudiées dans le cadre de la déshydrogénation de l'éthylbenzène.

désignation	référence
Pt - alcalins et/ou alcalino-terreux;	20
Pt, Pd, Re - Sn - Ge - groupe IVA;	21
Pd, Pt - groupe VIII - groupe IVA;	22
Pt - Rh - Ru - Li ou K; Pt - Re - Fe,Ge;	23
Pd, Ir - Re - Ge ;	24
Pd - NaBr;	25
Pd -Pb,Sb,Mo,Au,Bi,In,métaux de transition;	26
Pt,Rh - Ni - K ou Ge	27
Ag - métaux de transition; Ag - Pt,Pd,Va;	28
Pd - NiCl,NaCl,NaBr,NaI; Pt,Pd - Ni - W	29

Tableau I-2: quelques catalyseurs multimétalliques étudiés dans le cadre de la déshydrogénation de l'éthylbenzène.

I-3-5 Déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène:

Une fraction significative du prix de revient du styrène produit par déshydrogénation catalytique de l'éthylbenzène réside dans la séparation de l'éthylbenzène n'ayant pas réagi et des autres aromatiques produits par les réactions parallèles. C'est pourquoi des procédés ont été développés afin de tenter d'augmenter le rendement en styrène par passage tout en diminuant la formation et la combustion des produits secondaires.

Le procédé le plus largement étudié est la déshydrogénation catalytique oxydative, l'oxydant étant l'oxygène de l'air ou le dioxyde de soufre [30 à 39].

En plus du styrène qui constitue le produit principal de ce type de déshydrogénation et de faibles quantités de produits de désalkylation (benzène et toluène), on note la présence de quelques produits d'oxydation partielle comme le benzaldéhyde, l'acide benzoïque et le phénol [32,33].

Une grande variété de catalyseurs a été ainsi testée. Ce sont généralement des mélanges d'un ou plusieurs oxydes de métaux de transition avec des métaux des groupes IV B et V B supportés ou non supportés. Nous rapportons par le tableau I-3 suivant quelques de ces catalyseurs.

Les conditions de travail généralement respectées sont:

- la pression atmosphérique,
- des températures comprises entre 400 et 600°C,
- un rapport molaire éthylbenzène/oxydant de 1,5 à 3.

désignation	référence
mélange d'oxyde de métaux alcalins et alcalino-terreux supportés sur alumine et oxyde de titane,	30,31
oxydes de Zn - Va supportés sur magnésie,	33
oxydes de Mo - Ni, Mo - Co sur alumine	32,34
oxydes de Ni - W non supportés,	35
oxydes de Mo, Mo - Mn, Co, Ni, Bi, Zn, sur alumine, magnésie et oxyde de zinc,	36,37,39
oxydes de Sn - P, Bi, Pb, Sb, K, Li,	39

Tableau I-3: quelques oxydes de métaux étudiés dans la réaction de déshydrogénation oxydative de l'éthylbenzène.

Tous les catalyseurs précités présentent des résultats comparables:

- une sélectivité en styrène entre 80 et 85%,
- et un taux de conversion entre 40 et 53%.

De part la sélectivité qui demeure assez faible, on ne connaît pas encore d'application industrielle de ce type de procédé.

CHAPITRE II :

ELABORATION DE CATALYSEURS
A BASE DE BENTONITE

L'objectif de ce chapitre est l'élaboration d'un solide portant, à sa surface, une densité élevée de centres actifs spécifiques, afin d'atteindre une vitesse suffisante par unité de surface. Les centres actifs spécifiques résultent du choix de la phase active; la texture finale du solide est fonction du support utilisé et du mode de préparation.

Avant de décrire la méthodologie utilisée pour la fabrication de nos catalyseurs, nous présenterons d'abord les matériaux utilisés à savoir la bentonite et le palladium.

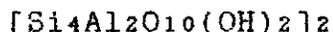
II-1 PRESENTATION DES MATERIAUX UTILISES: (bentonite et palladium)

II-1-1 Structure et propriétés du support utilisé: la bentonite.

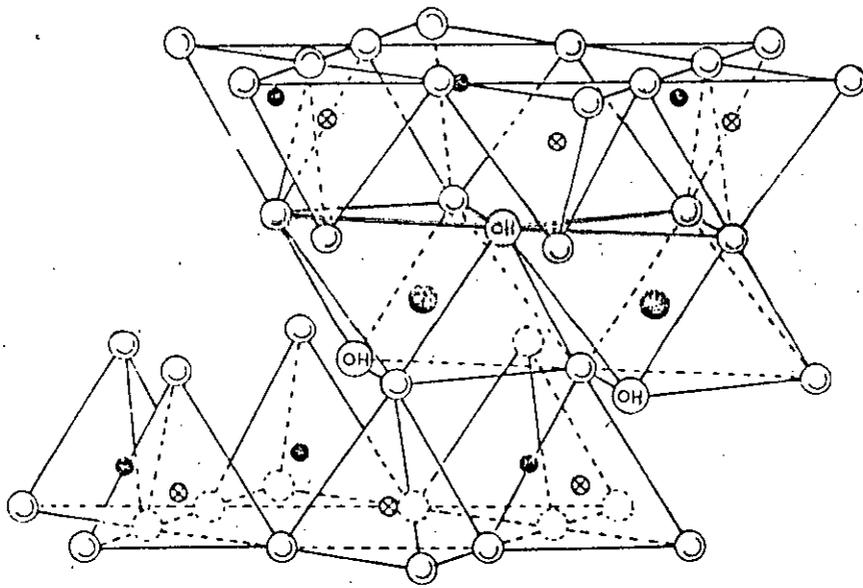
En Algérie, les principaux gisements d'argile se rencontrent dans le nord-ouest (région de Maghnia et de Mostaganem). Ces argiles connues sous la dénomination commerciale de bentonite présentent un intérêt dans diverses industries: céramique, fonderie, matériaux de construction, traitements des eaux, ..., [40,41].

La bentonite se compose essentiellement de montmorillonite et de cations dits échangeables tels que: Ca, Na et K compensant ainsi son déficit de charge.

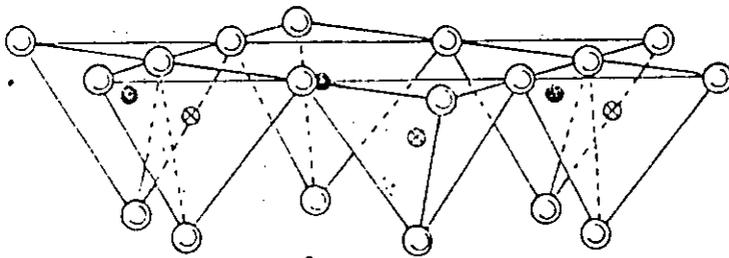
La montmorillonite est un minéral argileux, caractérisée par des feuillets à trois couches séparés par des molécules d'eau [42]. Selon HOFFMAN [43], la formule brute de la maille de montmorillonite est la suivante:



Les figures II-1 et II-2 suivantes représentent la structure de la montmorillonite [44,45].



cations échangeables
x H₂O



○ Oxygène OH Hydroxyle ◐ Aluminium, Fer, Magnesium
● et ⊗ Silicium, occasionellement Aluminium

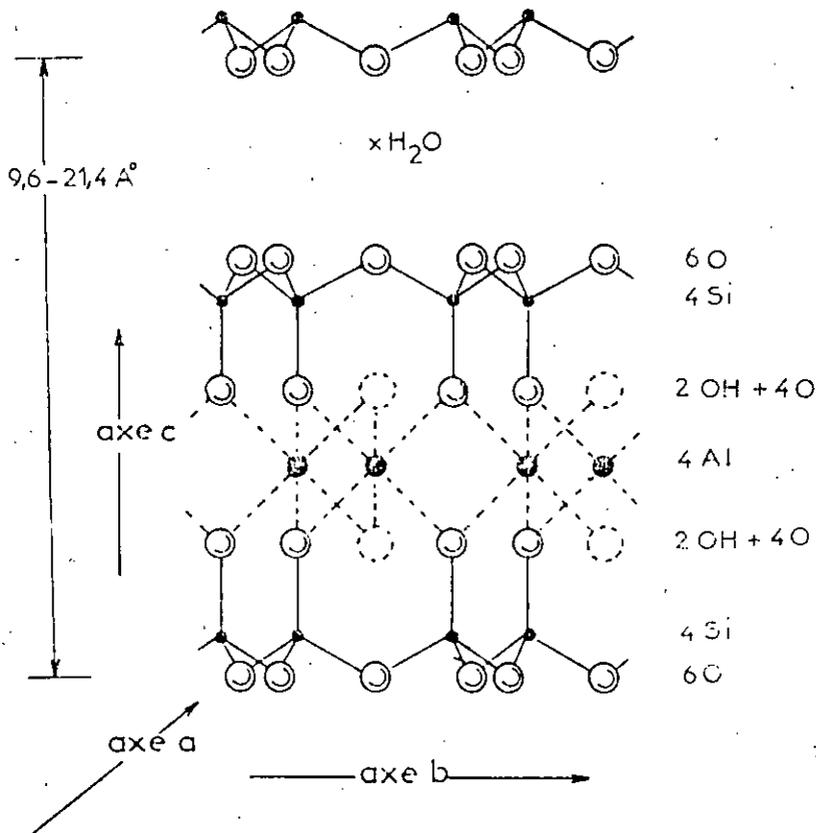
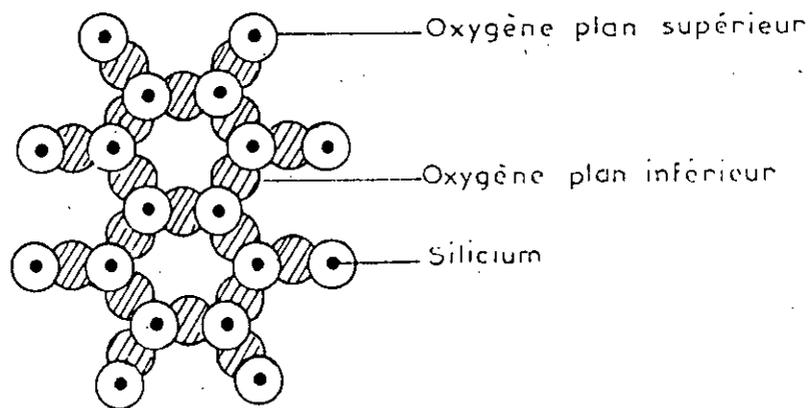
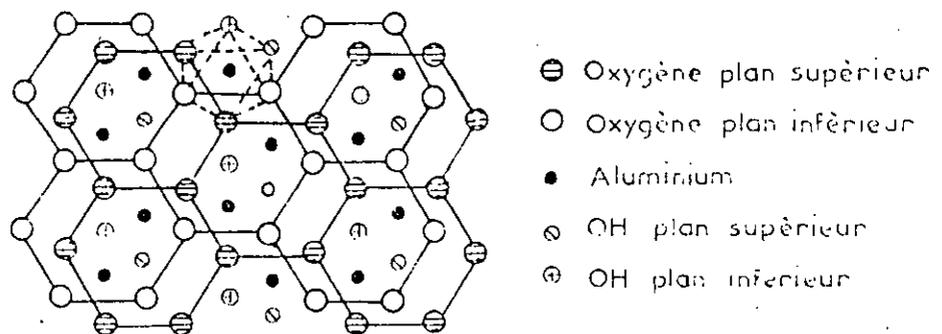


Figure II-1: Structure de la montmorillonite d'après [44]



PROJECTION DE LA COUCHE EXTERNE
DE LA MONTMORILLONITE



PROJECTION DES PLANS
 $2\text{OH} + 4\text{O}$, 4Al , $2\text{OH} + 4\text{O}$.

Figure II-2: Structure de la montmorillonite d'après [45]

Parmi les principales propriétés chimiques de la bentonite, on citera:

- sa capacité d'échanger des cations,
- son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires,
- son pouvoir gonflant exceptionnel et sa colloïdabilité.

Son affinité adsorptionnelle est fortement exploitée malgré qu'à l'état brute, les bentonites présentent une faible capacité adsorptionnelle. En effet, pour améliorer cette dernière, il est recommandé de procéder à une activation: une activation thermique ou chimique ou encore, par échange cationique.

II-1-1-1 L'activation thermique:

Selon certains auteurs[45], l'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant et ce grâce à la libération de surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption

En effet, le chauffage d'une argile à une température de 105°C, permet d'éliminer l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telle que le carbonate de calcium, ce qui transforme les pores et la surface spécifique de l'argile et par conséquent sa capacité adsorptionnelle.

II-1-1-2 L'activation chimique:

On note également une amélioration de la capacité adsorptionnelle lors d'un traitement par les acides qui conduiraient à la formation des "bentonites-H"(bentonites acides)

Grâce à la formule structurale proposée par HOFFMAN [43], THOMAS et col.[47] ont expliqué cette amélioration adsorptionnelle essentiellement par la formation de "bentonite-H" qui résulterait de la modification des liaisons octaédriques de la couche centrale composée de quatre atomes d'aluminium (cf. Figure II-1-b).

Le départ de deux atomes d'aluminium sur quatre laisserait l'ensemble du treillis de la structure élémentaire avec une charge négative qui serait immédiatement compensée par un ion H⁺, de l'acide de traitement, qui confère le caractère acide aux argiles activées et duquel dépend l'amélioration du pouvoir de sorption.

Notons que d'une façon générale, l'activation par l'acide sulfurique est la plus usuelle. D'autres acides, tels que l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique peuvent s'y prêter; en effet, le premier présente un avantage particulier lié à sa pureté et à la solubilité de ses sels.

II-1-1-3 L'activation par échange de cations:

La bentonite a la capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange. Cette capacité d'adsorption est généralement exprimée en milliéquivalent-gramme pour 100 grammes d'argile [44]. Pour la montmorillonite, elle varie entre 80 et 150.

Trois facteurs principaux permettent l'échange cationique:

- les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'alumino-silicates sont rompues, ce qui provoque une augmentation de charges libres,

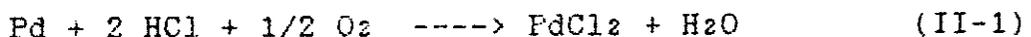
- la possibilité d'échanger des cations de haute valence par des cations de plus faible valence en laissant des charges libres. Ces remplacements mènent à une structure non équilibrée et donnent lieu aux échanges,

- l'existence de groupes hydroxyles sur les surfaces des argiles et entre les feuillets peuvent être parfaitement remplacés par d'autres cations; la possibilité d'échange à la surface est plus grande qu'entre les feuillets; la faible distance entre les feuillets ne permet pas la pénétration de cations de trop grande taille.

II-1-2 Le palladium : Pd

Le palladium a la configuration électronique suivante $Kr 4 p^4 4 d^{10}$, il est surtout caractérisé par sa bivalence conduisant: à un ion brunâtre Pd^{++} rarement simple, à des composés relativement robustes (dérivés palladeux) et à quelques complexes où il se montre tétracordonné avec représentation plane suivant un carré à cause de l'utilisation des orbitales 4d libérées par l'ionisation et les orbitales extérieures vides 5s.

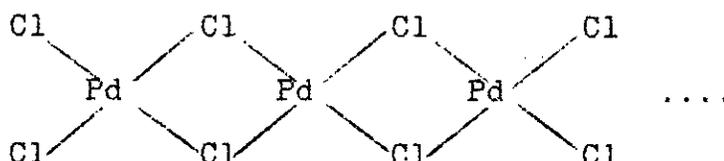
Le chlorure de palladium obtenu selon la réaction suivante:



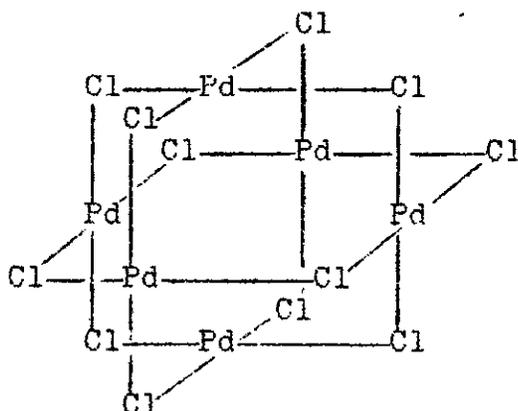
est un sel commercial très couramment utilisé du fait de sa solubilité dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque en excès pour conduire respectivement à l'acide palladium II tétrachlorhydrique $H_2[PdCl_4]$ et au chlorure de palladium II tétraamine $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$.

Le chlorure de palladium existe sous deux formes [48]:

- la forme α qui est une chaîne linéaire instable,



- la forme β constituée d'un cluster octaédrique de six atomes de Pd unis par des atomes de chlore. Cette forme est plus stable.



II-2 PREPARATION DES CATALYSEURS:

Nos catalyseurs au nombre de dix sont obtenus principalement par activation de la bentonite. Les températures de chauffage sont de l'ordre de 100 à 600°C, cela nous permet la conservation du réseau structural de la bentonite.

La bentonite brute est broyée puis tamisée de manière à recueillir que les fractions dont le diamètre n'excède pas 100 nm (un broyage fin provoque l'augmentation de la surface de contact de l'argile et par conséquent sa capacité adsorptionnelle par échange ionique). Ces fractions sont alors soumises à des opérations d'activation.

II-2-1 Activation thermique:

La bentonite est mélangée à de l'eau distillée afin d'obtenir une pâte homogène. Le passage de cette pâte à travers "une presse d'extrusion" la transforme en extrudés cylindriques de 2 à 3 mm de diamètre et de 4 à 5 mm de hauteur. Ces extrudés sont alors chauffés à 110°C pendant douze heures (séchage) puis à 620°C pendant huit heures (calcination). (obtention de l'échantillon B2).

II-2-2 Activation acide à froid:

Dans un ballon sont mis en contact 50 grammes de bentonite et 500 ml d'acide chlorhydrique 2N. Le mélange est soumis à une agitation mécanique pendant soixante douze heures à température ambiante. On procède alors à une opération de filtration suivie d'une opération de lavage. Le lavage est effectué à l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures (l'élimination totale est testée par le chlorure de baryum). La pâte finale, "bentonite-H", subit alors les opérations d'extrusion, de séchage et de calcination comme rapporté en paragraphe II-2-1. (obtention de l'échantillon B3).

II-2-3 Activation acide à chaud:

Le procédé est similaire à l'activation acide à froid (cf. Paragraphe II-2-2) à l'exception de l'agitation du mélange bentonite acide chlorhydrique, qui s'effectue maintenant à 90°C. (obtention de l'échantillon B4).

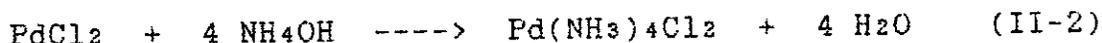
II-2-4 Activation par échange cationique:

a) sur bentonite brute:

L'activation par échange cationique que nous avons réalisée est une activation par imprégnation de la bentonite par une solution saline de chlorure de palladium II tétraamine où le métal que l'on cherche à fixer, à savoir le palladium, est présent à l'état cationique.

* préparation de la solution d'imprégnation:

D'une façon générale, le complexe $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ est obtenu en attaquant le chlorure de palladium par de l'ammoniaque à pH = 11,6 [49] telle que:



On obtient une solution de couleur rose brun qui vire au jaune clair après chauffage à 60-80°C. Cette coloration jaune persiste à froid.

Le complexe aminé $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ est incolore, la coloration jaune est due à la formation d'une petite quantité de $Pd(NH_3)_2(OH)_2$, tandis que la coloration rose est due à la présence d'un aquo-complexe $[Pd(H_2O)_4]^{2+}$ [50]. En chauffant la solution rose, l'aquo-complexe perd ses ligands H_2O de faible pouvoir coordinant. Pour remplir ces cases vacantes, il prend des ligands NH_3 ayant un pouvoir coordinant moyen.

Notre préparation laboratoire des catalyseurs est la suivante:

50 g de bentonite sont mis au contact avec 100 ml de solution saline de chlorure de palladium II tétraamine contenant une quantité exacte de palladium que l'on désire fixer sur la bentonite. Le mélange ainsi obtenu subit une opération d'agitation "mécanique" pendant vingt quatre heures. Une opération de filtration est effectuée suivie d'un lavage. La pâte ainsi obtenue est mise sous forme d'extrudés que l'on sèche à 110°C. A l'aide de ce procédé, une série d'échantillons "bentonite-palladium" a été préparée en faisant varier la quantité de palladium à fixer sur la bentonite (voir tableau II-1 ci-dessous):

Echantillon N°	Désignation
B5	bentonite + 0,3% Pd
B6	bentonite + 0,6% Pd
B7	bentonite + 1,0% Pd
B8	bentonite + 1,25% Pd
B9	bentonite + 1,5% Pd
B10	bentonite + 2,0% Pd

Tableau II-1: Désignation des catalyseurs préparés par imprégnation au palladium.

b) sur support préformé:

Afin de pouvoir valoriser les résultats obtenus sur nos catalyseurs à base de bentonite brute, nous avons préparé des catalyseurs à base de supports classiques, la silice et l'alumine. A cet effet une opération d'imprégnation identique à celle évoquée précédemment a été effectuée mais maintenant sur des supports "préformés" qui sont:

- i) la bentonite activée thermiquement,
- ii) l'alumine 90 activée neutre (produit MERCK),
- iii) la silice 60 neutre (produit MERCK).

Pour les deux derniers supports précités, afin de faciliter la mise en forme, nous avons ajouté environ 10% poids de bentonite brute en guise de liant.

Concernant les supports préformés i) et iii) la solution d'imprégnation est restée inchangée; autrement dit nous avons utilisé la solution saline de chlorure de palladium II tétraamine. Quant au support à base d'alumine, sachant que celui-ci est un échangeur anionique[51], on a utilisé une solution acide de chlorure de palladium, H_2PdCl_4 , obtenue en dissolvant le chlorure de palladium dans de l'acide chlorhydrique telle que:



Dans ce cas le palladium est complexé sous forme anionique $[PdCl_4]^{2-}$.

Nous résumons, par le tableau II-2, les catalyseurs préparés et nous signifiions leur désignation.

catalyseur	désignation
B1	bentonite séchée à 110°C
B2	bentonite activée thermiquement à 620°C
B3	bentonite activée à froid par Hcl 2N
B4	bentonite activée à chaud par Hcl 2N
B5	bentonite - 0,3 % Pd
B6	bentonite - 0,6 % Pd
B7	bentonite - 1,0 % Pd
B8	bentonite - 1,25% Pd
B9	bentonite - 1,50% Pd
B10	bentonite - 2,00% Pd
B'8	bentonite préformée - 0,60% Pd
B'8	bentonite préformée - 1,25% Pd
A'8	alumine préformée - 0,60% Pd
A'8	alumine préformée - 1,25% Pd
S'8	silice préformée - 0,60% Pd
S'8	silice préformée - 1,25% Pd

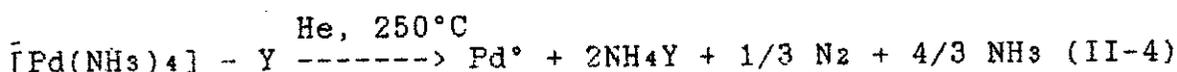
Tableau II-2: Désignation des différents catalyseurs préparés

Remarque: Les concentrations exactes seront données, après analyse, dans le chapitre suivant.

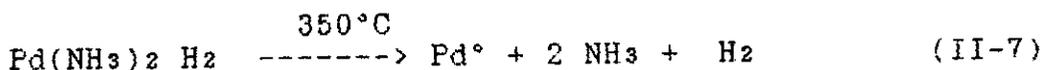
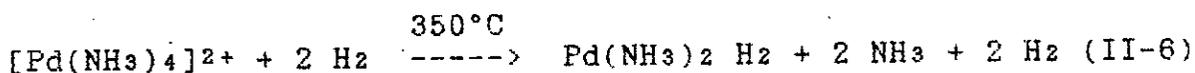
II-2-5 Traitement des catalyseurs préparés par imprégnation au palladium:

Les catalyseurs préparés par échange cationique à partir du complexe $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ contiennent une quantité non négligeable d'ammoniaque qui doit être éliminée. L'élimination, doit se faire dans des conditions bien définies afin d'éviter la réduction des ions palladium qui, si cela était, entraînerait la migration et l'agglomération des atomes métalliques fixés au préalable.

La décomposition des différents complexes aminés du platine et du palladium a été étudiée par REAGAN et col.[52]. Concernant le $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ décomposé sous atmosphère inerte d'hélium avec apparition d'atomes de palladium métalliques, le schéma suivant a été proposé:



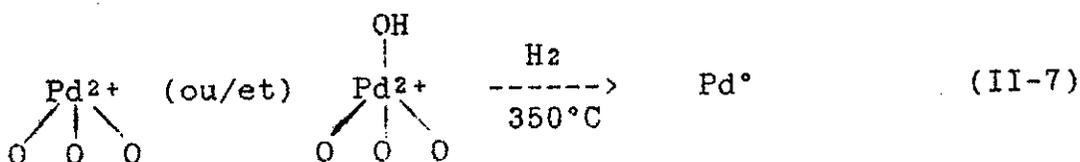
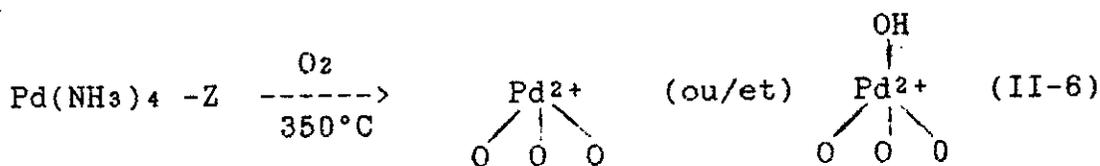
GALLEZOT [53] a également étudié la décomposition de ces complexes aminés sous atmosphère d'hydrogène à 350°C :



Compte tenu des conditions opératoires adoptées à savoir un régime de température linéairement croissant et très rapide ($1200^\circ\text{C}/\text{h}$) en système clos, ces auteurs trouvent une importante réduction des ions palladium (30%) même après calcination sous air.

Il faut supposer qu'en l'absence d'entraînement par un flux gazeux, les molécules d'ammoniac libérées par la décomposition brutale du complexe sont en mesure de réduire les cations Pd^{2+} voisins.

BERGERET et col.[54], en adoptant un protocole de calcination sous oxygène combinant une montée très lente en température ($13^\circ\text{C}/\text{h}$) avec une température finale basse de 350°C pendant plus de 15 heures suivie d'une réduction sous hydrogène dans les mêmes conditions, obtiennent des cristallites de très faibles tailles avec une grande dispersion.



Compte tenu de ces considérations bibliographiques, nous avons procédé aux opérations de calcination et de réduction comme suit:

a) Calcina on:

Le programme de calcination adopté, combinant une montée lente en température avec des paliers successifs et sous un courant d'oxygène de débit égal à 5 l/h environ, est réalisé dans un four à cylindres programmable type PROGRAMIX-MICRO modèle C. Notre programmation de température est la suivante:

-deux heures à 200°C, deux heures à 300°C et huit heures à 620°C. Le passage d'un palier à un autre est réalisé avec une vitesse de chauffe de 5°C/minute.

La valeur de la température finale joue un grand rôle dans la localisation et la taille des particules obtenues par réduction ultérieure par l'hydrogène. Ainsi, pour le platine, par exemple, il est montré [55,56,57] que la meilleure dispersion est obtenue après calcination à 300°C (cristallites entre 7 et 13 Å) alors qu'une calcination à 500°C donne des cristallites autour de 20 Å. En ce qui concerne le palladium les conditions sont moins critiques.

La température finale de 620°C choisie pour la calcination de nos catalyseurs pourrait paraître trop élevée. En fait, notre choix est motivé: nous voulons éviter toute transformation ultérieure du catalyseur, lors de son utilisation dans le réacteur catalytique où, rappelons-le, la température moyenne de réaction est de 620 à 630°C.

b) Réduction:

La réduction a été effectuée in situ dans le réacteur catalytique, pendant trois heures à une température moyenne comprise entre 350 et 400°C. Un flux d'hydrogène de 5 l/h environ traverse le lit catalytique.

CHAPITRE III :

CARACTERISATION PHYSICO-
CHIMIQUE DES CATALYSEURS.

La caractérisation de catalyseurs métalliques supportés est une étape préliminaire décisive pour tout travail en catalyse hétérogène, car on a pu montrer que les propriétés catalytiques d'un solide dépendent surtout de ses caractéristiques physico-chimiques.

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de nos catalyseurs par différentes méthodes tant physiques que chimiques telles que:

- l'analyse chimique élémentaire qui vise à atteindre la composition de la bentonite ainsi que les concentrations en poids de métal imprégné sur la bentonite,

- les mesures de texture qui permettent de préciser la morphologie interne des particules qui composent le catalyseur,

- l'analyse par spectrophotométrie infrarouge qui permet d'obtenir des informations globales sur les structures moléculaires d'un solide,

- l'analyse thermique qui met en évidence qualitativement les changements d'états physico-chimiques des substances soumises à des traitements thermiques.

III-1 ANALYSE ELEMENTAIRE:

III-1-1 composition chimique de la bentonite utilisée:

La bentonite utilisée provient, rappelons-le, d'un gisement de Hammam Boughrara à Maghnia. Elle a été prélevée du site "Roussel". Sa composition chimique, rassemblée par le tableau III-1 suivant a été déterminée selon le schéma que nous donnons en figure III-1.

A cet effet, un spectrophotomètre d'absorption atomique de type PYE UNICAM SP 9A, un photomètre de flamme JENWAY ITD modèle PFP7 et un spectrophotomètre UV,VIS RICKMAN série 60 ont été utilisés.

Les modes opératoires pour doser les différents composants sont donnés à titre indicatif en annexe I.

produits	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO
%poids	53,57	18,36	0,15	0,67	2,84	3,13
produits	MgO	TiO ₂	P.A.F. 1000°C			
%poids	4,33	0,12	9,40			

Tableau III-1: Composition chimique de la bentonite "Roussel".

D'après le tableau III-1, le rapport SiO₂/Al₂O₃ est égal à 2,92. Certains auteurs [58] admettent ce rapport comme un indice caractéristique de la montmorillonite lorsqu'il varie entre 2 et 5,5.

On remarque aussi par le tableau III-1 que la perte au feu est faible par rapport à d'autres bentonites [59], ainsi on classera notre échantillon dans la catégorie des bentonites calciques, peu gonflantes, renfermant du calcium comme ion échangeable.

III-1-2 Détermination de la quantité exacte de palladium déposée sur la bentonite:

Pour déterminer la quantité exacte de palladium déposée sur la bentonite, on utilise l'une des propriétés du palladium qui est de former un complexe coloré avec le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique [60,61]. L'intensité de la coloration, à une longueur d'onde donnée ici 400 nm, est proportionnelle à la quantité de palladium en solution.

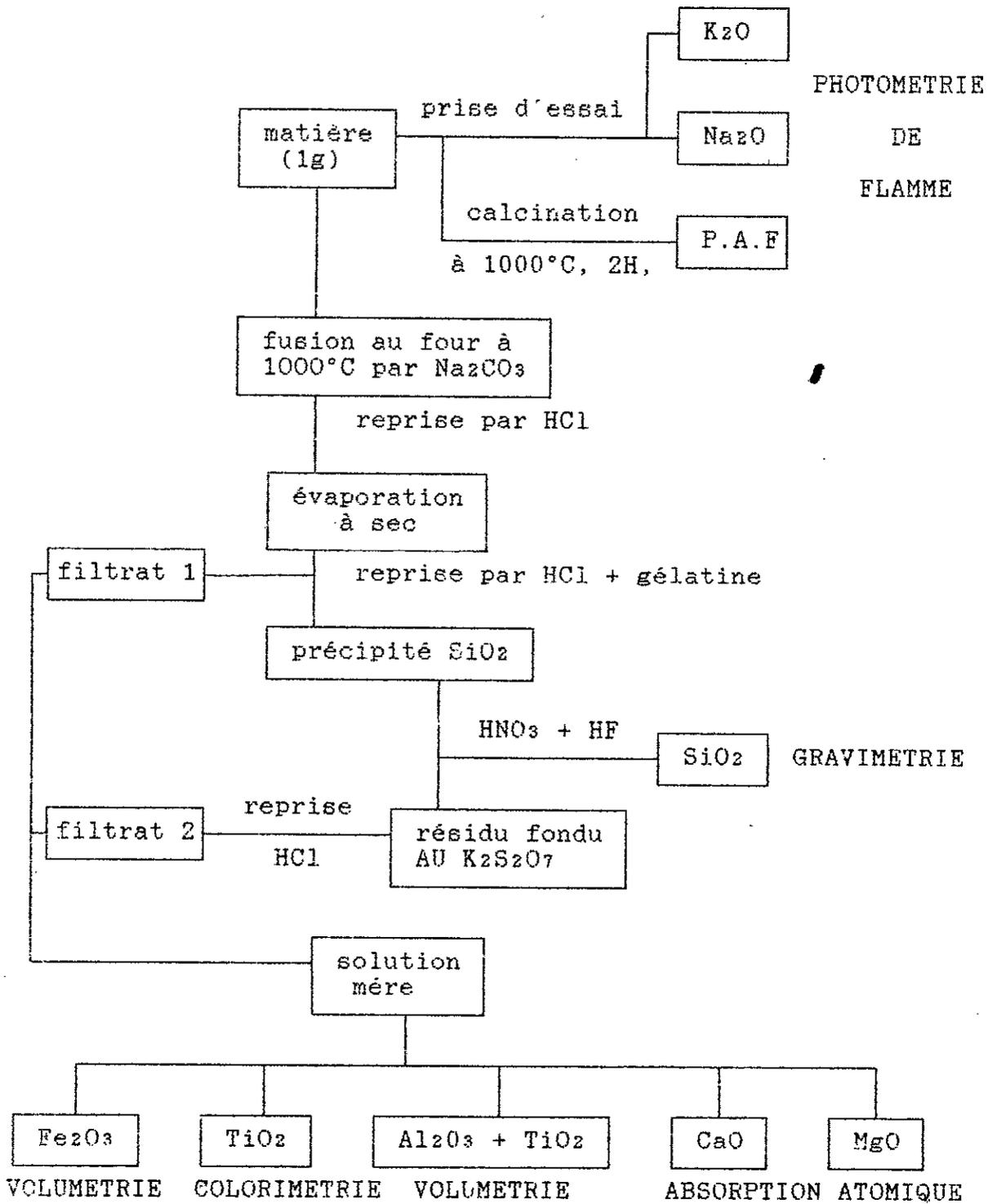


Figure III-1: Schéma résumant la procédure de détermination de la composition chimique de la bentonite.

