

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

LAVALEF

Thèse de Doctorat en Sciences En Génie chimique

Présentée par
Mme Saliha HADDOUM
Magister en Génie Chimique de l'ENP

Thème

**ELABORATION DE CATALYSEURS A BASE DE MATIERES
PREMIERES LOCALES POUR LA PRODUCTION D'ESSENCES A
HAUT INDICE D'OCTANE**

Soutenue publiquement le 27 janvier 2016 devant le Jury composé de :

Présidente :	Mme Ratiba DERRICHE	Professeur	ENP
Examineurs :	Mme Ouiza CHERIFI	Professeur	USTHB
	Mr Moulay Hassan GUERMOUCHE	Professeur	USTHB
	Mr Hussein KHALAF	Professeur	Université de Blida
	Mme Afia MEFTI	Docteure	ENP
Rapporteur :	Mr Chems Eddine CHITOUR	Professeur	ENP
	Mr François GARIN	Professeur	LMSPC Strasbourg

ENP 2016

Ecole Nationale Polytechnique
10, Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi , BP. 182,16200 El Harrach,Alger, Algérie
www.enp.edu.dz

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Chimique
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

LAVALEF

Thèse de Doctorat en Sciences En Génie chimique

Présentée par
Mme Saliha HADDOUM
Magister en Génie Chimique de l'ENP

Thème

**ELABORATION DE CATALYSEURS A BASE DE MATIERES
PREMIERES LOCALES POUR LA PRODUCTION D'ESSENCES A
HAUT INDICE D'OCTANE**

Soutenue publiquement le 27 janvier 2016 devant le Jury composé de :

Présidente :	Mme Ratiba DERRICHE	Professeur	ENP
Examineurs :	Mme Ouiza CHERIFI	Professeur	USTHB
	Mr Moulay Hassan GUERMOUCHE	Professeur	USTHB
	Mr Hussein KHALAF	Professeur	Université de Blida
	Mme Afia MEFTI	Docteure	ENP
Rapporteur :	Mr Chems Eddine CHITOUR	Professeur	ENP
	Mr François GARIN	Professeur	LMSPC Strasbourg

ENP 2016

Ecole Nationale Polytechnique
10, Avenue des Frères Oudek, Hassen Badi , BP. 182,16200 El Harrach,Alger, Algérie
www.enp.edu.dz

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles (LAVALEF) à l'Ecole Nationale Polytechnique en collaboration avec le Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg (France)

La première personne que je tiens à remercier vivement est mon directeur de thèse le Professeur Emérite Chems Eddine Chitour pour m'avoir encadrée, pour avoir suivi avec beaucoup d'intérêt ce travail, pour son soutien, sa confiance et ses qualités humaines très exceptionnelles.

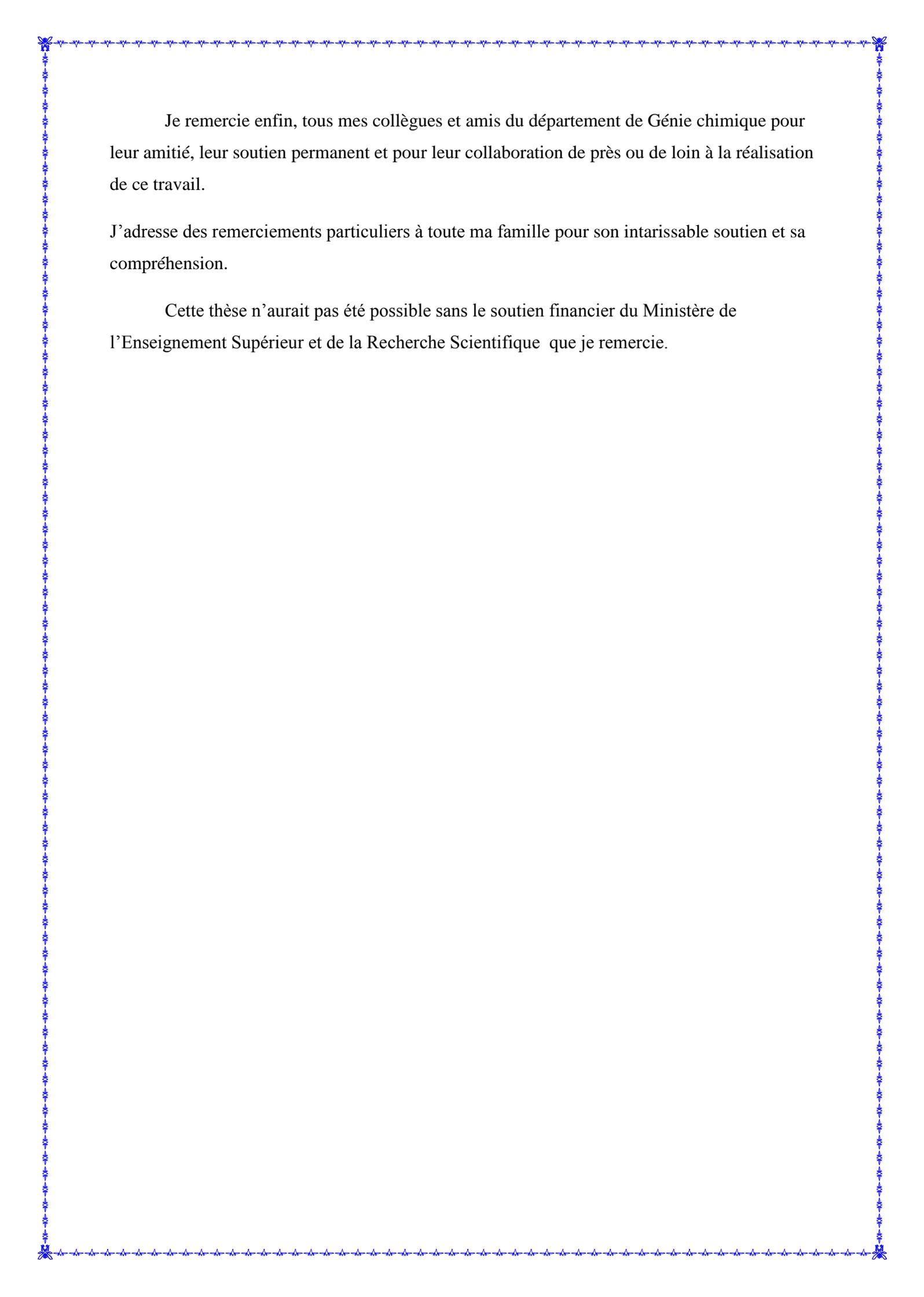
Je remercie profondément Professeur François Garin, Co directeur de thèse et Directeur du LMSPC pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et dans son équipe de recherche et pour les moyens mis à ma disposition pour la réalisation de ce travail.

Je remercie infiniment Professeur Corinne Petit pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de co-diriger cette thèse durant mon séjour au LMSPC, pour son aide en mettant à ma disposition tous les moyens d'analyse moderne, pour sa disponibilité, sa patience ses orientations, ses remarques fructueuses et ses nombreux conseils, qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame Ratiba Derriche, Professeur à L'ENP, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider ce jury

Je tiens à remercier vivement Mme Ouiza Cherifi, Professeur à l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Professeur Hussein Khalaf de l'Université Saad Dahlab de Blida, Professeur Hassan Guermouche de l'USTHB et Madame Afia Mefti Docteur à l'ENP pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon Jury de thèse

Je tiens à remercier également Ioana Ifechette pour son aide très précieuse, Fabienne Huber, Maryse Bacri, Thierry Dintzer. Je leur suis très reconnaissante.



Je remercie enfin, tous mes collègues et amis du département de Génie chimique pour leur amitié, leur soutien permanent et pour leur collaboration de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

J'adresse des remerciements particuliers à toute ma famille pour son intarissable soutien et sa compréhension.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien financier du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique que je remercie.

SOMMAIRE

Liste de tableaux

Liste des figures

Principales abréviations et notations

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....18

CHAPITRE I

VALORISATION DE COUPES LOURDES EN COUPES PLUS LÉGÈRES PAR LES PROCÉDÉS DE TRANSFORMATION CATALYTIQUES DU RAFFINAGE

1. Introduction	24
2. Les catalyseurs et le raffinage	24
3. Les procédés de conversion catalytique des hydrocarbures	26
1.3. Procédés de craquage catalytique	26
1.3.1. Le catalyseur de craquage catalytique	29
3.1.1.1. Historique du catalyseur	29
3.1.1.2. Description du catalyseur moderne de FCC	31
3.1.1.3. Choix du catalyseur de FCC	32
3.1.1.4. Conclusion	33
3.1.2. Réactions chimiques mises en jeu en craquage catalytique.....	33
3.1.3. Influence des variables opératoires	34
3.1.4. Sévérité et conversion	36
3.2. Hydrocraquage	36
4. Caractéristiques importantes des carburants.....	37
4.1. Densité.....	38
4.2. Distillation ASTM.....	38
4.3. Tension de vapeur Reid (TVR)	39
4.4. Indice d'octane (IO)	39
Références bibliographiques.....	41

CHAPITRE II

MATÉRIAUX NATURELS UTILISÉS POUR L'ÉLABORATION DES CATALYSEURS

1. Les argiles dans la nature, le choix de la bentonite	44
--	-----------

1.1.	Introduction	44
1.2.	Genèse des argiles	45
1.3.	Composition chimique des argiles.....	46
1.4.	Généralités sur les argiles.....	47
1.4.1.	Définition.....	47
1.4.2.	Structure et classification des minéraux argileux	48
1.4.3.	Propriétés des argiles.....	52
1.4.3.1.	Forme et surface spécifique.....	52
1.4.3.2.	Gonflement des argiles	54
1.4.3.3.	Capacité d'échange cationique des argiles (CEC).....	55
1.4.3.4.	Densité de charge	56
1.4.3.5.	Colloïdalité	56
1.4.3.6.	Acidité des argiles	57
1.4.4.	Applications des argiles à grande échelle.....	58
1.5.	L'argile bentonitique ou bentonite	58
1.5.1.	Introduction	58
1.5.2.	Structure de la montmorillonite.....	59
1.5.3.	Application des montmorillonites	63
1.5.4.	Les gisements de bentonite en Algérie	63
1.6.	Généralités sur les argiles modifiées par intercalation - Argiles à piliers	64
1.6.1.	Introduction	64
1.6.2.	Définition.....	64
1.6.3.	Propriétés et méthodes de synthèse des argiles à piliers	66
1.6.4.	Travaux réalisés sur les argiles à piliers	68
1.6.5.	Applications des argiles à piliers.....	70
2.	LE KIESELGUHR.....	73
2.1.	Introduction	73
2.2.	Origine du kieselguhr	73
2.3.	Domaine d'utilisation de la diatomite	74
2.4.	Situation géographique du kieselguhr en Algérie.....	75
2.4.1.	Gisement de Ouillis	75
2.4.2.	Gisement de Sig.....	76
	Références bibliographiques.....	77

CHAPITRE III

CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATÉRIAUX NATURELS UTILISÉS COMME SUPPORTS CATALYTIQUES

1. Caractérisation de la bentonite	84
1.1. Composition chimique de la bentonite	84
1.2. Capacité d'échange cationique.....	85
1.3. Caractérisation structurale de la bentonite	85
1.3.1. Analyse minéralogique.....	85
1.3.2. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....	88
1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge	93
1.5. Analyse thermogravimétrique	94
1.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	97
1.7. Analyse par microscopie électronique à transmission (TEM).....	97
2. Caractérisation du Kieselguhr	98
2.1. Composition chimique du Kieselguhr	98
2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	98
2.3. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux.....	99
2.3.1. Étude des isothermes d'adsorption/désorption.....	100
2.3.2. Distribution en tailles des pores	101
2.4. Analyse thermique différentielle	102
2.5. Analyse par spectroscopie infrarouge	103
Références bibliographiques.....	207

CHAPITRE IV

CRAQUAGE CATALYTIQUE DES MOLÉCULES SONDES, DES MÉLANGES ET DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

1. Introduction	109
2. Préparation des catalyseurs.....	110
2.1. Préparation des masses catalytiques traitées thermiquement et à l'acide.....	110
2.2. Préparation des catalyseurs BKA-M	110
3. Caractérisation des masses catalytiques.....	112
3.1. Mesure de l'acidité	112
3.2. Mesure du taux d'imprégnation.....	113
3.3. Mesure de la surface spécifique	113
4. Tests catalytiques.....	113
4.1. Craquage d'une coupe pétrolière.....	113

4.2.	Conditions opératoires.....	114
4.3.	Craquage catalytique en présence du système B/K 30/70.....	116
4.3.1.	Craquage du n- dodécane	117
4.3.2.	Craquage de la décaline.....	117
4.3.3.	Craquage du cumène	118
4.3.4.	Tests de craquage catalytique d'une charge de Gasoil.....	119
4.4.	Craquage catalytique en présence du système B/K 80/20.....	124
4.4.1.	Craquage des molécules sondes modèles	124
4.4.1.1.	Craquage de l'heptane	125
4.4.1.2.	Craquage du cyclohexane.....	126
4.4.1.3.	Craquage du toluène	127
4.4.2.	Tests de craquage catalytique d'une coupe pétrolière.....	128
4.4.2.1.	Caractéristiques de la charge brute de Gasoil.....	128
4.4.2.2.	Craquage catalytique du Gasoil sur les charges catalytiques	129
	Conclusion.....	132
	Références bibliographiques.....	133

CHAPITRE V

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS À BASE D'ARGILES À PILIERS

1.	Préparation des masses catalytiques.....	135
1.1.	Synthèse des argiles à piliers.....	135
1.1.1.	Purification de la bentonite.....	136
1.1.2.	synthèse des polymères hydroxy- aluminiques-cationiques.....	139
1.1.3.	Intercalation des argiles.....	139
1.2.	Imprégnation des échantillons par le platine.....	140
2.	Caractérisation des échantillons préparés	141
2.1.	Composition chimique des catalyseurs	141
2.2.	Analyse par diffraction des rayons X des échantillons de bentonite	142
2.3.	Analyse thermogravimétrique	148
2.4.	Mesure de la surface spécifique	149
2.5.	Analyse par spectroscopie infrarouge	152
2.6.	Analyse par spectroscopie d'absorption atomique	153
2.7.	Analyse par photoémission X.....	153
2.8.	Analyse des argiles après imprégnation au platine.....	155
	Conclusion.....	157

Références bibliographiques.....	158
----------------------------------	-----

CHAPITRE VI

MESURE DE RÉACTIVITÉ DES CATALYSEURS À BASE D'ARGILES À PILIERS

1. Introduction	160
2. Description du micro pilote	160
3. Conditions opératoires des tests catalytiques.....	162
3.1. Choix des gaz et de la température de travail.....	162
3.2. Tests catalytiques sur des molécules modèles.....	163
4. Exploitation des résultats.....	163
4.1. Identification des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse.....	163
4.2. Définition des différents paramètres expérimentaux.....	164
5. Etude de la réactivité du MCP et du nC₆ sur des catalyseurs à base d'argiles à piliers et sur l'EuroPt1	167
5.1. Réactions en présence de Bent-Pt.....	167
5.2. Réactions en présence de Mont-Na/Pt.....	168
5.3. Réactions en présence de la Mont-Al/ Pt	168
5.3.1. Réactivité de la molécule de MCP	168
5.3.2. Réactivité de la molécule nC ₆	169
5.4. Réactions en présence de l'EuroPt1	171
5.4.1. Réactivité de la molécule de MCP	171
5.4.2. Réactivité de la molécule de n-hexane	171
5.5. Exploitation des résultats.....	172
6. Test de réactivité du n-nonane sur les catalyseurs Mont-Al et Mont-Al /Pt	174
7. Test de réactivité catalytique du monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base d'argiles pontées.....	178
Conclusion.....	179
Références bibliographiques.....	180

CHAPITRE VII

SYNTHÈSE D'UN MATÉRIAU MÉSOPOREUX APPLICATION À L'OUVERTURE DU CYCLE DU MÉTHYLCYCLOPENTANE

1. Introduction	182
2. Synthèse et caractérisation des catalyseurs.....	184
2.1. Synthèse des catalyseurs.....	184

2.2.	Caractérisations physicochimiques	185
2.3.	Tests catalytiques	186
3.	Résultats et Discussion	187
3.1.	Caractérisation structurale des échantillons de TUD-1	187
3.1.1.	Analyses chimiques	187
3.1.2.	Mesure par diffraction X (DRX)	188
3.1.3.	Mesure par microscopie électronique à transmission (TEM).....	189
3.1.4.	Mesure par physisorption d'azote	190
3.1.5.	Analyse par Spectroscopie UV-Visible.....	191
3.1.6.	Analyse par spectroscopie XPS.....	193
3.2.	Activité catalytique dans la conversion du MCP.....	195
3.2.1.	Conversion du MCP	196
3.2.2.	Sélectivité vis-à-vis de l'ouverture du cycle.....	197
3.2.3.	Sélectivité du craquage.....	199
3.2.4.	Sélectivité par rapport à l'élargissement du cycle	200
	Conclusion.....	200
	Références bibliographiques.....	202
	CONCLUSION GÉNÉRALE	205

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	Principaux procédés, charges traitées et catalyseurs utilisés (Marcilly, 2003).....	25
Tableau 2	Influence de la nature des catalyseurs conventionnels sur les performances du craquage catalytique (Decroocq, 1978).....	26
Tableau 3	Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des différentes familles d'hydrocarbures.....	34
Tableau 4	Composition de la croûte terrestre (Rhods, 1999).....	45
Tableau 5	Composition de la famille des feldspaths (Rhodes, 1999).....	46
Tableau 6	Comparaison des compositions chimiques moyennes de l'argile et de la surface de la terre (Rhodes, 1999).....	46
Tableau 7	Principales caractéristiques structurales et propriétés des minéraux argileux (Drouet 2010)..	54
Tableau 8	Valeurs de la CEC de quelques argiles.....	56
Tableau 9	Concentration en % poids des différents éléments dans la roche séchée à 110°C.....	84
Tableau 10	Valeurs de la CEC de la bentonite naturelle et purifiée.....	85
Tableau 11	Analyse minéralogique des deux échantillons de bentonite.....	88
Tableau 12	Valeurs des surfaces internes et externes de la Bentonite et de la Montmorillonite sodique...	91
Tableau 13	Surfaces spécifiques et dimensions des pores de la bentonite étudiée.....	92
Tableau 14	Composition chimique du kieselguhr utilisé.....	98
Tableau 15	Surface spécifique et volume poreux du kieselguhr.....	100
Tableau 16	Bandes caractéristiques du kieselguhr.....	105
Tableau 17	Caractéristiques des sels métalliques ajoutés.....	111
Tableau 18	Nomenclature des différents échantillons.....	112
Tableau 19	Caractérisation physique des catalyseurs et leurs précurseurs.....	116
Tableau 20	Résultats du craquage du n dodécane sur les charges catalytiques.....	117
Tableau 21	Résultats du craquage de la décaline sur les charges catalytiques.....	118
Tableau 22	Résultats de craquage du cumène sur les charges catalytiques.....	118
Tableau 23	Composition par famille d'hydrocarbures de la charge de Gasoil.....	119
Tableau 24	Résultats du craquage du Gasoil sur les charges catalytiques.....	121
Tableau 25	Caractéristiques du Gasoil craqué en comparaison du brut.....	122
Tableau 26	Propriétés physiques des molécules modèles testées.....	124
Tableau 27	Craquage de l'heptane sur les charges catalytiques.....	125
Tableau 28	Craquage du cyclohexane sur les charges catalytiques.....	126
Tableau 29	Analyse chromatographique de la phase liquide obtenue par craquage du cyclohexane sur les charges catalytiques.....	126
Tableau 30	Craquage du toluène sur les charges catalytiques.....	127
Tableau 31	Analyse chromatographique de la phase liquide obtenue par craquage du toluène sur les charges catalytiques.....	127
Tableau 32	Composition par famille d'hydrocarbures du Gasoil.....	128
Tableau 33	Distillation ASTM du Gasoil.....	129
Tableau 34	Craquage catalytique du Gasoil sur les charges catalytiques.....	129
Tableau 35	Caractéristiques du Gasoil craqué en comparaison du brut.....	130
Tableau 36	Rendements en liquide, gaz et coke en fonction des différents systèmes.....	131
Tableau 37	Composition chimique des supports catalytiques.....	141
Tableau 38	Nature des minéraux présents dans les échantillons étudiés.....	142
Tableau 39	Identification des différents minéraux argileux.....	147
Tableau 40	Surfaces spécifiques des différents échantillons.....	151
Tableau 41	Surfaces de la Bent-B et de la Mont-Na déterminées par la méthode au bleu de méthylène...	152
Tableau 42	Pourcentages relatifs d'Aluminium et de Silicium (zones 70-95 eV et 100-115 eV respectivement) dans les différents échantillons	154
Tableau 43	Pièges froids utilisés en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.....	163
Tableau 44	Coefficients de Dietz et temps de rétention relatif aux différents hydrocarbures formés lors du craquage du méthyl cyclopentane.....	166
Tableau 45	Résultats de la réactivité du MCP pour différentes températures.....	169

Tableau 46	Résultats de l'hydroconversion du n nonane en présence de la Mont-Al-Pt.....	174
Tableau 47	Résultats de l'hydroconversion du n nonane en présence de la Mont-Al.....	175
Tableau 48	Taux de conversion du n-nonane en fonction de la température.....	176
Tableau 49	Pourcentage d'isomères présents dans les phases liquides.....	177
Tableau 50	Valeurs des indices d'octanes et des rendements en fonction du catalyseur utilisé.....	177
Tableau 51	Surface spécifique avant et après tests catalytiques.....	178
Tableau 52	Caractéristiques physico-chimiques de Fe-TUD-1 calciné avec différents rapports Si/Fe.....	187
Tableau 53	Effet du rapport Si / Fe et de la température sur la conversion des MCP.....	196

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Evolution du parc automobile mondial.....	18
Figure 2	Répartition des sources d'énergie dans les transports.....	19
Figure 3	Schéma d'une installation de cracking catalytique FCC (Speight, 2007).....	29
Figure 4	Représentation des entités composant les minéraux (Eslinger and Peaver, 1988).....	49
Figure 5	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate (Luckham et Rossi 1999).....	49
Figure 6	Structure des minéraux argileux (Morell, 1996).....	50
Figure 7	Illustration de l'empilement de feuillets d'argile (Viallis-Terrisse 2000).....	51
Figure 8	Eléments constitutants d'une smectite (Jozja, 2003).....	52
Figure 9	Forme des particules argileuses (Velde, 1995).....	53
Figure 10	Evolution du rapport surface/volume en fonction du diamètre pour différentes formes de particules (sphère, cube ou feuillet) (Velde, 1995).....	53
Figure 11	Domaines des recherches fondamentales et appliquées des minéraux argileux.....	58
Figure 12	Structure multi-échelle de la montmorillonite (Le pluart, 2002).....	60
Figure 13	Représentation des feuillets de la montmorillonite.....	61
Figure 14	Structures de la couche de montmorillonite.....	62
Figure 15	Sites d'exploitation de la Bentonite dans le Nord –Ouest algérien.....	64
Figure 16	Modèle schématique de la synthèse des argiles à piliers.....	68
Figure 17	Morphologie et différentes sortes de diatomées.....	74
Figure 18	Diffractogramme de l'échantillon de bentonite (Zone colorée).....	86
Figure 19	Diffractogramme de l'échantillon de bentonite (Zone blanche).....	87
Figure 20	Diffractogramme des deux échantillons de bentonite.....	88
Figure 21	Classement selon les dimensions des pores par l'IUPAC.....	89
Figure 22	Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute.....	92
Figure 23	Distribution de la taille des pores de la bentonite brute.....	92
Figure 24	Spectre infra rouge de la Bentonite brute.....	93
Figure 25	Spectre infra rouge de la Bentonite brute en fonction de la température.....	94
Figure 26	Analyse thermique différentielle de la bentonite.....	95
Figure 27	ATG de la bentonite blanche en fonction de la granulométrie.....	95
Figure 28	ATG des bentonites blanche ou rouge.....	96
Figure 29	Photographies en microscopie électronique à balayage de la Mont Na.....	97
Figure 30	Clichés de la microscopie électronique à transmission de la bentonite.....	97
Figure 31	Images MEB de la Diatomite.....	99
Figure 32	Isotherme d'adsorption du Kieselghur.....	101
Figure 33	Distribution en taille des pores.....	101
Figure 34	ATG de la diatomite précalcinée.....	102
Figure 35	ATG de la diatomite non précalcinée.....	102
Figure 36	Spectre IR de la diatomite calcinée en fonction de la température.....	104
Figure 37	Spectre IR de la diatomite non calcinée en fonction de la température.....	105
Figure 38	Schéma du dispositif expérimental.....	115
Figure 39	Chromatogramme du mélange de molécules modèles.....	119
Figure 40	Chromatogramme de la charge de gasoil.....	120
Figure 41	Chromatogramme des produits craqués.....	121
Figure 42	Courbes ASTM obtenues à partir de la fraction liquide du gasoil brut (sans craquage), après craquage sur les mélanges BKA et BKA-Cr et BKA-Fe.....	123
Figure 43	Courbes ASTM obtenues à partir de la fraction liquide du gasoil brut (sans craquage), après craquage sur les masses catalytiques BKA, BKA-Fe et BKA-Ni.....	131
Figure 44	Schéma de purification de la bentonite brute.....	138
Figure 45	Protocole de préparation de la solution intercalante.....	139
Figure 46	Schéma de synthèse de la Mont-Al.....	140
Figure 47	Diffractogramme de la Mont-Al séchée.....	142

Figure 48	Diffractogramme de la bentonite brute après les 4 traitements.....	145
Figure 49	Diffractogramme de la Mont-Na après les 4 traitements.....	146
Figure 50	Diffractogramme de la Mont -Al après les 4 traitements.....	146
Figure 51	Diffractogramme des 3 échantillons.....	148
Figure 52	Courbes représentant la perte en eau en fonction de la température.....	149
Figure 53	Isotherme Bent-B.....	150
Figure 54	Isotherme Mont-Na.....	150
Figure 55	Isotherme Mont-Al séchée 60°C.....	150
Figure 56	Isotherme montal séchée 120°C.....	150
Figure 57	Isotherme Mont-Al calcinée.....	151
Figure 58	Analyse Infrarouge des 3 échantillons.....	152
Figure 59	Zone du platine pour la Bentonite et la Montmorillonite sodique.....	154
Figure 60	Zones de l'Aluminium avec décalage en énergie pour la Montmorillonite sodique dû à l'appareil de mesure XPS.....	154
Figure 61	Zones du Silicium avec décalage en énergie pour la Montmorillonite sodique dû à l'appareil de mesure XPS.....	155
Figure 62	Spectres de diffraction des rayons X des trois échantillons imprégnés au Platine.....	156
Figure 63	Spectres Infra rouge des trois échantillons imprégnés au Platine.....	156
Figure 64	Schéma du micro-pilote.....	162
Figure 65	Chromatogramme réactivité MCP / Bent /Pt.....	167
Figure 66	Chromatogramme réactivité nC ₆ et MCP /Mont Na/Pt.....	168
Figure 67	Chromatogramme réactivité MCP /Mont Al (Pt) à 250 °C et 300 °C.....	168
Figure 68	Chromatogramme réactivité MCP /Mont Al (Pt) à 375 et 400°C.....	169
Figure 69	Chromatogramme réactivité nC ₆ /Mont Al (Pt) à différentes températures.....	170
Figure 70	Chromatogramme réactivité MCP / Europt1 à 300 et 350°C.....	171
Figure 71	Chromatogramme réactivité nC ₆ sur Europt1 à 300 et 350°C.....	172
Figure 72	Oxydation du CO sur Mont-Na /Pt et Mont-Al /Pt.....	179
Figure 73	Diffractogrammes aux petits angles des échantillons de Fe-TUD-1 avec des rapports Si/Fe de 85, 65 et 45.....	189
Figure 74	Diffraction DRX aux grands angles des échantillons de Fe-TUD-1 avec des rapports Si / Fe de 85, 65 et 45.....	189
Figure 75	Micrographies TEM des échantillons de Fe-TUD-1 calciné (a) et réduit (b) pour Si/Fe =45.....	190
Figure 76	Isothermes d'adsorption d'azote (-196°C) pour les échantillons de Fe-TUD-1 avec des rapports Si/Fe de 85, 65 et 45.....	191
Figure 77	Spectres UV-vis des échantillons de Fe-TUD-1 avec des rapports Si/Fe de 85, 65 et 45.....	193
Figure 78	Spectres XPS du Fe 2p des échantillons Fe-TUD-1 avec des rapports Si/Fe de 85, 65 et 45.....	194
Figure 79	Spectres XPS O1s des échantillons de Fe-TUD-1 de rapports Si/Fe = 85, 65 et 45.....	194