Le spectrophotomètre UV utilisé est de type VIS, BECKMAN série 60 permettant des mesures à 400 nm. Le mode opératoire détaillé de cette analyse chimique est donné en annexe II. Les résultats obtenus dans ce sens sont consignés dans le tableau III-2 suivant:

catalyseur	% poids Pd à fixer	% poids Pd analysé
B5	0,30	0,31
B6	0,60	0,61
B7	1,00	0,98
B8	1,25	1,21
B9	1,50	1,44
B10	2,00	1,89

Tableau III-2: % en poids de palladium dans les échantillons de B5 à B10.

On voit que pour des dépôts de faibles concentrations en palladium, celui-ci se fixe totalement. Cependant dès lors que les concentrations en palladium à déposer deviennent importantes, la fixation totale devient moins aisée. (Ceci est probablement dû au fait qu'on tende vers une capacité d'échange maximale de la bentonite).

III-2 MESURES DE TEXTURE:

La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, c'est à dire l'existence de pores ou cavités.

On définit la texture d'un solide par:

- la **surface spécifique**: C'est la surface accessible par unité de masse de catalyseur (unité: $m^2.g^{-1}$),

- le **volume poreux**: c'est le volume des pores accessible par unité de masse de catalyseur (unité: $cm^3.g^{-1}$),

- la **forme des pores**: ils peuvent être cylindriques, sphériques, en fente, en forme de bouteilles...

- la répartition poreuse: c'est à dire la répartition en fonction du diamètre des pores, des surface spécifique et volume poreux.

Parmi les méthodes qui permettent d'accéder aux paramètres précités. nous citerons:

- la sorptiométrie,
- la porosité au mercure,
- le pycnomètre à l'hélium.

Nous nous limiterons à la seule méthode utilisée: la sorptiométrie.

III-2-1 La sorptiométrie:

Pour un échantillon donné, on étudie l'adsorption et la désorption d'un gaz à sa température normale d'ébullition.

L'adsorption sur la bentonite est de type physique autrement dit elle ne fait intervenir que des forces physiques de type VAN DER WAALS.

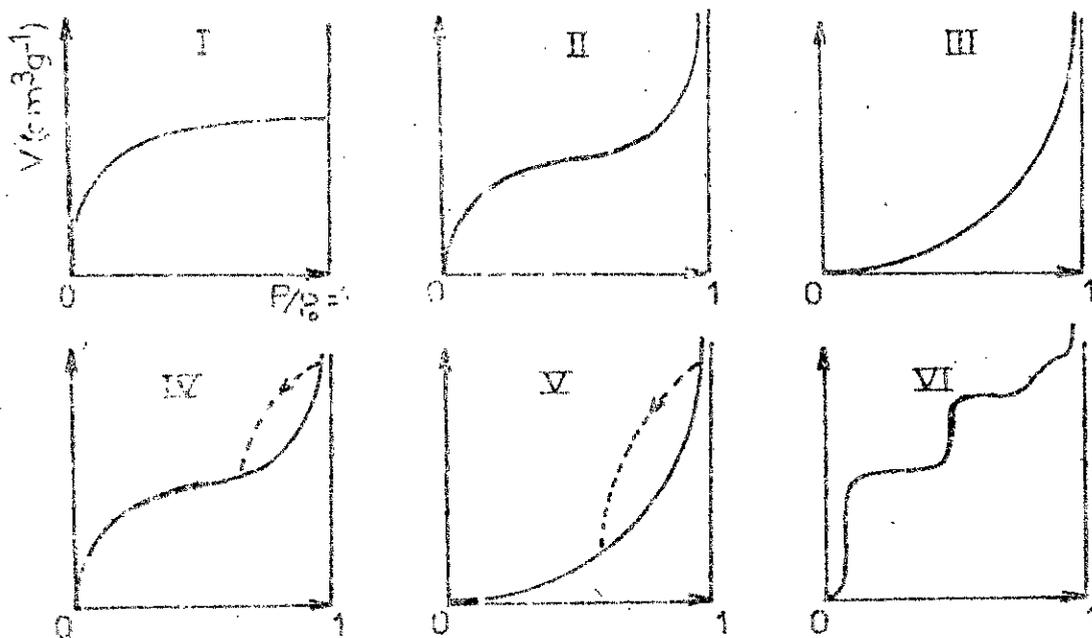
Pour un gaz donné, le volume adsorbé, V_{ads} , ne dépend que de la pression à l'équilibre. On peut écrire alors:

$$V_{ads} = f(P/P_o) \text{ (où } P_o \text{ est la pression de vapeur saturante)}$$

qui est l'isotherme d'adsorption pour des valeurs croissantes de P/P_o et l'isotherme de désorption pour des valeurs décroissantes de P/P_o .

Dans certains cas, les isothermes d'adsorption et de désorption ne se superposent pas dans un intervalle de pression, il y a un phénomène d'hystérésis. La forme des isothermes ainsi que le phénomène d'hystérésis sont souvent caractéristiques de la texture de l'adsorbant.

Les différents types d'isothermes, d'après la classification de BRUNAUER, EMMETT et TELLER [62] auxquelles on ajoute l'isotherme du type VI dite à marches [63] ainsi que les différents types d'hystérésis [64], sont représentés respectivement par les figures III-2 et III-3 qui suivent:



Type I: solide peu ou pas poreux

Type II: courante

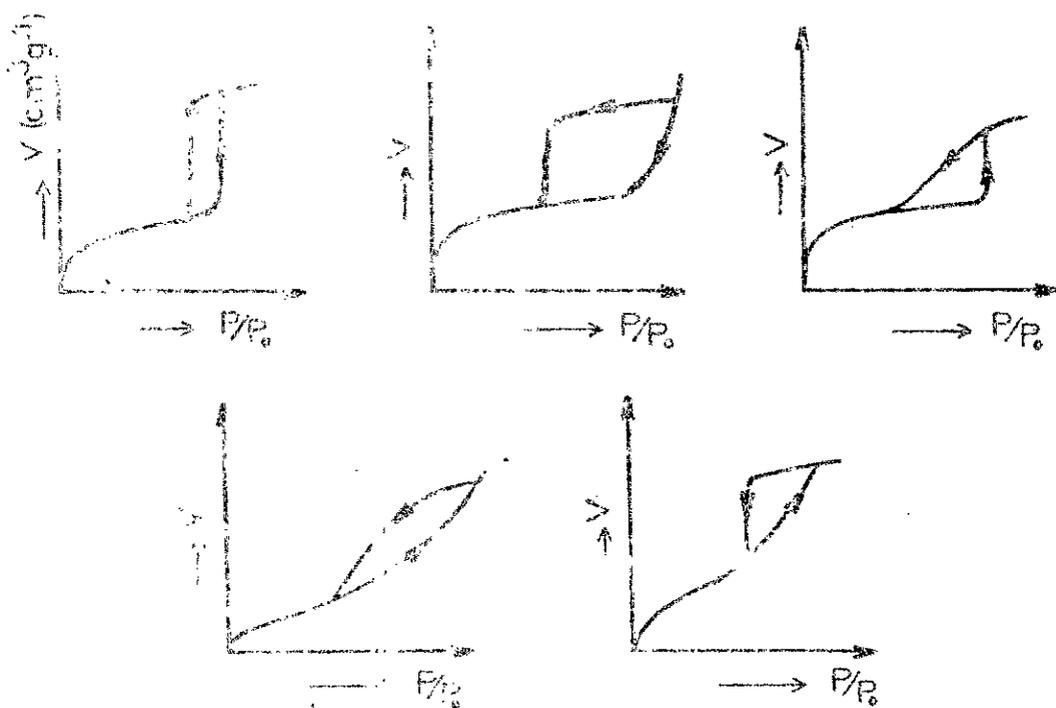
Type III: assez rare ($\theta > 200\text{\AA}^2$)

Type IV: courante

Type V: assez rare ($25 < \theta < 200\text{\AA}^2$)

Type VI: gaz rare sur solide à degré d'homogénéité important

Figure III-2: Isotherme d'adsorption selon la classification "B.E.T." [62] et isotherme à marches type VI [63].



A) Pores tubulaires réguliers ouverts aux deux extrémités

B) Pores en fente ou pores de grand diamètre à ouverture étroite

C) Pores coniques ou pyramidaux

D) Plaquettes cristallines non parallèles entre elles

E) Pores en bouteille.

Figure III-5. Isothermes avec hystérésis selon DEBOER [64]

Avant d'exposer nos résultats expérimentaux, afin de les interpréter, nous rapportons ci-dessous quelques unes des théories développées :

- La théorie "BRUNAUER-EMMETT-TELLER" [65]:

La théorie "B.E.T." conduit à une équation donnant le volume de gaz adsorbé par gramme de solide à la pression P telle que:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0-P)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{C-1}{V_m.C} \times \frac{P}{P_0} \quad (III-1)$$

où V_m est le volume adsorbé correspondant à la formation d'une monocouche (exprimé en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ à T.P.N.),

C est une constante caractéristique du couple adsorbant-adsorbant, liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'adsorbant,

V_{ads} est le volume adsorbé à une pression P (exprimé en $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ à T.P.N.),

P_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

Le tracé de $P/V_{ads}(P_0-P)$ en fonction de P/P_0 est une droite de pente $C-1/V_m.C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m.C$ lesquelles conduisent à la détermination de V_m et C.

La valeur de V_m permet de calculer la surface spécifique du solide étudié telle que:

$$S (\text{m}^2.\text{g}^{-1}) = \bar{\sigma} \cdot N_A \cdot \frac{V_m}{V_M} \quad (III-2)$$

où $\bar{\sigma}$ est l'aire de la section moyenne de la molécule adsorbée (exprimée Å^2)

N_A est le nombre d'Avogadro,

V_M est le volume molaire (= 22400 cm^3 à T.P.N.).

On opère généralement avec un adsorbant tel que l'azote à sa température normale d'ébullition soit 77 K. ($\bar{V}_{N_2} = 16,2 \text{ Å}^2$ à 77 K).

Le domaine de validité de la transformée linéaire B.E.T. est limité aux valeurs de P/P_0 allant de 0,05 à 0,35 et une définition acceptable de celle-ci nécessite au moins trois points.

La méthode "B.E.T." est grandement utilisée pour la détermination de l'aire spécifique selon le principe précité et ce en supposant que le processus d'adsorption monocouche-multicouche a lieu à l'intérieur des pores de la même façon que sur une surface plane uniforme; ceci n'est pas toujours vrai notamment lorsqu'on a affaire à des surfaces à micropores (diamètres inférieurs à 20 Å)[66] où il se produit un phénomène de condensation capillaire. Cette condensation est régie par l'équation de KELVIN [66].

- Condensation capillaire - équation de KELVIN:

Lors de l'adsorption d'un gaz sur un solide poreux, on assiste à une condensation du gaz dans les pores du solide (pores de rayon r) pour une pression P inférieure à la pression de vapeur saturante P_0 .

Lors de l'opération inverse, la désorption, le condensat ne commence à s'évaporer que si la pression devient égale à P . KELVIN a établi une relation entre la pression P et la pression de vapeur saturante P_0 régnant au dessus du liquide dans un pore de forme cylindrique telle que:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2 \cdot \delta \cdot V_L}{r \cdot R \cdot T} \cos \theta \quad (\text{III-3})$$

où V_L est le volume molaire de l'adsorbat à l'état liquide.

δ est la tension superficielle du liquide à la température de travail,

θ est l'angle de contact entre le liquide et la surface du solide,

R est la constante des gaz parfaits,

r est le rayon moyen du pore dit "rayon de KELVIN".

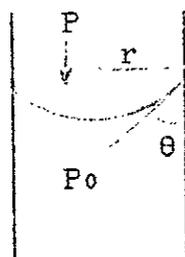


Figure III-4: Schéma traduisant la condensation capillaire dans un pore cylindrique.

L'équation (III-3) dite "équation de KELVIN" est à la base de l'explication de l'hystérèse observée dans les isothermes de type IV et V (cf. Figure III-2) et du calcul de la distribution du diamètre des pores.

Rappelons toutefois que la condensation capillaire est précédée par la "garniture" des parois du pore d'une couche adsorbée d'épaisseur t . Cette épaisseur est mesurée à partir de l'adsorption sur des solides non poreux au moyen de l'équation proposée par HALSEY [66]:

$$t = 3,5 \left[\frac{-5}{\text{Lg } P/P_0} \right]^{1/3} \quad (\text{III-4})$$

Au cours de l'opération d'évaporation, cette couche d'épaisseur t est toujours présente. De sorte que la condensation capillaire apparaît donc pour un rayon de pore apparent r_K tel que:

$$r_K = r_p - t \quad (\text{III-5})$$

Une méthode simple pour la détermination de la distribution poreuse consiste à calculer ce rayon apparent chaque point de l'isotherme de désorption. Connaissant le volume de vapeur adsorbé à chaque pression définie par l'isotherme, il est possible d'obtenir une relation entre le volume et le rayon du pore telle que:

$$V = f(r_p)$$

Cette relation donne le volume de gaz nécessaire pour remplir, après condensation, tous les pores dont le rayon est plus petit ou égal à r_p ; la dérivée de la fonction $V = f(r_p)$ fournit la répartition du volume poreux en fonction du rayon du pore.

Par sommation des différentes variations de volume V correspondant à chaque rayon, on obtient un volume poreux cumulé. De même, on déduit la surface spécifique totale du solide par sommation des différentes surfaces des parois des pores relatives à chaque diminution du volume, ΔV , par la relation:

$$S = 2 \frac{\Delta V}{r_p} \quad (\text{III-6})$$

- Méthode "t":

La méthode "t" développée par LIPPENS et DEBOER [67] permet de vérifier également l'existence ou la non existence, d'une microporosité et de détecter le début de la condensation capillaire.

Elle consiste à porter le volume de gaz adsorbé en fonction de l'épaisseur t de la couche qui serait adsorbée pour la même valeur de P/P_0 en l'absence de condensation capillaire (t est calculée grâce à l'équation III-4). On obtient ainsi deux régions linéaires séparées par une région transitoire telle qu'on peut le voir par la figure III-5 suivante:

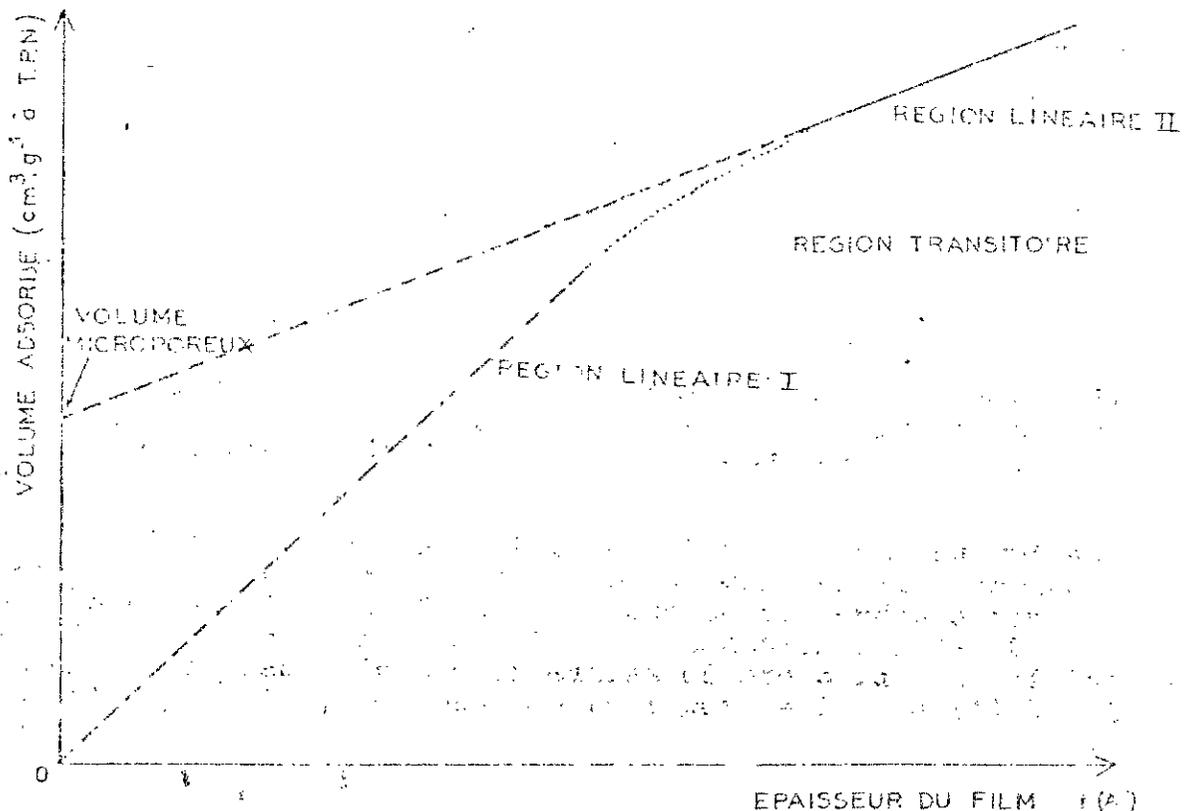


Figure III-5: Diagramme de la méthode "t".

L'interprétation, selon SING [68], que l'on peut donner à la figure III-5 est la suivante:

1- la région linéaire I représente le remplissage des micropores et le recouvrement de la surface interne des pores les plus larges,

2- la région linéaire II donne lieu à l'adsorption couche à couche dans les méso et macropores,

3- la condensation capillaire a lieu au niveau de la zone transitoire.

A l'aide de la méthode "t" nous pouvons accéder aux informations suivantes:

- le volume microporeux: Il est déduit en extrapolant la droite de la région linéaire II sur l'axe des ordonnées. Le volume extrapolé multiplié par le rapport des densités de l'adsorbat gazeux et liquide donne le volume microporeux. (Pour l'azote, ce rapport vaut 0,00156).

- La surface spécifique externe: C'est la surface relative aux méso et macropores. Elle est donnée par la pente de la droite de la région linéaire II multipliée par un facteur de conversion pour avoir un résultat exprimé en $m^2.g^{-1}$. Ce facteur de conversion vaut 15,47; il est calculé comme suit:

$$S (m^2.g^{-1}) = \frac{X}{t} \cdot 10^4 \quad (III-7)$$

où X représente le volume d'azote liquide adsorbé (exprimé en $cm^3.g^{-1}$),
t est l'épaisseur de la couche adsorbée (exprimée en $Å$)

On exprime X en fonction du volume adsorbé à T.P.N à l'aide de la relation suivante:

$$X = \frac{M \cdot V_{sp} \cdot V_{ads}}{22\ 400} \quad (III-8)$$

où M est la masse molaire de l'azote ($28 g.mole^{-1}$),
 V_{sp} est le volume spécifique de l'azote ($1,2376 cm^3.g^{-1}$),
 V_{ads} est le volume adsorbé à T.P.N ($cm^3.g^{-1}$).

Il vient alors:

$$S (m^2.g^{-1}) = \frac{M \cdot V_{sp} \cdot V_{ads} \cdot 10^4}{22400 \cdot t} = 15,47 \frac{V_{ads}}{t} \quad (III-9)$$

- **la surface totale:** La surface totale sera donnée par la pente de la droite de la région linéaire I multipliée par le facteur de conversion pour avoir un résultat exprimé en $m^2.g^{-1}$. (Le facteur de conversion vaut 15,47).

- **méthode de KAGANER [66]:**

KAGANER a proposé une équation basée sur la théorie du potentiel de POLANYI permettant d'évaluer la surface spécifique telle que:

$$\log \frac{V}{V_m} = - D \left[\log (P_0/P) \right]^2 \quad (\text{III-10})$$

que l'on peut écrire comme suit:

$$\log V = \log V_m - D \left[\log (P_0/P) \right]^2 \quad (\text{III-11})$$

où D est une constante pour un système donné.

En portant $\log V$ en fonction de $\log[(P_0/P)]^2$, on obtient une droite dont l'intersection avec l'axe des ordonnées donne le logarithme de la capacité d'une monocouche.

III-2-2 Résultats expérimentaux et discussions:

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour les mesures de physisorption est de type volumétrique. Nous donnons en figure III-6 le schéma du dispositif. Il se compose essentiellement de l'appareil d'adsorption proprement dit et de parties annexes que nous détaillons en pages suivantes:

RV : rampe à vide
 P.D : pompe à diffusion
 P.P : pompe à palettes
 C.P : capteur de pression
 Pi : piège à azote liquide
 R : réacteur
 V₀ : volume étalon
 Z : volume complémentaire

J.P : jauge de Pirani
 He } réserve de gaz
 CO } d'hélium, de monoxyde
 N₂ } de carbone et d'azote
 respectivement

R₁ }
 R₂ } robinets
 R₃ }
 R₄ }

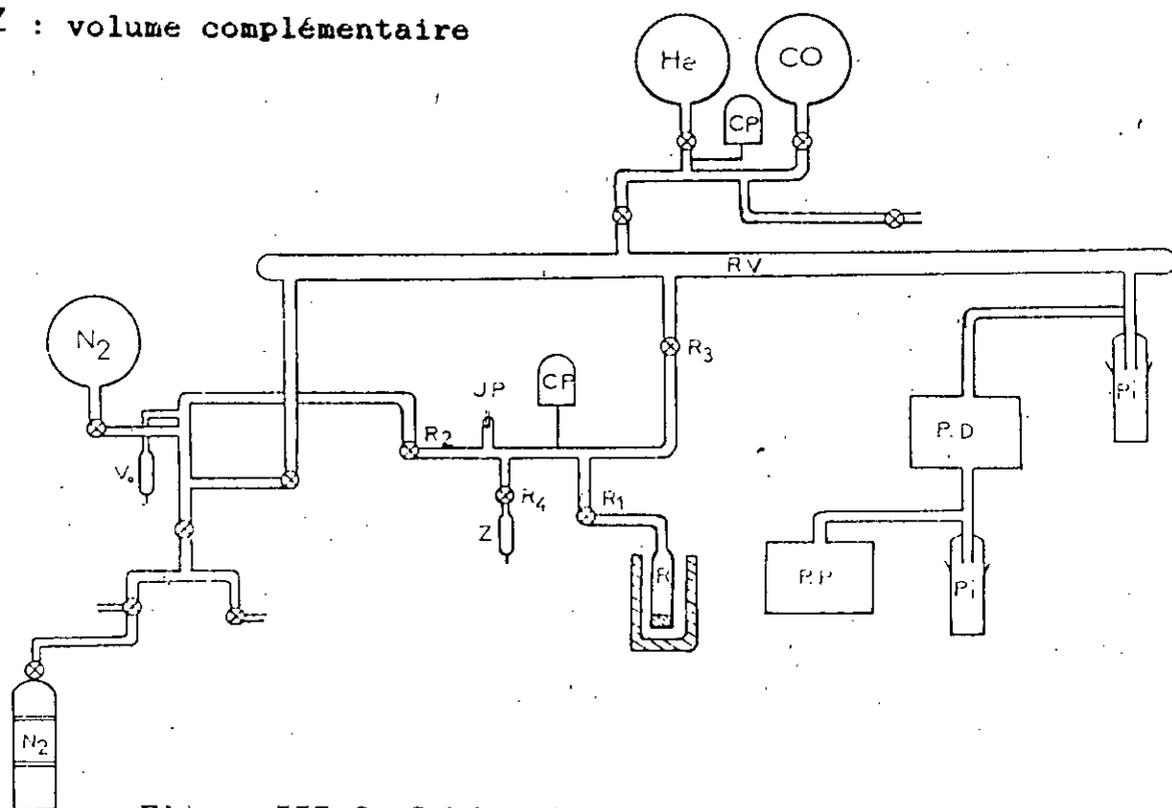


Figure III-6: Schéma du montage volumétrique d'adsorption des gaz.

a) L'appareil d'adsorption:

Tracer une isotherme d'adsorption d'un gaz sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre qui régné au dessus du solide maintenu à une température donnée.

Pour connaître une quantité adsorbée, on mesure avant et après adsorption la pression de gaz dans des volumes donnés et thermostatés. Un tel appareil comprend essentiellement:

- un capteur de pression permettant de mesurer des pressions allant de 0 à 1500 torrs,
- une jauge de Pirani pour suivre l'évolution de la pression,
- une cellule d'adsorption dite "réacteur".

L'appareil d'adsorption est entièrement en pyrex à l'exception de la cellule d'adsorption qui est en quartz.

Toutes les isothermes que nous présenterons ont été déterminées à la température de l'azote liquide soit 77 K.

b) Parties annexes:

Les parties annexes de l'appareil comprennent essentiellement un groupe de pompage (pompe à palettes et pompe à diffusion de vapeur de mercure) et des réserves de gaz (He, CO, N₂).

c) Localisation des volumes U, V, W et Z:

Tant pour les manipulations que pour les calculs, il est important de bien savoir distinguer les volumes U, V, W, Z.

- Le volume U est délimité par les robinets R1, R2, R3 et R4,

- le volume V est la partie du volume du montage située en amont du robinet R1 qui est à la température ambiante,

- le volume W est la partie restante de cette canalisation qui, elle, est à la température de l'azote liquide,

- le volume Z n'intervient que pour la mesure de grandes surfaces: il sert à augmenter le volume U.

d) Marche d'une opération -calcul de la quantité adsorbée:

Pour l'obtention d'une isotherme, les opérations principales suivantes sont effectuées:

' - introduire l'échantillon dans le réacteur R. Dans le cas où cette opération a modifié le volume W, un ré-étalonnage de W peut être nécessaire,

- dégazer l'échantillon par chauffage à 300°C sous courant d'hélium pendant environ trente minutes. Après refroidissement, isoler l'échantillon en fermant R1,

Pendant les mesures d'adsorption proprement dites, le robinet R3 doit être maintenu fermé alors que le robinet R2 est alternativement fermé et ouvert de manière à permettre les introductions successives d'adsorbat.

Soit la I^{ème} opération:

- l'échantillon étant isolé par le robinet R1, ouvrir le robinet R2 quelques dizaines de secondes pour introduire un "excès" d'adsorbat dans le volume U ou éventuellement dans le volume U+Z. (Par "excès, on entend un surplus par rapport à la quantité qui s'y trouvait déjà et qui correspondait à la pression d'équilibre de la (I-1)^{ème} opération),

- mesurer alors la pression $P_U(I)$ grâce au capteur de pression,

- ouvrir ensuite le robinet R1 pour mettre le gaz en contact avec l'échantillon. L'évolution résultante de la pression est suivie sur l'enregistrement du signal fourni par une jauge de Pirani. Une fois l'équilibre d'adsorption atteint mesurer la pression $P_V(I)$.

Les manipulations précédentes fournissent une liste de couples de valeurs $P_U(I)$ et $P_V(I)$. Connaissant les différents volumes U, V, W et Z, la quantité de gaz physiosorbée est alors déterminée en faisant un bilan matière sur la phase gazeuse avant et après adsorption.

III-2-2-1 Surface spécifique:

Les isothermes d'adsorption et de désorption représentées par la figure III-7 ci-après traduisent l'adsorption et la désorption de l'azote sur l'échantillon B₁ (bentonite brute) respectivement à 77 et 298 K.

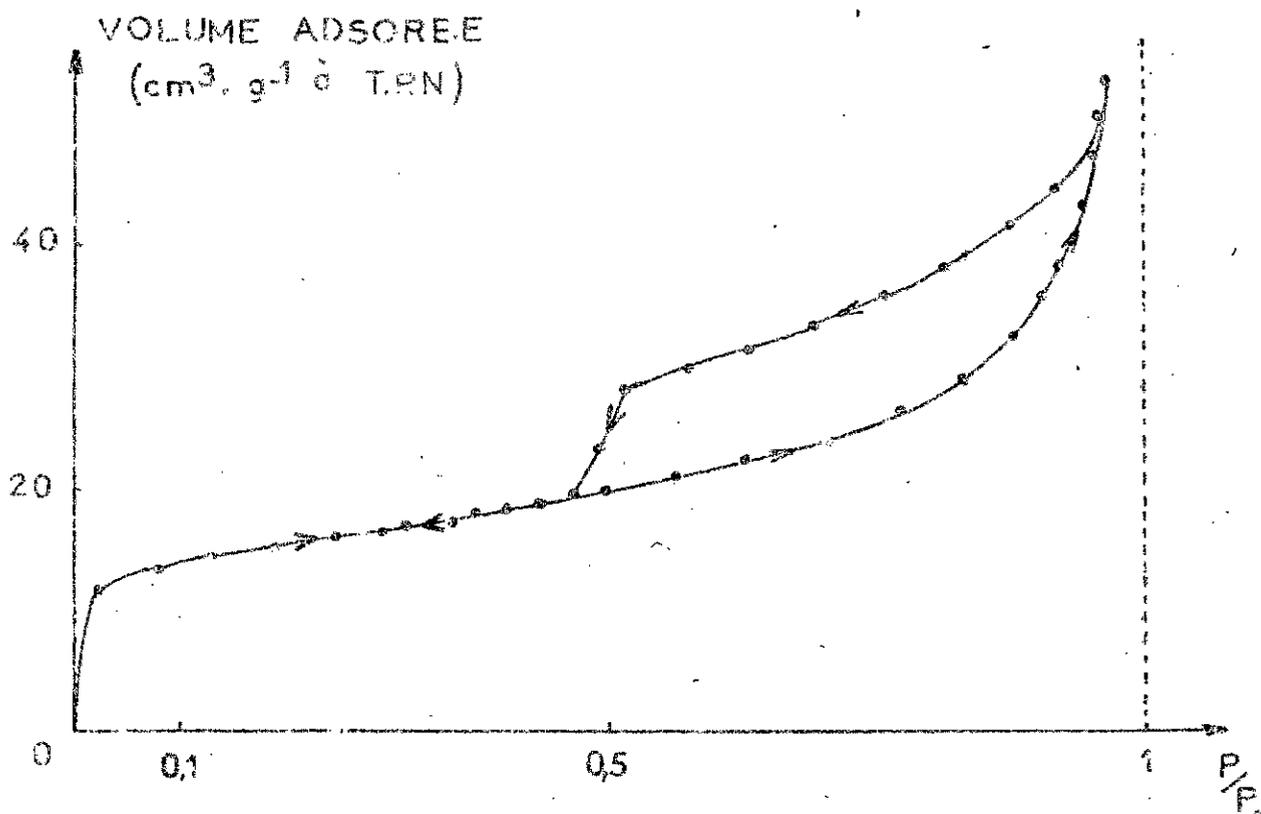


Figure III-7: Isothermes d'adsorption et de desorption d'azote sur l'échantillon B₁ respectivement à 77 et 298 K

La boucle d'hystérésis est assez nette, la forme de cette dernière suggère d'après la classification de DEBOER (cf Figure III-8) la présence de pores parallèles.

Des isothermes d'adsorption ont été tracées pour les différents échantillons préparés.

Les premiers points des isothermes d'adsorption de nos échantillons "neufs" et "usagés" ont été exploités pour évaluer leur surface spécifique et cela à l'aide de la méthode B.E.T.

En guise d'illustration, nous donnons en figures III-8 et III-9 les transformées B.E.T. de quelques de nos échantillons par exemple: B₁, B₂, B₇, A's et S's.