PRINCIPALES ABRÉVIATIONS ET NOTATIONS

AFNOR	Association Française de Normalisation
A.I.P.E.A	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles
ASTM	American Standard For Testing Material
ATD	Analyse thermique différentielle
B	Bentonite
B.B	Bentonite brute
B /K	Mélange Bentonite et Kieselguhr
BKA	Mélange Bentonite et Kieselguhr traité à l'acide
BKA-M	Mélange Bentonite et Kieselguhr traité à l'acide et dopé par un métal M (M= Cr, Fe, Cu, Ni..)
C	Coulombs
C_A, C_N, C_P	Pourcentages respectifs en carbone aromatiques, naphthéniques et paraffiniques
CE	Cations échangeables
CEC	Capacité d'échange cationique
COP 21	Conférence des Parties signataires de la Convention Climat (COP)
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
DRX	Diffraction des Rayons X
ENOF	Entreprise Nationale des Produits Miniers Non ferreux
FAU	Faujasite
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FP	Fraction Pétrolière
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfiés
HCO	Heavy
IA	Indice d'acidité
ICP-AES	Spectromètre d'Emission Optique à Plasma Induit
IPCMS	Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
IR	Infrarouge
ISO	International Standard Organization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Kieselguhr
LMSPC	Laboratoire de Mériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse
LPG	Gaz propane liquéfié
MON	Motor Octane Number
Mont	Montmorillonite
MontNa	Montmorillonite sodique
MS	Mass Spectrometry
Oct	Couche octaédrique
PA	Point d'aniline
PF	Point final
PI	Point initial
P, N, A	Paraffines, naphthènes et aromatiques
RON	Research Octane Number
S	Surface spécifique
SI	Système International
TBP	True Boiling Point
TCC	Thermofor Catalytic
TEM	Microscopie électronique à transmission
TVR	Tension de Vapeur Reid
Tet	Couche tétraédrique
µm	Micromètre
N	Indice de réfraction
σ	Densité de charge

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'augmentation importante du parc automobile mondial (Figure1) engendre une consommation en énergie fossile très importante (Figure 2) et une demande en carburants sans cesse croissante. Actuellement, les transports dépendent à 97% du pétrole et représentent 29% de la consommation mondiale en énergie et le trafic routier en est bien évidemment le premier consommateur.

Il est prévu, malgré les assurances de la COP 21, que le bilan énergétique sera encore à plus de 80% couvert par les énergies fossiles, avec une consommation de près de 20 milliards de tep soit près de 60 milliards de tonnes de CO₂ produites dont une grande partie persistera dans l'atmosphère pendant 120 ans.

Cette hausse de la consommation pétrolière mondiale proviendrait pour près de 40 % des transports, et plus particulièrement le transport routier. Leur part dans la demande finale de produits pétroliers ne cesse d'augmenter. Le milliard de voitures a été dépassé en 2010. Soit en moyenne une voiture pour 7 habitants, au niveau mondial, avec des extrêmes de 8 voitures pour dix Américains, une voiture pour 40 en Chine et une pour mille au Sahel.

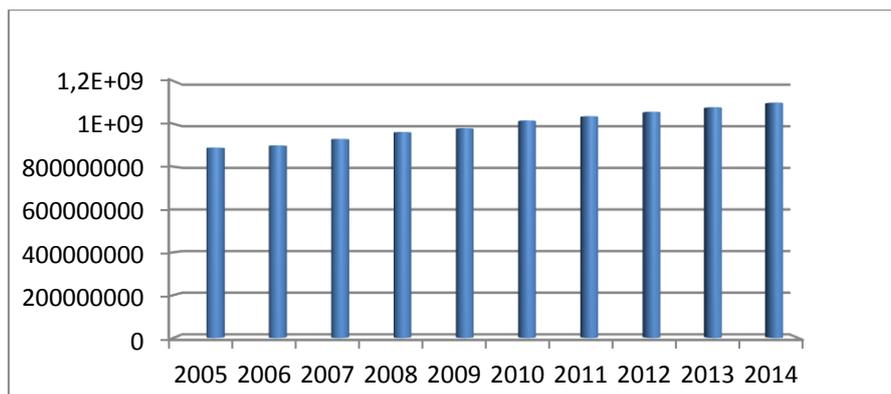


Figure 1 : Evolution du parc automobile mondial
 Source: IRF 1963-1988, CCFA 1990-1998, Ward's 2005-2010

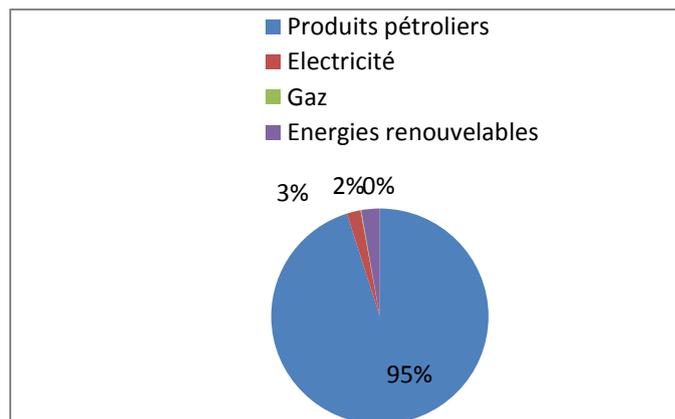


Figure 2: Répartition des sources d'énergie dans les transports
Source : Service de l'Observation des Statistiques, bilan de l'énergie 2013

La situation de l'Algérie n'est pas très éloignée de la situation mondiale ; Le parc national automobile a connu une forte augmentation depuis les années 2000; il est passé de 2,9 millions de véhicules en 2000 à près de 6 millions en 2014, soit une voiture pour 7 personnes.

Il en est de même pour la consommation de carburants, celle-ci a connu une augmentation moyenne de 7 % par an pour passer de 5.79 millions de tonnes en 2001 à 12.24 millions de tonnes en 2012, 14.8 millions de tonnes en 2014 et plus de 16 millions de tonnes en 2015.

De même, la consommation du gasoil a connu ces dernières années une forte hausse : elle est passée de 3,69 millions de tonnes en 2000 à 8,95 millions de tonnes en 2012 et plus de 11 millions de tonnes en 2015 (70% d'augmentation en 15ans). En raison de capacité de raffinage insuffisante, l'Algérie est devenue un pays importateur de carburants dont la facture s'élève à 3,5 milliards de dollars pour 2014 avec la moitié pour le gasoil acheté pour 1dollar le litre et revendu aux consommateurs à 13DA (soit huit fois moins) ce qui laisse libre cours à tous les abus.

Afin de répondre aux besoins du marché mondial en carburants comme l'essence, le gazole, le kérosène et aux exigences en matière de qualité, il convient de valoriser les coupes lourdes, qui ne sont utilisées qu'en tant que fuels, en produits plus légers. En Algérie, nous avons un déficit en gasoil que même une rationalisation de la consommation ne peut pas comprimer du fait que nous avons un pétrole léger qui ne donne pas de grandes quantités de produits lourds .

La valorisation des coupes lourdes passe par différents procédés de transformation moléculaires tels que le craquage catalytique, l'hydrocraquage ou l'isomérisation. Ces

procédés, pour la plupart catalytique, font intervenir différentes classes de catalyseurs hétérogènes, dont le marché est en plein expansion.-

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

Les différentes recherches menées ont ainsi vu l'émergence de 4 générations de catalyseurs depuis les années 1930

- **1^{ère} génération** : catalyseurs Friedel et Crafts AlCl_3 , qui avaient l'avantage de travailler à faible température (80-100°C) mais qui étaient difficiles à mettre en œuvre de part leur sensibilité aux impuretés et leur corrosion.
- **2^{ème} génération** : Avec les années 50, arrivée des catalyseurs bi fonctionnels (une fonction métallique et une fonction acide) dont essentiellement Pt/alumine. Sur ces catalyseurs, l'alcane linéaire de départ est dans un premier temps déshydrogéné sur la fonction métallique (formation d'un alcène) puis subit un réarrangement de squelette sur la fonction acide.
- **3^{ème} génération** : cette génération reprend le catalyseur de la génération précédente en augmentant leur acidité par halogénéation (Cl, F) du support, en général l'alumine. travaillant à basse température (120-160°C), ces catalyseurs ont le désavantage d'être difficiles à mettre en œuvre de part leur sensibilité aux poisons et à la corrosion qu'ils génèrent.
- **4^{ème} génération** : zéolithes bi fonctionnels travaillant à des températures moyennes (250-270°C). Ces catalyseurs présentent l'avantage d'être faciles à mettre en œuvre et d'être résistants aux poisons.

Les métaux les plus utilisés comme le Pt, Pd, Rh présentent d'excellentes propriétés catalytiques, ce qui explique qu'ils sont toujours utilisés, mais ils présentent des inconvénients économiques de taille: coûts élevés, faible disponibilité, de plus les industries qui les utilisent dépendent des pays producteurs et donc de leur politique commerciale. C'est pour cela que les recherches se sont orientées vers la mise au point de catalyseurs par substitution des métaux précieux. Les principales études concernant leur élaboration ont porté principalement sur les éléments de la première rangée des métaux de transition.

Tenant compte de toutes ces évolutions, nous avons dans le cadre de notre recherche tenté d'apporter des réponses à un problème concret. Comment produire des essences à haut indice d'octane à partir des coupes lourdes disponibles dans les pétroles algériens par l'utilisation de matières premières locales permettant d'obtenir des masses catalytiques du même type que les catalyseurs existants actuellement.

Ainsi, l'objectif de cette recherche est de produire des carburants de bonne qualité, en ciblant des catalyseurs à la fois performants, économiques et respectueux de l'environnement.

L'autre objectif assigné à cette recherche est de valoriser des matières premières comme la bentonite et le kieselguhr, qui malgré leurs propriétés sorptives intéressantes ne sont que peu étudiées en tant que supports catalytiques. Dans cette optique, nous avons synthétisé et testé trois types de catalyseurs :

- Des catalyseurs à base de supports mixtes bentonite /kieselguhr (B /K) ;
- Des catalyseurs à base d'argiles à piliers ;
- Des catalyseurs à base de matériaux méso poreux.

Dans une première partie, nous avons préparé et caractérisé des supports catalytiques. Ces supports ont servi, dans une deuxième partie, dans diverses réactions de conversions catalytiques.

Les tests ont porté à la fois sur la conversion de molécules modèles et sur celle de fractions pétrolières. Nous avons caractérisé par différentes techniques d'analyse les matériaux utilisés pour l'élaboration des catalyseurs étudiés. Pour cela une douzaine de techniques d'analyses dont celles très élaborées et réalisées au Laboratoire de Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse de Strasbourg nous ont permis de nous faire connaître ces techniques, d'aboutir à une série de résultats qui nous ont permis de mieux appréhender les catalyseurs étudiés.

Nous avons ensuite testé ces catalyseurs dans le cracking de plusieurs molécules modèles avant d'arriver à des essais à titre démonstratif sur des coupes pétrolières. Nous avons évalué la performance des conversions du point de vue de la qualité des produits obtenus notamment avec le calcul de l'indice d'octane qui indirectement nous donne une idée des réactions ayant eu lieu (cracking, deshydrocyclisation, aromatisation, isomérisation).

Le présent travail s'articule comme suit :

Introduction générale

Dans le premier chapitre nous avons décrit les différents procédés de transformation de coupes lourdes en fractions plus légères ainsi que les types de catalyseurs utilisées.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des matières premières naturelles qui nous ont servi de supports catalytiques, il s'agit de la bentonite et du kieselguhr. Nous avons parlé des argiles d'une manière générale et de la bentonite en particulier, puis des argiles modifiées par intercalation et du kieselguhr, en décrivant leurs propriétés spécifiques en liaison avec notre application.

Dans le troisième chapitre, nous avons caractérisé la bentonite et le kieselguhr en utilisant plusieurs méthodes d'analyse physicochimiques.

Le quatrième chapitre porte d'une part sur les méthodes de synthèse et de caractérisation des masses catalytiques à base de supports mixtes bentonite /kieselguhr, et d'autre part sur l'étude des tests de craquage catalytique de molécules modèles et de fractions pétrolières.

Le cinquième chapitre est composé de deux parties, une première partie qui traite des modes de synthèse des masses catalytiques à base d'argiles à piliers et une deuxième partie consacrée à leurs caractérisation par différentes méthodes. .

Dans le sixième chapitre, nous nous sommes intéressés à la réactivité des catalyseurs à base d'argiles à piliers et à la discussion des différents résultats obtenus.

Dans un dernier chapitre, nous avons étudié la réaction de décyclisation du méthylcyclopentane (MCP) en présence d'une nouvelle classe de catalyseurs à base de matériaux méso poreux, les TUD1.

Enfin, en conclusion générale, les principaux résultats ainsi que les perspectives de ce travail de thèse sont présentés.

CHAPITRE I

VALORISATION DE COUPES LOURDES EN COUPES PLUS LÉGÈRES PAR LES PROCÉDÉS DE TRANSFORMATION CATALYTIQUES DU RAFFINAGE

CHAPITRE I : VALORISATION DE COUPES LOURDES EN COUPES PLUS LÉGÈRES PAR DES PROCÉDÉS DE TRANSFORMATION CATALYTIQUES DU RAFFINAGE

1. Introduction

L'augmentation importante du parc automobile mondial, le développement, ces dernières années des transports aériens (30.000 vols /jour) engendre une consommation en énergie fossile très importante et une demande en produits carburants sans cesse croissante.

Aujourd'hui le pétrole constitue encore la source d'énergie quasi exclusive pour le secteur des transports, contribuant pour la moitié à la consommation des ressources pétrolières mondiale.

La principale voie d'obtention des carburants les plus courants est le raffinage du pétrole, le raffinage désigne l'ensemble des opérations visant à transformer le pétrole brut extrait du gisement en produits utilisables : carburants, combustibles, produits de base de l'industrie chimique... (Ocelli, 1983). Toutefois le raffinage ne permet pas d'isoler les différentes coupes dans les proportions souhaitées. En effet, il existe un déséquilibre entre les rendements naturels des pétroles bruts et la demande du marché en produits pétroliers en termes de quantité et de qualité, la partie lourde représente la part la plus importante des produits issus de la distillation, alors que la demande en produits légers ne cesse d'augmenter, indépendamment des autres sous produits de la distillation : fuels, kérosène et gazole qui peuvent aussi être utilisés comme carburants.

Pour répondre à cette demande toujours grandissante, le raffineur doit donc transformer les produits lourds excédentaires et peu valorisables en produits légers et moyens dont le marché est demandeur. Parmi les procédés catalytiques permettant de convertir les coupes lourdes en coupes plus légères (essence, gasoil), on peut citer le cracking catalytique et l'hydrocracking catalytique

2. Les catalyseurs et le raffinage

Les catalyseurs constituent le cœur des procédés de raffinage du pétrole et contribuent largement aux solutions répondant aux objectifs du raffinage du futur. L'industrie du raffinage, née en 1863 aux Etats-Unis, traite aujourd'hui environ 88 millions de barils de brut par jour de

pétrole correspondant à une capacité voisine de 4,4 milliards de tonnes par an réparties dans environ 650 raffineries en opérations dans le monde (Marcilly,2003). Le fort développement de cette industrie dans la deuxième moitié du 20^{ème} siècle est intimement lié à celui de la catalyse. Aujourd'hui, les différents procédés mis en œuvre dans le raffinage du pétrole font intervenir différentes classes de catalyseurs, principalement hétérogènes, qui comprennent les familles des solides acides, métaux, sulfures, solides bi fonctionnels et enfin les oxydes. Le Tableau 1 ci-dessous résume les principaux procédés, charges traitées et catalyseurs utilisés dans l'industrie du raffinage.

Tableau 1 : Principaux procédés, charges traitées et catalyseurs utilisés dans l'industrie du raffinage (Marcilly, 2003)

Procédé	Type de catalyseur	Type de charge	Objectifs
Reforming Catalytique	PtSn, PtRe supportés sur Al ₂ O ₃ -Cl	Naphta de distillation atmosphérique	Amélioration des indices d'octane
Hydrocracking	NiMo, NiW , Pd supportés sur SiAl amorphe,ZéolitheY	Distillats sous vide	Production de distillats moyens
Cracking Catalytique	USY, ZSM5	Distillats sous vide	Essence à NO élevé Propylène, LPG, distillats moyens et lourds
Hydrorafinage	NiMo, CoMo supportés sur Al ₂ O ₃	Gazole, kérosène, essences de craquage	Elimination des hétéroatomes, réduction des aromatiques

Parmi les plus importants notamment en termes de volumes de charges traitées et de catalyseur consommé, le cracking catalytique, qui permet de convertir des charges lourdes (distillats sous vide 350-550°C), a considérablement évolué depuis sa mise en service à la fin des années 1930.

Les argiles naturelles types bentonite, les silices-alumines et les silices-magnésies sont les premiers catalyseurs conventionnels utilisés dans le craquage catalytique. Le tableau 2 donne l'influence de la nature des catalyseurs conventionnels sur les performances de craquage catalytique. La silice-magnésie produit plus d'essence comparativement aux deux autres

catalyseurs, par contre le dépôt de coke est beaucoup plus important dans le cas des argiles naturelles (Decroocq, 1978).

Tableau 2 : Influence de la nature des catalyseurs conventionnels sur les performances du craquage catalytique (charge : gasoil) (Decroocq, 1978)

Nature et rendements des principaux produits de craquage	Nature du catalyseur		
	Argile naturelle acidifiée	Silice-Alumine	Silice-Magnésie
Coupe C ₅ -220°C (% volume)	44,60	38,20	48,00
Coupe C ₄ (% volume)	12,00	15,10	08,10
Gaz légers C ₃	05,00	07,50	04,20
Coke (% poids)	28,00	03,70	02,20
Qualité de l'essence			
NOR clair	89,40	92,80	84,80
NOR + 0,08 % Pb	96,50	98,40	93,90

Beaucoup de recherches ont été faites pour l'élaboration des catalyseurs de plus en plus performants. Le but est toujours d'avoir une très bonne activité et une très haute sélectivité et une meilleure résistance à l'attrition.

C'est ainsi que l'usage au début des années 1960 d'un catalyseur acide de type zéolithique (Rabo, 1976 ; Plank et Rosinski, 1967), la zéolithe Y suivie de la ZSM5 développée par Mobil, a permis d'améliorer considérablement la conversion et le rendement en essence avec un bon indice d'octane (Marcilly, 2003 ; Chester *et al.*, 1983 ; Marcilly *et al.*, 1988) en réduisant d'une manière notable les quantités de coke et de gaz sec .

3. Les procédés de conversion catalytique des hydrocarbures.

1.3. Procédés de craquage catalytique

Comme mentionné précédemment, le craquage catalytique est la plus importante opération de l'industrie de raffinage (Ocelli, 1983). La valorisation des fractions lourdes en essence et diesel à haut indice d'octane et de cétane est un point stratégique sur le plan économique (Haddoum, 2012). De ce fait, le cracking catalytique a fait l'objet de nombreux travaux et a surtout porté sur la valorisation de coupes moyennes et lourdes pour l'obtention d'essence

(Decroocq, 1978). L'objectif étant toujours d'avoir le maximum de produits à haute valeur marchande.

Les catalyseurs utilisés habituellement sont des aluminosilicates, constitués en particulier par une zéolite naturelle ou synthétique, dispersée dans une matrice. Cette matrice est constituée par un oxyde minéral réfractaire, tels que l'alumine, la silice ou un mélange de silice et d'alumine, auquel est ajouté éventuellement une argile comme le kaolin. Le procédé de craquage catalytique est réalisé entre 450 et 550°C, sous pression atmosphérique.

Lors de l'opération de craquage catalytique, le catalyseur se désactive peu à peu, en raison notamment, du dépôt sur le catalyseur, de coke formé au cours du craquage et de métaux présents dans la charge, comme le vanadium et le nickel. Une régénération périodique est donc nécessaire, La charge utilisée est très souvent un distillat sous vide (C20—C50) qui donne après craquage les coupes légères suivantes.

- **Une coupe gaz (C3—C4)**, (15 à 25 % en masse de l'effluent), très riche en oléfines qui peut alimenter, après traitements et purification appropriés, la pétrochimie ou d'autres unités de la raffinerie telles que l'alkylation et l'éthérisation ;
- **Une coupe essence** (environ 50 % en masse de l'effluent), riche en oléfines et en aromatiques et chargée en soufre, présentant un RON compris entre 90 et 95 ;
- **Une coupe gasoil** (environ 20-30 % en masse de l'effluent) de très mauvaise qualité (indice de cétane de l'ordre de 30 pour une spécification de 51) utilisée généralement comme fluxant des fuels lourds ;
- **Une coupe slurry (HCO)** (environ 5 à 15 % en masse) ;
- **Du coke** (5 % en masse) dont la combustion dans le régénérateur dégage de la chaleur qui sert à vaporiser et craquer la charge au réacteur.

Différents procédés industriels de cracking catalytiques ont été mis au point, il s'agit :

- **Procédé à lit fixe** : c'est le premier procédé industriel de craquage catalytique, il a été mis au point par E. HOUDRY à la raffinerie de Sun-Oil Compagny en Pennsylvanie.
- **Procédé à lit mobile** : la première installation utilisant ce procédé fût mise au point par Socony Vaccum en 1994. Ce système appelé TCC ou Thermoform Catalytic cracking, utilisait des granulés de catalyseur de quelques millimètres de diamètre, mais cette fois le catalyseur était mobile. Il traversait le réacteur en activant le cracking et on l'extrayait en continu après usage, au bas du réacteur, pour l'envoyer dans un régénérateur indépendant

où une insufflation d'air mélangé à du gaz inerte brûlait le coke qui l'enrobait et remettait le catalyseur à neuf. Celui-ci est ramené ensuite au sommet du réacteur par entraînement gazeux.

- **Procédé à lit Fluidisé** : encore utilisé actuellement, il a été breveté par le Français Eugène Houdry en 1928, c'est le « **FCC** » ou « *Fluid Catalytic Cracking* » (Normand, 1976). La première unité de cracking en lit fluidisé ou FCC fût mise à feu en 1942 à la raffinerie ESSO en Luisiana, depuis ces procédés n'ont cessé de se développer et sont actuellement les plus répandus.

Le procédé FCC est basé sur l'utilisation d'un lit fluidisé de catalyseur qui circule entre un réacteur et un régénérateur. Le catalyseur, d'une grosseur de quelque 50 micromètres environ, est mis en suspension à l'aide d'une soufflante d'air. La charge est injectée dans le catalyseur entrant dans le réacteur dans une canalisation appelée *riser* à l'aide d'injecteurs. Les effluents, débarrassés des entraînements de catalyseurs au moyen de deux ou même trois étages de cyclones, sont envoyés dans la tour de fractionnement. Dans ce procédé, le catalyseur s'écoule de manière continue entre le réacteur et le régénérateur dans lequel est soufflé l'air de combustion, puis retourne au réacteur après avoir été débarrassé du coke accumulé sur le catalyseur lors de la réaction. C'est pour cette raison qu'on l'appelle *Fluid Catalytic Cracking*.

Les charges qui alimentent le FCC viennent de la distillation sous vide, ce sont des distillats légers, lourds sous-vide et aussi des résidus issus des distillations atmosphériques. Après passage des charges dans le réacteur, les effluents sont dirigés vers la tour de fractionnement principale.

La figure 3 montre un Schéma d'une installation de cracking catalytique FCC dont Les principales composantes sont:

Un réacteur : avec la charge à traiter et le catalyseur. Les produits de craquage sont évacués par le haut pour être dirigés vers la section de fractionnement. Le catalyseur usé est soutiré par le fond du réacteur pour être acheminé au régénérateur.

Un régénérateur : où le catalyseur « usé » est mis en contact avec de l'air afin de brûler le coke qu'il contient. Le catalyseur régénéré est réutilisé dans le réacteur.

Un Stripper : situé dans le bas du réacteur, il permet l'injection de vapeur, cette vapeur permet de libérer les hydrocarbures contenus dans le catalyseur usé avant que ce dernier n'atteigne le régénérateur.

Une Section de fractionnement : consistant essentiellement en une colonne de distillation qui a pour but de séparer les différents produits de craquage pour une utilisation ultérieure appropriée.

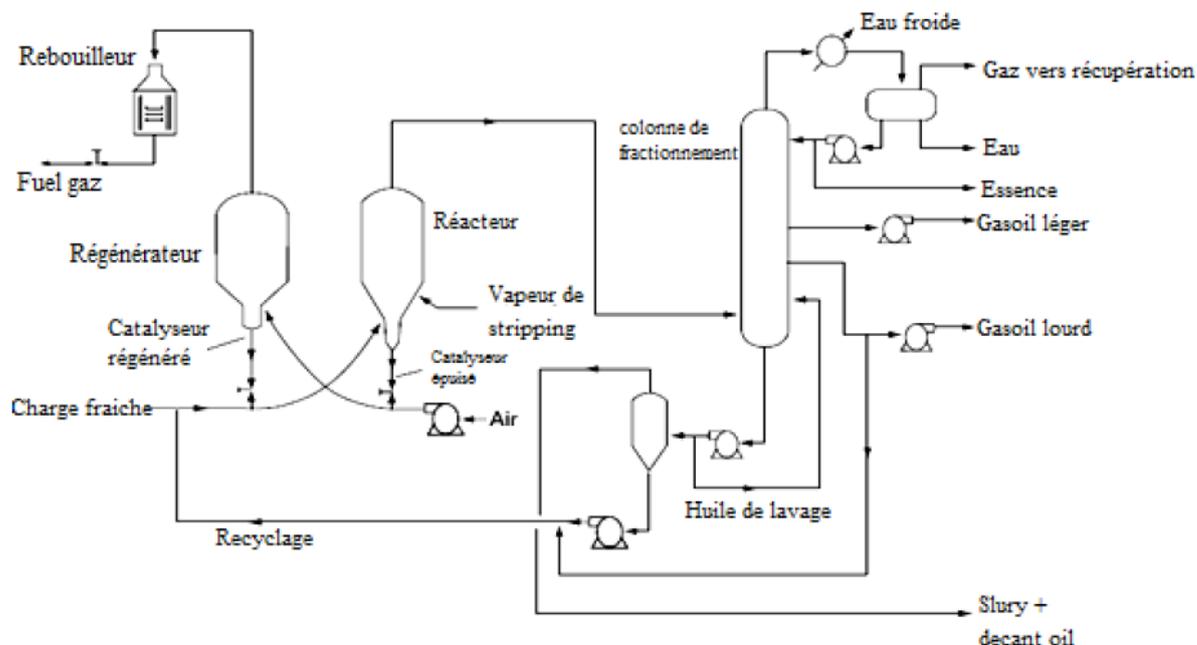


Figure 3 : Schéma d'une installation de cracking catalytique FCC (Speight, 2007)

1.3.1. Le catalyseur de craquage catalytique

3.1.1.1. Historique du catalyseur

Depuis la première unité Houdry en lit fixe en 1936, le catalyseur de craquage a considérablement évolué. Cette évolution s'est effectuée en partie de manière assez continue mais elle est aussi jalonnée de sauts scientifiques et techniques importants dus à des modifications de mise en œuvre du catalyseur (passage du lit fixe au lit fluidisé) ou à la découverte de nouveaux matériaux ou encore à la mise au point de nouvelles techniques de préparation (Venuto et Habib, 1979 ; Reichle, 1988).

Pour les principales étapes de cette longue évolution, celles qui concernent exclusivement le catalyseur de FCC méritent tout particulièrement d'être signalés :

- Première utilisation d'un catalyseur en poudre en 1942 dans la première unité de FCC (raffinerie Esso de Baton Rouge) : il s'agit du superfiltrol à base d'une *montmorillonite naturelle activée à l'acide et réduite en poudre* par broyage.