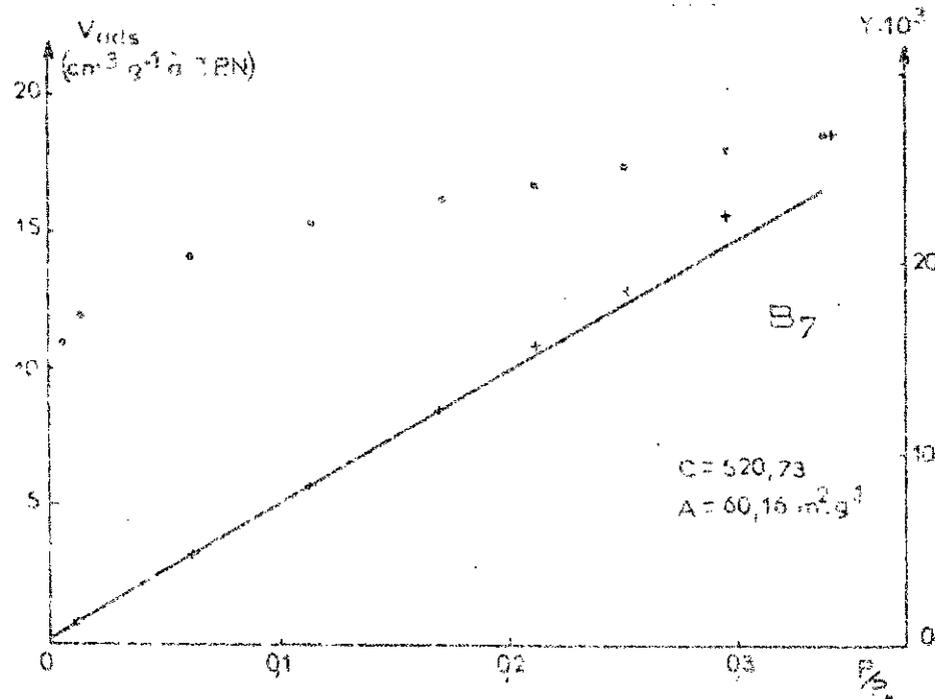
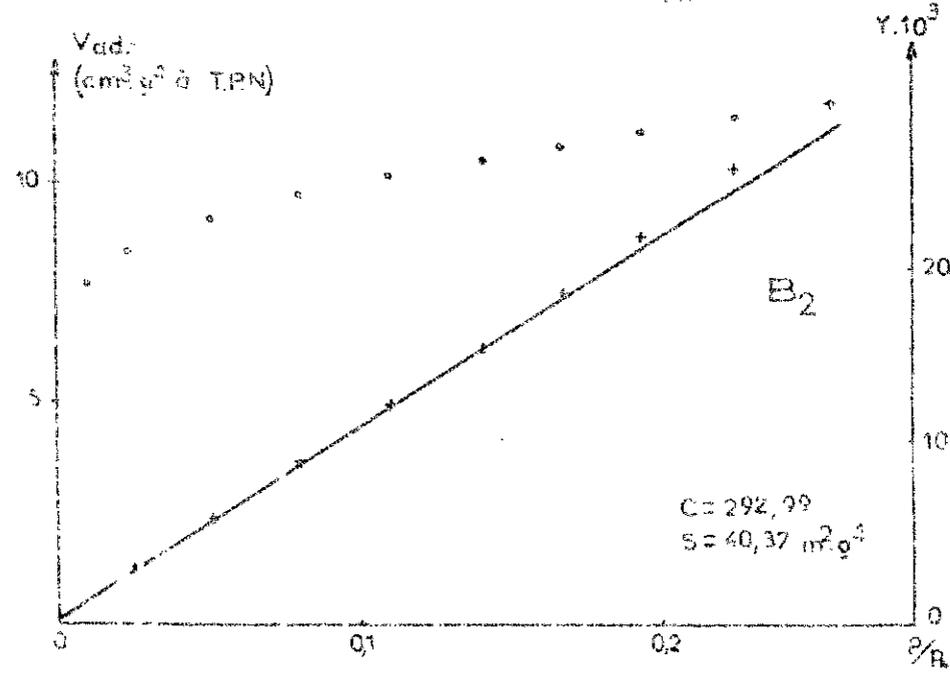
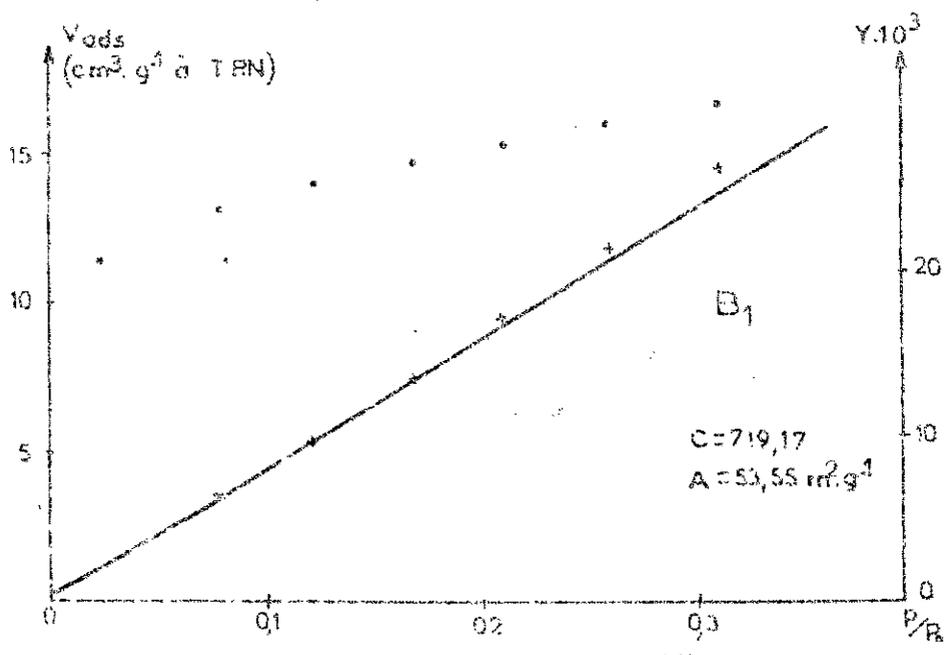


Figure III-8 Transformées B.E.T. pour les échantillons B1, B2 et B7.

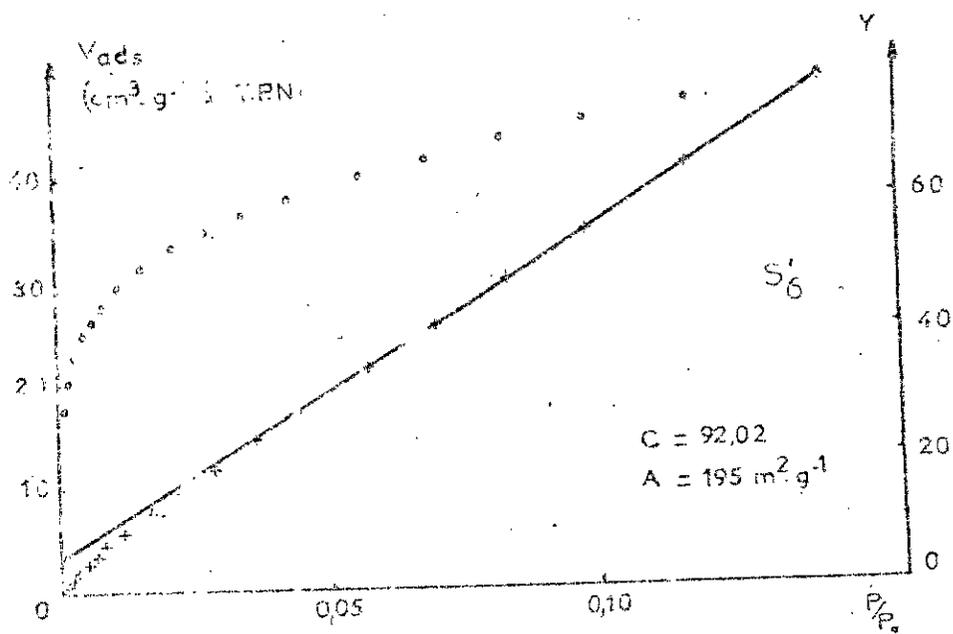
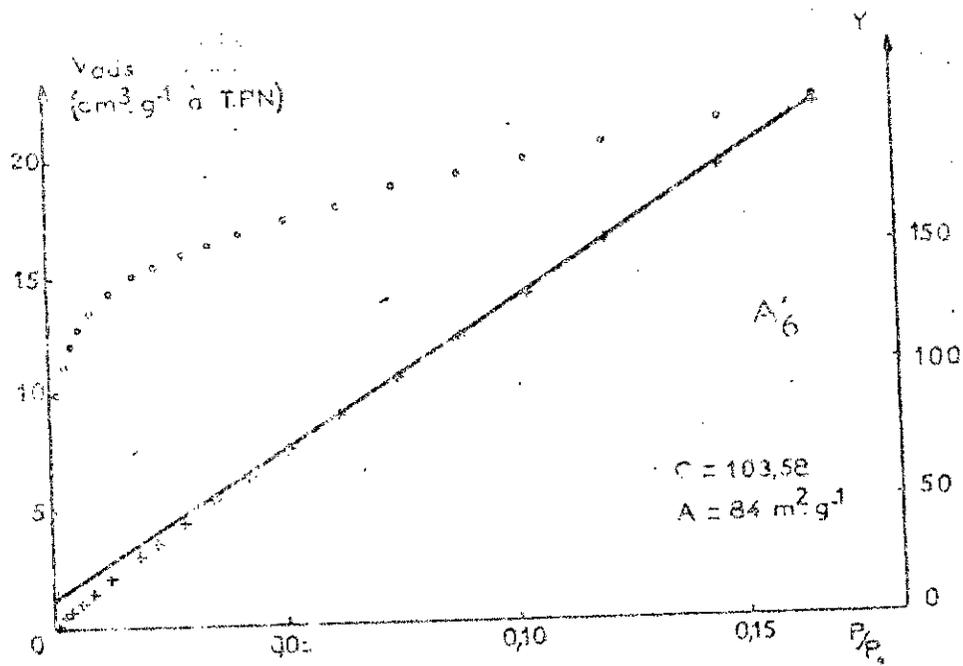


Figure III-9: Transformées B.E.T pour les échantillons A'_6 et S'_6 .

Les valeurs des surfaces spécifiques obtenues pour nos échantillons sont regroupées dans le tableau III-3 suivant:

catalyseur	surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
B1	53,55
B2	40,50
B2 usagé	18,50
B3	90,00
B4	190,30
B5	59,24
B5 usagé	15,42
B6	58,14
B6 usagé	16,23
B7	62,00
B7 usagé	17,49
B8	61,57
B8 usagé	18,00
B9	61,73
B9 usagé	18,17
B10	56,72
B10 usagé	15,21
Alumine (A's)	84,00
Silice (S's)	195,00

Tableau III-3: Surfaces spécifiques des échantillons neufs et usagés.

Remarque: Le catalyseur dit usagé correspond à un échantillon mis en oeuvre au moins une fois dans le réacteur catalytique.

On observe un fait frappant qui est la diminution de la surface spécifique lors du passage de B1 à B2.

L'activation acide à froid (échantillon B3) nous offre une surface spécifique plus importante. En effet, ce type d'activation permet de "désengorger" certains pores obturés par des impuretés sans modifier la structure de l'échantillon.

L'activation acide à chaud (échantillon B4) entraîne une "modification" de la texture de l'échantillon [42], et par voie de conséquence une importante augmentation de l'aire spécifique.

Tous les échantillons imprégnés de palladium (échantillons de B5 à B10) offrent une surface spécifique plus importante par rapport à la bentonite vierge (échantillon B1).

Peut-on penser que les dégagements gazeux lors de la décomposition du sel précurseur incorporé dans le solide puissent induire une texture plus ouverte de la bentonite?

Nous notons également une valeur de la constante C élevée, ceci pourrait être lié à la présence d'une microporosité (sites très énergétiques).

Pour mettre en évidence cette microporosité, nous sommes proposés de situer sur le diagramme de la méthode t des points de quelques isothermes d'adsorption. Ainsi, on peut voir sur les figures III-10 et III-11 qui suivent les cas des échantillons B₁, B₂, B₇ (figure III-10) A's et S's (figure III-11).

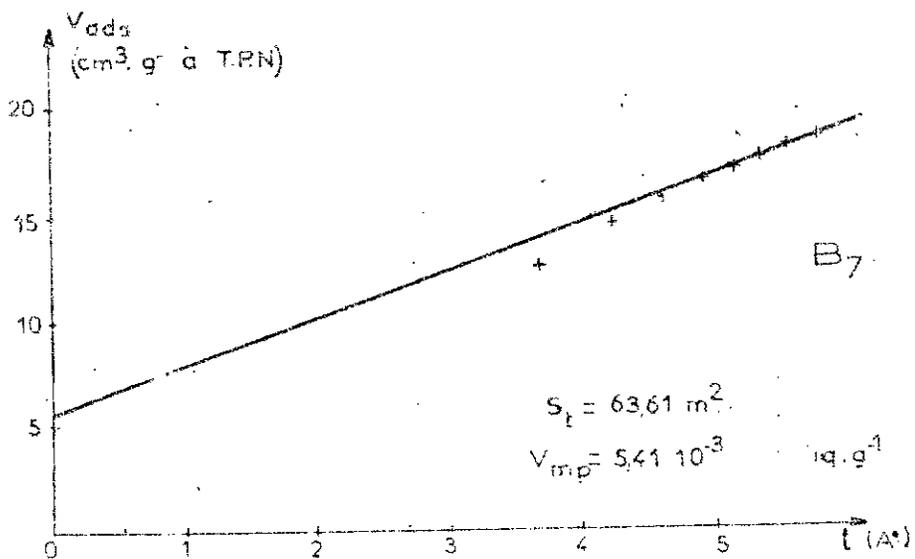
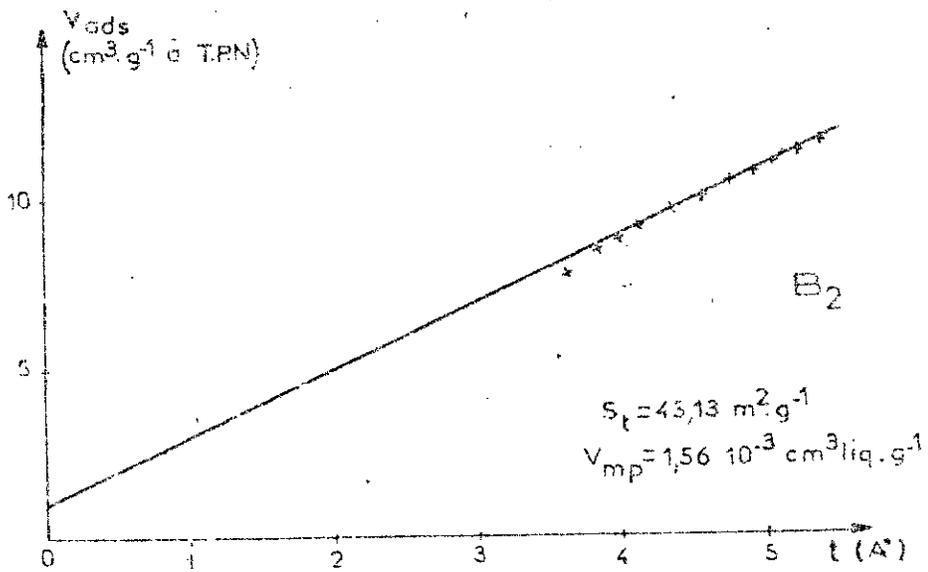
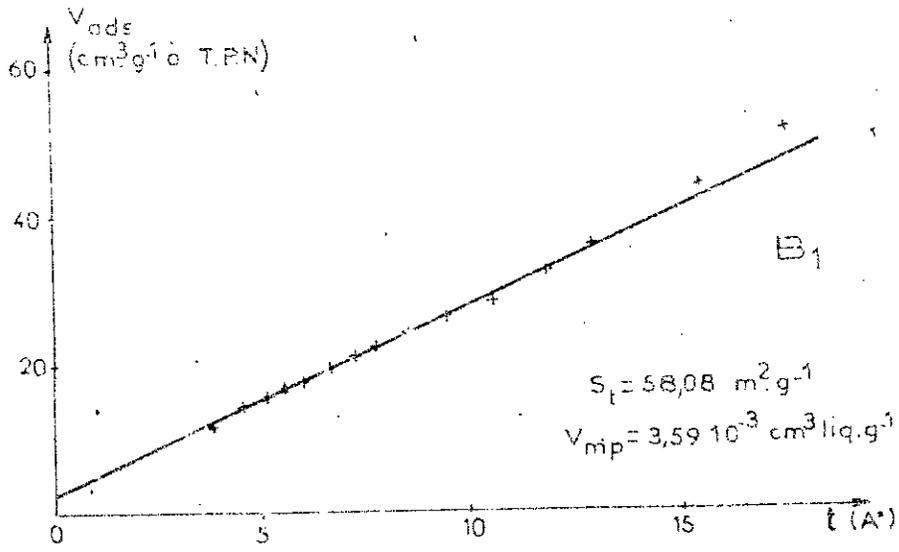


Figure III 10: Lignes de la méthode "t" pour les cristallites B₁, B₂ et B₇.

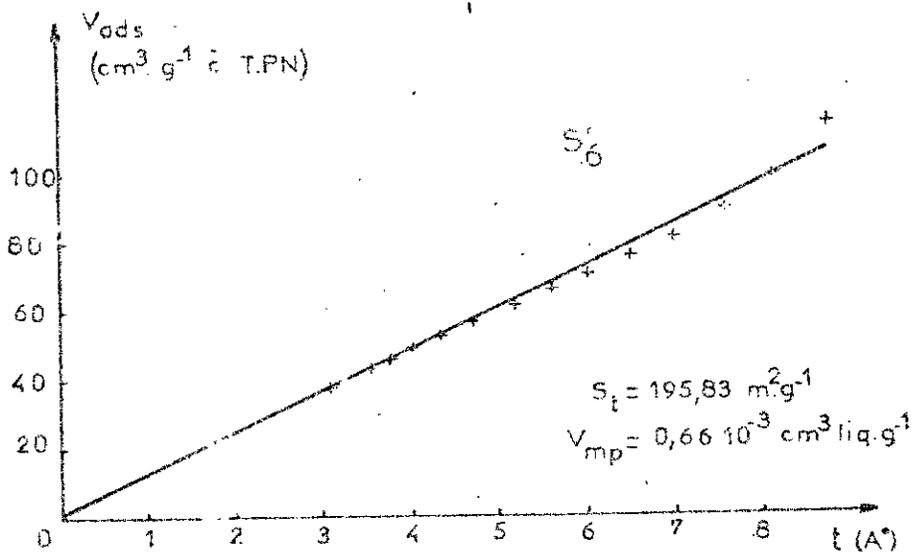
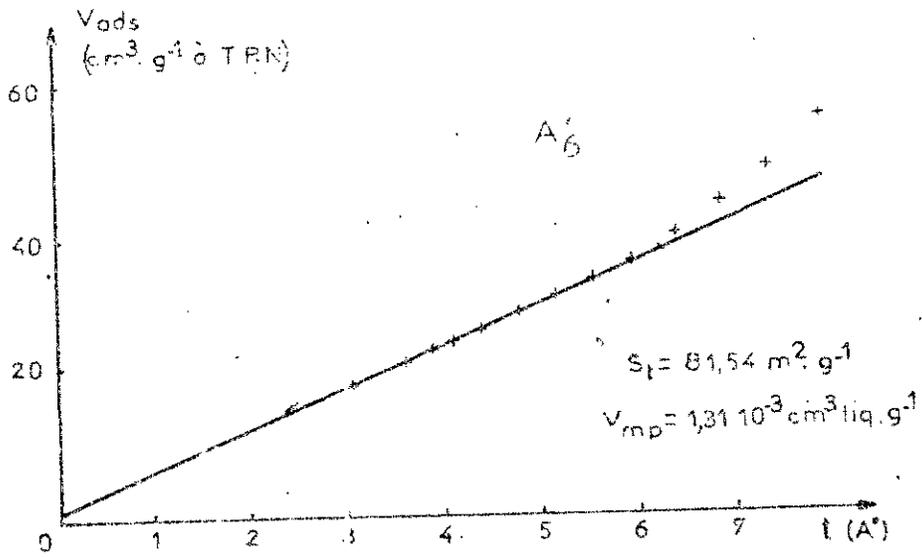


Figure III-210: Diagramme de la méthode "t" pour les échantillons A'6 et S'6.

Pour l'échantillon B₁, la zone linéaire I qui, normalement devrait apparaître au voisinage de l'origine n'est pas visible (manque de points expérimentaux pour de faibles valeurs de P/P₀). L'extrapolation de la zone linéaire II fournit un volume microporeux de l'ordre de 3,59 10⁻³ cm³ qui est relativement très faible.

Pour l'échantillon B₂, on trouve une valeur encore plus faible.

Alors que pour les échantillons B₇ et B₈, imprégnés au palladium, les volumes microporeux sont nettement plus grands. Ceci va dans le même sens d'évolution des surfaces spécifiques (cf Tableau III-3).

Pour le catalyseur à support de silice S's, la courbe "t" passe sensiblement par l'origine, ce qui se traduit par un volume microporeux très faible et donc une microporosité quasiment nulle.

La courbe "t" pour le catalyseur à support d'alumine A's dénote également l'absence de microporosité significative.

Nous résumons par le tableau III-4 ci-dessous les valeurs des volumes microporeux calculés:

catalyseur	B ₁	B ₂	B ₇	B ₈	A's	S's
V.10 ³ (cm ³ /g)	0,59	1,56	5,41	5,79	1,31	0,66

Tableau III-4: Volumes microporeux de quelques de nos échantillons déterminés par la méthode "t".

Une tentative d'exploitation des résultats de l'isotherme d'adsorption par la méthode de KAGANER montre que les points ne s'alignent pas convenablement (figure III-12 et III-13).

Les valeurs d'aires spécifiques estimées sont supérieures à celles obtenues par la méthode "B.E.T." pour les échantillons B₁, B₂ et B₇ et inférieures pour les échantillons A's et S's comme on peut le voir par le tableau III-5 suivant:

catalyseur	méthode	B.E.T	t	KAGANER
B ₁		53,55	53,08	-
B ₂		40,37	43,13	47,21
B ₇		60,16	63,61	82,53
A's		84,00	81,54	75,57
S's		195,00	195,83	165,48

Tableau III-5: Tableau comparatif des aires spécifiques mesurées par différentes méthodes.

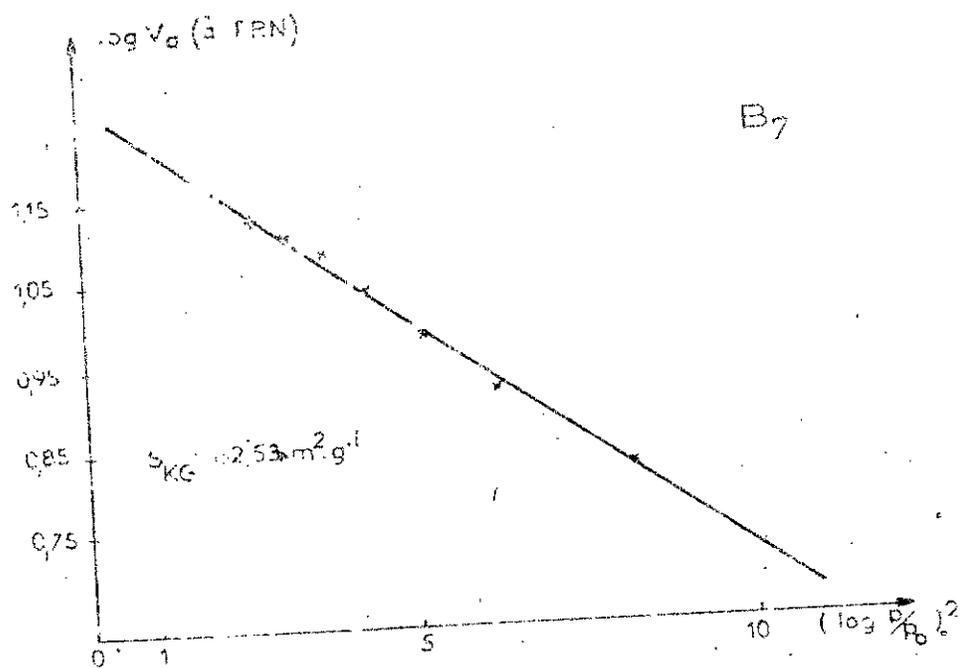
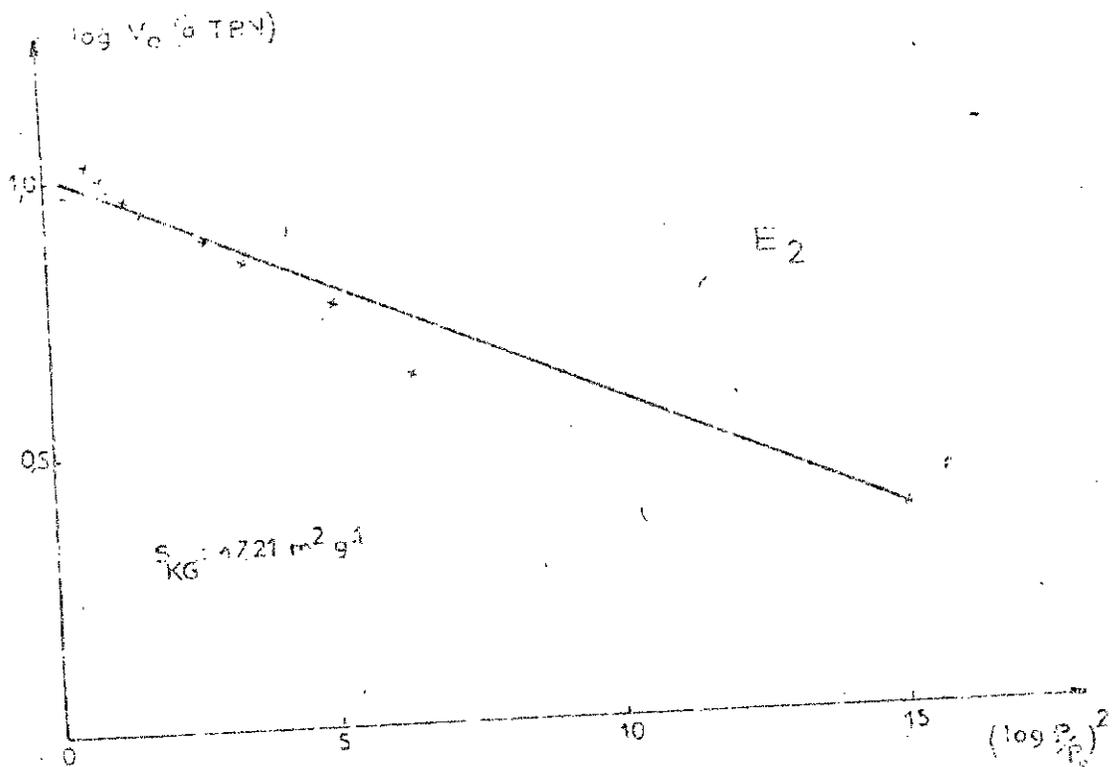


Figure III-10 Diagramme de la méthode PARANEI, pour les sécheresses Pa 6 - B7.

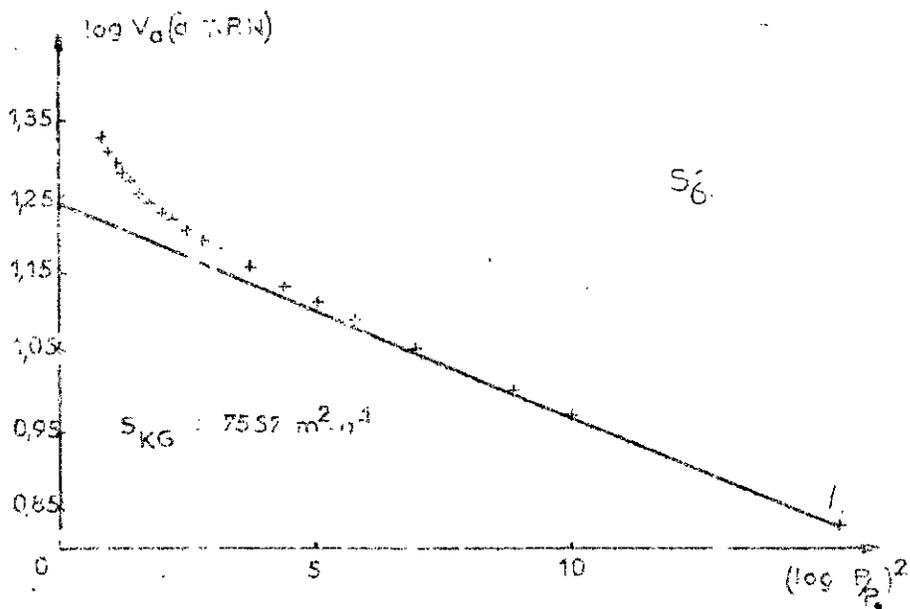
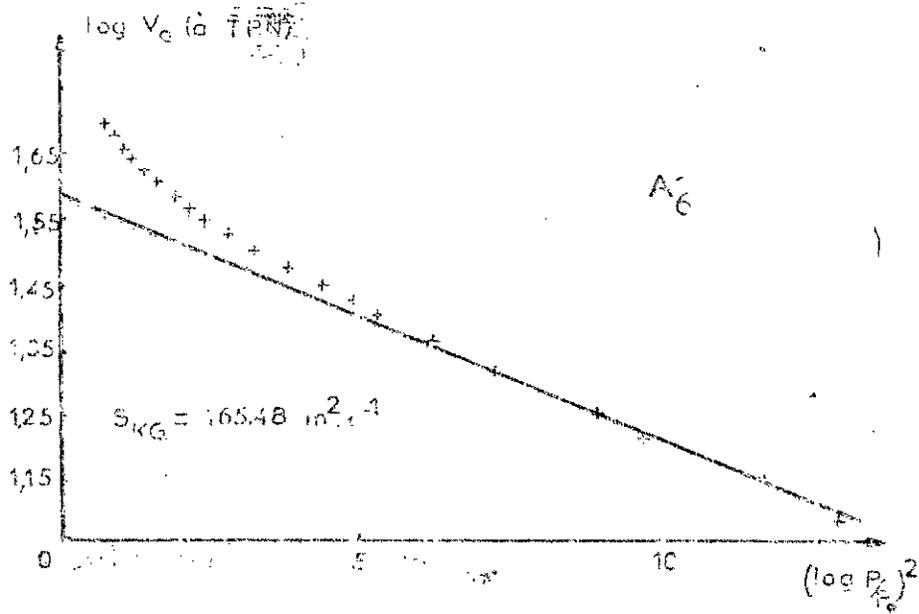


Figure III-13: Diagramme de la méthode KACMER pour les échantillons A'6 et S'6.

III-2-2-2 Distribution des pores:

La mesure de la distribution des pores a été réalisée en utilisant la méthode de BARRETT et col [68]. Le principe de cette méthode ainsi que les tableaux types des différentes valeurs numériques calculées dans ce sens par ordinateur pour nos différents échantillons sont présentés en annexe III.

Pour l'échantillon B₂, la courbe obtenue (figure III-14-a) montre un spectre de pores qui couvre toute l'échelle des diamètres (en particulier si l'on adjoit les micropores dont l'existence, d'après la courbe "t" et les valeurs élevées de C, semble irréfutable) avec un maximum vers 30-40 Å.

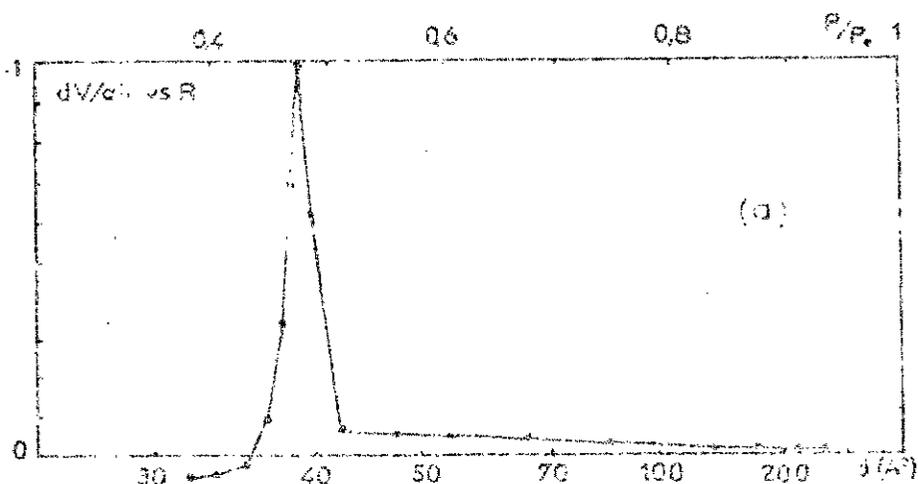


Figure III-14-a: Distribution poreuse pour l'échantillon B₂ dans le modèle des pores cylindriques avec $C_{0,8} = 1$.

Dans l'hypothèse de pores cylindriques, les valeurs obtenues sont données dans le tableau III-6 suivant:

Catalyseur	B ₁	B ₇	B ₈	B ₂ usagé	B ₂ usagé	A ₁	A ₂
surface cumulée "TSP" (m ² .g ⁻¹)	59,14	62,79	62,57	47,48	45,89	89,34	218,17
volume cumulé "TVF" x 10 ³ (cm ³ liq.g ⁻¹)	108,1	113,7	128,8	98,9	92,0	222,9	126,70
diamètre poreux probable (Å)	38,94	39,42	37,96	38,78	39,45	59,54	37,48
surface B.E. (m ² .g ⁻¹)	40,50	62,00	90,00	18,50	18,00	84,00	125,00

Tableau III-6: Modèle de pores cylindriques.