- Obtention du premier catalyseur sous forme de microsphères en 1946 par séchage par atomisation (*spray-drying*) : il s'agit d'une *silice-alumine*. La meilleure sphéricité des grains de poudre qui est obtenue permet d'améliorer nettement la fluidisation et de réduire les pertes en fines par attrition.
- L'année 1964 marque un tournant majeur dans l'histoire des catalyseurs de FCC avec la première utilisation d'une *zéolithe* : la *faujasite* (FAU). Les gains en activité et sélectivité sont considérables et sont accompagnés progressivement sur plusieurs années du remodelage de nombreuses unités FCC vers un fonctionnement en « tout riser » (*all riser craking*). La zéolithe est alors incorporée dans une suspension liquide des autres constituants du catalyseur (*slurry*) avant le séchage par atomisation.
- La période allant de 1970 au début des années 1980 est marquée par les mises au point successives de 3 nouvelles techniques de fabrication encore utilisées actuellement :
 - La technique de cristallisation in-situ de la *zéolithe* (ENgelhard) ;
 - La technique « *silica sol* » (Davison) ;
 - La technique « *alumina sol* » (Davison).
- Vers le milieu des années 1970 apparaissent les premiers additifs qui sont destinés à améliorer soit le fonctionnement de l'unité, comme le promoteur de combustion, soit les performances du catalyseur, comme la passivation du nickel. La décennie suivante est marquée par la mise au point de pièges à vanadium ou de capteurs de SO_x.
- Jusqu'à la fin des années 1980 la zéolithe Y est fortement échangée aux terres rares pour en améliorer la stabilité et l'activité. Les années 1980 marquent le début d'une diminution progressive de la teneur en terres rares. Les causes en sont la course à l'*indice d'octane qui est l'objectif majeur du raffinage* et la nécessité de traiter des charges plus lourdes et de ce fait plus « cokantes ». La zéolithe USY (Y ultrastable), utilisée très tôt au cours des années 1960, puis délaissée à cause de son prix élevé connaît alors un regain d'intérêt et son usage se répand progressivement ; elle produit moins de coke et promeut moins la réaction de transfert d'hydrogène, ce qui se traduit par l'obtention d'essences à indice d'octane plus élevé. (Scherzer, 1984 et 1989).

Les années 1980 sont également marquées par la tendance à produire des catalyseurs « sur mesure » pour le raffineur. Chaque unité FCC possède en effet ses caractéristiques, ses contraintes et a des objectifs de production souvent précis. Seul un catalyseur « bien ajusté » peut permettre d'en tirer le meilleur parti. Ainsi en 1987, sept fabricants proposaient 252 catalyseurs différents sur le marché alors qu'il existait 291 unités de craquage de par le monde (Scherzer, 1993 ; Magee, 1980 ; Magee et Blazek, 1976).

3.1.1.2 Description du catalyseur moderne de FCC

Il convient tout d'abord de bien distinguer le catalyseur frais de FCC tel qu'il est fourni par le fabricant, du catalyseur équilibré en fonctionnement dans l'installation de FCC, car leurs caractéristiques et propriétés catalytiques sont différentes.

Le catalyseur frais (Scherzer, 1993) : Il s'agit d'un solide acide composite complexe, comportant essentiellement la zéolithe qui est l'agent actif principal et la matrice. Il se présente sous forme d'une poudre obtenue par atomisation d'une suspension aqueuse (ou *slurry*) du mélange des divers constituants solides du catalyseur sous forme finement divisée (Avidan, 1993 ; Scherzer, 1989 et 1993 ; Mangee, 1980 ; Mangee et Blazek, 1976).

a- La zéolithe

Le constituant zéolithique majeur du catalyseur de craquage est la zéolithe Y. Il s'agit d'un aluminosilicate cristallin. Cette structure est caractérisée par un réseau tridimensionnel de pores identiques dont l'ouverture, limitée par un arrangement dodécagonal d'oxygènes, est de l'ordre de 8 Å. La charpente aluminosilicatée est porteuse de charges négatives localisées au voisinage des tétraèdres aluminiques $(AlO_4)^-$. A l'issue de la synthèse de la zéolithe, les charges négatives sont compensées par des ions sodium Na^+ . Pour créer l'acidité nécessaire à la catalyse recherchée, ces ions alcalins doivent être en majeure partie remplacés par des ions ammonium (décomposables par calcination en H^+ et NH_3) ou des ions de terres rares RE^{3+} (*Rare Earth*). Chaque tétraèdre $(AlO_4)^-$ de la charpente est donc un site acide potentiel.

La quasi-totalité de ces sites est accessible grâce au réseau très dense d'ultra-micropores que comporte la structure et qui peuvent être empruntés par la plupart des molécules à transformer. La zéolithe Y peut être introduite dans les catalyseurs industriels sous diverses formes : REHY, REY, HUSY, REHUSY et DY, où H représente un proton créé par la décomposition des ions ammoniums. Les teneurs classiques en zéolithe Y dans le catalyseur sont comprises entre 10 et 50 % en masse.

b- La matrice

La matrice comprend les divers constituants du grain autres que la zéolithe. Ils peuvent être variés et jouent tous un rôle spécifique :

- Le liant qui est, avant l'étape d'atomisation, soit un sol de silice ou d'alumine soit un gel de silice-alumine, assure la cohésion des microsphères de catalyseur ;

- Le diluant, le kaolin, a pour but de diluer les cristaux de zéolithe dans les microsphères. Il est généralement inerte. Il apporte aussi une macroporosité utile pour assurer une bonne diffusion des réactifs et des produits.
- Divers additifs d'activité, dont l'alumine est le principal, peuvent également être présents, elle améliore l'activité craquante (Scherzer, 1989 et 1993 ; Mangep, 1980 ; Mangep et Blazek, 1976).

c- Additifs divers

Divers composés solides peuvent être également ajoutés aux catalyseurs pour en améliorer les propriétés. Ils peuvent être incorporés directement dans les microsphères du catalyseur au moment de la préparation de celui-ci ; le plus souvent ils sont introduits dans des microsphères différentes de celles du catalyseur de base. Cette dernière solution offre l'avantage d'une plus grande souplesse mais présente l'inconvénient de provoquer une dilution du catalyseur, donc de l'activité catalytique, d'autant plus grande que la proportion d'additifs est plus élevée (Venuto et Habib, 1979 ; Scherzer, 1989 et 1993). Parmi les additifs les plus courants, nous pouvons citer les promoteurs de combustion, les additifs capteurs de SO_x, les pièges à métaux et les promoteurs d'octane.

Le catalyseur équilibré : Dès son introduction dans l'unité de FCC, le catalyseur frais subit d'importantes modifications dues aux conditions sévères de température (650 à 750°C) et de pression partielle de vapeur d'eau qui règnent dans le régénérateur et aussi à une contamination par la charge la présence notamment de nickel et de vanadium. Il en résulte une dégradation rapide des performances catalytiques qui peut devenir irréversible. Pour conserver une activité constante dans le temps, une petite fraction de l'inventaire en catalyseur circulant dans l'installation est soutirée volontairement chaque jour et remplacé par la masse équivalente de catalyseur frais. Le catalyseur moyen d'activité constante qui circule en permanence dans l'installation de FCC est appelé *catalyseur équilibré*.

3.1.1.3 Choix du catalyseur de FCC

Le Choix d'un catalyseur le mieux adapté à une situation donnée implique une bonne connaissance de la nature et des proportions des divers constituants de celui-ci et notamment des diverses formes de zéolithe Y disponibles et de l'activité de la matrice (Avidan, 1993 ; Scherzer, 1989 et 1993).

La zéolithe, agent actif principal du catalyseur, peut être préparée sous des formes qui ont des performances très différentes, en jouant sur sa propriété d'échange ionique et ses modifications structurales.

Le rôle de la matrice est de précraquer les molécules trop grosses pour pénétrer dans la microporosité de la zéolithe et d'alimenter celle-ci avec des fragments moléculaires formés. De ce point de vue, un catalyseur FCC présente une certaine analogie avec les catalyseurs bi fonctionnels.

Pour obtenir les performances optimales recherchées, un certain équilibre doit être atteint, dans le catalyseur équilibré, entre la fonction précraquante de la matrice et les caractéristiques acides de la zéolithe. On se réfère généralement au rapport Z/M , facilement accessible, des surfaces de la zéolithe et de la matrice du catalyseur neuf.

Le choix du catalyseur doit tenir compte aussi de la nature de la charge, de l'objectif visé par le raffineur (maximum de produits liquides, d'essence, meilleur indice d'octane, etc.) mais aussi des limites technologiques de l'unité de FCC.

3.1.1.4. Conclusion

Le craquage catalytique en lit fluidisé est un procédé qui a énormément évolué tant sur le plan du catalyseur que sur celui de la technologie. L'évolution actuelle du raffinage vers des approvisionnements en brut de plus en plus lourds et une demande croissante en carburants de meilleure qualité va dans le sens d'un accroissement progressif des capacités de FCC mais pousse aussi le développement de ce procédé dans des directions qui ne sont pas toujours compatibles :

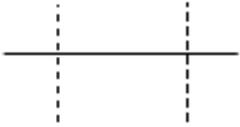
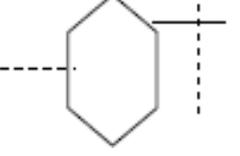
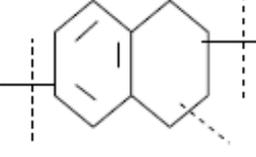
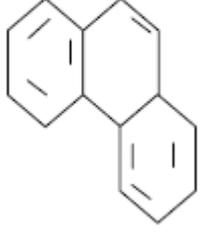
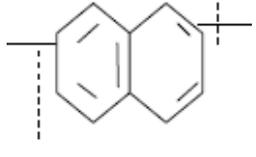
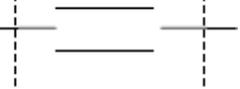
- Besoins accrus de convertir des charges résiduelles fortement contaminées ;
- Production économique de matières premières pour les carburants reformulés : les oléfines de C3 à C5 par exemple (Marcilly, 1996).

3.1.2. Réactions chimiques mises en jeu en craquage catalytique

Les principales familles d'hydrocarbures présentes dans les fractions pétrolières sont les paraffines, les oléfines, les aromatiques et les naphthènes. On constate que les hydrocarbures, constituant chacune de ces familles, se comportent d'une façon assez semblable à l'intérieur de chaque série.

Le tableau 3 suivant résume les principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des diverses familles d'hydrocarbures.

Tableau 3 : Principales réactions intervenant dans le craquage catalytique des différentes familles d'hydrocarbures

Hydrocarbures	Structure chimique schématique	Nature des réactions prédominantes	Principaux produits obtenus
Paraffines (normale et iso)		Rupture de la chaîne HC en divers points, les ruptures en bout de chaîne sont favorisées	Paraffines et oléfines ramifiées comprenant au moins 3 atomes de carbone, peu de méthane
Naphtènes		Rupture des cycles et des chaînes latérales	Paraffines et oléfines un peu d'aromatiques
Naphtènes aromatiques		Ouverture du cycle naphténique, rupture des chaînes latérales au niveau des cycles aromatiques	Paraffines, oléfines et aromatiques
Aromatiques sans chaîne latérale		Craquage négligeable	Coke
Aromatiques avec chaîne latérale		Rupture des chaînes latérales au niveau des cycles aromatiques	Oléfines et aromatiques
Oléfines		Rupture de la chaîne hydrocarbonée en divers points	Oléfines ramifiées, un peu de paraffines

3.1.3. Influence des variables opératoires

Les réactions de cracking étant des réactions endothermiques, elles seront favorisées à haute température. Dans le cas du cracking catalytique les températures se situent entre 450 et 550°C.

Une augmentation de la température conduit généralement à une conversion plus élevée, une production d'essence plus importante pourvu que la température atteinte ne provoque pas, par craquage la destruction de l'essence formée et des rendements en gaz et coke plus élevés.

Une augmentation de la température conduit également à une modification de la nature chimique des produits : proportion d'oléfines et d'aromatiques plus importante conduisant en particulier à une augmentation du nombre d'octane.

La pression de marche ne dépasse généralement pas une atmosphère dans le cas du cracking catalytique, elle n'a que peu d'influence sur le taux de conversion. Une augmentation de la pression favoriserait la conversion ainsi que la production des gaz, l'essence produite aura un caractère oléfinique, son rendement diminue, le nombre d'octane diminue et la production de coke augmente (Oliviera, 1989).

La vitesse spatiale ou la V.V.H représente le rapport du débit volumique de la charge sur le volume du catalyseur. Ce rapport traduit le temps de mise en contact du réactif avec le lit catalytique. Lorsque que le débit de la charge augmente, la vitesse spatiale augmente, le temps de contact diminue et le degré de conversion diminue.

Les catalyseurs doivent posséder un certain nombre de propriétés pour le bon fonctionnement du procédé de craquage catalytique. Ces propriétés sont les suivantes :

- Une bonne sélectivité : dans le cas du craquage catalytique, on recherche des catalyseurs produisant le maximum d'essence et le minimum de gaz légers et de coke.
- Une bonne activité qui permettrait :
 - o De diminuer la sévérité pour la même conversion
 - o De réduire le temps de contact entre la charge et le catalyseur
- Une surface spécifique et une porosité élevées : une surface spécifique élevée ne peut être obtenue que grâce à la grande porosité du grain de catalyseur. La porosité d'un grain de catalyseur permet de distribuer les réactifs sur de plus grandes surfaces actives du catalyseur.
- Une bonne stabilité : le catalyseur doit résister aux températures élevées
- Régénérabilité : cette propriété est essentielle aux catalyseurs. En effet, le coke qui se forme lors des réactions de craquage bloque l'accès des réactifs à la surface du

catalyseur et empoisonne ce dernier, néanmoins le coke n'est qu'un poison temporaire et peut être éliminé par combustion à température élevée.

- Une bonne résistance mécanique.
- Bien que se comportant comme un catalyseur dans les réactions qu'il provoque, il ne reste pas inchangé, car il se recouvre de coke, ce qui lui fait perdre son activité. Par combustion, on s'en débarrasse et il redevient actif.

3.1.4. Sévérité et conversion

Dans les conditions habituelles utilisées dans les unités FCC, les réactions chimiques seraient normalement complètes si elles se continuaient sans limite de temps, c'est-à-dire qu'elles conduiraient au stade ultime de la transformation : carbone et hydrogène. Afin de limiter les réactions chimiques au stade souhaité, on agit sur :

- La durée de contact entre la charge et le catalyseur qui laisse un temps plus ou moins important aux réactions chimiques ;
- L'activité du catalyseur qui accélère sélectivement les vitesses des réactions ;
- Sur des paramètres opératoires comme la température et la pression qui interviennent moins sélectivement que le catalyseur sur les vitesses de réaction.

Notons que la température est un paramètre important du craquage catalytique car elle agit sur les vitesses des transformations chimiques. Une augmentation de température accroît toujours les vitesses.

Toutes choses égales, une opération de cracking menée à température plus élevée conduit à une conversion plus importante de la charge. La pression par contre, n'est pas normalement un paramètre de réglage des unités de craquage catalytique. Ce sont les valeurs respectives de ces diverses variables qui déterminent la sévérité du craquage. Le résultat se traduit par le degré de transformation plus au moins marqué des hydrocarbures de la charge que l'on caractérise par la conversion.