Moyennant cette hypothèse, on remarque que la surface cumulée "TSP" est supérieure à l'aire B.E.T. alors que c'est l'inverse qui est attendu: en effet la surface B.E.T. intègre celle des micropores ce qui n'est pas le cas de la méthode BARRETT et col [69].

Afin d'améliorer nos résultats, nous considérons des pores dont l'embouchure est plus étroite que le corps (bouteille d'encre).

On désigne par COEF le rapport: rayon interne / rayon de l'embouchure.

Pour illustrer nos propos, nous présentons quelques résultats en tableau III-7:

catalyseur	B ₂	B ₂ usagé	B ₆ usagé	A' s	S' s
COEF	1,5	2,5	2,5	1,2	1,5
surface cumulée "TSP" (m ² .g ⁻¹)	39,64	18,75	18,26	82,80	166,21
volume cumulée "TVP" (cm ³ liq.g ⁻¹)	0,0990	0,0815	0,0766	0,2146	0,4975
diamètre poreux probable (A°)	38,94	38,76	39,45	59,54	116,22
surface B.E.T. (m ² .g ⁻¹)	40,50	18,50	18,00	84,00	195,00

Tableau III-7: Modèle de pores "bouteille d'encre".

Dans l'optique d'améliorer encore nos résultats, nous nous sommes proposés d'exploiter l'hypothèse de pores à parois parallèles.

Les calculs effectués (cf. Annexe III) conduisent aux résultats rapportés par le tableau III-8 qui suit:

catalyseur	B ₂	B ₇	B ₃	B ₂ usagé	B ₃ usagé	S ₆
COEF	1	1	1	1	1	1
surface cumulée "TSP" (m ² .g ⁻¹)	45,43	47,75	61,73	36,76	35,38	185,58
volume cumulé "TVP" x10 ³ (cm ³ liq.g ⁻¹)	105,8	110,9	124,9	94,10	88,30	520,30
épaisseur probable des pores (A°)	26,09	26,36	25,52	25,98	26,37	54,71
COEF	1,2	0,9	-	2,2	2,3	-
surface cumulée "TSP" (m ² .g ⁻¹)	39,09	51,99	-	18,51	17,24	-
volume cumulé "TVP" (cm ³ liq.g ⁻¹)	101,8	113,6	-	82,20	76,80	-
épaisseur probable des pores (A°)	26,09	26,36	-	25,98	26,37	-
surface B.E.T. (m ² .g ⁻¹)	40,50	62,00	90,00	18,50	18,00	-

Tableau III-8: Modèles de pores à parois parallèles.

Les résultats ci-dessus sont appréciables: la surface cumulée "TSP" est plus proche de l'aire B.E.T.. Cependant une amélioration peut être obtenue avec un facteur correctif de 1,2.

Pour l'échantillon B₇, l'hypothèse de pores de forme cylindrique offre des résultats plus satisfaisants. En effet, la surface cumulée "TSP" est sensiblement identique à l'aire B.E.T. (voir tableau III-7). L'hypothèse de pores à parois parallèles avec COEF=1, conduit à une surface cumulée nettement plus faible que l'aire B.E.T.; un COEF=0,9 améliore les résultats (voir tableau III-8).

Pour les échantillons B₂ et B₃ usagés, A₆ et S₆ neufs, la distribution poreuse est illustrée respectivement par les figures III-14 b et c et III-15 données en pages suivantes.

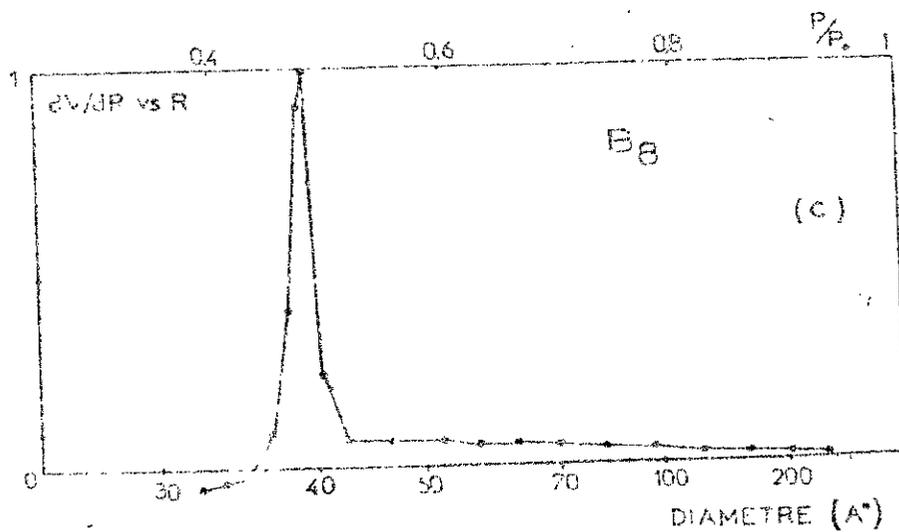
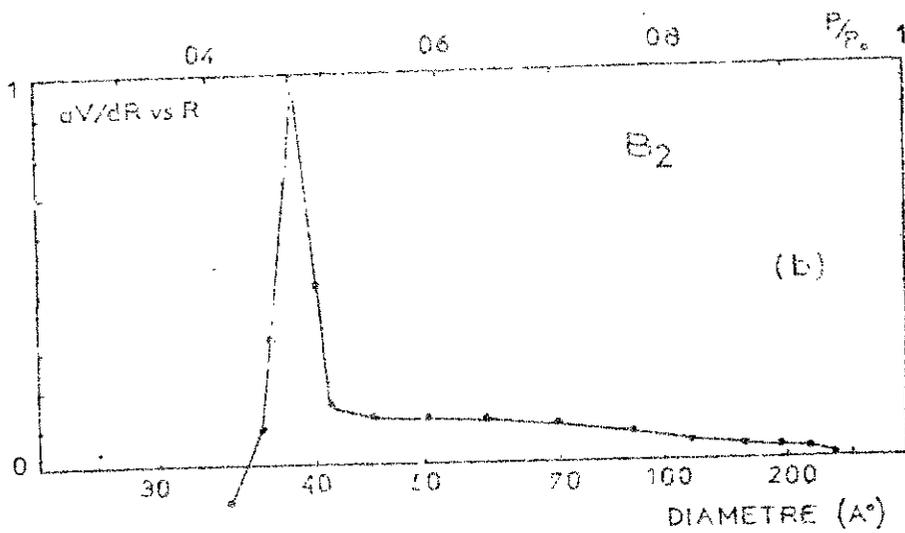


Figure III-14 b et c: Distribution poreuse pour les échantillons B2 et B8 usagés dans le modèle de pores cylindriques avec COEFF=1.

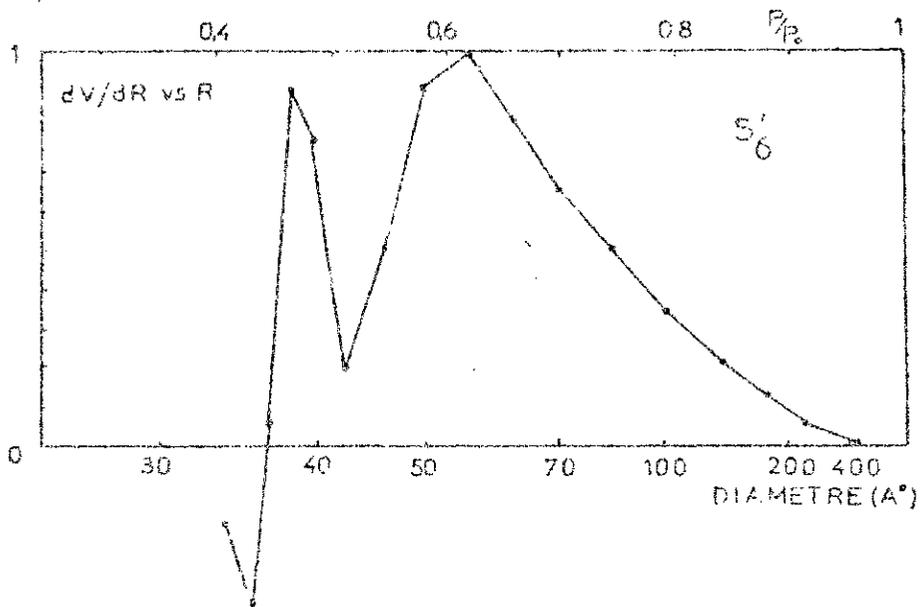
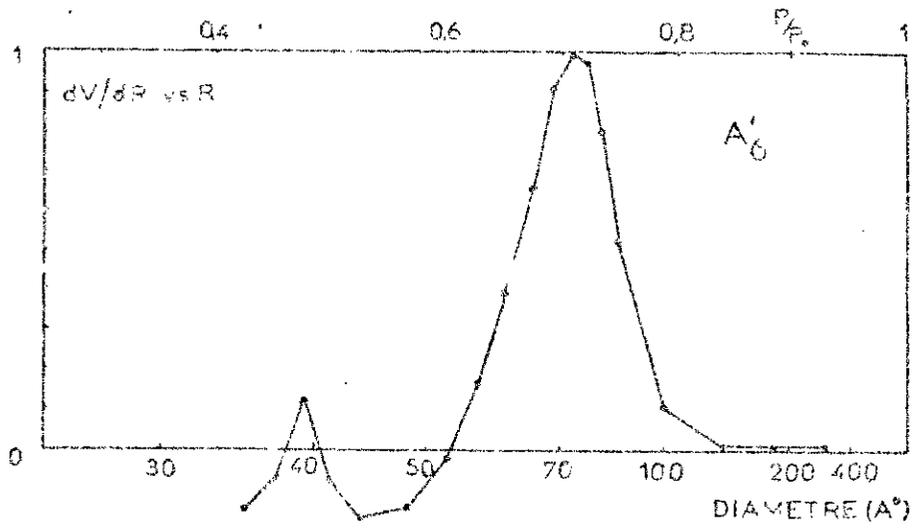


Figure III-15: Distribution poreusé pour les échantillons A's et S's neufs dans le modèle de pores cylindriques avec COEF=1.

Les distributions de pores pour les échantillons B₂ et B₈ usagés (cf. Figures III-14 b et c) ont une allure identique à celle de l'échantillon B₂ neuf (cf. Figure III-14-a). Néanmoins, pour améliorer les résultats numériques, il faut utiliser un COEF plus élevé par rapport aux échantillons vierges aussi bien dans l'hypothèse de pores cylindriques que de pores à parois parallèles (cf. Tableaux III-7 et III-8). Ceci pourrait correspondre à un colmatage partiel des pores encore ouverts. De plus, on remarque que, par rapport aux échantillons vierges, les pores à diamètre supérieur à 40 Å sont en proportion plus importante; comme il était prévisible, les pores les plus fins se bouchent plus facilement.

III-2-2-3 Note additionnelle sur le volume de GURVITCH [66]:

On appelle volume de GURVITCH la quantité totale d'adsorbat fixée sur l'échantillon au voisinage immédiat de la pression de vapeur saturante P₀, celle-ci étant exprimée en volume d'azote liquide. Cette grandeur permet l'évaluation du volume poreux total de l'échantillon, elle est déterminée lors des mesures de porosité après saturation de l'échantillon juste avant le début des désorptions successives.

Les valeurs obtenues du volume de GURVITCH, comme on peut le voir par le tableau III-9 suivant, sont assez cohérentes avec celles des surfaces B.E.T..

catalyseur	B ₂	B ₇	B ₃	B ₂ usagé	B ₈ usagé	A's	S's
surface B.E.T. (m ² .g ⁻¹)	40,50	62,00	90,00	18,50	18,00	84	195
volume de GURVITCH x 10 ³ (cm ³ liq.g ⁻¹)	98,20	112,5	141,7	81,20	76,20	220	510

Tableau III-9: Volume de GURVITCH pour quelques échantillons.

Conclusion:

Il ressort de notre étude structurale que l'échantillon de bentonite considéré présente:

- une surface spécifique relativement petite pour être utilisé comme support catalytique,

- une microporosité entraînant un volume poreux très faible et un diamètre moyen des pores autour de 40 Å. Ce qui confirme que la constante C de l'équation "B.E.T." est bien une caractéristique de l'adsorbant, la bentonite, et non la conséquence d'une texture microporeuse,

- des pores se rapprochant beaucoup du modèle de pores à parois parallèles avec une légère réduction de l'épaisseur à l'entrée des pores,

- l'imprégnation du sel précurseur de palladium augmente légèrement la surface spécifique ainsi que le volume poreux,

- pour les échantillons usagés, les pores sont plutôt de forme cylindrique (conséquence sans doute de leur remplissage partiel avec du carbone).

III-3- ANALYSE PAR SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE:

La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse classique d'étude des structures de solides. Elle permet d'obtenir des informations globales sur les structures moléculaires d'un composé donné.

Le domaine infrarouge ($10000 > \nu > 50 \text{ cm}^{-1}$) et plus particulièrement le domaine infrarouge moyen ($4000 > \nu > 100 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine des états d'énergie vibrationnels et rotationnels des molécules, états qui dépendent des constantes moléculaires telles que: la symétrie de la molécule, les constantes de forces interatomiques, le moment d'inertie autour de certains axes,....

Dans la plupart des spectrophotomètres, la substance à étudier est traversée par une radiation électromagnétique, les absorptions résultantes sont analysées en fonction de la longueur d'onde.

L'analyse de nos échantillons est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre PERKIN ELMER modèle 983G. Les échantillons sont d'abord séchés à 110°C puis pastillés par addition de bromure de potassium à raison de 1 mg pour 100 mg de KBr.

Nous présentons par les figures III-16 et III-17 suivantes les spectres de sept de nos échantillons obtenus entre 4000 et 180 cm^{-1} .

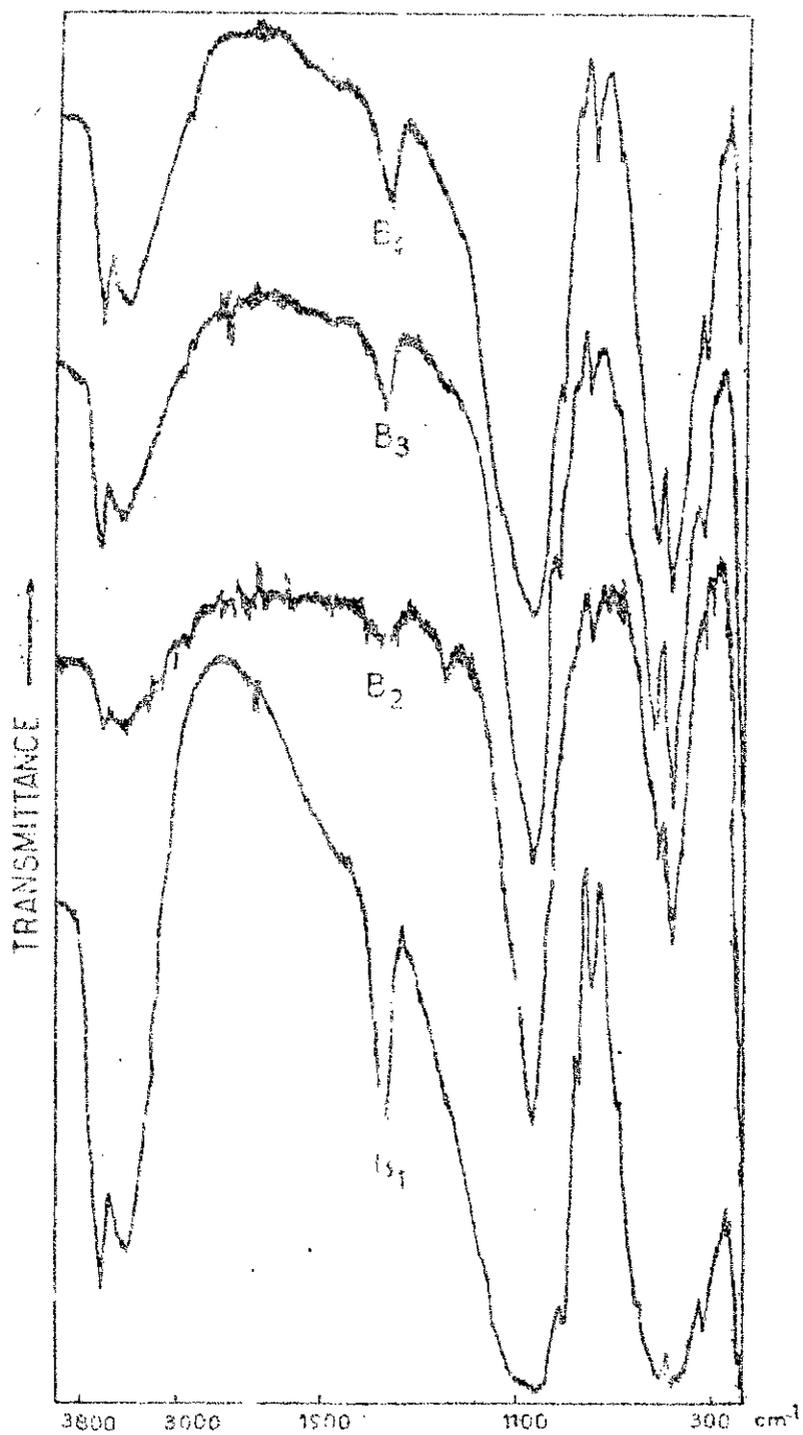


Figure III-16: Spectres infrarouge des échantillons B₁, B₂, B₃ et B₄.

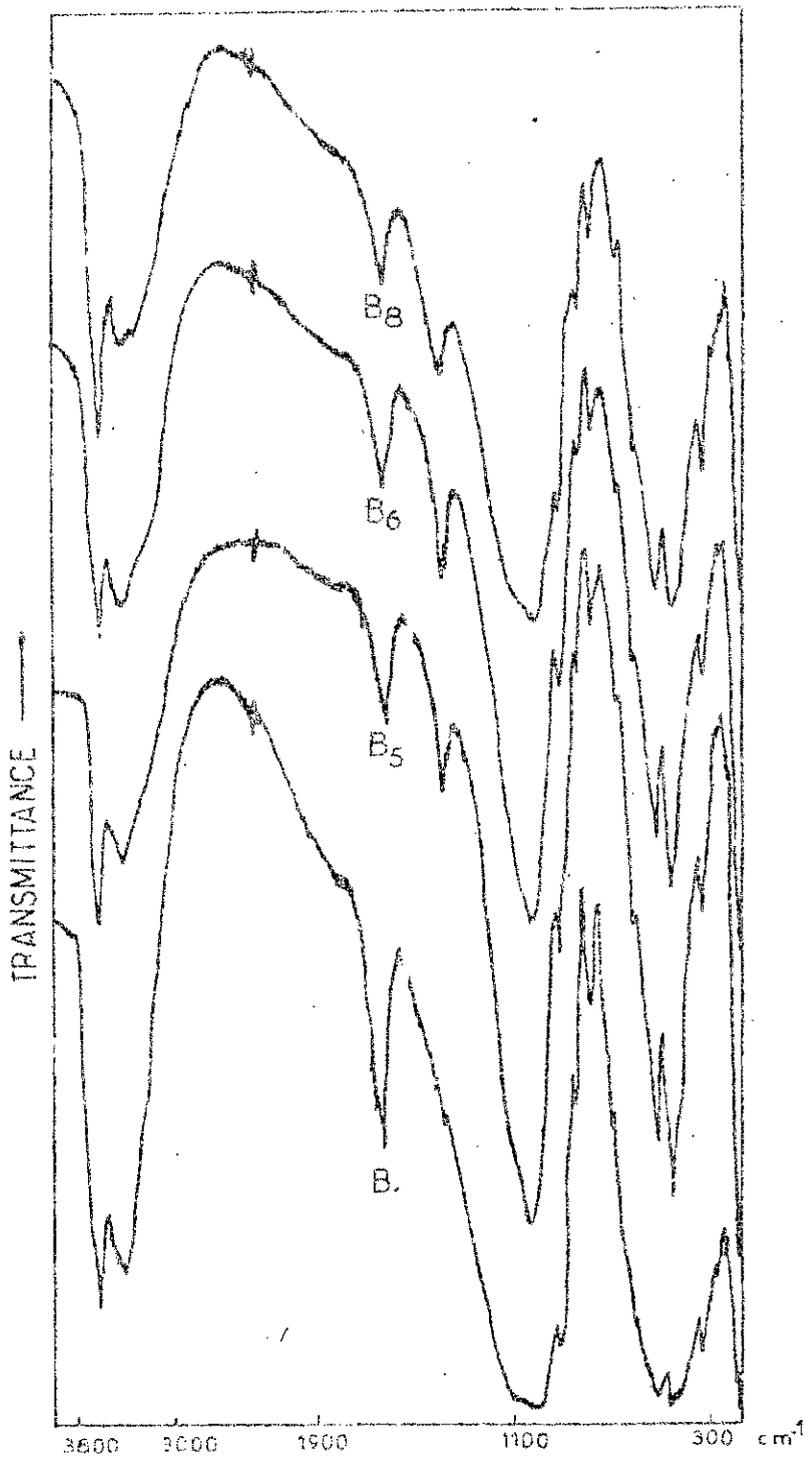


Figure III-17: Spectres infrarouge des échantillons B1, B5, B6 et B8.

Résultats et Discussion:

D'une façon générale, on observe sur tous les spectres des bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines et celles liées à la phase argileuse.

Echantillon E1:

a) bandes caractéristiques de la phase argileuse:

* **groupement OH:** On observe deux bandes d'absorption entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ et $3200-3600\text{ cm}^{-1}$. On attribue la première aux vibrations de valence des groupements OH de l'eau de constitution et aux vibrations des liaisons de l'eau absorbée, et la deuxième aux vibrations de déformation des molécules d'eau absorbées entre les feuillets. L'allure de la bande qui s'étale entre 3200 et 3600 cm^{-1} fait apparaître un pic massif avec deux épaulements à 3415 et 3624 cm^{-1} qui caractérisent les montmorillonites [41-42].

* **liaisons Si-O:** On note une bande d'absorption intense entre 900 et 1200 cm^{-1} centrée aux environs de 1026 cm^{-1} . Pour la montmorillonite, cette bande apparaît au voisinage de 1100 cm^{-1} [41]. Le déplacement vers les basses fréquences est dû à la présence en sites tétraédriques d'ions trivalents Al^{3+} substitués au silicium [41].

* **groupement Si-O-MVI:** (où M = Al, Mg, Fe en position octaédrique). Pour les montmorillonites, les vibrations de déformation de Si-O-Al se manifestent par un pic à 550 cm^{-1} [70]. Nous observons deux bandes distinctes à 519 et 471 cm^{-1} qui seraient caractéristiques respectivement des vibrations de déformation de Si-O-Al^{VI} et Si-O-Mg^{VI} en position octaédriques.

* **groupement MVI-OH:** (où MVI = Al, Mg, Fe, ...) Dans le cas de la montmorillonite, les vibrations Al-OH se manifestent par un pic à 920 cm^{-1} . Le partage du groupement OH entre Fe et Al en position octaédrique peut déplacer celui-ci vers des fréquences plus basses [42]. On observe cette bande aux alentours de 915 cm^{-1} . Ce faible déplacement peut être attribué aux teneurs élevées en aluminium par rapport au fer dans l'échantillon. Les vibrations Mg-O et Mg-OH apparaissant à 535 et 505 cm^{-1} , sont difficiles à mettre en évidence car elles sont confondues avec celles de Si-O.

b) bandes d'absorption caractéristiques des impuretés:

Les bandes caractéristiques d'impuretés, telle que la silice libre cristallisée (quartz), apparaissent à 1320 , 810 , 790 et 675 cm^{-1} [70]. On observe des bandes à 844 , 795 et 700 cm^{-1} que nous attribuons au quartz.

Etude des échantillons:

La comparaison des spectres des échantillons B₁ et B₂ montre particulièrement:

-une atténuation des pics entre 3600 et 3200 cm⁻¹ et celui apparaissant à 1630 cm⁻¹ qui expliquerait la disparition de l'eau de constitution et celle absorbée entre les feuillettes

Le reste du spectre demeure inchangé.

Les spectres des échantillons B₃ et B₄ qui, rappelons le, ont été traités à l'acide, montrent, en plus de l'atténuation des pics caractérisant l'eau, la disparition du pic apparaissant à 644 cm⁻¹ en faveur de celui de Si-O-Al^{VI} (915 cm⁻¹) et Si-O-Mg^{VI} (471 cm⁻¹).

Enfin les spectres des échantillons imprégnés de [Pd(NH₃)₄]²⁺ (B₅, B₆, B₈) rapportés à celui de l'échantillon B₁ montrent toujours l'atténuation des pics correspondants à la présence d'eau.

On note l'apparition d'un nouveau pic à 1402 cm⁻¹. Ce pic est attribué aux vibrations de NH₄Cl [71]. Les vibrations de NH₃ associé au palladium se situent aux alentours de 500 cm⁻¹ [72,73]. Dans notre cas, ces pics sont masqués par les vibrations de Si-O apparaissant aux mêmes fréquences.

On note également une atténuation des pics relatifs à Si-O-Al^{VI} et Si-O-Mg^{VI} très accentuée.

On trouvera en tableau III-9 regroupées les différentes bandes d'absorption infra-rouge des échantillons considérés (B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ et B₈).

Conclusion:

L'étude par spectrophotométrie infrarouge a permis de mettre en évidence les différentes liaisons caractérisants nos échantillons. De plus les éléments d'information recueillis confirment l'appartenance de notre argile à la famille des montmorillonites.

B1	B2	B3	B4	B5	B6	B8	attribution probable
3624TF	3617 f	3626 F	3626 F	3624 F	3624 F	3626 F	OH libre
3415TF	3431 f	3424 F	3445 F	3428 F	3457 F	3441 f	interaction OH libre-H
1632TF	1627 f	1632 F	1632 F	1632 F	1643 F	1632 F	H ₂ O entre feuilletts
-	-	-	-	1402 F	1402 F	1402 F	NH ₃ associé au Cl
1026TF	1043TF	1043TF	1047TF	1033TF	1034TF	1034TF	Si-O
915 tf	-	916 tf	915 tf	916 tf	915 tf	916 tf	Al-OH, Fe-OH
844 tf	-	-	-	848 tf	840 tf	845 tf	quartz
795 F	-	792 f	796 f	796 f	794 f	797 tf	quartz
700 Tf	-	700 Tf	quartz				
519 tf	-	529 f	525 f	523 f	524 f	525 f	Si-O-Al ^{VI} posit. oct.
471 tf	-	467 F	465 F	468 F	467 F	469 F	Si-O-Mg ^{VI} posit. oct.

Tableau III-10 : Tableau récapitulatif des différentes bandes d'absorption I.R pour les différents échantillons considérés (B1, B2, B3, B4, B5, B6 et B8).

TF: pic d'intensité très forte,
 F: pic d'intensité forte,
 f: pic d'intensité faible,
 tf: pic d'intensité très faible,
 Tf: pic d'intensité très très faible.

III-4- ANALYSE THERMIQUE:

Généralement, les changements d'états physico-chimiques des substances soumises à des traitements thermiques croissants s'accompagnent d'effets exo ou endothermiques qui mettent en évidence qualitativement la méthode d'analyse thermique différentielle (A.T.D.).

Le principe de la méthode consiste à chauffer dans une enceinte (température programmée) l'échantillon à étudier et un corps de référence inerte ne subissant aucune transformation au cours du chauffage.

Un dispositif de thermocouples mesure la différence de température entre les deux échantillons.

En l'absence de réaction ou de transformation l'écart de température est faible et régulier: c'est la ligne de base. Lorsqu'une transformation de l'échantillon "actif" intervient, elle met en jeu une quantité d'énergie et sa température s'écarte de celle du témoin. La température différentielle, T , est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps. La température de l'échantillon est enregistrée simultanément. L'aire du pic est proportionnelle à la quantité de chaleur totale mise en oeuvre.

Dans le cas où l'échantillon est relié à une balance, une pesée précise et continue permet de suivre l'évolution des variations de sa masse associées aux effets thermiques correspondants. On définit ainsi l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.).

L'analyse thermique est réalisée à l'aide d'un dérivatographe type Q-1500 D fabriqué par Industrial Export, équipé d'un four permettant d'atteindre des températures allant jusqu'à 1100°C avec un gradient de température de 10°C par minute. La température est repérée à l'aide de thermocouples Pt/Rh-Pt puis enregistrée en fonction du temps simultanément avec les courbes d'analyse thermique différentielle, d'analyse thermogravimétrique et sa dérivée par rapport au temps.

L'élément de référence utilisé est l'alumine. La masse de l'échantillon utilisé est de 200 mg. Les thermogrammes obtenus sont représentés par les figures III-18 et III-19 en pages suivantes.

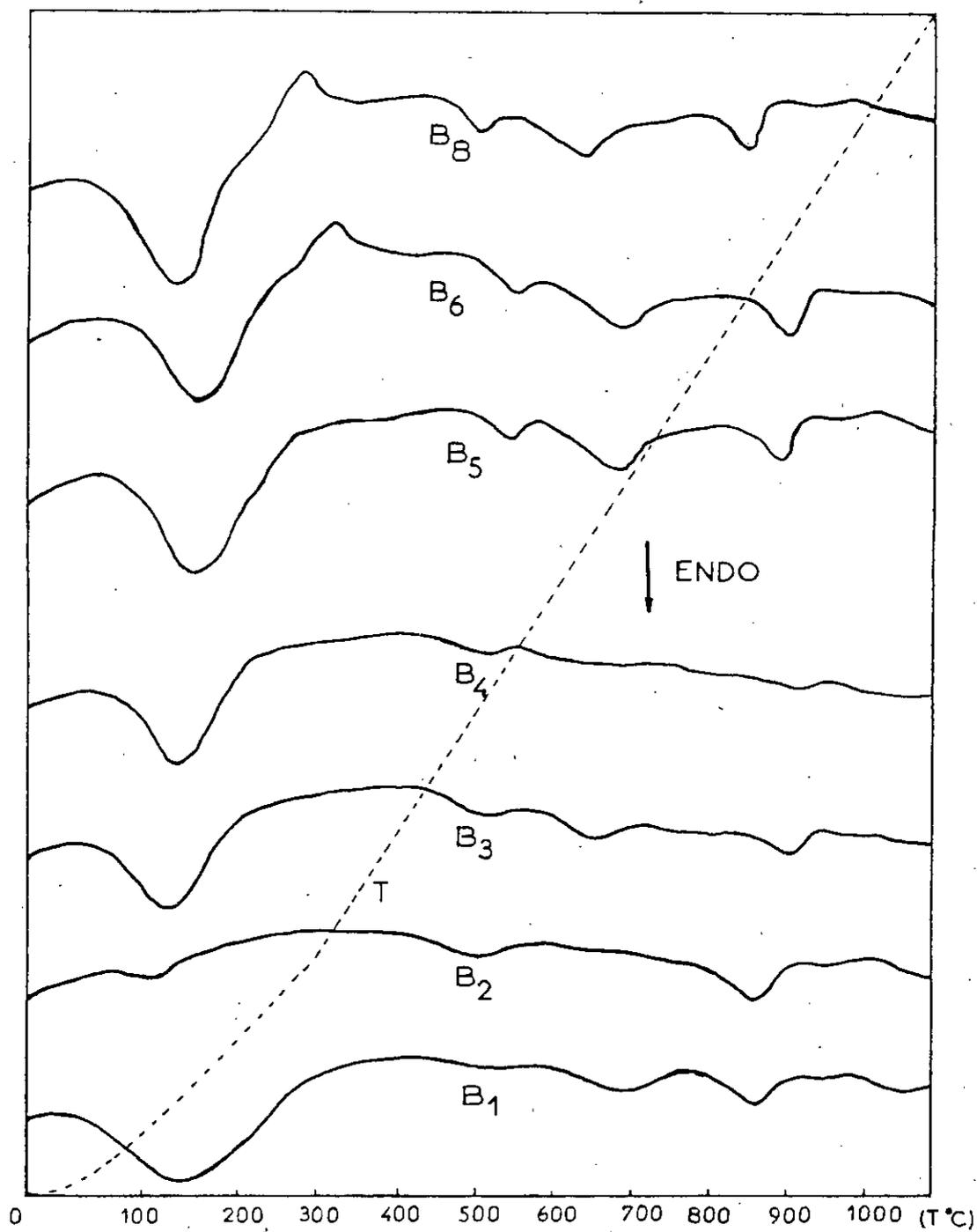


Figure III-18: Spectres d'analyse thermique différentielle (A.T.D) des échantillons B₁, B₂, B₃, B₄, B₅, B₆ et B₈.