3.2. Hydrocraquage

C'est un procédé dont le but est de modifier le squelette hydrocarboné des molécules de départ. Cette modification peut être une isomérisation sans modification du nombre d'atomes de carbone ou un craquage avec modification notable du nombre d'atomes de carbone, on obtient alors des produits plus légers. Il est mis en œuvre sous une forte température de l'ordre

250 à 450 °C et une forte pression d'hydrogène (entre 50 et 150 bars), en présence d'un catalyseur en lit fixe contrairement au procédé de craquage catalytique qui se fait en lit fluidisé.

À cette température, il se produit un craquage des molécules longues et apparition des molécules oléfiniques. Mais en présence d'hydrogène sous haute pression, il y a hydrogénation partielle des oléfines et aussi des aromatiques formés. Des intermédiaires lourds sont à l'origine de la formation du coke. Il faut signaler également qu'avec ce procédé, la consommation d'hydrogène est assez importante, de l'ordre de 200 à 700 m³ d'H₂/m³ de charge. Les charges utilisées dans ce procédé sont des distillats légers et lourds sous vide ainsi que du distillat lourd de viscoréducteur.

Afin de différencier entre les qualités des différents carburants (Marcilly, 2003; Perrin et Scharff, 1997), des additifs antidétonants, des inhibiteurs de gommes et des colorants sont utilisés. De plus pour être commercialisées, les carburants doivent répondre aux spécifications des principaux standards internationaux, ils sont soumis de ce fait à des spécifications réglementaires caractéristiques de leur aptitude à la carburation et fixant notamment la tension de vapeur, la courbe de distillation et le nombre d'octane.

Les caractéristiques essentielles de l'essence automobile sont de deux ordres : les unes se rattachant à sa courbe de distillation, les autres à la constitution chimique des hydrocarbures qui la composent mais qui restent cependant liés (Normand, 1976).

4. Caractéristiques importantes des carburants

Les carburants utilisés dans les moteurs doivent satisfaire à des caractéristiques précises quant à leur volatilité, leur densité, leur indice d'octane ou leur indice de cétane. C'est ainsi que le carburant diesel ne peut pas contenir trop de paraffines à chaînes droites, qui se solidifient rapidement par temps froid et viennent boucher les filtres.

Les moteurs à essence exigent aussi que le carburant ait un indice d'octane suffisant. Ceci mesure la tendance du carburant à s'enflammer prématurément lors de la compression : un carburant d'indice d'octane trop faible risque de s'enflammer avant le déclenchement de la bougie. Nous donnons quelques unes de ces caractéristiques.

4.1. Densité

La densité est la caractéristique la plus simple à mesurer, elle est influencée par une autre propriété fondamentale qui est la composition chimique (Durier, 1971). Si on utilise une essence de faible densité, elle entraînera une augmentation de la consommation et une mauvaise vaporisation. Avec une essence de forte densité, la consommation spécifique diminue, mais la pauvreté du mélange carburé se traduit par un manque de puissance (Wuithier, 1981). Les maxima des spécifications imposées sont compris entre 0.735 et 0.785.

4.2. Distillation ASTM

Les essences sont des mélanges d'un grand nombre d'hydrocarbures ayant chacun des points d'ébullition différents (Tocqué et Travers, 2012). L'intervalle va généralement de 35°C (C₅) à 210°C (C₁₅-C₁₆). Si l'on note, quand on effectue une distillation au laboratoire, la température à laquelle distille un certain volume d'essence, on obtient des points qui, réunis entre eux, donnent la courbe de distillation. Les températures sont données en ordonnées, les pourcentages distillés en abscisse (Tocqué et Travers, 2012).

La courbe de distillation ASTM reflète en un certain sens la composition du produit, une comparaison des courbes ASTM permet de tirer des conclusions sur la répartition des hydrocarbures dans les échantillons analysés (Durier, 1971). C'est ainsi que le point 10% de distillation ASTM peut caractériser suffisamment la richesse en hydrocarbures légers, le point 50%, le niveau moyen de la volatilité d'ensemble, le point 90% et le point final, la richesse en hydrocarbures lourds à points d'ébullitions élevés.

L'examen de la courbe de distillation ASTM d'une essence nous renseigne sur son comportement dans les moteurs, notamment en ce qui concerne les facilités de départ à froid, les mises en action, les facultés d'accélération, les dépôts possibles dans les chambres de combustion, etc. (Durier, 1971).

Un suivi strict de la volatilité de l'essence est donc essentiel pour garantir un bon fonctionnement du moteur dans toutes les conditions. Si la volatilité est trop faible, le moteur démarre difficilement par temps froid, mais si elle est trop élevée, le moteur peut caler ou présenter des difficultés de redémarrage par temps chaud.

4.3. Tension de vapeur Reid (TVR)

Cette caractéristique est liée à la précédente, elle a une grande importance en ce qui concerne le comportement du carburant dans le moteur. En fait, elle mesure l'aptitude plus ou moins prononcée d'un carburant à émettre des vapeurs (Durier, 1971). Les spécifications de la TVR imposent un maximum à ne pas dépasser : 800 g/cm^2 en hiver et 650 g/cm^2 en été.

Les éléments volatils favorisent le démarrage à froid en hiver, mais risquent de provoquer le givrage du carburant pendant la mise en température du moteur, par suite de l'humidité atmosphérique. On remédie à cet inconvénient en limitant la TVR et en ajoutant des additifs anti givre (ou antigel) à l'essence.

De même en été, une trop forte proportion d'hydrocarbures légers peut provoquer l'arrêt du moteur par formation d'un bouchon de vapeur ou « vapor lock » (Whuithier, 1981).

4.4. Indice d'octane (IO)

C'est la caractéristique la plus importante avec la volatilité. C'est une mesure de la valeur antidétonante du carburant ou encore, son aptitude à supporter la compression.

Il exprime la résistance d'un carburant à l'auto inflammation (ou cliquetis). L'indice d'octane est défini relativement à deux hydrocarbures purs choisis comme référence : le 2, 2, 4 triméthylpentane ou isooctane, très résistant à l'auto inflammation, auquel le nombre d'octane 100 est arbitrairement attribué, et le n heptane, peu résistant qui reçoit l'indice d'octane 0. De façon qualitative, les structures hydrocarbonées les plus favorables, mis à part les composés aromatiques, sont les paraffines et les oléfines fortement ramifiés. Par contre, les paraffines et oléfines à chaîne droite et longues (plus de 4 atomes de carbone) se montrent très propices au cliquetis. Un carburant présente alors un indice d'octane « X » s'il se comporte dans des conditions expérimentales bien définies, comme un mélange de « X% » en volume d'isooctane et de « (100 - X) % » de n heptane (Wauquier, 1994).

Il existe deux procédures normalisées de détermination des indices d'octane : la méthode « Recherche » et la méthode « Moteur ». Les indices correspondants sont désignés par les sigles RON (Research Octane Number) et MON (Motor Octane Number).

Les distinctions entre ces deux procédures portent essentiellement sur les conditions de fonctionnement du moteur CFR, lors de la mesure. Dans le premier cas (RON), le moteur tourne à 600 tr/min et le mélange air-carburant n'est pas réchauffé avant son admission dans le cylindre ; dans le second cas (MON), la vitesse de rotation atteint 900 tr/min et la température d'admission est de 150°C .

Chaque hydrocarbure pur est caractérisé par son RON et son MON. Ils dépendent essentiellement de leur appartenance à une famille chimique. Ainsi généralement, les paraffines normales ont des indices d'octane faibles, les naphthènes des indices d'octane faibles à moyens alors que les isoparaffines et les aromatiques ont des indices d'octane élevés à très élevés. Ce sont donc essentiellement ces deux dernières familles d'hydrocarbures qui permettent d'atteindre les spécifications en octane des essences.

L'isomérisation d'hydrocarbures à chaîne carbonée linéaire et /ou faiblement branchée, qui sont des composés à faible IO permet d'obtenir des HC multi branches, à indice d'octane beaucoup plus élevé. C'est pourquoi, le raffinage pétrochimique s'intéresse à la valorisation, par isomérisation, de la coupe paraffinique C5-C6 en essence à haut indice d'octane. Par ce procédé, l'indice d'octane serait amélioré de 30 à 40 unités, sans l'introduction d'aromatiques dans l'essence (Belloum, 1991).

La plupart des essences classiques présentent un RON compris entre 95 et 99, tandis que le MON se situe, le plus souvent, entre 85 et 89 ; plus précisément, la différence RON-MON est généralement proche de 10 points.

L'indice d'octane intéresse principalement le constructeur automobile en ce sens qu'elle est déterminante pour le calcul de base de son moteur. On peut dire que l'amélioration des rendements des voitures depuis ces dernières années est due pour une large part à l'augmentation de l'indice d'octane des carburants.

Les deux indices d'octane permettent donc d'estimer la résistance à l'auto inflammation d'une essence. Plus les indices d'octane sont élevés, plus le constructeur automobile pourra augmenter le taux de compression et optimiser le déroulement de la combustion sans risque de cliquetis.

Références bibliographiques

- Agrawal B.B.**, Gulati I.B. : Petroleum and Hydrocarbons, 6 (1972)193.
- Avidan A.A.**: FCC, Science and Technology. Origin, development and scope of FCC catalysis, Stud.Surf. Sci. and Catal. Elsevier. 1 (1993) 76.
- Belloum M.**, Travers C. , Bournonville J.P. : Isomérisation des paraffines de C4 à C7 sur catalyseurs zéolithiques. Rev. IFP. 46 (1991) 89-107.
- Chester A.W.**, Cormier W.E., Strover W.A. : Jr., US Patent 4, 368 (1983)114.
- Cimbalo R.N.**, Foster R.L. , Wachtel S.J. : O.G.J., 15 (1972) 112-122.
- Decroocq D.**, Bulle R., Chatila S., Franck J.P, Jacquin Y. : Le craquage catalytique des coupes lourdes, Ed Technip, Paris (1978).
- Donaldson R.E.**, Rice T., Murphy J.R.: I.E.C., 53 (1961) 72.
- Durier Y.** : Caractéristiques des carburants et combustible et leur influence sur le fonctionnement des moteurs. Institut Français du Pétrole, Edition Technip, (1971).
- Edison R.R.**, Siemssen J.O. : Masologites G.P. O.G.J., 55 (1976).
- Haddoum S.**, Fehete I., Donnio B., Garin F., Lutic D., Chitour C.E,: Fe-TUD-1 for the Preferential rupture of the Substituted C-C bond of methylcyclopentane (MCP), *Catalysis Communications*, 27(2012) 141-147.
- Haddoum, S.**, Selmi E.H., Chitour C.E. : Elaboration de catalyseurs à base de bentonite et de Kieselguhr pour le craquage catalytique des coupes pétrolières. Comptes rendus de chimie, 17 (2014)746-751.
- Magee J.S.**: A guide to Davison Cracking Catalysts, Kalagram (Davison), Chemical guide to Cat. Cracking, Feb., (1980) 31-36.
- Magee J.S.**, Blazek J.J.: Preparation and performance of zeolite cracking catalysts. In: Zeolite Chemistry and Catalysis. J.A. Rabo, ed. ACS Monograph 171, 11 (1976) 615-79.
- Marcilly C.** : Pétrole et Techniques, 328 (1986) 12-18.
- Marcilly C.** : Catalyse acido-basique. Application au raffinage et à la pétrochimie. Eds Technip, Paris (2003).
- Marcilly C.**, Daves J.M, Raatz F. : European Patent Application 278 (1988) 839, assigned to IFP.
- Marcilly C.** : Pétrole et Techniques, 400 (1996) 41-49.
- Martin M.P.**, **Derouin C.** : Catalytic cracking inriser reactor. Chemical engineering science. 47 (1992)2319-2324.
- Meyerson S.**, Rylander P.N. : J. Chem. Phys., 27 (1957) 138-144.
- Normand X.** : Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole. Tome 1, Institut Français du Pétrole, édition Technip, (1976).
- Ocelli M.L.**: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 22(1983)553.
- Oliviera L.**: Catalytic cracking kinectic models. Parameter estimation and model evaluation. Ind, eng, chem., res., 28 (1989)264-271.
- Perrin R.**, Schraff J.P.: Chimie Industrielle. 2ème éd. Dunod (1997).
- Plank C.J.**, Rosinski E. J. : Chemical Engineering Progress Symposium Series 73 (1967) 26.
- Rabo J.A.**: Zeolite chemistry and catalysis. American Chemical Society, Washington DC (1976).
- Reichle A.D.** : 50 years of Catcracking at Exxon. Akzo *Catalysts Symposium '88*, (1988).
- Scherzer J.**: Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, Stud. Surf. Sci. and Catal., 76 (1993).
- Scherzer J.**: Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 31(3) (1989) 215-354.
- Scherzer J.**: The préparation and characterization of Al deficient zeolithes. In : Catalytic Materials : relationship between structure and reactivity, ACS Symp. Series, 248 (1984)157-200.
- Speight J.G.**: The chemistry and technology of petroleum 4th ed. Taylor And Francis Group, LLC, USA, (2007).
- Tocqué E.**, Travers C. : Pétrole. Techniques de l'Ingénieur, Edition (2012).
- Venuto P.B.**, Habib E.T.Jr. : Fluid catalytic cracking with zeolithe catalysts, chemical Indust., Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1979).

Références bibliographiques

Wauquier J.P. : Raffinage du pétrole, Tome 1. Pétrole Brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication. Ed Technip, Paris (1994).

Whuithier P. : Le pétrole. Raffinage et Génie Chimique, Institut Français du pétrole, tome 1, Edition Technip . Paris (1981).

CHAPITRE II

MATÉRIAUX NATURELS UTILISÉS POUR

L'ÉLABORATION DES CATALYSEURS

CHAPITRE II : MATÉRIAUX NATURELS UTILISÉS POUR L'ÉLABORATION DES CATALYSEURS

1. Les argiles dans la nature, le choix de la bentonite

1.1. Introduction

La quasi-totalité de l'industrie chimique et pétrochimique est tributaire de la catalyse hétérogène. Les catalyseurs sont utilisés dans près de 85% des procédés industriels chimiques, l'industrie du pétrole étant l'une des plus grosses consommatrices de catalyseurs.

La catalyse hétérogène, pierre angulaire de l'industrie chimique, a débuté dans les années 30 du siècle dernier. L'industrie du raffinage n'aurait pas connu l'essor actuel sans la découverte de catalyseurs de craquage des hydrocarbures pour la production d'essences. Une meilleure formulation et une meilleure composition des essences (meilleur indice d'octane) ont été rendues possibles à la suite du développement de catalyseurs d'isomérisation et d'aromatization des paraffines. Les procédés catalytiques ainsi développés dans l'industrie du raffinage ont un impact considérable tant sur l'économie que sur la meilleure utilisation des matières premières. Les premiers catalyseurs de cracking utilisés industriellement ont été les argiles naturelles de type bentonite dont le constituant principal est la montmorillonite. Il s'est alors révélé nécessaire de procéder à leur activation par attaque acide et ce, pour améliorer leurs propriétés physicochimiques et structurales.

De nombreux chercheurs se sont intéressés aux argiles, compte tenu de leur disponibilité, de leur prix relativement bas mais aussi des nouvelles propriétés très intéressantes qu'elles peuvent développer suite à certains traitements. Ces améliorations sont en relation directe avec leur structure, leur composition et leurs propriétés physico chimiques. Aussi, il nous est apparu indispensable d'enrichir cette partie par des informations relatives à ces minéraux.

Cependant, il est utile de rappeler que les argiles ont été rapidement supplantées par des catalyseurs synthétiques plus résistants thermiquement.

1.2. Genèse des argiles

Les argiles sont connues et utilisées par l'homme depuis l'Antiquité. Dans les premiers temps, elles étaient principalement utilisées en tant que matière première pour la fabrication d'objets en terre cuite du fait de leur grande malléabilité, les argiles n'ont cessé depuis de trouver des applications nouvelles. De nos jours, elles restent un des constituants principaux pour la fabrication de céramiques de plus en plus performantes, mais servent également dans des applications aussi variées que la fabrication de matériaux polymères, de peintures, de catalyseurs en pétrochimie, de cosmétiques ou en médecine. Cette énumération non exhaustive prouve l'étendue des possibilités d'utilisation des argiles et explique que des sciences et des industries diverses se soient intéressées à ces minéraux. Mais d'où proviennent ces argiles ?

Il semblerait qu'à l'origine, la terre était une masse de matières en fusion dont la surface en refroidissant s'est solidifiée en couches minces. Lorsque la surface était encore liquide, les matières lourdes, comme les métaux, avaient tendance à s'enfoncer vers le centre de la terre ; les matériaux de composition uniforme restant alors en surface se sont refroidis et durcis en formant ce que l'on appelle les roches ignées ou éruptives. Les argiles résultent alors des altérations physiques et principalement chimiques de ces roches. Les mécanismes mis en jeu peuvent être l'oxydation, l'hydrolyse, la ferrolyse, l'acido-complexolyse ou encore l'échange d'ions.

Le tableau 4 donne le pourcentage approximatif des minéraux qui composent la croûte terrestre, ils couvrent environ 42% du volume de l'écorce terrestre, soit près de 95% en masse (Levêque, 1984).

Tableau 4 : Composition de la croûte terrestre (Rhods, 1999)

Type de minéraux	Formule chimique	Composition
Feldspaths	Si-Al + M (M=Alcalins ou Alcalino-Terreux)	59,5
Groupe Fer – Magnésium	FeO / MgO	16,8
Quartz	SiO ₂	12,0
Biotite	mica noir, contenant du potassium, du magnésium et du fer	3,80
Titane et composés	TiO ₂	1,5
Somme		93,6
Divers		6,4
Total		100

Il faut remarquer que cinq minéraux seulement entrent, pour plus de 90%, dans la composition de la surface de la terre.

L'argile est issue principalement des feldspaths. Ces derniers sont les minéraux les plus abondants de l'écorce terrestre dont ils contiennent la majeure partie de l'aluminium, la quasi-

totalité du sodium et du potassium, une grande partie du calcium et du silicium. Leur identification précise est une des clés de la systématique des roches éruptives. Elle permet également de suivre certaines étapes importantes dans la progression du métamorphisme. Enfin, leur altération est à l'origine de la mise en solution des ions alcalins, de la formation d'un grand nombre d'argiles et de l'apparition de la plupart des minéraux alumineux résiduels.

Les minéraux de la famille des feldspaths sont au nombre de 3 : L'orthose, l'albite et l'anorthite. Le tableau 5 donne la composition des différentes familles des feldspaths.

Tableau 5 : Composition de la famille des feldspaths (Rhods, 1999)

	Formule chimique	Masse volumique (g/cm³)
Orthose	K(AlSi ₃ O ₈)	2,57
Albite	Na(AlSi ₃ O ₈)	2,60
Anorthite	Ca(Al ₂ Si ₂ O ₈)	2,76

Dans le cas d'échantillons réels de roches, on rencontre forcément deux alcalis ou plus et également des impuretés comme le fer.

Quand le feldspath est désintégré progressivement par érosion, la partie alcaline, relativement soluble est entraînée par l'eau. L'alumine et la silice, après une longue exposition à l'humidité s'hydratent. L'argile, résultat final d'une longue érosion, est une matière inerte du point de vue chimique.

1.3. Composition chimique des argiles

Composition moyenne de la terre / argile brute et ordinaire

En raison de sa formation, la composition chimique courante de l'argile est semblable à la composition moyenne de la surface de la terre considérée dans son ensemble. Le tableau 6 donne la composition d'une argile rouge commune et les pourcentages approximatifs des oxydes de la surface de la Terre.

Tableau 6 : Comparaison des compositions chimiques moyennes de l'argile et de la surface de la terre (Rhods, 1999)

Composition	SiO₂	TiO₂	Al₂O₃	FeO + Fe₂O₃	CAO	MgO	K₂O	Na₂O	H₂O	Somme	Divers	Total
Argile commune	57,02	0,91	19,15	6,70	4,26	3,08	2,03	2,38	3,45	98,98	1,02	100
Surface de la terre	59,14	1,05	15,34	6,88	5,08	3,49	3,13	3,84	1,15	99,10	0,90	100

L'argile diffère de la moyenne de toutes les roches par son état physique plus que par sa composition chimique. De plus, les analyses chimiques des argiles montrent qu'elles contiennent beaucoup d'eau. Cette eau de composition est le résultat d'un processus hydratant ou hydrolyse, qui aboutit à la formation de l'argile.

On rencontre deux types d'argiles, les argiles primaires ou résiduelles et les argiles secondaires. **Les argiles primaires** ont été formées sur l'emplacement de leur roche mère et n'ont été transportées ni par l'eau, ni par le vent, ni par les glaciers. Aucun triage des particules n'a pu se faire. Elles se présentent comme un mélange de grandes et de petites particules. C'est donc une argile grossière et relativement non plastique. La plupart des Kaolins sont des argiles primaires.

Les argiles secondaires sont par contre des argiles qui ont été transportées par l'eau, ce qui a eu des conséquences importantes sur l'argile. Le processus de sédimentation trie l'argile du grain le plus gros au grain le plus fin contrairement à l'argile primaire.

1.4. Généralités sur les argiles

1.4.1. Définition

Il existe une grande variété de matériaux sous l'appellation argile dont le point commun est de posséder des minéraux argileux. La première définition scientifique de l'argile est apparue en 1546 (Agricola). D'autres définitions se sont succédées par la suite, ayant toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires (Mackenzie, 1975 ; Guggenheim, 1995). L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde (Guggenheim, 1995 ; Bailey 1980).

Dans la littérature, on retrouve souvent deux termes : argiles et minéraux argileux (en anglais *clays* and *clay minerals*) qui ne sont pas synonymes.

Le terme *argile* se réfère en général à des composés naturels, à un mélange de minéraux argileux et d'impuretés qui sont de deux sortes :

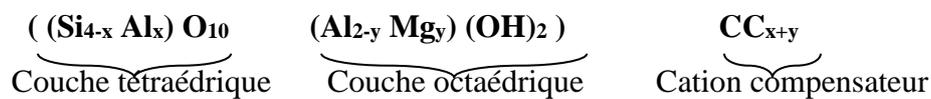
- Les débris minéraux provenant des roches qui ont donné naissance à l'argile,
- Les impuretés mélangées au cours du déplacement des argiles en formation. Toutes ces impuretés peuvent aller depuis les impalpables jusqu'aux débris assez considérables.

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés (Brindley, 1966) et la majorité des minéraux argileux appartiennent au groupe des silico-aluminates phylliteux (phyllosilicates). Ils sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un

arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silice au centre) et l'autre octaédrique (octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre).

Les couches d'octaèdres et de tétraèdres s'accrochent selon des plans, par mise en commun d'atome d'oxygène et d'ions hydroxyles, d'où la structure en feuillets. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. En raison d'éventuelles substitutions partielles de Si^{4+} par Al^{3+} dans les tétraèdres et d' Al^{3+} par Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , dans les octaèdres, il peut en résulter des déficits de charges positives. Ces déficits sont alors compensés par l'insertion de cations et d'eau dans les espaces interfoliaires.

Il en découle une formule générale conventionnelle des minéraux argileux du type:



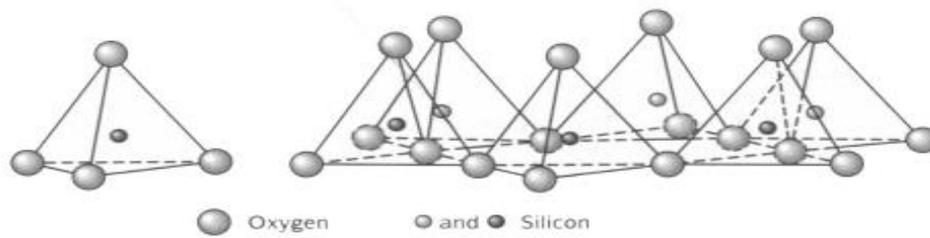
1.4.2. Structure et classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux appartiennent à la grande famille des silicates lamellaires caractérisés par la superposition des feuillets, d'où leur nom phyllithes (Caillere, 1963 ; Eslinger et Peaver 1988 ; Bergaya , 2006). Les espaces interfoliaires peuvent être vides ou contenant des cations alcalins et alcalinoterreux anhydres ou hydratés. L'association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire représente une unité structurale (Eslinger et Peaver, 1988).

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 4. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- (Caillere, 1963 ; Morel, 1996). Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet.

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques (Si^{4+} - Al^{3+} , Fe^{3+}) et /ou octaédrique (Al^{3+} - Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mg^{2+} - Li^+). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs. Les

figures 5 et 6 donnent respectivement une représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate et la structure de quelques minéraux argileux (Morel, 1996).

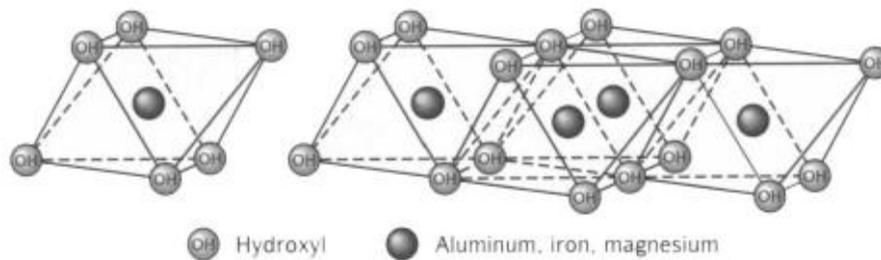


(a)Tétraèdre

(b) Couche tétraédrique

(a) Représentation d'un tétraèdre de silicium

(b) Agencement de tétraèdres en couche tétraédrique



(a) Octaèdre

(b) Couche octaédrique

(a) Représentation d'un octaèdre de silicium et

(b) Agencement d'octaèdres en couche octaédrique

Figure 4: Représentation des entités composant les minéraux (Eslinger and Peaver, 1988)

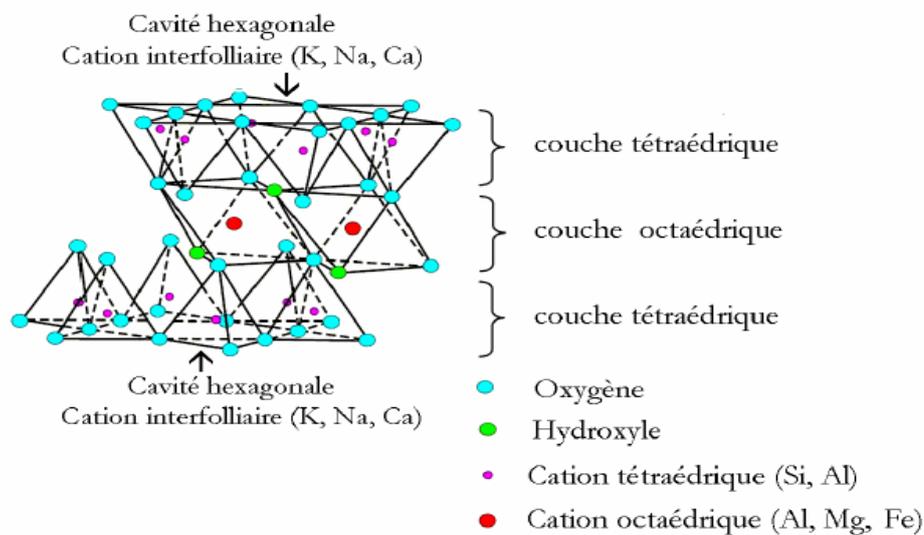


Figure 5 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate (Luckham et Rossi 1999)

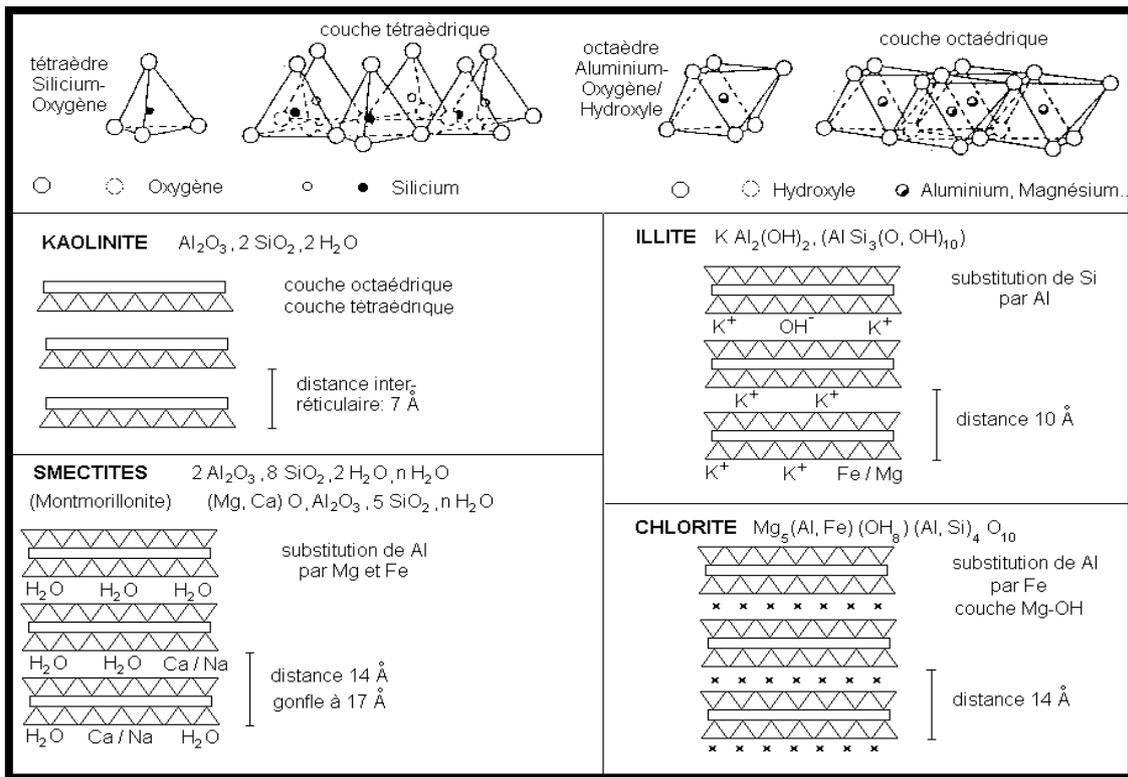


Figure 6: Structure des minéraux argileux (Morel, 1996)

Les minéraux argileux sont classés sur la base de différents critères mais la classification la plus répandue repose sur l'épaisseur et la structure du feuillet.