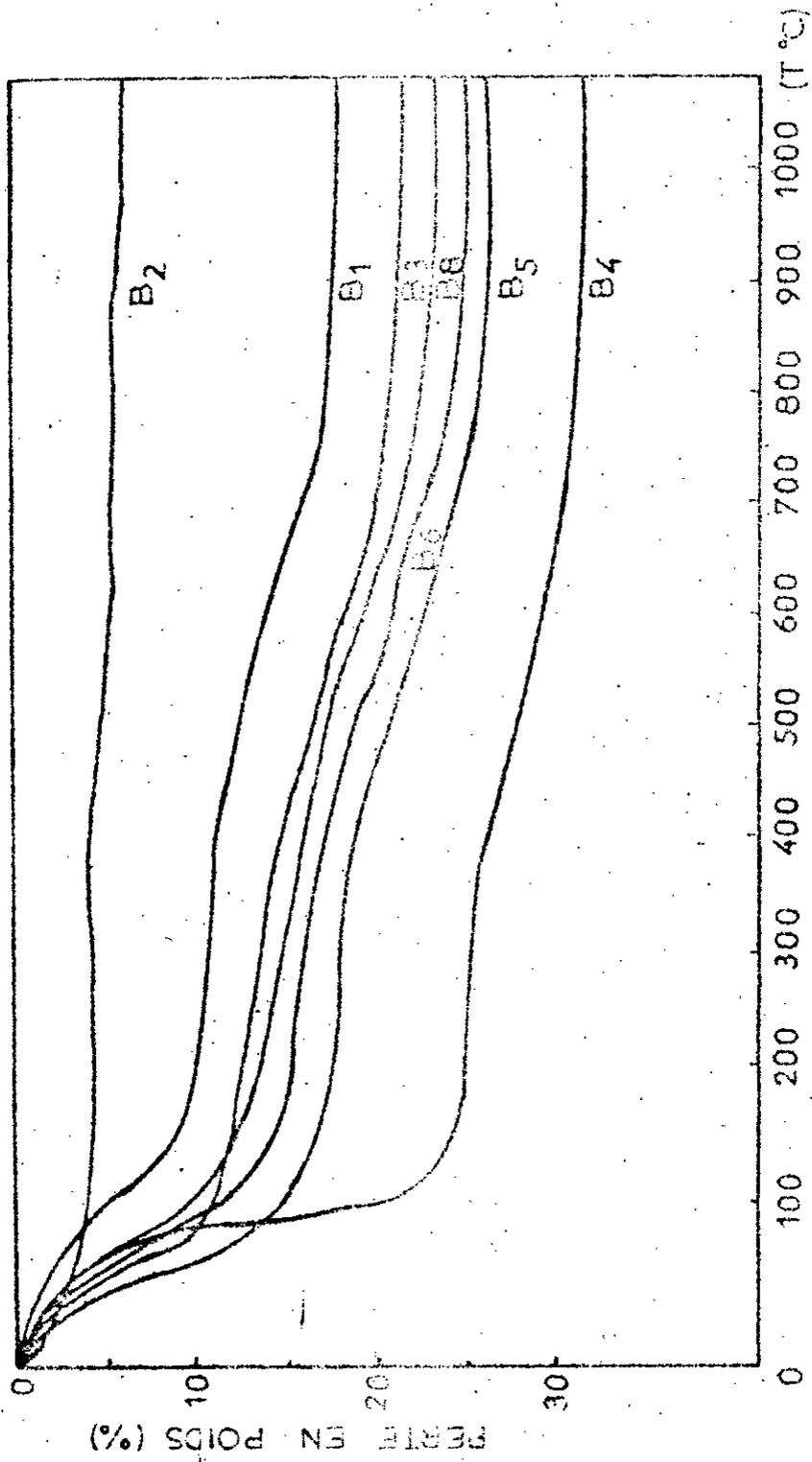


Figure III-19: Spectro d'analyse thermogravimétrique (A.T.G) des échantillons B1, B2, B3, B4, B5, B6 et B7.

Résultats et Discussion:

Echantillon B₁:

Le thermogramme de l'échantillon B₁ (cf. Fig. III-18) montre une série de quatre accidents endothermiques et d'un léger accident exothermique. Les premiers sont, contrairement au dernier, accompagnés de perte de masse.

- Le premier pic observé entre 100 et 200°C présente un maximum à 153°C, il traduit le départ de l'eau faiblement liée particulièrement l'eau hygroscopique et l'eau zéolitique. En fait, ce pic est dédoublé d'un autre signal présentant un maximum vers 221°C, ce dernier met en évidence la présence de cations divalents tels que Ca²⁺ et Mg²⁺ perdant leur eau d'hydratation.

- le deuxième pic endothermique étalé et de faible intensité s'amorce à 500°C, on l'attribue à la présence de traces d'illite et de kaolinite [40].

- le troisième phénomène endothermique est illustré par un pic entre 600 et 700°C avec un maximum vers 670°C, on l'attribue à la déshydratation du minéral au sein des feuillets.

- le quatrième accident endothermique apparaissant entre 880 et 900°C caractérise le départ des derniers hydroxyles.

- l'accident exothermique s'étalant entre 910 et 950°C est peu marqué, c'est une caractéristique de la montmorillonite [40].

Un dernier signal exothermique apparaît à 1080°C environ avec une forme arrondie et une intensité relativement faible.

Echantillon B₃:

Le thermogramme de l'échantillon B₃ (cf. Fig. III-18) est semblable à celui de la bentonite vierge (échantillon B₁). Cependant quelques différences sont à noter à savoir:

- l'atténuation du dédoublement observé à 230°C sur le thermogramme de B₁ qui se traduit par le départ partiel des cations Ca²⁺ et Mg²⁺,

- l'importance du pic exothermique observé vers 930°C, ceci serait dû à la présence de cations H⁺ qui remplacent les cations monovalents existants lors du traitement acide.

Echantillon B4:

L'analyse comparative des thermogrammes des échantillons B4 et B1 (cf. Figure III-18) montre une forte atténuation des accidents endothermiques apparaissant pour l'échantillon B1 à 670°C et 890°C et caractérisant le départ des hydroxyles. On note également l'importance du pic exothermique apparaissant à 930°C.

Echantillons dopés au palladium (B5, B6, B8):

Dans ce cas, on note en plus des observations faites sur l'échantillon B1, un remarquable pic exothermique entre 280 et 380°C que l'on pourrait attribuer à la décomposition du complexe $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ [52]. On note également la disparition du doublement dû au départ des cations divalents Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Conclusion:

L'analyse thermique effectuée conduit aux remarques suivantes:

- l'échantillon d'argile considéré appartient à la famille des argiles "bentonite" du fait qu'il présente les mêmes phénomènes aux mêmes températures,
- la présence des cations divalents, tels que Ca^{++} et Mg^{++} , mise en évidence par l'analyse élémentaire,
- l'activation thermique n'affecte que les différentes eaux présentes dans l'échantillon,
- la décomposition du sel précurseur de palladium a lieu aux alentours de 300°C.

CHAPITRE N°

MISE EN ŒUVRE DES
CATALYSEURS EN OPÉRATION
DE DESHYDROGÉNATION DE
L'ÉTHYLÈNE

Avant d'étudier nos différents catalyseurs et l'influence des additifs sur leurs performances nous présentons le dispositif expérimental.

IV-1- DISPOSITIF EXPERIMENTAL:

Le montage que nous avons conçu et réalisé comprend trois parties principales, comme on peut le voir figure IV-1:

- la partie I "mesure et alimentation en réactifs" comprenant les réservoirs de stockage des réactifs, la pompe doseuse et un système de contrôle des débits,
- la partie II "préchauffage et réaction proprement dite" comprenant les réacteurs de préchauffage des réactifs, le réacteur catalytique tubulaire et les systèmes de régulation et d'enregistrement des différentes températures,
- la partie III "condensation et récupération des produits" comprenant les condenseurs à eau des produits de la réaction et le système de collecte des échantillons.

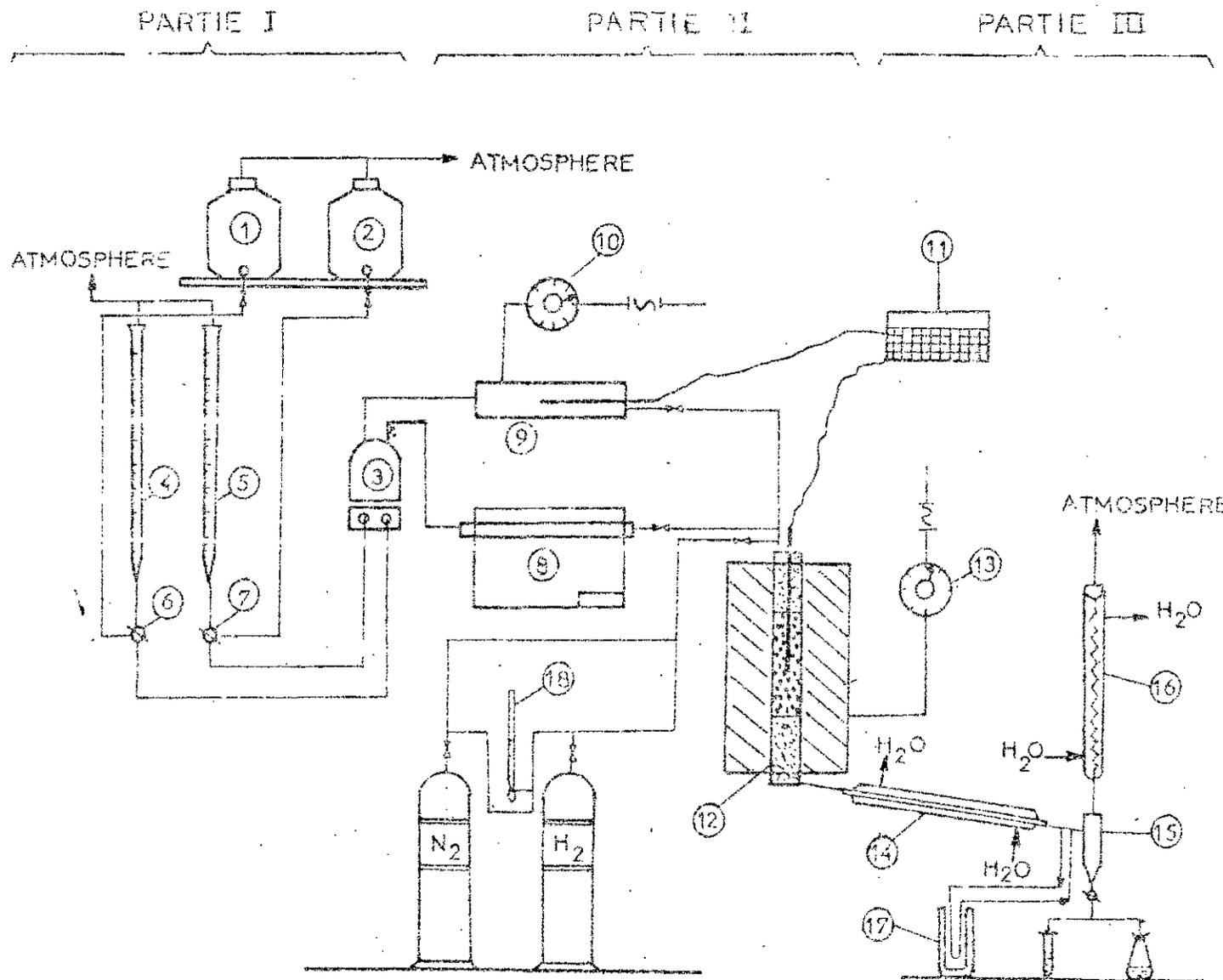


Figure IV-1: Dispositif expérimental pour la mise en oeuvre des catalyseurs.

a) Principe de fonctionnement du dispositif expérimental (figure IV-1):

Dans la première partie, l'éthylbenzène et le diluant (l'eau dans notre cas) sont pompés respectivement à partir des réservoirs 1 et 2 à l'aide d'une pompe doseuse à deux corps 3. Des buvettes graduées, 4 et 5, disposées entre la pompe doseuse et les réservoirs, permettent le contrôle du débit délivré par celle-ci à chaque instant par la manipulation des robinets à trois voies 6 et 7.

Dans la deuxième partie, l'éthylbenzène est préchauffé jusqu'à 520°C dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable disposé dans un four EUROTHERM 8 muni d'un dispositif de régulation et d'affichage de la température. De la vapeur d'eau surchauffée est produite à l'aide d'un deuxième réacteur 9 chauffé électriquement à 720°C. La régulation de cette température se fait à l'aide du variateur de tension 10 et sa mesure par le biais d'un thermocouple, fer-constantan, et d'un enregistreur SEFRAM type SERVOTRACE à deux voies 11.

La conversion chimique est effectuée dans un réacteur cylindrique 12 en acier inoxydable de type isotherme et à flux dynamique. Le volume interne de ce réacteur est de 250 cm³ et son diamètre intérieur de 2,5 cm. Il permet une contenance au plus de 100 cm³ de catalyseur. Il est chauffé par deux résistances de puissance 1000 Watts chacune. La température est régulée à l'aide du variateur de tension 13. Un thermocouple fer-constantin positionné au centre du lit catalytique permet la mesure de cette température enregistrée en continu sur l'enregistreur à deux voies 11.

Dans la troisième partie, les produits issus de la réaction sont condensés à travers un condenseur tubulaire à eau 14 et recueillis dans une ampoule à décanter 15 qui communique avec l'atmosphère via un condenseur à reflux 16. Lorsque d'autres diluants gazeux sont utilisés, les produits de la réaction passent à travers un piège à glace 17 pour une condensation complète avant d'être recueillis dans l'ampoule à décanter. Un débit-mètre à bulles de savon 18 permet la mesure des débits gazeux.

Les produits issus de la réaction, condensés puis recueillis dans des tubes à essais, vont être analysés.

b) Analyse des produits:

Un chromatographe en phase gazeuse PEKIN ELMER F 17 muni d'un détecteur à catharomètre est utilisé.

La colonne utilisée est une colonne 15% CARBOWAX 20 M 80 - 100 mesh sur 80/100 chromosorb W6HP de 2 mètres de long et 3 mm de diamètre intérieur.

Les conditions d'analyse sont les suivantes:

- gaz vecteur: Hélium débit 50 ml/mn
- température de la colonne: 120°C
- température du détecteur: 250°C
- température de l'injecteur: 225°C

Les surfaces des pics sont calculées à l'aide d'un intégrateur calculateur CDPI PHILIPS.

IV-2- MISE EN OEUVRE DES CATALYSEURS:

Nous rappelons que Les différentes charges catalytiques subissent avant d'être utilisées un prétraitement, type réduction, dans les conditions indiquées dans le chapitre II paragraphe II-2-5 b.

IV-2-1 Les conditions opératoires:

Les conditions opératoires choisies à savoir: température, vitesse spatiale (ou temps de contact) et rapport molaire H₂O/E.B, ont été inspirées, puis sélectionnées à partir de réalités industrielles.

a) la température:

La température moyenne de réaction conformément à la bibliographie [18] est de 620 à 630°C. Nous nous proposons de bien cerner ce domaine et de voir l'effet de la température sur la réactivité et sur la sélectivité de nos catalyseurs. Pour se faire, nous balayons le domaine 490 - 690°C.

b) la vitesse spatiale ou temps de contact:

On définit la vitesse spatiale (V.V.H) comme étant le rapport du débit volumique horaire de l'hydrocarbure par le volume du catalyseur:

$$V.V.H. (h^{-1}) = \frac{\text{débit du liquide (cm}^3 \cdot h^{-1})}{\text{volume du catalyseur (cm}^3)} \quad (IV-1)$$

La valeur de cette vitesse est généralement comprise entre 0,7 et 1 h⁻¹ [16]. Afin de voir son effet sur l'activité du catalyseur, nous la ferons varier de 0,3 à 1 h⁻¹.

c) rapport molaire H₂O/E.B:

Le rapport molaire de dilution généralement utilisé dans le procédé de déshydrogénation de l'éthylbenzène sur catalyseur à base d'oxyde de fer est de 12 à 15 [16]. Afin de voir l'effet de cette vapeur d'eau sur l'activité du catalyseur, nous nous proposons de faire varier le rapport molaire H₂O/E.B de 0 à 30.

Pour un rapport égal à 20 par exemple et pour maintenir une vitesse spatiale de 0,8 h⁻¹, un débit de 0,67 cm³/mn d'éthylbenzène et 1,98 cm³/mn d'eau sont nécessaires.

d) Remplissage du réacteur:

Précisons qu'au cours de tous nos essais, un volume de 50 cm³ de catalyseur est utilisé.

Le catalyseur est utilisé en présence d'un support inerte (anneaux de porcelaine) par souci d'uniformité de chauffage. L'ensemble est placé dans le réacteur 12 (cf. Figure IV-1) que nous schématisons (figure IV-2) comme suit:

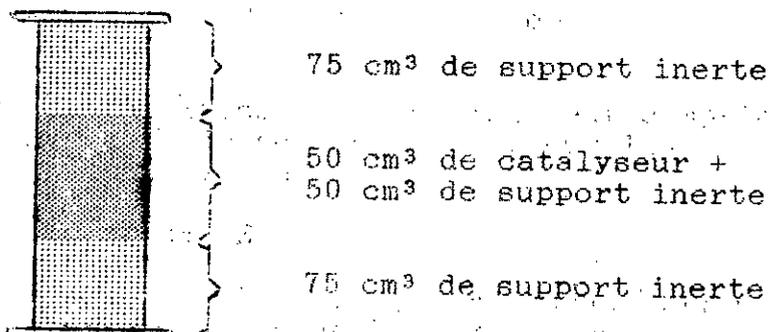


Figure IV-2: Schéma du réacteur garni.

e) Charges utilisées:

On utilise de l'éthylbenzène MERCK de pureté 99%, de masse moléculaire 106,17 grammes par mole et de densité allant de 0,867 à 0,866 entre 4 et 20°C.

Afin d'éviter l'entartrage rapide des conduites on utilise de l'eau distillée.

IV-2-2 Etude comparative des différents catalyseurs:

Afin de comparer les aptitudes de nos catalyseurs, nous avons travaillé dans les conditions opératoires suivantes:

- température: 620°C,
- rapport molaire H₂O/E.B: 20,
- masse du catalyseur: 40 grammes,
- durée du test: 1 heure.

Ces conditions sont inspirées de celles utilisées habituellement dans l'industrie.

Les paramètres que nous mesurons sont:

- le taux de conversion de l'éthylbenzène,
- la sélectivité en produit i à l'instant t,
- le rendement en produit i à l'instant t.

Avant de présenter nos résultats expérimentaux, nous rappelons quelques définitions des expressions de l'activité catalytique.

IV-2-2-1 Expressions de l'activité catalytique:

L'activité d'un catalyseur peut s'exprimer à l'aide des expressions suivantes:

a) Taux de conversion de l'éthylbenzène à un instant t

Le taux de conversion de l'éthylbenzène à un instant t est défini comme étant le rapport entre la quantité d'éthylbenzène ayant réagi et la quantité d'éthylbenzène introduite, multiplié par un facteur 100, tel que:

$$(T.C)_t = \frac{\text{quantité d'E.B ayant réagi}}{\text{quantité d'E.B introduite}} \times 100 \quad (\text{IV-2})$$

L'intégrateur couplé au chromatographe nous donne directement la composition massique de la phase organique. Cette phase contient essentiellement les produits suivants: le styrène, le toluène, le benzène et l'éthylbenzène n'ayant pas réagi. Comme il y a conservation de matière, le taux de conversion se déduit directement par la relation suivante:

$$(T.C)_t = 100 - (\% \text{ E.B. non réagi})_t \quad (\text{IV-3})$$

b) Taux de conversion initial de l'éthylbenzène:

Le taux de conversion initial noté $(T.C)_0$ est déduit par extrapolation à $t=0$ des courbes taux de conversion en fonction du temps.

c) Vitesse rapportée à la masse du catalyseur:

L'activité du catalyseur peut également s'exprimer par l'expression suivante:

$$V \text{ (mole/h.g)} = \frac{(T.C)_t \times D}{100 \times m} \quad (\text{IV-4})$$

où $(T.C)_t$ est le taux de conversion à l'instant t ,
 D est le débit molaire de l'éthylbenzène exprimé en mole/h
 m est la masse du catalyseur exprimée en g.

De la même façon, on déduit la vitesse spécifique initiale en considérant le taux de conversion initial t_0 que:

$$V_0 \text{ (mole/h.g)} = \frac{(T.C)_0 \times D}{100 \times m} \quad (\text{IV-5})$$

d) Sélectivité en produit i à l'instant t :

On définit une sélectivité vis à vis d'un produit i à l'instant t par le rapport de la quantité de i formée par la quantité de l'éthylbenzène ayant réagi multiplié par un facteur 100, on note:

$$(S_i)_t = \frac{\text{Produit } i \text{ formé}}{\text{E.B. ayant réagi}} \times 100 \quad (\text{IV-6})$$

La quantité de *i* formée est donnée directement par la composition du mélange organique; quant à la quantité d'éthylbenzène ayant réagi, elle représente le taux de conversion.

En tenant compte du taux de conversion initial et de la quantité produite de *i*, initialement, (obtenue en extrapolant à $t=0$ les courbes correspondantes en fonction du temps), on parlera alors de sélectivité initiale.

e) Rendement en produit *i* à l'instant *t*:

Le rendement en produit *i* à l'instant *t* est défini comme étant le rapport entre la quantité de produit *i* formée et la quantité d'éthylbenzène introduite, multiplié par un facteur 100.

$$(R_i)_t = \frac{\text{quantité de } i \text{ formée}}{\text{quantité d'E.B. introduite}} \times 100 \quad (\text{IV-7})$$

Ce rendement peut être aisément calculé car il représente également le produit entre la sélectivité en *i* et le taux de conversion:

$$(R_i)_t = \frac{S_i)_t \times (T.C)_t}{100} \quad (\text{IV-8})$$

IV-2-2-2 Résultats expérimentaux:

Nous rapportons par les tableaux IV-1 et IV-2 l'ensemble des résultats obtenus au temps *t*; *t* allant de 0 à 20 minutes. Ces résultats sont relatifs aux grandeurs suivantes:

- taux de conversion,
- rendement molaire en styrène, benzène et toluène,
- rapport du rendement molaire en benzène sur celui du toluène,
- sélectivité en styrène.

catalyseur	taux de conversion (% molaire)		sélectivité en styrène (% molaire)	
B1	12,56	(12,83)	69,98	(70,38)
B2	13,09	(13,31)	67,84	(68,20)
B3	15,87	(16,02)	42,22	(44,76)
B4	14,23	(15,89)	38,58	(43,30)
B5	5,70	(18,50)	73,31	(71,62)
B6	7,25	(28,40)	72,40	(53,70)
B7	15,52	(48,95)	82,02	(69,96)
B8	22,04	(60,60)	80,74	(64,00)
B9	19,25	(63,80)	76,56	(58,40)
B10	11,61	(43,69)	79,10	(70,00)

Tableau IV-1: Taux de conversion et sélectivité des différents catalyseurs.

Remarque: ()* valeurs extrapolées à $t = 0$ mn

catalyseur	rendement molaire (%)						BZ TOL
	styrène		benzène		toluène		
B1	8,79	(9,03)	1,58	(1,77)	1,30	(1,55)	1,22
B2	8,88	(9,17)	1,87	(1,97)	1,31	(1,52)	1,43
B3	6,70	(7,17)	5,76	(6,05)	1,62	(1,70)	3,56
B4	5,49	(6,58)	4,71	(5,50)	2,65	(2,75)	1,78
B5	4,10	(13,00)	0,75	(3,75)	0,57	(1,75)	1,32
B6	5,15	(15,25)	1,21	(8,50)	0,63	(3,50)	1,92
B7	12,49	(33,60)	2,08	(10,88)	0,58	(4,40)	3,59
B8	17,46	(38,40)	3,50	(14,40)	0,93	(6,40)	3,76
B9	14,46	(37,60)	3,56	(19,60)	1,11	(7,60)	3,21
B10	9,01	(30,00)	1,63	(10,00)	0,67	(3,60)	2,43

Tableau IV-2: Rendements molaires en styrène, benzène et toluène des différents catalyseurs.

Remarque: ()* valeurs extrapolées à $t = 0$ mn.

Pour mieux saisir l'évolution de ces grandeurs nous nous proposons, en guise d'illustration de porter celles-ci en fonction du temps. Par exemple pour les échantillons B6, B7 et B8 (figures IV-3, IV-4 et IV-5).

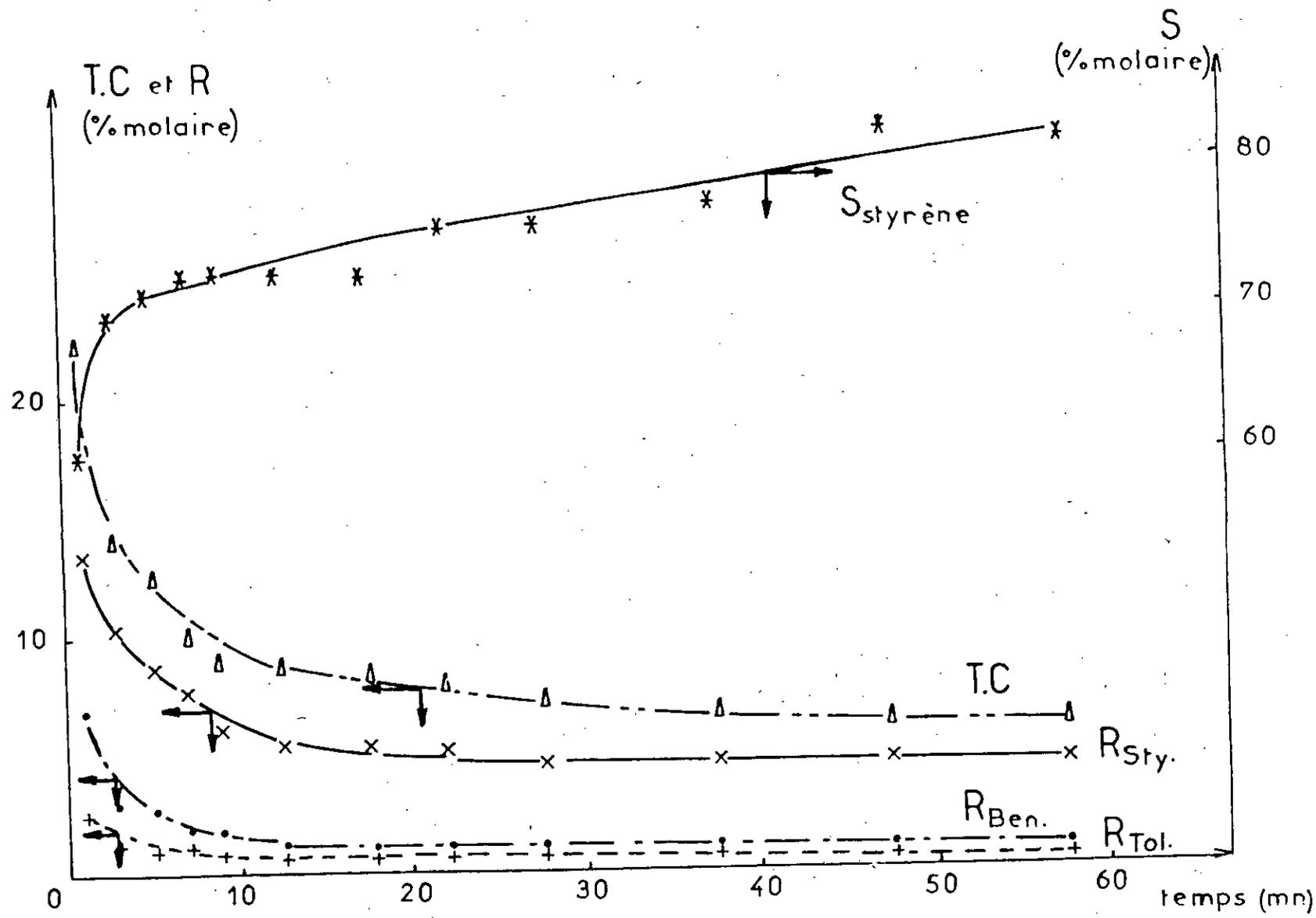


Figure IV-3: Evolution, en fonction du temps, du taux de conversion, du rendement molaire et de la sélectivité pour le catalyseur R₆.
 (conditions opératoires: T=620°C, V.V.H= 0,84h⁻¹, H₂O/EB= 20).

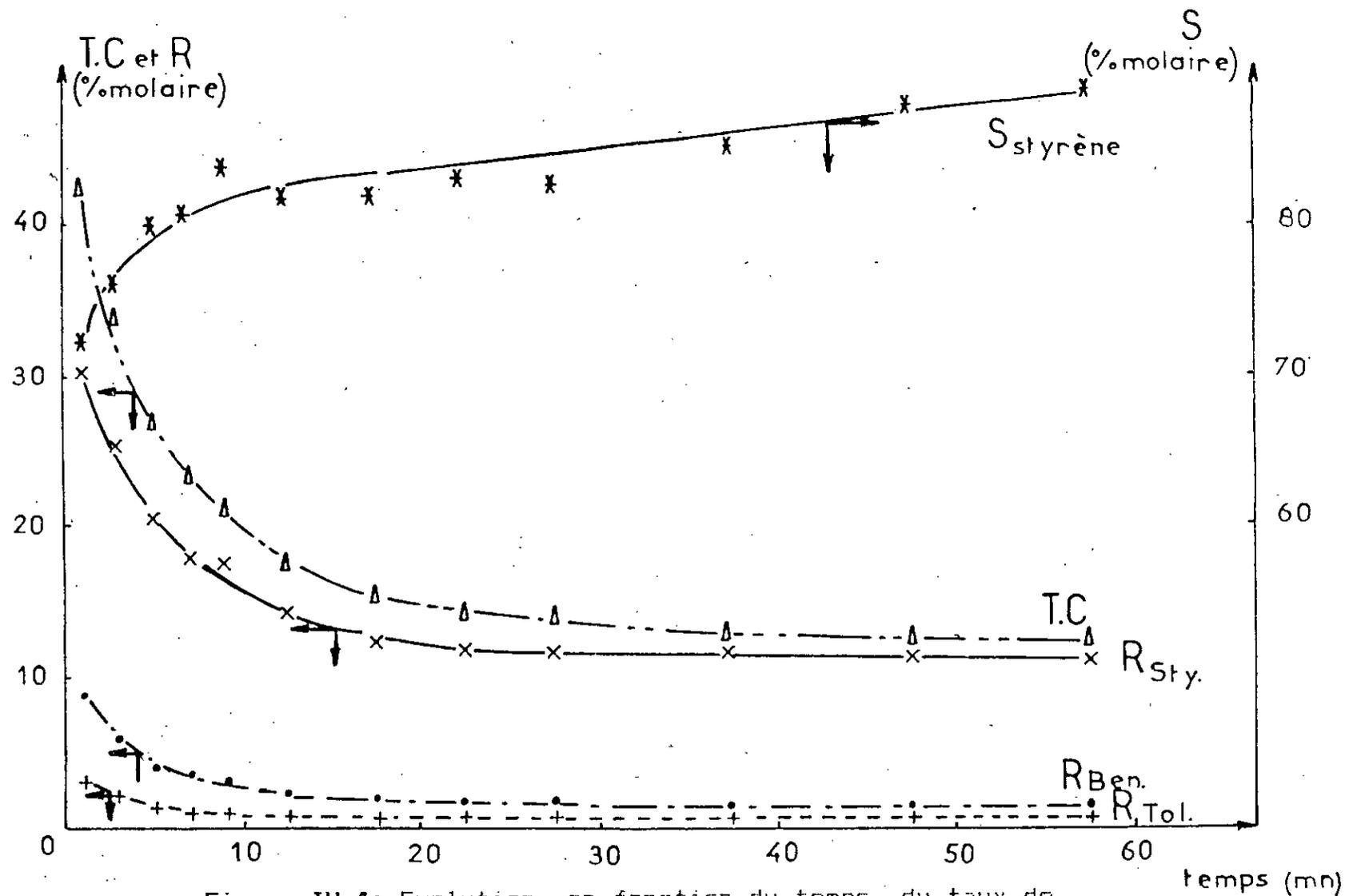


Figure IV-4: Evolution, en fonction du temps, du taux de conversion, du rendement molaire et de la sélectivité pour le catalyseur B₇.
 (conditions opératoires: T=620°C, V.V.H= 0,84h⁻¹, H₂O/EB= 20).

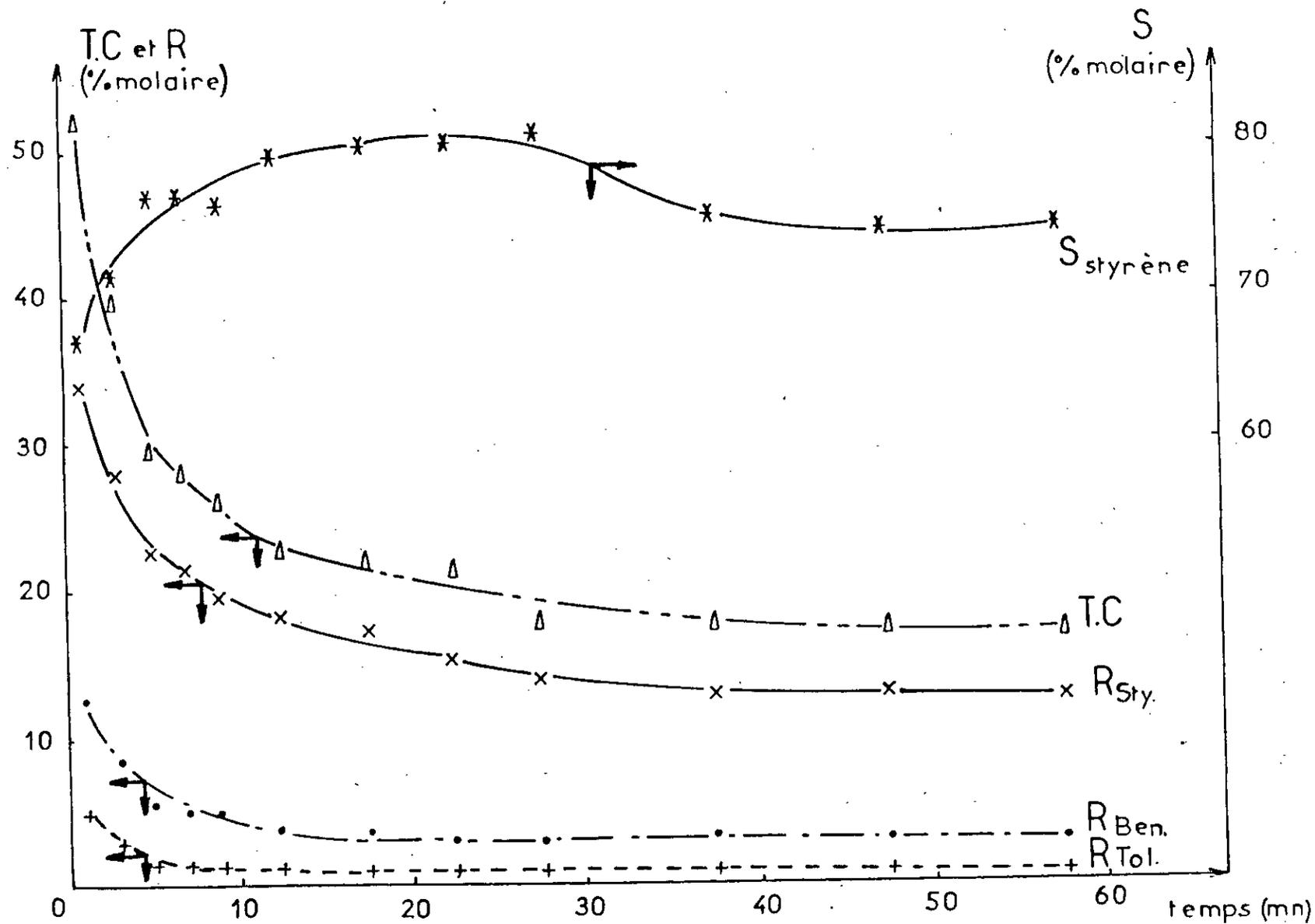


Figure IV-5: Evolution, en fonction du temps, du taux de conversion, du rendement molaire et de la sélectivité pour le catalyseur B₆.
 (conditions opératoires: T=620°C, V.V.H= 0,84h⁻¹, H₂O/EB= 20).

Discussion des résultats:

La bentonite telle qu'elle a été utilisée (brute, traitée thermiquement ou chimiquement: B1, B2, B3 et B4 ne présente aucun intérêt pour la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène. Le faible taux de transformation observé pour les échantillons B1 et B2 serait probablement dû à l'effet de la température, de la paroi du réacteur ou encore au lit inerte.

Un craquage plus important de la molécule d'éthylbenzène est observé lors de la mise en oeuvre des échantillons B3 et B4, ceci conduit à des rendements en benzène et en toluène plus importants que dans le cas des échantillons B1 et B2 : les sites acides de ces catalyseurs seraient responsables de ce craquage.

L'activation par échange ionique (B5 à B10) conduit par contre à des taux de conversion et des rendements en styrène plus appréciables. Tous ces catalyseurs montrent des évolutions similaires, en fonction du temps, des grandeurs exprimant l'activité du catalyseur. On observe une brusque et rapide décroissance de l'activité pendant les vingt premières minutes suivie d'une diminution plus lente de la conversion.

Pour le catalyseur B5 par exemple, le taux de conversion passe de 60,60 à $t=0$ à 22,04% au bout de 20 minutes, soit une chute de l'activité globale de plus de 60% par rapport à son activité initiale; de même, le rendement en styrène passe de 38,4% à $t=0$ à 17,46 au bout de $t=20$ minutes soit une perte de plus de 50%; par contre, la sélectivité en styrène augmente de 64 à 80,74%.

Un tel phénomène pourrait être dû à un empoisonnement trop rapide du catalyseur par dépôt de coke ou encore à un effet inhibiteur de la vapeur d'eau.

Compte tenu des résultats issus de l'étude comparative, nous avons dégagé un catalyseur à savoir l'échantillon B7. Nous nous proposons de tenter d'améliorer ses performances en étudiant l'influence de quelques paramètres qui sont:

- la température,
- la concentration en palladium,
- la vitesse globale.

IV-2-2-3 Influence de paramètres tels que température concentration en Pd et vitesse globale:

a) Effet de la température de réaction:

L'effet de la température de réaction sur l'activité du catalyseur a été étudiée. Pour le catalyseur B7 par exemple, les résultats sont présentés par les tableaux IV-3, IV-4 et les figures IV-6, IV-7. Ils correspondent aux échantillons prélevés au bout de 20 minutes de mise en oeuvre du catalyseur.

température (°C)	taux de conversion (%molaire)	sélectivité en styrène (%molaire)
495	4,64 (16,97)*	78,42 (56,81)
560	9,86 (22,36)	86,93 (78,14)
620	15,52 (48,95)	82,02 (69,96)
690	35,78 (63,72)	68,82 (67,34)

Tableau IV-3: Effet de la température sur le taux de conversion et la sélectivité en styrène de l'échantillon B7. (conditions opératoires: V.V.H=0,84h⁻¹, H₂O/E.B=20, t= 20 mn).

température (°C)	rendement molaire			BZ / TOL
	styrène	benzène	toluène	
495	3,57 (9,98)*	0,43 (3,89)	0,44 (1,54)	0,98
560	8,41 (18,18)	0,73 (3,81)	0,65 (1,56)	1,12
620	12,49 (32,72)	2,08 (10,88)	0,58 (4,40)	3,59
690	24,16 (39,09)	8,66 (17,21)	2,96 (3,99)	2,93

Tableau IV-4: Effet de la température sur le rendement en styrène, benzène et toluène de l'échantillon B7. (conditions opératoires: V.V.H=0,84h⁻¹, H₂O/E.B=20, t= 20 mn).

Remarque: ()* valeurs extrapolées à t=0mn.

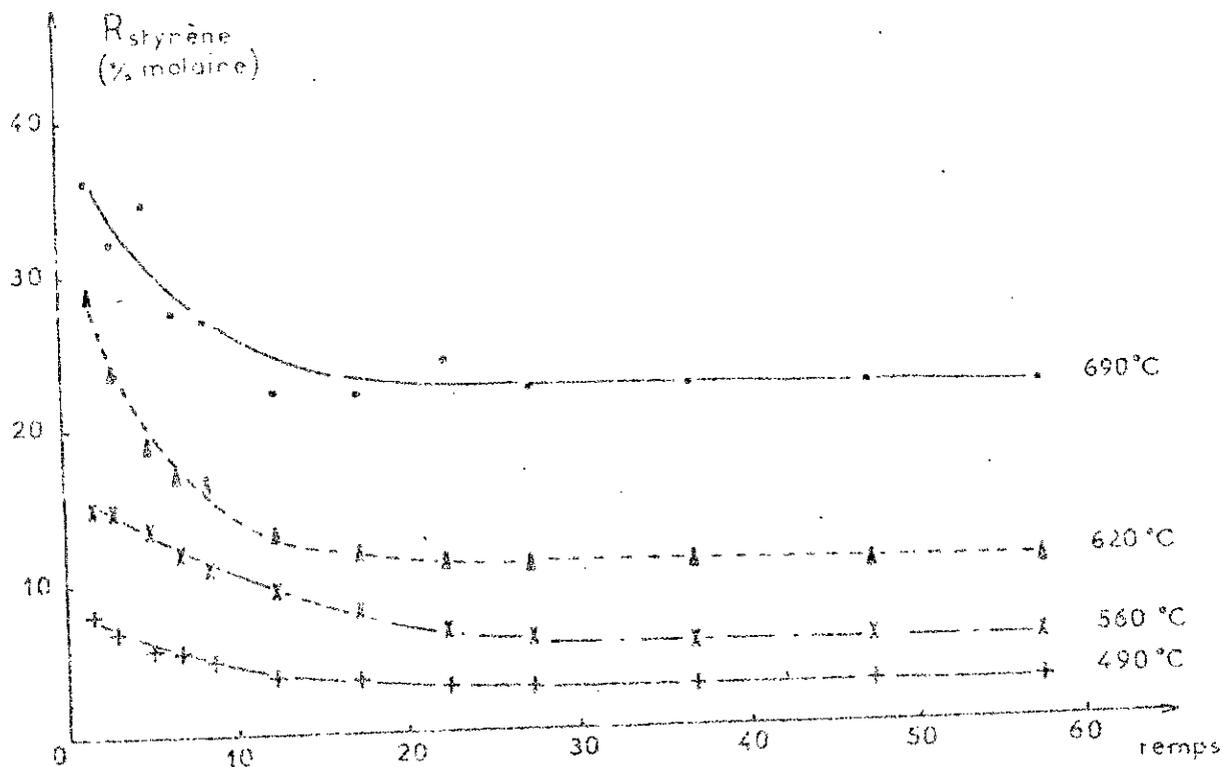


Figure IV-6: Evolution, en fonction du temps, du rendement en styrène, pour différentes températures de réaction. (conditions opératoires: catalyseur B7, $H_2O/E.B=20$, $V.V.H=0,84h^{-1}$).

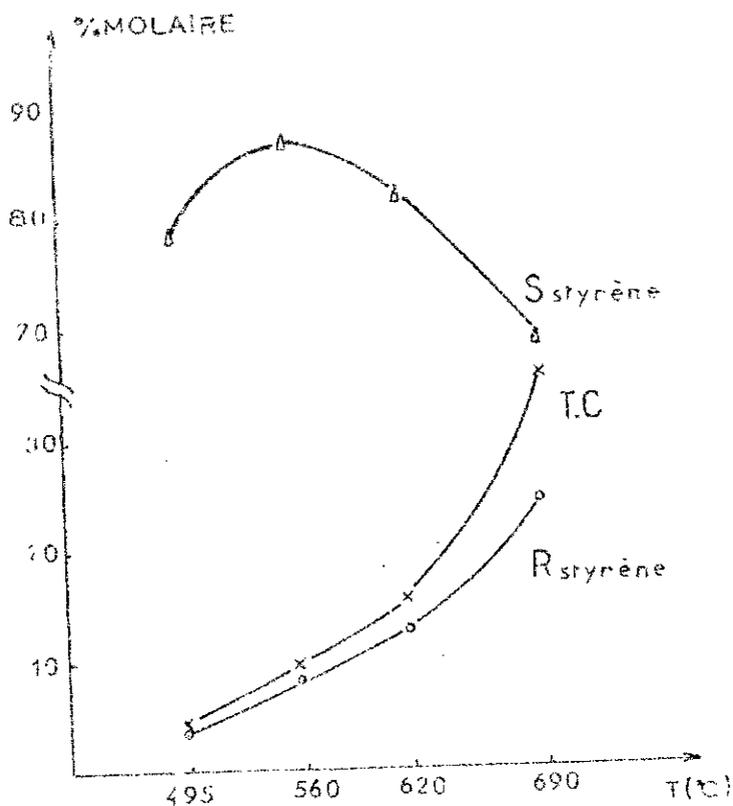


Figure IV-7: Rendement, sélectivité et taux de conversion en fonction de la température de réaction. (conditions opératoires: catalyseur B7, $t=20mn$, $H_2O/E.B=20$, $V.V.H=0,84h^{-1}$).

Discussion des résultats:

Il ressort des résultats obtenue que, d'une façon générale, lorsque la température de réaction augmente, le taux de conversion global et le rendement en styrène augmentent (en fait ce résultat était quelque peu attendu compte tenu de l'endothermicité de la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène).

Pour la sélectivité en styrène, il en est de même jusqu'à une température de 610 à 620°C; au delà, on observe une chute. Cette chute de sélectivité est sans doute due à la production plus importante de benzène et de toluène.

En effet l'augmentation de la température au delà de 620°C, favorise non seulement la déshydrogénation mais également et de façon très marquée le crakage de la molécule d'éthylbenzène (crakage qui traduit la chute très importante de la sélectivité).

b) Effet de la concentration en palladium:

L'effet de la quantité de palladium imprégnée sur la bentonite, déjà illustré par les tableaux IV-1 et IV-2, est repris par les tableaux IV-5 et IV-6 ainsi que les figures IV-8 et IV-9 qui suivent. Rappelons que les valeurs rapportées correspondent à des échantillons prélevés au bout de 20 minutes de mise en oeuvre du catalyseur.

concentration en Pd (%poids)	taux de conversion (% molaire)	sélectivité en styrène (%molaire)
0,31	5,70 (18,50)*	73,31 (71,62)
0,61	7,25 (28,40)	72,40 (53,70)
0,98	15,52 (48,95)	82,02 (69,96)
1,21	22,04 (60,60)	80,74 (64,00)
1,44	19,25 (63,80)	76,56 (58,40)
1,89	11,61 (43,69)	79,10 (70,00)

Tableau IV-5: Effet de la concentration en palladium sur le taux de conversion et la sélectivité en styrène.
(conditions opératoires: T=620°C, V.V.H=0,34h⁻¹, H₂O/EB=20)

Remarque: ()* valeurs extrapolées à t=0mn

concentration en Pd(%poids)	Rendement molaire (%)		
	styrène	benzène	toluène
0,31	4,10 (13,00)*	0,75 (3,75)	0,57 (1,75)
0,61	5,15 (15,25)	1,21 (8,50)	0,63 (3,50)
0,98	12,49 (33,60)	2,08 (10,88)	0,58 (4,40)
1,21	17,46 (38,40)	3,50 (14,40)	0,93 (6,40)
1,44	14,46 (37,60)	3,56 (19,60)	1,11 (7,60)
1,89	9,01 (30,00)	1,63 (10,00)	0,67 (3,60)

Tableau IV-6: Effet de la concentration en Pd sur le rendement molaire en styrène, benzène et toluène.

(conditions opératoires: T=620°C, V.V.H=0,84h⁻¹, H₂O/EB =20)

Remarque: ()* valeurs extrapolées à t=0mn.

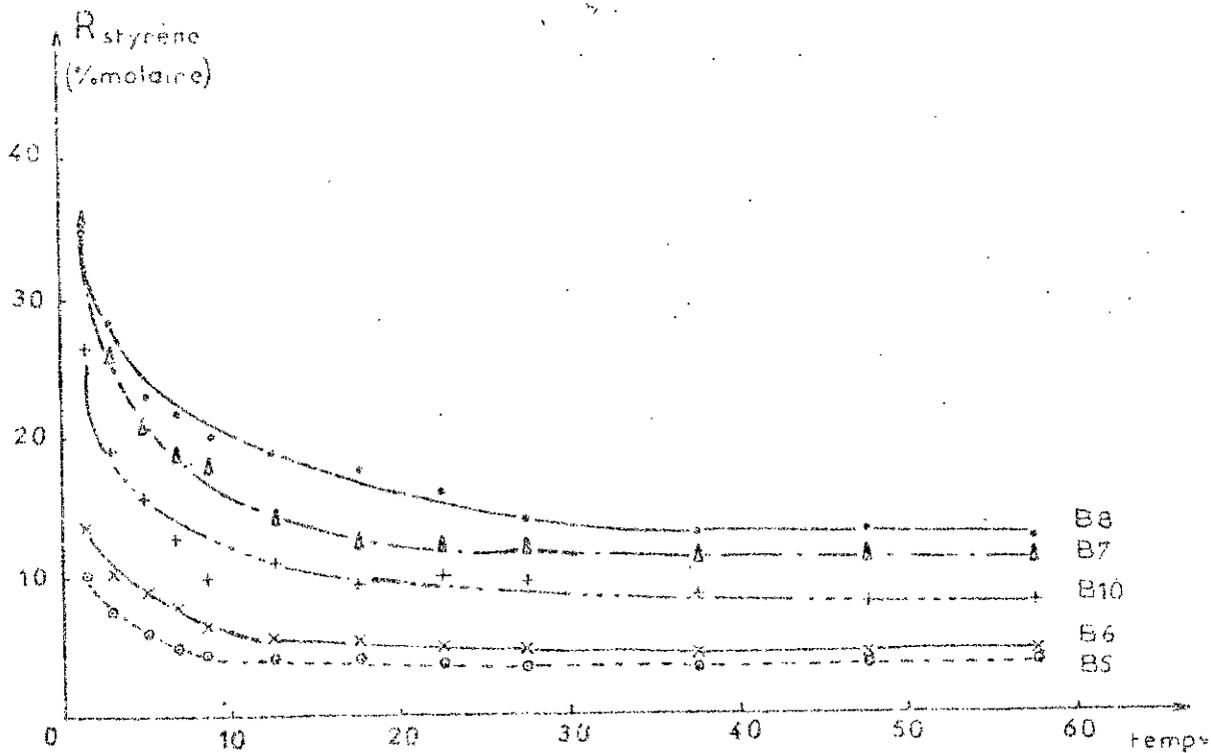


Figure IV-8: Evolution, en fonction du temps, du rendement en styrene pour différentes concentrations en palladium. (conditions opératoires: $T=620^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{E.B}=20$, $\text{V.V.H}=0,84\text{h}^{-1}$)

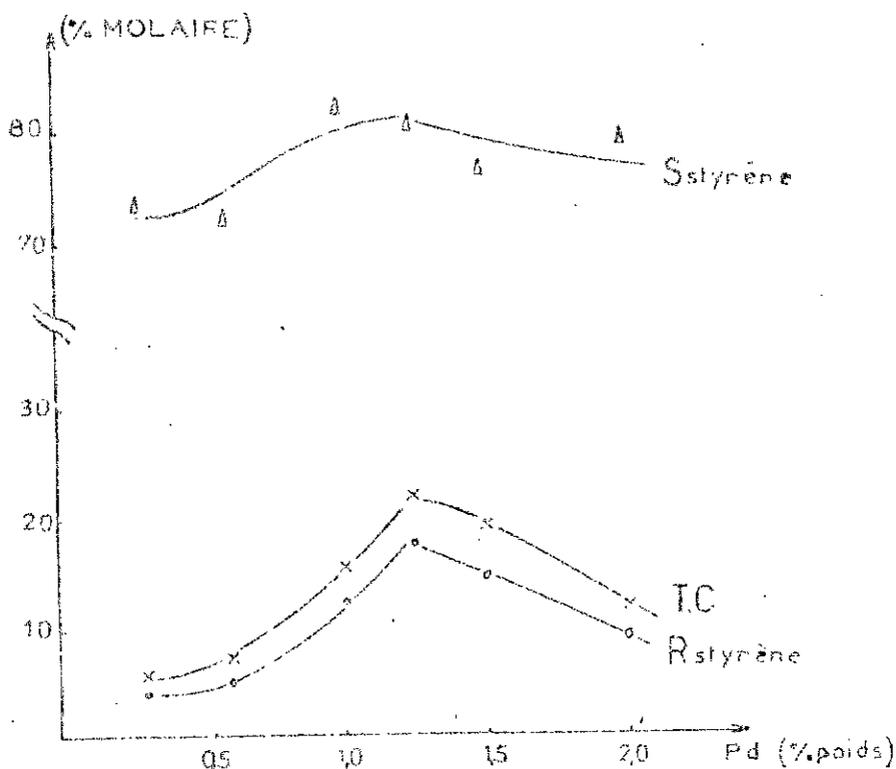


Figure IV-9: Rendement, sélectivité et taux de conversion en fonction de la concentration en palladium (conditions opératoires: $T=620^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{E.B}=20$, $\text{V.V.H}=0,84\text{h}^{-1}$, $t=20\text{mn}$)

Discussion des résultats:

On remarque que la courbe de l'activité du catalyseur ainsi préparé présente un maximum pour une concentration en palladium de 1,20 à 1,30 % poids. Au delà de cette concentration, l'activité du catalyseur diminue. On observe également, en ce point, la meilleure sélectivité en styrène.

Nous pensons que pour cette concentration, nous sommes susceptible d'atteindre la meilleure dispersion de la phase métallique sur le support bentonitique. Cette dispersion correspondrait à des cristallites de petites dimensions.

Pour des concentrations plus importantes en palladium, il y aurait un phénomène d'agglomération entraînant des cristallites de plus grandes dimensions et donc une dispersion moins importante.

c) Effet de la vitesse globale:

L'effet de la vitesse globale ou spatiale sur l'activité du catalyseur a été également étudié.

Les résultats obtenus, pour le catalyseur B7, sont rapportés par les tableaux IV-7 et IV-8 ainsi que les figures IV-10 et IV-11 suivants:

V.V.H (h ⁻¹)	taux de conversion (%molaire)	sélectivité en styrène (%molaire)
0,30	27,89 (72,00)*	69,33 (68,13)
0,55	19,12 (60,40)	71,11 (71,82)
0,70	20,05 (60,21)	74,88 (71,80)
0,84	15,52 (48,95)	82,02 (69,96)

Tableau IV-7: Effet de la V.V.H. sur le taux de conversion et la sélectivité en styrène de l'échantillon B7.
(conditions opératoires: T=620°C, H₂O/EB=20, t=20mn)

V.V.H. (h ⁻¹)	rendement molaire			BZ/ TOL
	styrène	benzène	toluène	
0,30	18,97 (54,80)	6,48 (14,60)	2,36 (6,20)	2,75
0,55	13,34 (44,00)	4,34 (12,40)	1,36 (4,40)	3,19
0,70	14,73 (42,00)	3,99 (10,00)	0,97 (4,80)	4,11
0,84	12,48 (33,60)	2,08 (10,88)	0,58 (4,40)	3,59

Tableau IV-8: Effet de la V.V.H. sur le rendement molaire en styrène, benzène et toluène de l'échantillon B7.
(conditions opératoires: T=620°C, H₂O/EB=20, t=20mn)

Remarque: () * valeurs extrapolées à t=0mn

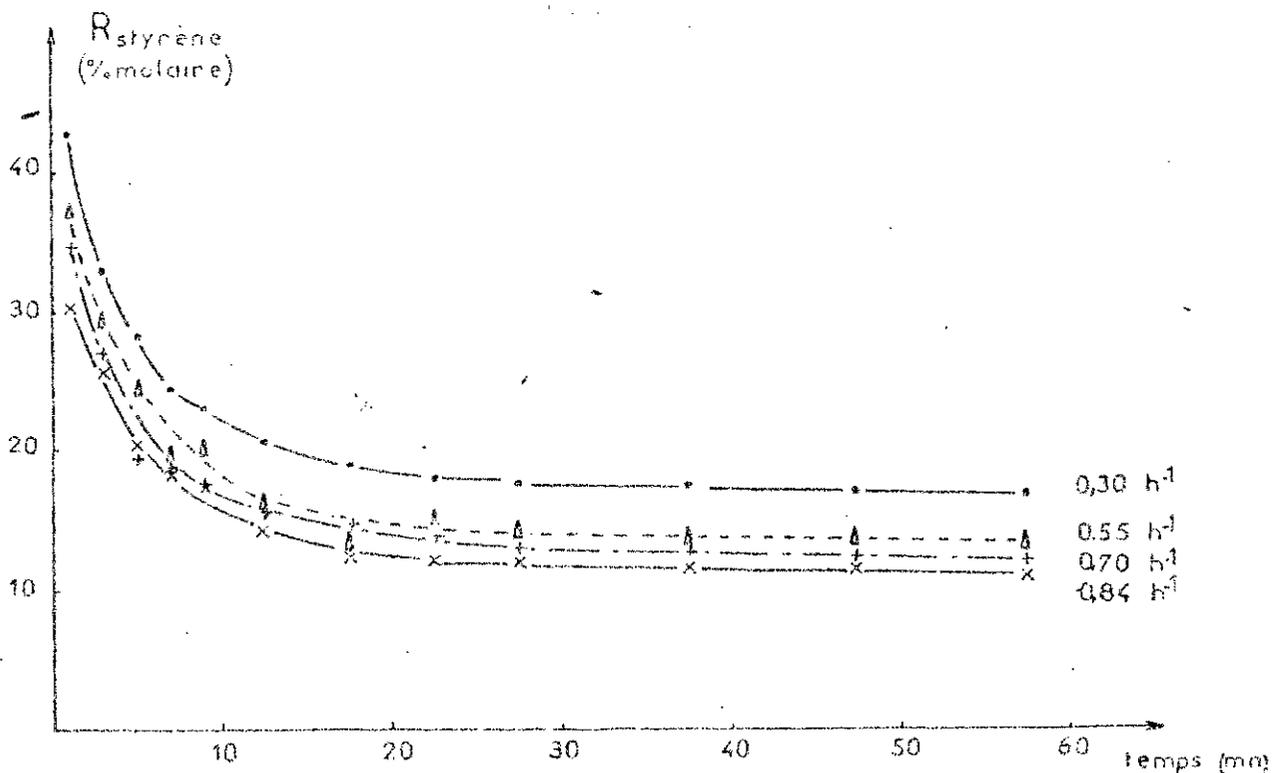


Figure IV-10: Evolution en fonction du temps, du rendement en styrène pour différentes vitesses spatiales. (conditions opératoires catalyseur B7, $T=620^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{E.B.}=20$)

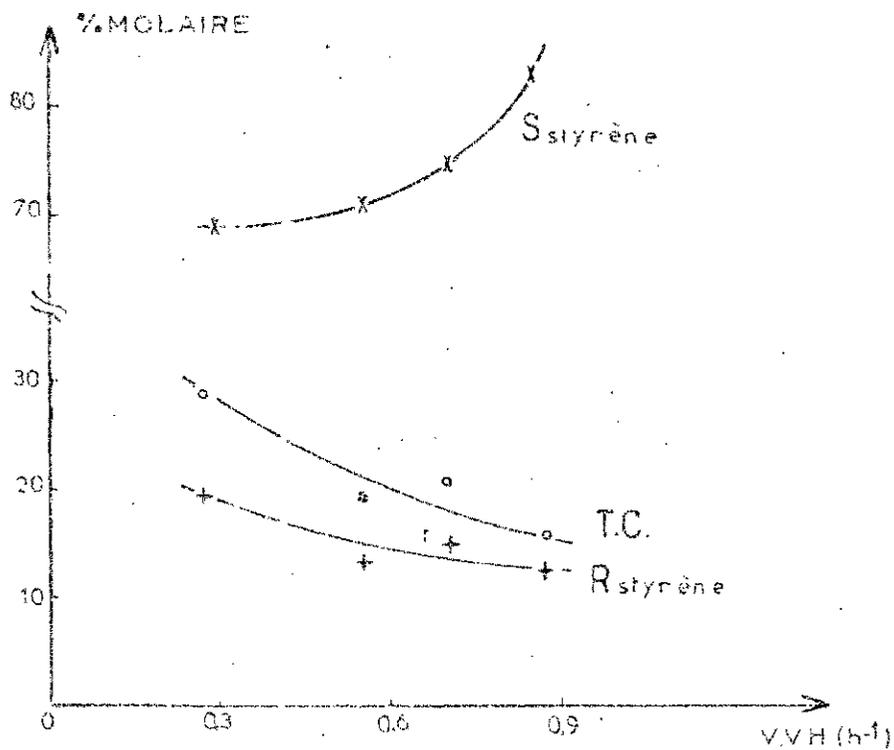


Figure IV-11: Rendement sélectivité et taux de conversion en fonction de la vitesse spatiale. (conditions opératoires catalyseur B7, $T=620^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{EB}=20$, $t=20\text{mn}$)

Discussion des résultats:

On voit d'une façon générale que le taux de conversion globale augmente lorsque la vitesse spatiale diminue. Il en est de même pour le rendement en styrène, alors que la sélectivité, elle, diminue. Ceci suggère que lorsque la vitesse spatiale diminue, la réaction de crackage de la molécule d'éthylbenzène est beaucoup plus favorisée que la réaction de déshydrogénation, entraînant des quantités de benzène et de toluène de plus en plus importantes.

IV-2-3: Conclusion:

Les solides que nous avons étudiés subissent des transformations lorsqu'ils sont en contact avec les réactifs (eau, éthylbenzène). Ces modifications peuvent être à l'origine de la forte désactivation observée.

La vapeur d'eau pourrait, alors, jouer un rôle d'inhibiteur sur la réaction de déshydrogénation.

Nous notons également une diminution des aires spécifiques des échantillons neufs; diminution qui pourrait s'expliquer par un dépôt de coke entraînant un blocage superficiel des sites actifs.

Afin de valoriser les résultats expérimentaux acquis, nous avons effectué quelques expériences complémentaires qui nous paraissent importantes pour comprendre le fonctionnement des solides.

Ces expériences ont trait avec les rôles que peuvent jouer: le dépôt de coke, la vapeur d'eau et la surface du solide.

Il s'agit là donc de l'étude de quelques aspects de la catalyse qui est l'objet de notre cinquième chapitre.

CHAPITRE

ASPECTS DE LA CATALANISME

Nous recherchons dans ce chapitre à valoriser les résultats expérimentaux déjà acquis.

Nous envisagerons successivement les rôles:

- du dépôt de coke,
- de la vapeur d'eau
- de la surface du solide.

V-1 Dépôt de coke:

La désactivation des catalyseurs nous intéresse à plus d'un point de vue. D'abord, pour les solides qui ont une activité initiale très grande, il faut chercher à la conserver et donc comprendre les causes de la baisse constatée par la suite. Ensuite, il est important d'obtenir à partir de mesures de courte durée, des informations sur l'activité au bout de périodes plus longues (ordre du mois et plus) qui permettraient de compléter la sélectivité des solides.

Certes, notre étude ne permettra pas de réponses précises à ces questions mais peut contribuer à un approfondissement ultérieur des phénomènes.

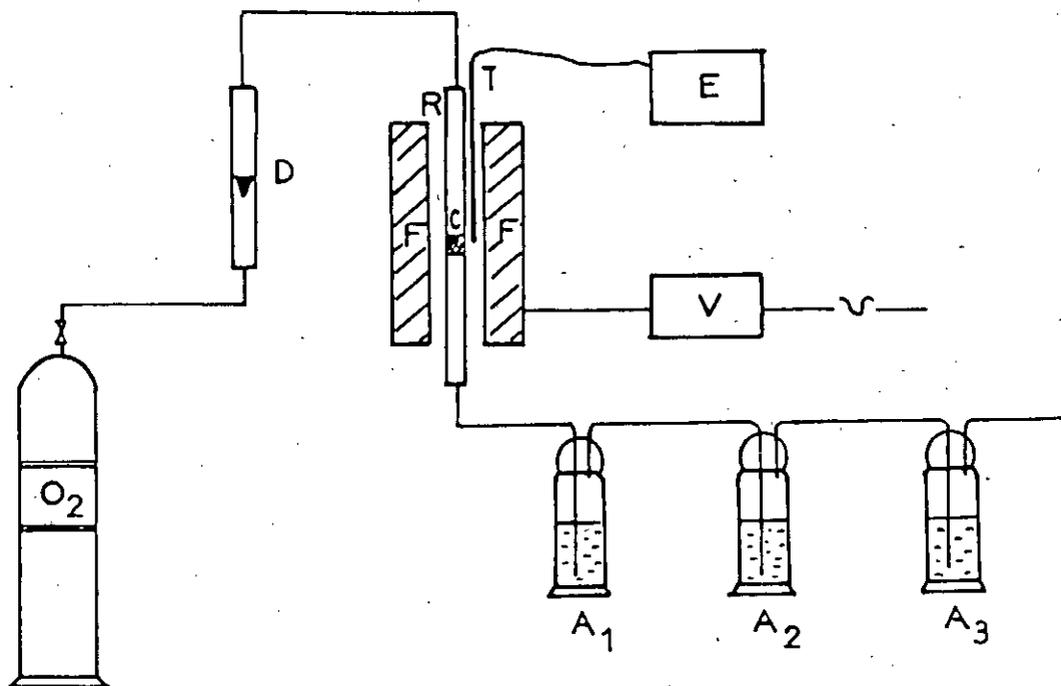
Au cours de leur fonctionnement ou même parfois au cours de périodes d'inactivité, les catalyseurs ne conservent pas toujours leur intégrité physique et chimique. Ils subissent des altérations conduisant à une désactivation plus ou moins rapide. Les principales causes de désactivation sont:

- le dépôt progressif de goudron plus ou moins cokéfiable venant obturer les pores actifs et conduisant à terme à l'étouffement du catalyseur,
- l'empoisonnement provoqué par des substances contenues dans la charge à teneur parfois infime voir indécélable,
- une lente transformation structurale de l'espèce catalytique ou l'agglomération et la croissance de microcristallites conduisant à une diminution progressive du nombre de sites actifs par unité de surface (diminution de la surface active).

Le dépôt de coke semble l'une des principales causes de désactivation.

Des mesures de la teneur en carbone sur les solides après fonctionnement ont été effectuées par oxydation sous courant d'oxygène, à température programmée entre 25 et 500°C, avec une augmentation linéaire dans le temps d'environ 15°/mn.

Le dispositif expérimental utilisé est représenté par la figure V-1 suivante:



avec:

D: Débitmètre

E: Enregistreur

V: Variateur de tension

F: Four

C: Echantillon de catalyseur

R: Réacteur en pyrex

A1: Absorbéur 1

A2: Absorbéur 2

A3: Absorbéur 3

Figure V-1: Schéma du dispositif expérimental pour mesurer des teneurs en carbone.

Un échantillon C de 2 grammes d'un catalyseur carboné est disposé dans un réacteur tubulaire en pyrex. Le réacteur est chauffé électriquement via un variateur de tension permettant de réguler la montée en température. Un courant d'oxygène de 10 l/h environ traverse le tube en pyrex. Le gaz carbonique résultant de la combustion du carbone est absorbé par de la potasse après trois barbotages successifs à travers trois absorbeurs A1, A2, A3. La quantité de gaz absorbée est déterminée par conductimétrie.

a) Effet de la concentration en Pd sur la quantité de carbone déposée:

Les résultats obtenus à partir d'échantillons de catalyseurs usagés, issus de la mise en oeuvre dans les conditions suivantes: $T = 620^{\circ}\text{C}$, V.V.H. = $0,84 \text{ h}^{-1}$, rapport molaire $\text{H}_2\text{C}/\text{EB} = 20$, temps = 1 heure (cf. Paragraphe IV-2-2), sont consignés dans le tableau V-1 suivant et rapportés par la figure V-2.

échantillon	B6	B7	B8	B9	B10
concentration en Pd (%poids)	0,61	0,98	1,21	1,44	1,89
rendement en styrène (%mol)	4,10	11,07	12,39	12,73	7,60
carbone % poids	0,15	0,56	1,16	1,03	0,53

Tableau V-1 : Effet de la quantité de palladium sur la quantité de coke déposée et sur l'activité déshydrogénante. (conditions opératoires: $T=620^{\circ}\text{C}$, V.V.H= $0,84\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{E.B}=20$, $t=1\text{h}$)

D'après le tableau V-I, nous constatons que la quantité de carbone déposée augmente avec la quantité de palladium présente sur la bentonite. Elle est maximale pour le catalyseur B8. Le rendement en styrène évolue également dans le même sens.

Nous pouvons donc dire, en d'autres termes, que le degré de cokéfaction est proportionnel à l'activité déshydrogénante de la phase active.

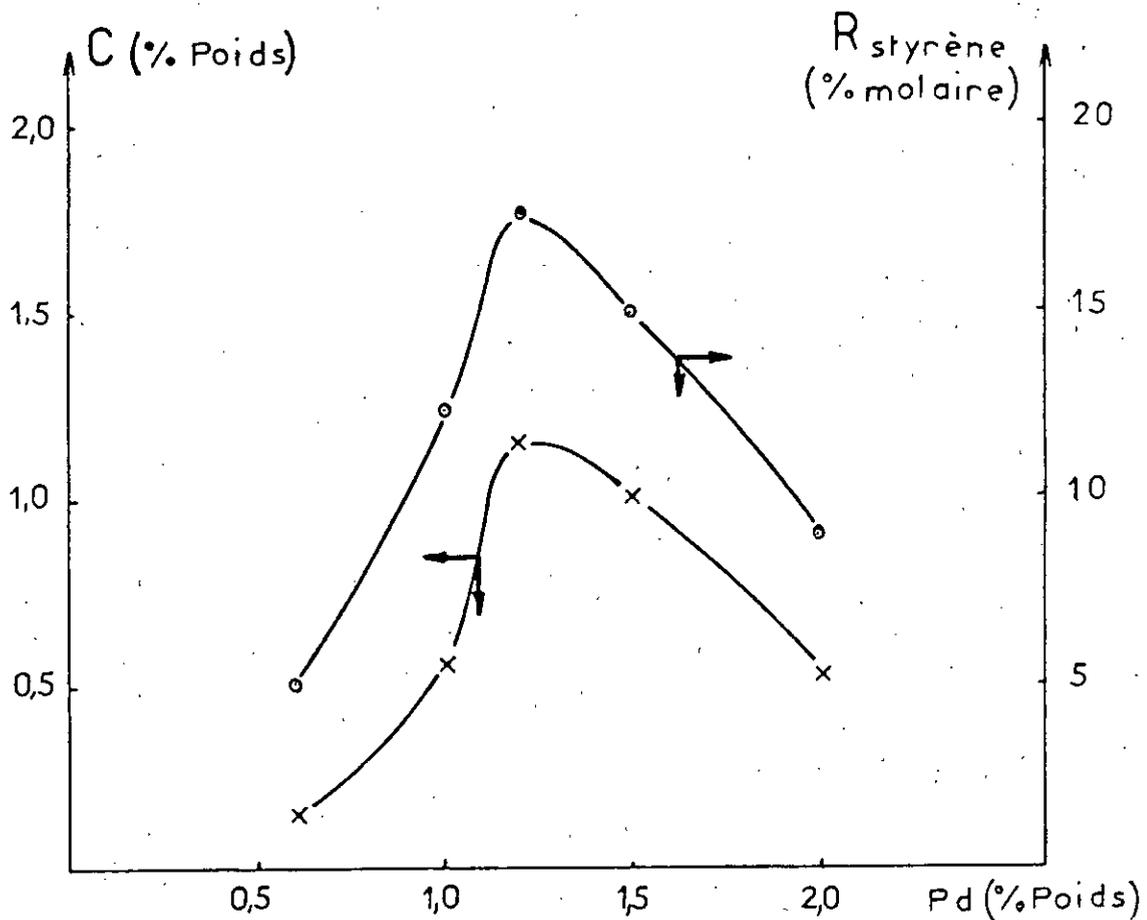


Figure V-2: Corrélation entre le % massique de coke déposé et le rendement en styrène en fonction de la concentration en palladium.
 (conditions opératoires: $T=620^{\circ}\text{C}$, $V.V.H=0,84\text{h}^{-1}$, $t=1\text{h}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{E.B}=20$).

b) Effet des paramètres: température, vitesse globale et pression de vapeur d'eau sur la quantité de carbone:

Une série de mesures a été effectuée sur des échantillons B7 usagés.

Les conditions de mise en oeuvre ainsi que les mesures de taux de carbone sont consignées dans le tableau V-2 suivant:

échantillon N°	carbone % poids	condition de mise en oeuvre
01	0,30	T=490°C, V.V.H=0,84h ⁻¹ , H ₂ O/EB=20
02	0,45	T=560°C, V.V.H=0,84h ⁻¹ , H ₂ O/EB=20
03	0,83	T=690°C, V.V.H=0,84h ⁻¹ , H ₂ O/EB=20
04	1,20	T=620°C, V.V.H=0,30h ⁻¹ , H ₂ O/EB=20
05	1,05	T=620°C, V.V.H=0,55h ⁻¹ , H ₂ O/EB=20
06	0,93	T=620°C, V.V.H=0,70h ⁻¹ , H ₂ O/EB=20
07	1,39	T=620°C, V.V.H=0,84h ⁻¹ , H ₂ O/EB=0
08	1,37	T=620°C, V.V.H=0,84h ⁻¹ , H ₂ O/EB=1
09	1,23	T=620°C, V.V.H=0,84h ⁻¹ , H ₂ O/EB=5
10	0,72	T=620°C, V.V.H=0,84h ⁻¹ , H ₂ O/EB=10
11	0,56	T=620°C, V.V.H=0,84h ⁻¹ , H ₂ O/EB=20
12	0,31	T=620°C, V.V.H=0,84h ⁻¹ , H ₂ O/EB=27

Tableau V-2 : pourcentage poids de carbone à partir d'échantillons B7 usagé dans des conditions de mise en oeuvre diverses.

A partir de cette deuxième série de mesures, il ressort: - qu'une élévation de la température a tendance à favoriser la formation de carbone, et donc l'activité déshydrogénante du catalyseur.

Ce résultat est assez prévisible compte tenu du fait que l'on favorise ainsi en premier lieu la déshydrogénation mais également le craquage des molécules hydrocarbures.

- que la diminution de la vitesse spatiale du réactif fait croître également la quantité de carbone déposée.

- et que l'augmentation de la vapeur d'eau diminue considérablement le dépôt de coke. (Cet effet sera plus longuement étudié dans le prochain paragraphe).

V-2 Rôle de la vapeur d'eau:

En faisant varier la pression partielle de la vapeur d'eau, autrement dit le rapport molaire H₂O/EB, nous avons tenté de mettre en évidence l'effet de celle-ci sur l'activité du catalyseur.

Les résultats des essais menés dans ce sens sur le catalyseur B7 sont rapportés dans les tableaux V-3 et V-4 et illustrés par les figures V-3 et V-4.

H ₂ O/EB molaire	taux de conversion (% molaire)	sélectivité en styrène (% molaire)
0	34,60 (42,00)*	73,64 (48,80)
1	31,75 (38,21)	73,16 (47,36)
5	21,31 (35,75)	73,03 (76,65)
10	15,66 (40,00)	81,22 (86,71)
20	15,52 (48,95)	82,02 (69,96)
27	26,74 (44,00)	78,29 (73,50)

Tableau V-3: Effet de la vapeur d'eau sur le taux de conversion et la sélectivité de l'échantillon B7.
(conditions opératoires: T=620°C, V.V.H=0,84h⁻¹, t=20mn).

H ₂ O/EB molaire	rendement molaire (%)			BZ/ TOL
	styrène	benzène	toluène	
0	25,00 (18,00)	4,20 (13,60)	5,75 (8,80)	0,73
1	22,79 (18,60)	3,80 (13,20)	5,14 (8,20)	0,74
5	15,27 (26,80)	2,89 (12,95)	3,07 (6,77)	0,94
10	12,48 (35,20)	1,98 (11,73)	1,01 (3,27)	1,96
20	12,49 (33,60)	2,08 (10,88)	0,58 (4,40)	3,59
27	20,57 (32,00)	4,90 (10,00)	1,07 (3,60)	4,58

Tableau V-4: Effet de la vapeur d'eau sur le rendement molaire en styrène, benzène et toluène de l'échantillon B7.
(Conditions opératoires: T=620°C, V.V.H=0,84h⁻¹, t=20mn).

Remarque: () * valeurs extrapolées à t=0mn.

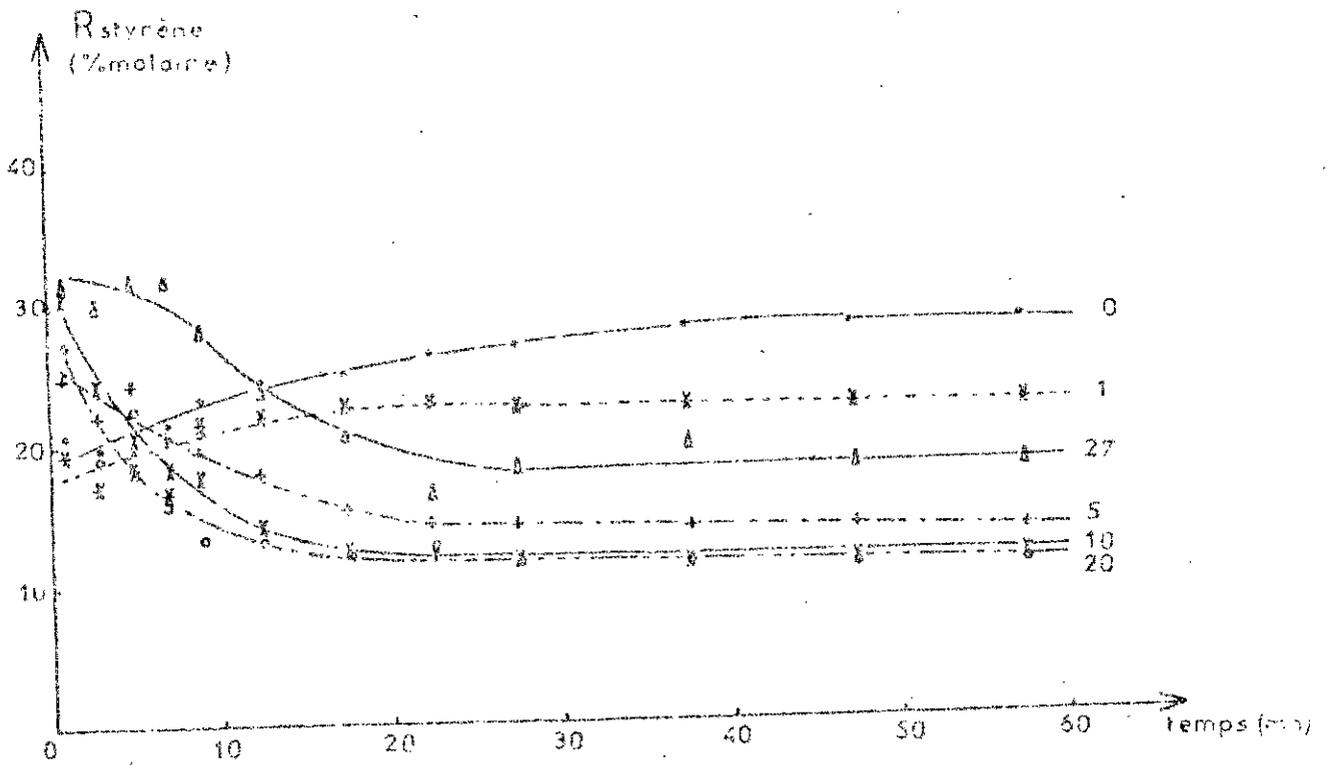


Figure V-4: Evolution, en fonction du temps, du rendement en styrène pour différents rapports molaires H₂O/E.B pour le catalyseur B7. (conditions opératoires: T = 620°C, V.V.H = 0,84h⁻¹)

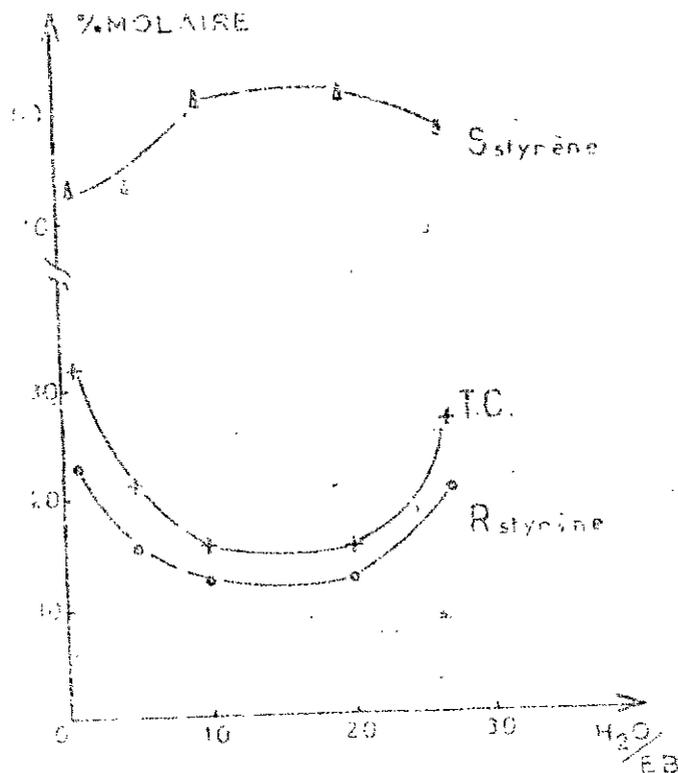


Figure V-5: Rendement, sélectivité et taux de conversion en fonction du rapport molaire H₂O/E.B pour le catalyseur B7. (conditions opératoires: T = 620°C, V.V.H = 0,84h⁻¹, t = 20 min)

Discussion:

Il apparaît, comme il a déjà été constaté, une décroissance rapide du rendement en styrène pendant les 20 premières minutes qui suivent le début du test. La décroissance est d'autant plus importante que le rapport molaire H₂O/EB augmente de 5 à 20.

La même allure, mais moins marquée, est observée lorsqu'on continue à augmenter la pression partielle de la vapeur d'eau et ce, jusqu'à un rapport molaire H₂O/EB de 27 mais avec un rendement en styrène supérieur à celui obtenu dans le cas de H₂O/EB égal à 5.

Pour des pressions partielles de vapeur d'eau plus faibles (H₂O/EB < 5), et contrairement aux cas précédents, la décroissance de l'activité est moins marquée: on arrive à des rendements en styrène qui augmentent lorsque le rapport molaire H₂O/EB tend vers zéro.

L'effet de la pression de vapeur d'eau est mieux illustré lorsqu'on porte: le taux de conversion global, le rendement et la sélectivité en styrène en fonction du rapport molaire H₂O/EB (cf figure V-4) au temps t égal à 20 minutes.

On note une diminution de l'activité du catalyseur lorsque le rapport molaire H₂O/EB varie de 0 à 10, une stabilisation pour un rapport compris entre 10 et 20 puis une augmentation lorsque H₂O/EB devient supérieur à 20. Par contre on observe une meilleure sélectivité en styrène pour une pression partielle correspondant à un rapport compris entre 10 et 20.

L'analyse quantitative du coke déposé sur les différents échantillons de B7 (cf. Paragraphe V-1) montre que lorsque la pression de vapeur d'eau augmente, le pourcentage massique en coke diminue (cf. Tableau V-5 ci-dessous). Ceci est d'autant plus remarquable lorsque la pression de vapeur d'eau augmente, ce qui indique l'effet décokéfiant de cette vapeur d'eau sur le catalyseur.

H ₂ O EB molaire	0	1	5	10	20	27
% C	1,39	1,37	1,23	0,72	0,56	0,31

Tableau V-5: effet de la vapeur d'eau sur la quantité de coke déposée sur l'échantillon B7.
(conditions opératoires: T=620°C, V.V.H=0,84h⁻¹, t=1h).

Ainsi, il vient que l'effet de la vapeur d'eau sur l'activité du catalyseur et son "cokage" à faible pression ($H_2O/EB < 15$) est différent de celui à haute pression ($H_2O/EB > 15$)

À faible pression, la vapeur d'eau exerce un effet inhibiteur essentiellement sur la réaction de déshydrogénation. Nous pensons qu'il se produit une altération de la surface métallique par oxydation partielle du palladium et par dépôt de coke. Lorsque la pression de vapeur augmente, la tendance qu'a le métal à s'oxyder se trouve sans doute renforcée, ce qui n'explique pas l'augmentation de l'activité catalytique observée. Cette augmentation de la pression de vapeur d'eau pourrait en revanche être beaucoup plus favorable à une "décokéification" du catalyseur ce qui libérerait des sites actifs et tendrait à une augmentation de l'activité catalytique.

V-3 Rôle de la surface du catalyseur:

En catalyse hétérogène, il est généralement très intéressant de fabriquer des solides de grande surface.

Cependant en ce qui concerne la déshydrogénation de l'éthylbenzène et comme il a été déjà souligné dans le chapitre I paragraphe I-3-3 cet avantage n'est pas évident.

Pour tenter de voir l'effet de celle-ci, nous avons procédé à la mise en oeuvre des catalyseurs A's, S's et B's. (rappelons que ces catalyseurs sont préparés par imprégnation de 0,6% poids de palladium respectivement sur support préformé d'une alumine, d'une silice et d'une bentonite).

L'activité de ces catalyseurs, exprimée en mole par heure et par gramme de catalyseur ($\text{mole}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), en fonction du temps est illustrée par la figure V-5.

En travaillant successivement avec un rapport molaire H_2O/EB de 20 et de 0, on montre l'effet inhibiteur joué par la vapeur d'eau sur l'activité des catalyseurs considérés.

Dans tous les cas, on voit que la silice imprégnée de palladium présente la meilleure activité. Elle est suivie par l'alumine et enfin par la bentonite.

Le tableau V-6 suivant résume quelques résultats obtenus mettant en valeur le rôle de la surface du catalyseur.

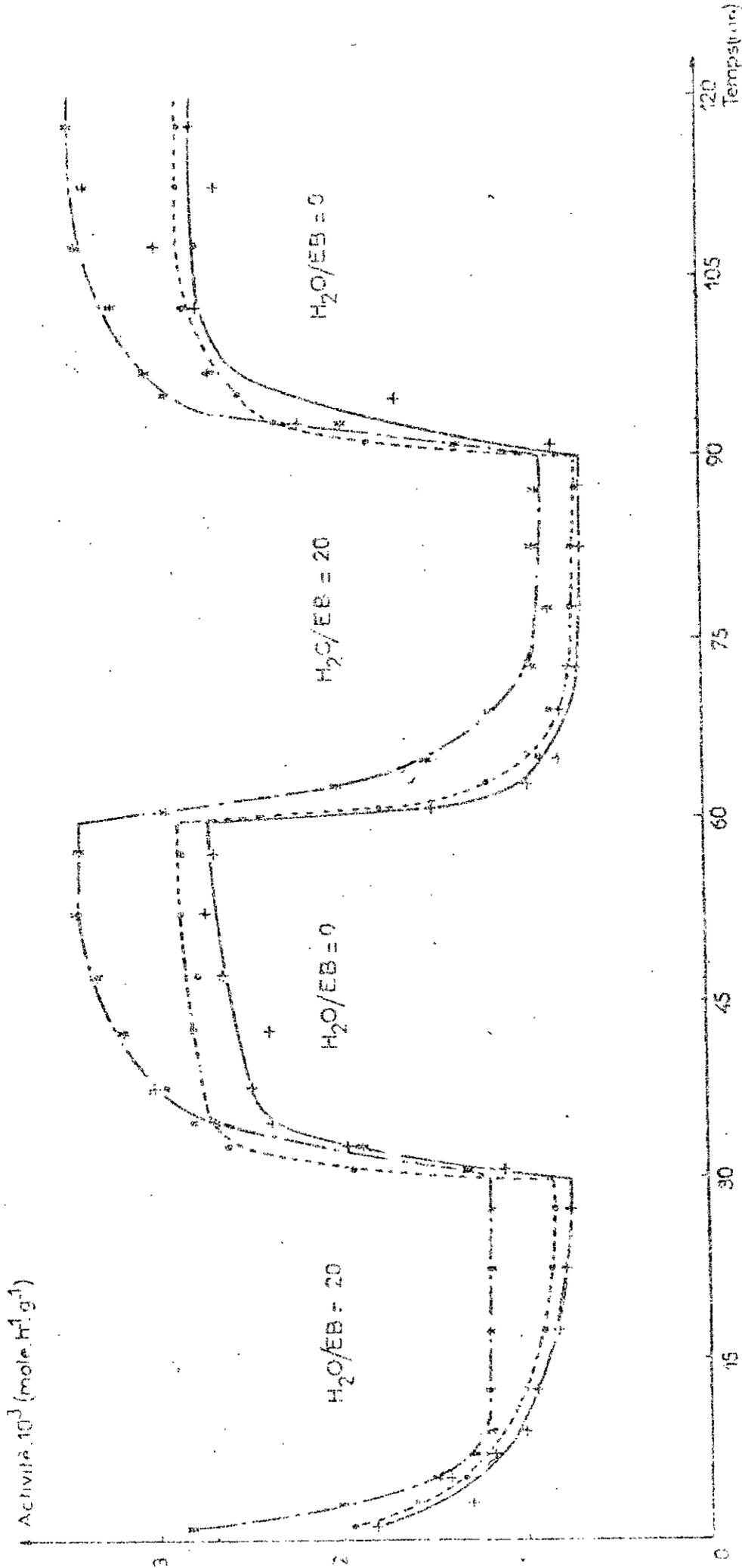


Figure V-5: Evolution, en fonction du temps, de l'activité des catalyseurs B's, A's et S's pour H₂O/E.B. égal à 0 et 20. (conditions opératoires: T= 620°C, V.V.H= 0,84h⁻¹).

*: échantillon S's; .: échantillon A's; +: échantillon B's.

catalyseur	S (m ² .g ⁻¹)	H ₂ O/EB (molaire)	activité x 10 ³ (mole.h ⁻¹ .g ⁻¹)	sélectivité (%molaire)
B _s '	54	0	2,62	67,15
		20	0,82	74,42
A _s '	84	0	2,76	72,17
		20	0,90	77,77
S _s '	195	0	3,32	69,39
		20	1,04	80,75

Tableau V-6: Corrélation entre les surfaces spécifiques, les activités et sélectivités en styrène des O3 catalyseurs B's, A's et S's.
(Conditions opératoires: T=620°C, V.V.H=0,84h⁻¹, temps=20mn).

D'après le tableau ci-dessus c'est bien le support présentant la plus grande surface spécifique qui offre la meilleure activité. En effet, ceci pourrait être dû à une plus grande dispersion de la phase active.

Des résultats analogues ont été obtenus à partir d'échantillons B's, A's et S's (imprégnés de 1,25% poids de palladium) comme le montrent le tableau V-7 et la figure V-6 qui suivent:

catalyseur	S (m ² .g ⁻¹)	H ₂ O/EB (molaire)	activité x 10 ³ (mole.h ⁻¹ .g ⁻¹)	sélectivité (%molaire)
B _s '	54	0	3,69	71,43
		20	1,25	83,21
A _s '	84	0	4,61	71,49
		20	1,20	85,25
S _s '	195	0	6,44	72,47
		20	1,51	90,91

Tableau V-7: Corrélation entre les surfaces spécifiques, les activités et sélectivités en styrène des O3 catalyseurs B's, A's et S's.
(Conditions opératoires: T=620°C, V.V.H=0.84h⁻¹, temps=20mn).

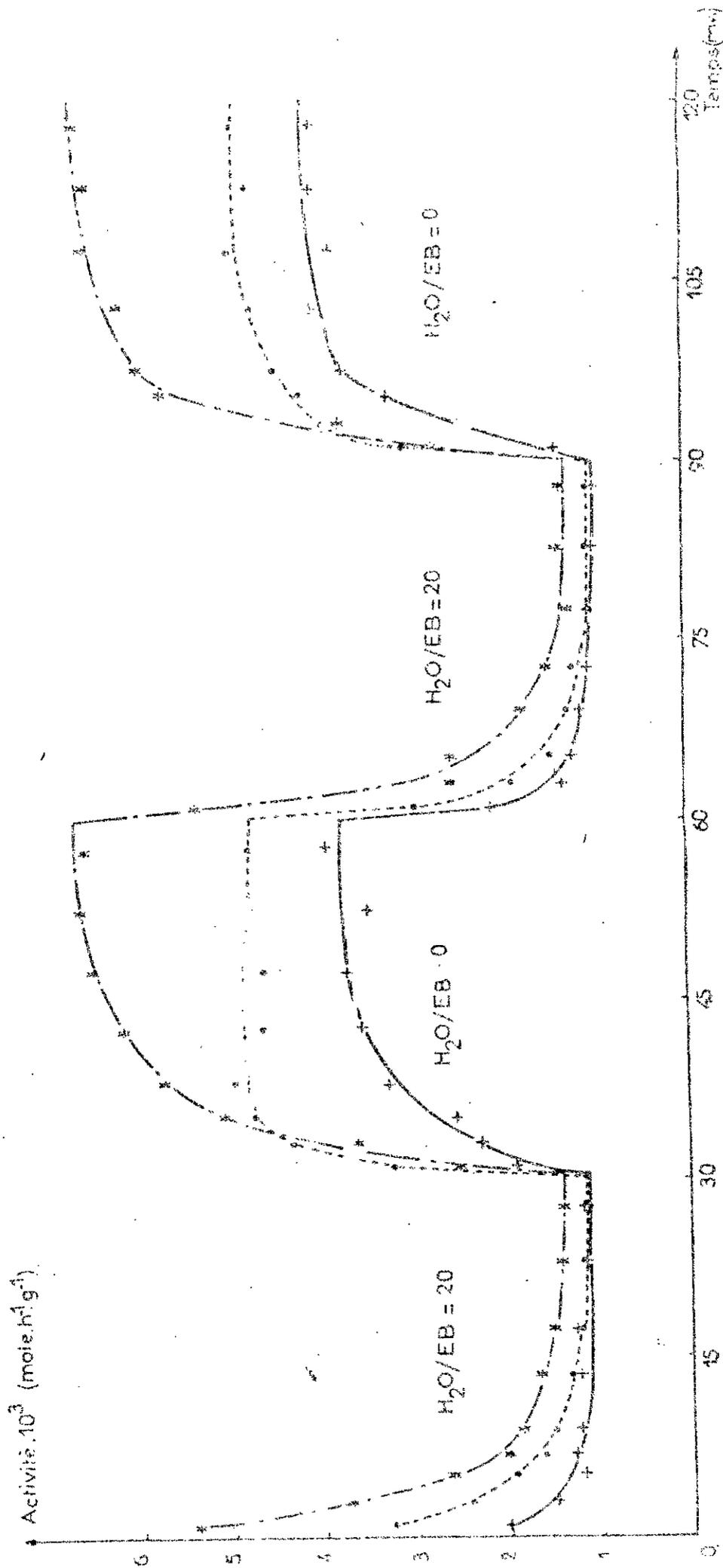


Figure V-6: Evolution en fonction du temps, de l'activité des catalyseurs B's, A's et S's pour H_2O/EB égal à 0 et 20. (conditions opératoires: $T=620^\circ C$, $V.V.H=0,84h^{-1}$.)

*: échantillon S's; ·: échantillon A's; +: échantillon B's.

Les valeurs de surfaces spécifiques mentionnées dans le tableau V-7 correspondent aux surface spécifiques des échantillons B's, A's et S's. Nous prendrons ces mêmes valeurs pour les surfaces spécifiques des échantillons B's, A's et S's et ce car l'augmentation d'une faible quantité de la concentration en palladium n'entraîne pas de changement notable sur la surface spécifique.

Notons en outre, que quelque soit le support utilisé, les sélectivités en styrène sont assez comparables et demeurent relativement faibles.

CONCLUSION

Le but de notre travail était l'élaboration de catalyseurs, à base d'une argile bentonitique, susceptibles d'activer la réaction de déshydrogénation de l'éthylbenzène.

Nous avons préparé une série de catalyseurs "bentonite-Pd" par imprégnation d'un sel précurseur de palladium.

L'étude structurale de la bentonite ainsi que des catalyseurs "bentonite-Pd" préparés, nous a révélé des surfaces spécifiques relativement faibles (50 à 60 m². g⁻¹). L'utilisation de la méthode "t" a mis en évidence une microporosité dans l'échantillon de bentonite utilisé, entraînant un volume poreux faible et un diamètre moyen des pores de l'ordre de 40 Å. La forme de ces pores se rapproche beaucoup plus des pores à parois parallèles avec une légère réduction à l'entrée.

L'imprégnation du sel précurseur de palladium entraîne une légère augmentation de l'aire spécifique et du volume poreux des catalyseurs résultants.

Les mesures d'analyse thermogravimétrique différentielle montrent, en plus des différents phénomènes observés sur une montmorillonite, que le sel précurseur de Pd se décompose aux alentours de 300°C.

Par spectroscopie infrarouge, nous observons des vibrations de NH₃ associé au Cl se situant autour de 1400 cm⁻¹. Les vibrations de NH₃ associé au Pd ne sont pas observées: celles-ci étant masquées par les vibrations de Si-O apparaissant aux mêmes fréquences.

L'activité des catalyseurs préparés, a été mesurée dans le cas d'une réaction test: la déshydrogénation de l'éthylbenzène.

Il s'avère que pour des conditions opératoires données, la concentration en palladium a une grande influence sur l'activité du catalyseur. On observe une augmentation de celle-ci avec la concentration en Pd jusqu'à une teneur de 1,2 à 1,3 % poids puis une diminution. C'est pour cette teneur qu'on observe la meilleure sélectivité en styrène avec le plus bas rapport benzène/toluène.

Pour expliquer ceci, nous avons pensé, que pour cette teneur en Pd, nous sommes susceptibles d'atteindre la meilleure dispersion de la phase active sur le support que dans les autres cas.

L'étude du rôle que peut jouer la vapeur d'eau sur l'activité des catalyseurs "bentonite-Fd", nous a révélé un effet inhibiteur de celle-ci. A faible pression partielle de vapeur d'eau, l'inhibition affecte essentiellement la réaction de déshydrogénation. Pour des pressions plus importantes, l'activité globale tend à augmenter au détriment de la sélectivité.

L'effet de la température de réaction a été également étudié sur le catalyseur "bentonite-Pd 1%". Nous avons montré que le taux de conversion et le rendement en styrène augmentent avec la température ce qui vérifie l'endothermicité de la réaction, par contre, pour des températures au delà des températures 610-620°C, la sélectivité en styrène diminue.

La vitesse spatiale du réactif influe également sur l'activité du catalyseur. En effet, lorsque celle-ci diminue, on observe une augmentation de l'activité et du rendement en styrène au détriment de la sélectivité.

L'analyse quantitative du coke déposé sur les catalyseurs "usagés" permet de conclure que le dépôt de coke est directement proportionnel à l'activité déshydrogénante du catalyseur, et que la vapeur d'eau joue, en plus du rôle de dilution du réactif et d'apport d'énergie, un rôle "décokéfiant" de la surface du catalyseur.

L'étude structurale de ces catalyseurs "usagés" a permis également de remarquer une diminution très importante de l'aire spécifique, due à une obturation partielle et/ou complète des pores. Ceci a entraîné la forme bouteille d'encre avec un rapport: rayon interne /rayon externe, plus important pour ces pores. On note également une diminution du volume poreux total.

La préparation d'autres catalyseurs en l'occurrence "alumine-Pd", "silice-Pd" et "bentonite-Pd" sur des supports déjà préformés, a été effectuée afin de mettre en évidence deux effets:

- l'effet de la surface spécifique du support sur l'activité du catalyseur résultant,

- et l'influence du mode de préparation du catalyseur.

Nous avons ainsi montré que plus la surface du support augmente plus l'activité du catalyseur est importante et ce pour une même teneur en Palladium et de mêmes conditions de préparation et de mise en oeuvre des catalyseurs.

En écartant toute hypothèse possible d'interaction entre le support et la phase active, il est logique de concevoir dans ce cas pour expliquer ceci, que plus la surface spécifique du support est importante, meilleure sera la dispersion de la phase active sur celui-ci. De plus le volume poreux et le diamètre moyen des pores plus importants dans ce cas là facilitent la diffusion des réactifs et des produits et vont dans le sens de l'augmentation de l'activité.

Le mode de préparation du catalyseur influe également sur l'activité du catalyseur résultant.

Pour les catalyseurs B_s et B'_s (respectivement imprégné de 0,6% de Pd par malaxage et mouillage du support préformé), Il s'est avéré que c'est B'_s qui présente la meilleure activité (taux de conversion initiale de l'ordre de 28% contre 26% pour B_s).

Ceci laisse supposer que dans le cas de B'_s, la majorité des sites actifs sont présents à la surface de l'extrudé, par contre pour B_s une partie se trouve emprisonnée dans sa masse.

Pour les catalyseurs B_s et B'_s (respectivement imprégné de 1,25% de Pd par malaxage et mouillage du support préformé) le phénomène contraire est observé: B_s présente nettement une meilleure activité par rapport à B'_s (taux de conversion initiale de l'ordre de 60% contre 28% pour B'_s).

On soupçonne dans ce cas là pour B'_s, une agglomération de la phase active à la surface de l'extrudé conduisant à la formation de gros cristallites, alors que pour B_s, bien qu'une partie du Pd se trouve piégée dans la masse de l'extrudé, le restant se trouve réparti à la surface d'une façon plus homogène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- J.P. ARLIE,
"Caoutchoucs synthétiques, procédés et données économiques",
I.F.P. (1980).
- 2- W.W. KAEDING,
"Catalysis review", 2 (1973) 307.
- 3- H. GIBELLO,
"Le styrène et ses polymères", ed. Dunod (1956).
- 4- J.E. GERMAIN,
"Technique de l'ingénieur", J 1182.
- 5- J.P. LEPAGE,
"Catalyse de contact", ed. Dunod I.F.P (1978)
- 6- R. MONTARNAL,
"Préparation des catalyseurs - opérations unitaires-",
I.F.P. (1973) réf. 21073.
- 7- B. CLAUDEL,
"La catalyse au laboratoire et dans l'industrie"
ed. Masson et Cie, Paris (1967).
- 8- K. WEISSERMER,
"Chimie organique industrielle", ed. Masson et Cie, Paris
(1981).
- 9- K.K. KEARDY,
"Catalysis", Vol. 3 (1955) ed. Emmett, Reinhold, New York.
- 10- M.D. BURNS et R.P. FOX,
"Inf. chimie", 167 (1977) 223.
- 11- E.H. LEE
"Catalysis review", 2 (1973) 285.
- 12-
"A practical course in chemical technology"
- 13- T. HIRANO,
"Appl. Catal.", 26 (1986) 65.
- 14- A.K. VIJH,
"J. Chem. Phys.", 72 (1975) 5
- 15- A. MIHAJLOVA,
"Appl. Catal.", 40 (1988) 247
- 16- H.G. FRANK,
"Industrial aromatic chemistry" ed. Stolhofer, (1988).

- 17- G.H. RIESSER,
"US Patent 4 152 300" (1979), Shell oil company.
- 18- F.J. SODERQUIST et L.E. MARTZ,
"Canadian Patent 1 031 760" (1978), Dow chemical company.
- 19- H.H. KUNG, M.C. KUNG et B.L. YANG,
"J. Catal." 52 (1981) 506.
- 20- R.A. SHIRLEY et G.C. STEWENS,
"British Patent 1 528 209" (1975), British petroleum company limited.
- 21- T. IMAI et J.C. BRICKER,
"US Patent 4 812 597" (1982), UOP Inc.
- 22- J.C. BRICKER,
"US Patent 4 691 071" (1982), UOP Inc.
- 23- G.J. ANTOS,
"US Patent 4 396 540" (1982), UOP Inc.
- 24- G.J. ANTOS,
"US Patent 4 313 020" (1982), UOP Inc.
- 25- K. FUJIMOTO,
"Am. Chem. Soc.", 24(1) (1979) 310
- 26- Y. YOSHIDA,
"Japan Patent 8 000 328" (1977), Japan synthetic rubber Co;
Ltd (JAPAN)
- 27- J.C. HAYES,
"US Patent 4 083 883" (1977), UOP Inc.
- 28- E.K. FIELDS,
"US Patent 4 005 059" (1977), Standard oil co.
- 29- K. FUJIMOTO, J. YAMADA et T. KUNUG,
"Japan Patent 7 553 333" (1979).
- 30- N.J. GASPAR,
"Can. J. Chem. Eng.", 53 (1975) 74.
- 31- N.J. GASPAR,
"Can. J. Chem. Eng.", 53 (1975) 79.
- 32- G. RUSSO, S. CRESCITELLI et P. CIAMBELLI,
"la chimica e l'industria", 55(8) (1973) 629.
- 33- G.V. SHAKHNOVICH, I.P. BELOMESTNYKH et N.V. NEKRASOV,
"Appl. Catal.", 12 (1986) 23.

- 34- G. RUSSO et S. MASELLI,
"la chimica e l'industria", 51(4) (1969) 343.
- 35- A. CORTES et J.L. SEOANE,
"J. Cat." 34 (1974) 7.
- 36- C. BAGNASCO,
"React. Kinet. Cat. Lett.", 8(3) (1978) 293.
- 37- C. BAGNASCO,
"la chimica e l'industria", 60(3) (1978) 202.
- 38- C. BAGNASCO,
"la chimica e l'industria", 61(11) (1979) 795.
- 39- Y. MURAKAMI,
"Appl. Cat.", 2 (1982) 67.
- 40- C. ABDELOUAHAB, H. AIT AMAR, T.Z. OBROTENOV et A. GAID,
"analysis", 16(5) (1988) 229.
- 41- A.P. ROLLET et R. BOUAZIZ
"L'analyse thermique", tome I, Ed. Gauthier Villars (1972)
- 42- O. CUISSET,
"thèse de 3ème cycle, Paris (1980).
- 43- D. DEMRI,
"thèse de magister". Sétif (1986).
- 44- R.E. GRIM,
"Applied clay mineralogy", ed. Mc Graw Hill book company
(1966).
- 45- H. VAN OLPHEN,
"An introduction to clay colloid chemistry", ed. Wiley
interscience publication, (1977).
- 46- S. CAILLERE et S. HENIN,
"Minéralogie des argiles", ed. Masson et cie, Paris (1963).
- 47- C. THOMAS, T. HECHEYAND et G. STECKER,
"Ind. Eng. Chem.", 42(5) (1950) 760.
- 48- N.M. ALANDIS,
"thèse de doctorat", Toulouse (1989).
- 49- P. PASCAL,
"Nouveau traité de chimie minérale", tome XIX,
ed. Masson et Cie (1958).
- 50- M. BOUCHEMOUA,
"thèse de doctorat", Paris (1986).

- 51- R.B. ANDERSON et P.T. DAWSON,
"Experimental methods in catalytic research", Vol II,
Academic press (1976).
- 52- W.J. REAGAN, A.W. CHESTER et G.T. KERR,
"J. Cat.", 62 (1981) 89.
- 53- P. GALLEZOT, A. ALARCON-DIAZ, J.A. DALMON, A.J. RENOUPREZ,
et B. IMELIK,
"J. Cat.", 39 (1975) 334.
- 54- G. BERGERET, P. GALLEZOT et B. IMELIK,
"J. Phy. Chem.", 85 (1981) 411.
- 55- J. LYNCH,
"revue de l'I.F.P.", 43 (1986) 2.
- 56- F. MARCILLY,
"revue de l'I.F.P.", 39 (1987) 2.
- 57- P. GALLEZOT,
"Cat. Rev. Sci. Eng." 20 (1987) 121.
- 58- P. DUCHAUFOR,
"Précis de pédologie" ed. Masson et cie. Paris (1974).
- 59- F. MOHELLEBI,
"thèse de magister", Alger (1983).
- 60- J.L. SCHMITT,
"thèse de doctorat", Strasbourg (1980).
- 61- G. CHARLOT,
"Chimie analytique quantitative", ed. Masson et cie (1974).
- 62- S.E. CHITOUR,
"Chimie des surfaces. introduction à la catalyse" O.P.U.,
Alger (1981).
- 63- X. DUVAL et A. THONY,
"C.R. Acad. Sci.", 212 (1964) 4007.
- 64- D. ESPINAT,
"thèse de doctorat", Paris (1982).
- 65- S. BRONAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER,
"J. Am. Chem. Soc." 60 (1938) 309.
- 66- S.J. GREGG et K.S.W. SING,
"adsorption, surface area and porosity", academic London
(1967).

- 67- J.H. DEBOER et B.G. LIPPENS,
"J. Cat.", 4 (1965) 319.
- 68- K.S.W. SING,
"Chem.Ind.", 5 (1967) 829.
- 69- E.P. BARRETT, L.G. JOYNER et P.P. HALENDA,
"J. Am. Chem. Soc.", 73 (1951) 373.
- 70- D. CHALLAL MESSAD,
"Thèse de 3ème cycle". Alger (1977).
- 71- K. NAKAMOTO,
"Infrared spectra and coordination compounds", John Wiley
& sons Inc. (1966).
- 72- D.G. HILL et A.F. ROSENBERG,
"J. Chem. Phys." 22 (1954) 148.
- 73- M. KOBAYASHI et J. FUJITA,
"J. Chem. Phys.", 23 (1955) 1354.

ANNEXES

ANNEXE I

Analyse chimique de la bentonite.

Les éléments à analyser sont sous forme d'oxydes:
 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , TiO_2 .

1- Détermination de la silice:

Principe: L'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ préalablement polymérisé par HCl est précipité par la gélatine. Le précipité est calciné sous forme de SiO_2 .

Analyse: Prélever dans des creusets en platine 1 g d'échantillon séché à 110°C . Peser une quantité de Na_2CO_3 égale à 5 à 6 fois la pesée. Verser les $3/4$ dans des creusets, bien mélanger et recouvrir le mélange avec le reste de Na_2CO_3 . Procéder à la fusion à une température de 950 à 1000°C pendant 15 à 20 mn. Lorsque la fusion est terminée mélanger le liquide contenu par rotation des creusets de façon à répartir la masse fondue sur la surface interne du creuset. Immerger ensuite les creusets à moitié dans de l'eau froide.

Introduire les creusets dans des béciers de 250 ml et ajouter 50 ml d' HCl 1:1. Attendre la dissolution totale, retirer les creusets et les laver avec de l'eau chaude. Mettre les béciers sur une plaque chauffante et évaporer à sels humides. Reprendre avec 10 ml d' HCl et 10 ml de gélatine à 1%. Bien mélanger durant 1 mn environ. Filtrer le précipité obtenu et bien le laver avec de l'eau chaude. Le précipité est ensuite calciné à 1000°C pendant une 1 heure puis pesé. Soit m_1 la masse de ce précipité.

Ajouter à ce précipité 3 à 4 gouttes d' H_2SO_4 et 10 à 15 ml d' HF . Evaporer à sec sur plaque chauffante et détruire les sulfates en calcinant à $950-1000^\circ\text{C}$ pendant 10 mn. Retirer, introduire dans un dessiccateur et peser. Soit m_2 la masse.

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{m_1 - m_2}{\text{prise d'essai}} \times 100$$

Après calcination des sulfates, le résidu est fondu avec 1 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ pendant quelques minutes. Reprendre avec HCl 1:1 de façon à le dissoudre et transférer la solution obtenue (jaunâtre) dans le filtrat obtenu après filtration de la silice. Bien rincer le creuset et jauger dans des fioles de 250 ml avec de l'eau distillée. Soit "A" la solution ainsi obtenue.

2- Détermination de l'oxyde de fer:

Principe: Le fer est complexé par addition d'E.D.T.A titré à un PH convenable (1 à 1,5). La fin de la réaction est mise en évidence par un réactif des ions Fe: l'acide sulfosalicylique.

Analyse: Prendre une aliquote de 25 ml de la solution "A". Ajouter 1 à 2 ml de HNO₃ (pour déduire la gélatine en excès et pour oxyder le fer). Faire bouillir 1 mn et diluer à 75-100 ml. Ajouter 2 ml d'acide sulfosalicylique (20%). La solution devient violette. Neutraliser avec NH₄OH jusqu'à obtention de la coloration jaune. Ajouter ensuite 10 ml d'HCl 1N. Le PH est alors de 1,2 à 1,5 et la solution reprend sa couleur initiale. Chauffer légèrement la solution à une température de 50°C et titrer à chaud avec de l'E.D.T.A 0,05N jusqu'à décoloration. La quantité de fer est déterminée comme suit:

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,05 \cdot V \cdot 55,85 \cdot 250}{\text{PE} \cdot 25 \cdot 3 \cdot 1000} \times 100$$

où V est le volume d'E.D.T.A versé au dosage
PE est la prise d'essai.

3- Détermination de l'alumine:

Principe: Le fer et le titane réagissent avec l'E.D.T.A comme le fait l'aluminium, de ce fait les techniques complexométriques classiques ne permettent pas de doser directement cet élément en présence du fer et du titane. Le fer a été éliminé par titrage à PH bien connu (1,4). Reste dans la solution le titane et l'aluminium qui vont réagir ensemble avec l'E.D.T.A. Donc pour déterminer la teneur exacte en aluminium, il nous faut déduire celle du titane.

Analyse: La détermination de la teneur en Al se fera dans la solution qui a servi au dosage du fer. Pour cela prendre cette solution, y ajouter 25 ml d'E.D.T.A 0,05 N. Faire bouillir ce mélange durant 2 mn. Retirer, ajouter 3 à 4 gouttes de xylénol (coloration jaune orange). Neutraliser avec NH₄OH 1:1 jusqu'à coloration grise violette. Ajouter 1 à 2 gouttes HCl 1:1, la solution redevient jaune. Laisser refroidir et remonter le PH à l'aide d'une solution tampon de PH=5,5 (y ajouter 7 ml). Titrer avec la solution de ZnCl₂ à 0,05 N : virage du jaune au rouge vif. La quantité d'aluminium est déterminée comme suit:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,05 \cdot V \cdot 27 \cdot 250}{25 \cdot 3 \cdot \text{PE} \cdot 1000} \times 100 - \% \text{TiO}_2 \times 0,638$$

où V est le volume de ZnCl_2 versé
PE est la prise d'essai;

4- Détermination de la teneur en K_2O et Na_2O

Principe: Ces éléments sont déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre à flamme de type JENWAY PFP7, il permet l'analyse des éléments: K, Na, Ca, Li, Ba. Au cours de l'analyse ces derniers sont excités à l'aide d'une flamme de butane.

Analyse: Mettre en suspension 1 g d'argile sèche dans de l'eau distillée. Agiter fortement la solution puis laisser reposer. Après décantation, prélever 20 ml pour analyse. Au préalable, des solutions étalons de concentrations connues nous permettent de tracer les courbes d'étalonnage.

5- Détermination de la teneur en MgO et CaO :

Ces deux oxydes sont déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique du type UNICAM SP 90A.

Principe: Une source lumineuse émet une radiation caractéristique de l'élément à analyser. Cette radiation est dirigée à travers la vapeur. Certains atomes dispersés dans la vapeur absorbent une partie de la radiation, ce qui entraîne une diminution de la radiation émergente dans la vapeur. Un détecteur évalue cette diminution. Un monochromateur intégré au système permet d'isoler l'énergie de la longueur d'onde recherchée des longueurs d'ondes voisines, émises par la source lumineuse.

Analyse: Au préalable, sélectionner la lampe donnant la radiation caractéristique de l'élément à analyser ensuite passer les solutions étalons de cet élément et tracer la courbe d'étalonnage. La teneur de l'échantillon est déduite à partir de cette courbe.

6- Détermination de la teneur en TiO_2 :

Principe: Le titane donne avec H_2O_2 des ions complexés jaune. Il est nécessaire d'opérer en milieu sulfurique. Le fer, gênant le dosage, est complexé par ajout de H_3PO_4 .

Analyse: Prendre une aliquote de 25 ml de la solution (A) dans une fiole de 100 ml. Ajouter 1 à 2 ml d'acide phosphorique jusqu'à décoloration de la solution, ajouter alors 10 ml d' H_2SO_4 1:1. Jauger à 100 ml et passer au colorimètre.

Remarque: L'eau oxygénée est ajoutée au fur et à mesure du passage des échantillons car le complexe titane-eau oxygénée est instable.

6- Détermination de la perte au feu (P.A.F):

Prendre une prise d'essai de 1 g préalablement séchée, dans un creuset en porcelaine taré. Introduire dans un four à moufle et augmenter progressivement la température jusqu'à $1000^{\circ}C$, la maintenir pendant 1 heure. Retirer le creuset, le mettre dans un dessiccateur. Laisser refroidir puis peser. La différence de poids permet alors dévaluer la perte au feu.

ANNEXE II

Dosage du palladium dans les catalyseurs par méthode chimique.

1- 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.

2- Domaine d'application:

Cette méthode permet de doser des quantités de palladium comprises entre 0 et 2 mg.

3- Préparation de la solution de chlorure stanneux:

Dissoudre 23 g de chlorure stanneux déshydraté dans 35 ml d'acide chlorhydrique 10 %. Chauffer, et ajouter 65 ml d'eau distillée, refroidir à la température de la pièce. Cette solution doit être renouvelée chaque jour.

4- Préparation de la solution étalon de palladium:

Dissoudre 67,8 mg de PdCl_2 dans 10 ml d'acide chlorhydrique 10 %, chauffer jusqu'à dissolution complète et obtention d'une solution limpide. Mettre dans une fiole de 100 ml et jauger avec de l'eau distillée. (1 ml de cette solution apporte 0,4 mg de palladium).

5- Etablissement d'une 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 de solution d'acide chlorhydrique à 10 %, 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. On trace un graphe donnant la densité optique en fonction de la quantité de palladium en solution.

6- Analyse d'un échantillon:

Mise en solution: Peser 0,25 g d'échantillon préalablement broyé et séché, placer cette prise d'essai dans un bécher de 250 ml, attaquer avec 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et chauffer. Reprendre par trois fois avec HCl concentré puis une quatrième fois par 10 ml d'HCl à 10 %. Filtrer si c'est nécessaire et laver avec 5 ml d'HCl 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 distillée. Laisser reposer 30 mn et mesurer l'absorbance de la solution ainsi obtenue à 400 nm par référence à l'eau distillée. Déduire au moyen de la courbe d'étalonnage la quantité de palladium présente dans la prise d'essai.

Précision: La reproductibilité de la mesure est de 1% relatif.

Distribution poreuse relative a l'échantillon Bz.

1- Hypothèse de pores à ouverture circulaire cylindrique avec COEF=1:

logiciel 91 - 92 calcul fait le 01-02-1990
 NUS=RI489-31 ADS=A
 PAS=7620BA T= 295 DPO= 15
 PD= .199 AI= 40.5
 U= 11.11E-06 = 2.04E-06 W= 1. E-05 2= 1.128E-06
 VI= 16.99E-06 VE= 20.35E-07
 AG= 1 CAO= 1.004 KO= .001 CKO= .9975
 pores à ouverture circulaire cylindriques COEF= 1

I	D1S(I)	D2S(I)	PW/PO	QA(I) (mol.E5)	RP(I) (A)	AVP/AR (/MDVDR)	ASP/AR (/MDSDR)	ΣVP (/TVP)	ΣSP (/TSP)
1*	7620.0BA*	0.0220MBK	0.981	283.79	512.54	0.000	0.000	0.000	0.000
2*	7430.0BA*	0.1810MBK	0.956	280.24	229.99	0.000	0.000	0.013	0.001
3*	7270.0BA*	0.4750MBK	0.936	262.99	158.06	0.003	0.000	0.078	0.014
4*	7150.0BA*	0.7570MBK	0.920	244.58	128.30	0.009	0.001	0.150	0.032
5*	6920.0BA*	1.1650MBK	0.891	221.09	94.50	0.010	0.002	0.243	0.062
6*	6630.0BA*	1.5600MBK	0.853	202.11	71.08	0.012	0.003	0.319	0.096
7*	6340.0BA*	1.9090MBK	0.816	187.21	57.00	0.016	0.005	0.381	0.132
8*	5950.0BA*	2.3570MBK	0.766	169.09	44.98	0.023	0.009	0.460	0.186
9*	5600.0BA*	2.7380MBK	0.727	154.69	37.76	0.032	0.015	0.525	0.246
10	4855.0BA	3.4910MBK	0.625	129.21	27.94	0.044	0.026	0.666	0.330
11	4540.0BA*	3.7830MBK	0.584	120.78	25.08	0.049	0.036	0.685	0.434
12	4150.0BA*	4.1330MBK	0.534	111.36	22.17	0.054	0.045	0.729	0.501
13	3810.0BA*	4.4380MBK	0.490	103.19	20.06	0.067	0.062	0.760	0.531
14	3722.0BA*	4.6360MBK	0.479	90.47	19.56	0.630	0.619	0.857	0.732
15	3688.0BA*	4.7410MBK	0.475	83.02	19.38	1.000	1.000	0.909	0.830
16	3633.0BA*	4.8690MBK	0.468	74.70	19.06	0.690	0.696	0.966	0.919
17	3552.0BA*	4.9910MBK	0.457	68.36	18.66	0.735	0.746	1.006	1.016
18	3416.0BA*	5.1220MBK	0.446	64.28	17.97	0.090	0.096	1.023	1.050
19	3237.0BA*	5.2550MBK	0.417	62.42	17.13	-0.018	-0.020	1.019	1.041
20	3052.0BA*	5.3850MBK	0.393	60.17	16.33	-0.046	-0.047	1.009	1.021
21	2880.0BA*	5.5040MBK	0.371	60.17	15.88	-0.067	-0.057	1.020	1.000
**	1481BAZ	*****							

MDVDR=0.010226cm3/A MDSDR= 31.04932 m2/A
 TVP=0.108102cm3 TSP= 59.13901 m2

GU*=0.098193cm3 liq. TVP=0.108102cm3 liq.
 Sbet= 40.5 m2/g TSP= 59.13901 m2/g
 d moy.= 96.98065 A d* moy.= 79.11723 A d prob= 38.93941

2- Hypothèse de pores à ouverture circulaire cylindrique avec COEF= 1,5:

logiciel 91 - 92 calcul fait le 01-02-1990
 NUS=RI469-11 ADS=A
 PAS=7620BA T= 295 DPS= 15
 PD= .19 AL= 40.5
 G= 11.11E-06 V= 2.04E-06 W= 1.19E-06 Z= .28E-06
 VT= 16.99E-06 VE= 20.35E-07
 AD= 1 CAO= 1.004 KO= .001 CKO= .9975
 pores à ouverture circulaire cylindrique COEF= 1.5

Y	D15(I)	D25(I)	PW/PO	QA(I)	Q(I)	AVP/AR	ASP/AR	ΣVP	ΣSP
				(mol.E5)	(A)	(/MDVDR)	(/MDSOR)	(/TVP)	(/TSP)
1*	7100.OBA*	0.0220MBK	0.981	283.79	11.54	0.000	0.000	0.000	0.000
2*	7430.OBA*	0.1810MBK	0.956	280.24	219.99	0.000	0.000	0.013	0.001
3*	7270.OBA*	0.4750MBK	0.936	262.99	119.06	0.004	0.000	0.081	0.013
4*	7150.OBA*	0.7570MBK	0.910	244.50	113.30	0.010	0.001	0.154	0.031
5*	6920.OBA*	1.1650MBK	0.891	21.01	14.50	0.012	0.002	0.249	0.060
6*	6630.OBA*	1.5600MBK	0.853	102.11	11.08	0.014	0.003	0.327	0.093
7*	6340.OBA*	1.9090MBK	0.816	187.21	17.00	0.018	0.005	0.390	0.119
8*	5950.OBA*	2.3570MBK	0.766	169.09	44.98	0.027	0.010	0.469	0.143
9*	5600.OBA*	2.7380MBK	0.721	154.69	37.76	0.037	0.016	0.535	0.179
10	4855.OBA*	3.4910MBK	0.625	129.21	27.94	0.050	0.026	0.692	0.240
11	4540.OBA*	3.7030MBK	0.584	120.73	25.09	0.056	0.040	0.691	0.224
12	4150.OBA*	3.1330MBK	0.534	111.33	22.17	0.062	0.051	0.735	0.214
13	3810.OBA*	4.4380MBK	0.490	103.19	20.06	0.077	0.071	0.775	0.264
14	3722.OBA*	4.6300MBK	0.479	90.41	19.56	0.633	0.627	0.852	0.709
15	3688.OBA*	4.7410MBK	0.475	83.02	19.36	1.000	1.000	0.937	0.767
16	3633.OBA*	4.8690MBK	0.468	74.76	17.08	0.695	0.704	0.947	0.395
17	3551.OBA*	4.9910MBK	0.457	58.17	16.66	0.351	0.363	0.984	0.968
19	3416.OBA*	5.1220MBK	0.440	54.28	17.97	0.113	0.121	1.003	1.007
19	3237.OBA*	5.2550MBK	0.431	52.12	17.53	0.010	0.011	1.005	1.011
20	3052.OBA*	5.3650MBK	0.397	51.17	16.31	0.010	0.012	1.003	1.007
21	2880.OBA*	5.5040MBK	0.373	49.17	15.89	0.016	0.023	1.000	1.000
**	1481BAZ	*****							

MDVDR=0.024189cm3/A
 TVP=0.099031cm3

MDSOR= 19 66538 #2/A
 TSP= 39.6 169 #2

CO=0.028193cm3 liq.
 Sbst= 40.5 m2/g
 d moy.= 96.98065 A

TVP=0.099031cm3 liq.
 TSP= 39.64169 m2/g
 d moy.= 99.52611 *

ε prob= 38.93941

3- Hypothèse de pores à parois parallèles avec COEF=1:

logiciel 91 - 92 calcul fait le 01-02-1990
 NUS=RI489-31 ADS=A
 PAS=7620BA T= 295 DPO= 15
 PD= .199 AI= 40.5
 U= 11.11E-06 V= 2.04E-06 W= 1.19E-06 Z= 13.28E-06
 VI= 16.99E-06 VE= 20.35E-07
 AO= 1 CAO= 1.004 KO= 001 CKO= .9975
 pores à parois parallèles COEF= 1

I	D1S(I)	D2S(I)	PW/PO	QA(I) (mol.E5)	EP(I) (A)	AVP/ΔE (/MDVDE)	ASP/ΔE (/MDSDE)	ΣVP (/TVP)	ΣSP (/TSP)
1*	7620.OBA*	0.0220MBK	0.98	283.79	534.80	0.000	0.000	0.000	0.000
2*	7430.OBA*	0.1810MBK	0.95	280.24	246.85	0.000	0.000	0.013	0.002
3*	7270.OBA*	0.4750MBK	0.93	262.99	172.84	0.004	0.000	0.066	0.015
4*	7150.OBA*	0.7570MBK	0.92	244.58	142.01	0.011	0.002	0.073	0.021
5*	6920.OBA*	1.1650MBK	0.89	221.09	106.78	0.012	0.003	0.094	0.035
6*	6630.OBA*	1.5600MBK	0.85	202.11	82.14	0.014	0.004	0.077	0.038
7*	6340.OBA*	1.9090MBK	0.81	187.21	67.18	0.019	0.007	0.062	0.039
8*	5950.OBA*	2.3570MBK	0.76	169.09	54.27	0.027	0.012	0.079	0.061
9*	5600.OBA*	2.7380MBK	0.72	154.69	46.44	0.037	0.019	0.065	0.060
10	4855.OBA*	3.4910MBK	0.62	129.21	35.64	0.050	0.032	0.120	0.136
11	4540.OBA*	3.7830MBK	0.58	120.78	32.44	0.055	0.042	0.039	0.053
12	4150.OBA*	4.1330MBK	0.53	111.38	29.16	0.060	0.051	0.044	0.066
13	3810.OBA*	4.4380MBK	0.49	103.19	26.76	0.074	0.069	0.040	0.066
14	3722.OBA*	4.6360MBK	0.47	90.47	26.19	0.633	0.624	0.080	0.141
15	3688.OBA*	4.7410MBK	0.475	83.02	25.98	1.000	1.000	0.048	0.085
16	3633.OBA*	4.8600MBK	0.468	74.70	25.64	0.691	0.699	0.052	0.095
17	3552.OBA*	4.9910MBK	0.457	68.5	25.15	0.345	0.355	0.038	0.069
18	3416.OBA*	5.1220MBK	0.440	64.28	24.36	0.106	0.112	0.019	0.035
19	3237.OBA*	5.2550MBK	0.417	62.42	23.38	0.002	0.003	0.001	0.001
20	3052.OBA*	5.3850MBK	0.393	61.17	22.43	-0.018	-0.020	-0.004	-0.008
21	2880.OBA*	5.5040MBK	0.371	60.17	21.59	-0.024	-0.028	-0.004	-0.009
**	1481BA2	*****							

MDVDE=0.023582cm3/A
 TVP=0.105770cm3

MDSDE= 18.08138 m2/A
 TSP= 45.42963 m2

GU'=0.098193cm3 liq.
 Sbet= 40.5 m2/g
 e moy.= 24.24516 A

TVP=0.105770cm3 liq.
 TSP= 45.42963 m2/g
 e' moy.= 23.28221 A

e prob= 26.08459

4- Hypothèse de pores à parois parallèles avec COEF=1,2:

logiciel 91 - 92 calcul fait le 01-02-1990
 NJS=RI469-31 ADS=A
 PAS=1620BA T= 295 DPO= 15
 FD= .199 AI= 40.5
 U= 11.11E-06 V= 2.04E-06 W= 1.59E-06 Z= 13.28E-06
 VI= 16.99E-06 VE= 20.35E-07
 ZO= 1 CAO= 1.004 KO= .01 CKO= .9975
 pores à parois parallèles COEF= 1.2

I	D15(I)	D25(I)	PW/PO	QA(I) (mol.E5)	EP(I) (A)	AVP/AE (/MDVDE)	ASP/AE (/MDSDE)	I _{VP} (/TVP)	I _{SP} (/TSP)
1*	7620.0BA*	0.0220MBK	0.981	283.79	534.80	0.000	0.000	0.000	0.000
2*	7430.0BA*	0.1810MBK	0.956	280.24	246.85	0.000	0.000	0.013	0.301
3*	7270.0BA*	0.4750MBK	0.936	262.99	172.84	0.004	0.000	0.067	0.014
4*	7150.0BA*	0.7570MBK	0.920	244.58	142.01	0.011	0.002	0.073	0.071
5*	6920.0BA*	1.1650MBK	0.891	221.09	106.78	0.013	0.003	0.095	0.034
6*	6630.0BA*	1.5600MBK	0.853	202.11	82.14	0.015	0.004	0.078	0.027
7*	6340.0BA*	1.9090MBK	0.816	187.21	67.18	0.020	0.007	0.063	0.021
8*	5950.0BA*	2.3570MBK	0.766	169.09	54.27	0.029	0.012	0.079	0.020
9*	5600.0BA*	2.7380MBK	0.721	154.69	46.44	0.039	0.019	0.064	0.029
10	4855.0BA*	3.4910MBK	0.625	129.27	35.64	0.052	0.032	0.119	0.121
11	4540.0BA*	3.7830MBK	0.584	120.78	32.44	0.057	0.043	0.039	0.024
12	4130.0BA*	4.1330MBK	0.534	111.38	29.16	0.063	0.053	0.044	0.027
13	3810.0BA*	4.4380MBK	0.490	103.19	26.76	0.077	0.072	0.040	0.067
14	3722.0BA*	4.5360MBK	0.479	90.47	26.19	0.634	0.624	0.077	0.131
15	3688.0BA*	4.7410MBK	0.475	83.02	25.98	1.000	1.000	0.046	0.023
16	3633.0BA*	4.8690MBK	0.468	74.70	25.64	0.694	0.701	0.050	0.020
17	3552.0BA*	4.9910MBK	0.457	68.36	25.15	0.350	0.360	0.036	0.022
18	3436.0BA*	5.1220MBK	0.440	64.28	24.36	0.113	0.119	0.019	0.036
19	3257.0BA*	5.2550MBK	0.417	62.42	23.38	0.011	0.012	0.002	0.024
20	3052.0BA*	5.3850MBK	0.393	61.17	22.43	-0.009	-0.010	-0.002	-0.004
21	2889.0BA*	5.5040MBK	0.371	60.17	21.59	-0.015	-0.018	-0.003	-0.006
**	148.6mZ	*****							

MDVDE=0.021706cm3/A
 TVP=0.101798cm3

MDSDE= 15.14945 m2/A
 TSP= 39.08983 m2

GU=0.098193cm3 liq.
 Sbet= 40.5 m2/g
 e moy.= 24.24536 A

TVP=0.101798cm3 liq.
 TSP= 39.08983 m2/g
 e moy.= 26.04198 A

e prob= 26.08459