Parmi toutes les familles de minéraux argileux, les trois plus importantes pour les applications sont les kaolinites, les smectites et les illites

- La Kaolinite

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(Si_2O_5)(Al_2)(OH)_4$ par demi-maille (Pédro, 1994).

Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets comme présentée sur la figure 5 ci-dessus...

- Les Smectites

Les minéraux les plus importants de cette famille sont :

- les montmorillonites (sodique et calcique),
- la beidellite (aluminium montmorillonite),

- l'hectorite (lithium montmorillonite),
- la saponite (magnesium montmorillonite) et
- la nontronite (iron montmorillonite).

D'un point de vue textural, les smectites sont composées de particules plates d'un diamètre allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant une structure du type présentée dans les figures 7 et 8, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

Les feuillets possèdent une charge globale négative, la charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative mais dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée.

Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de «gonflement» des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'«argiles gonflantes».

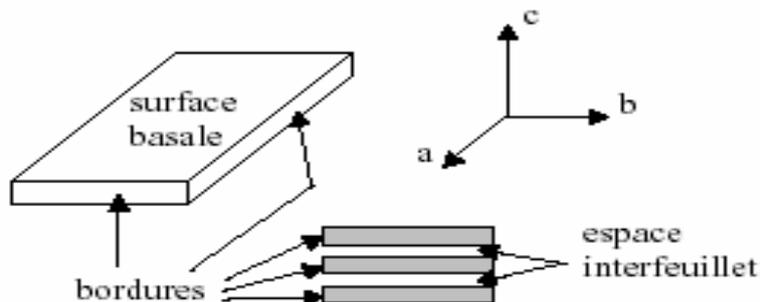


Figure7: Illustration de l'empilement de feuillets d'argile (Viallis-Terrisse 2000)

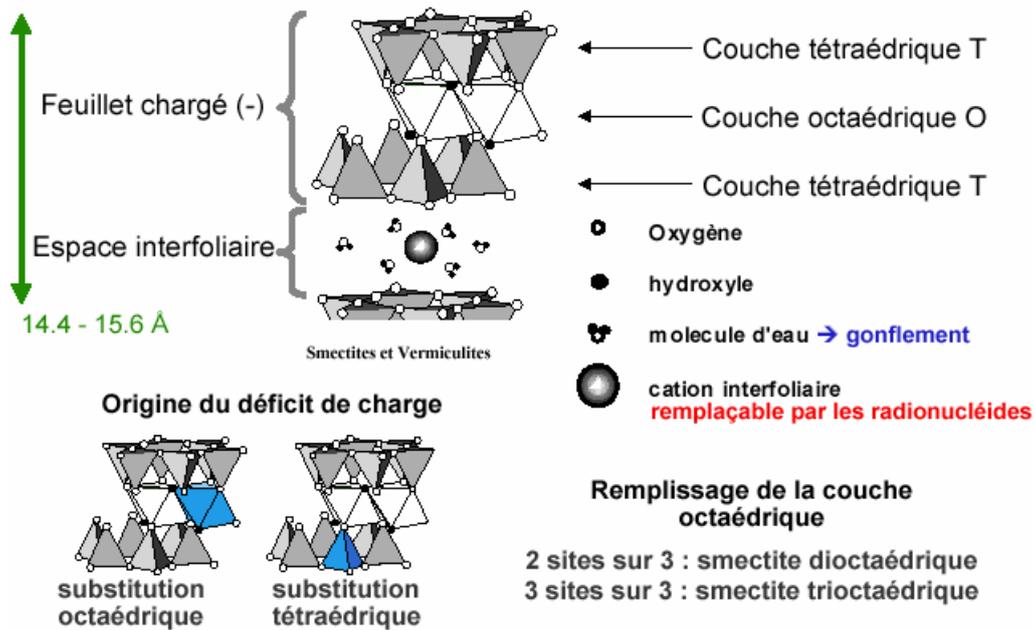


Figure 8 : Eléments constituant d'une smectite (Jozja, 2003)

- **L'Illite**

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative plus élevée que celle des smectites et qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires (M'Bodj *et al.*, 2004).

1.4.3. Propriétés des argiles

Grâce à leurs propriétés micro et macroscopique très intéressantes, les argiles et, tout particulièrement les smectites, trouvent des applications dans divers domaines. Nous citerons les plus importantes de ces propriétés pour expliciter les applications résultantes et potentielles.

1.4.3.1. Forme et surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois formes comme le montre la figure 9.

- En flocons caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20^{ième} de la longueur,
- En lattes, avec une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente à 1/20^{ième} de la longueur,

- En aiguilles présentant deux dimensions identiques et la 3^{ème} beaucoup plus grande (assez rare).

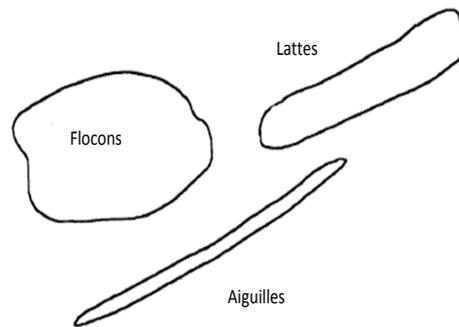


Figure 9 : Forme des particules argileuses (Velde, 1995)

Les argiles, ayant d'abord une définition granulométrique, correspondent à la fraction de sol $< 2\mu\text{m}$. De ce fait, elles ne sont pas identifiables au microscope optique. Cette fine taille leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (figure 10). La surface augmente avec la diminution du diamètre. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leurs surfaces spécifiques (figure 10).

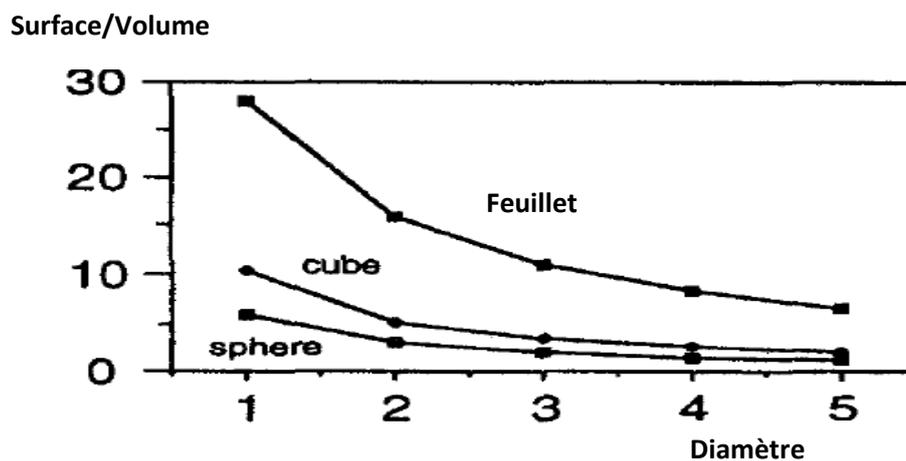


Figure 10: Evolution du rapport surface/volume en fonction du diamètre pour différentes formes de particules (sphère, cube ou feuillet) (Velde, 1995)

Le tableau 7 donne les principales caractéristiques structurales et propriétés des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale représente la somme des surfaces externe

(comprise entre les particules argileuses) et la surface interne (correspondant à l'espace interfoliaire).

Tableau 7: Principales caractéristiques structurales et propriétés des minéraux argileux (Drouet, 2010)

	Kaolinite	Illites	Vermiculites	Smectites	Chlorites
Type de feuillet	1 :1	2 :1	2 :1	2 :1	2 :1 :1
Equidistance (d001 en Å)	7	10	Minéraux expansibles		14
			10-14	10-18	
Compensation électrique		Cations secs K ⁺	Cations hydratés		Couche hydroxydique
			Mg ²⁺	Ca ²⁺ , Na ⁺	
Charge de feuillet	0	-0,6 à 1 (-0,8)	-0,6 à -0,9 (-0,7)	-0,5	0
Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	10-20	90-130	750-800	750-800	70-100
CEC (meq/ 100g)	3-15	10-40	100-150	80-150	10-15
S _i O ₂ /AL ₂ O ₃	2	3-4	4-5	4-5	2-3

1.4.3.2. Gonflement des argiles

Le gonflement des particules argileuses est directement lié aux teneurs en eau et aux énergies d'hydratation des feuillets (Tardy, 1980).

Les particules d'argiles étant constituées d'empilement de feuillets élémentaires, ces feuillets possèdent un espace interfoliaire qui peut être occupé par deux ou plusieurs couches moléculaires d'eau. En effet, les molécules d'eau sont polaires, la charge positive du dipôle de ces molécules est attirée par les charges superficielles négatives des particules d'argile, une première couche monomoléculaire d'eau est ainsi fixée sur leur surface. Les «extrémités négatives» des molécules d'eau de cette première couche peuvent, à leur tour, attirer une seconde couche de molécules d'eau et ainsi de suite. C'est dans cet espace que se trouve grande partie des ions compensateurs.

En outre, la diminution de la concentration en ions dans le milieu extérieur entraîne le développement de la double couche électrique qui a pour effet d'écartier les feuillets les uns des autres. L'écartement des feuillets peut être aussi provoqué par l'insertion de molécules organiques ou de cations (Chitour et Vergnaud 1971). On parle alors de bentonites organophiles, c'est ainsi Chitour et Vergnaud (1974) ont imprégné des bentonites d'alkyl ammonium quaternaire en C34 qui furent appelées bentones 34 et qui ont été appliquées à la séparation parfaite des isomères méta et para du xylène, impossible autrement, (températures d'ébullition très proches, moins d'un degré d'écart). Ce qui explique que *l'effet tamis moléculaire* a permis la séparation sous le critère de l'encombrement stérique, qui a dû

certainement intervenir. C'est grâce aussi à cette propriété particulière que les argiles pontées ont vu le jour à partir des premiers travaux de Figueras et Vaughan en 1988.

1.4.3.3. Capacité d'échange cationique des argiles (CEC)

La somme des charges des cations échangeables présents au sein du minéral argileux est appelée Capacité d'Echange Cationique (CEC). Cette dernière résulte de la substitution isomorphique des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de Mg^{2+} et Fe^{2+} et de la substitution de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique induisant un déficit en charge du feuillet qui est compensé par la présence des cations compensateurs (Ruellan, 1977).

Les liaisons entre les feuillets sont faibles et encore plus avec la présence des molécules d'eau, ce qui permet aux cations compensateurs interfoliaires ou superficiels de s'échanger avec les cations des solutions mises en contact avec l'argile. Ces cations sont appelés «cations échangeables». De nombreuses études ont montré l'existence en général de deux groupes de cations compensateurs (Ben Rhaiem *et al.*, 1986; Touret *et al.* 1990 ; Faisandier *et al.*, 1998)

- Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximale pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosilicate présentant des propriétés d'hydratation. Ces cations sont généralement monovalents : Na^+ , Li^+ , K^+ , Ag^+ et H^+ .
- Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau (2-4 suivant le minéral) sont généralement bivalents : Ca^{2+} , Mg^{2+} et Ba^{2+} .

Chaque type de phyllosilicate est donc caractérisé par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) qui exprime une quantité de charges négatives (en milliéquivalents) pour un poids donné de matériau. Usuellement, la CEC est exprimée en meq/100g de matériau. Sa détermination repose sur la mesure de la quantité de cations M^{n+} fixés par échange cationique lorsque le matériau est mis en contact avec une solution contenant un excès de ces cations. Elle est définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100g de minéral calciné. Elle est le résultat de deux types de CEC : une CEC interne (Caillère *et al.*, 1982), et une CEC externe (Glaeser, 1953 ; Langmuir, 1997).

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la CEC, cependant sa détermination reste dépendante de deux paramètres : le pH auquel est effectué la mesure et la nature du cation (Ravina et Gurovich, 1977) ou complexe utilisé (Morel 1957 ; Hendershot et Duquette, 1986 ;

Bergaya et Vayer, 1997). C'est ainsi que les CEC, mesurées sur un même échantillon avec différents cations témoins, peuvent varier de façon très significative (Amacher *et al.*, 1990).

Face aux différents problèmes de détermination expérimentale, il apparaît important de relativiser la notion de capacité d'échange cationique qui se révèle être une grandeur conditionnelle.

A titre indicatif, les CEC de quelques argiles sont mises en évidence par le tableau 8.

Tableau 8 : Valeurs de la CEC de quelques argiles.

Type d'argile	CEC en meq/100g de produit (Grim, 1953)
Kaolinites	3-15
Illites	10-40
Chlorites	30-60
Smectites	80-120

1.4.3.4. Densité de charge

En complément de la notion de CEC, il peut être utile de se référer à la notion de densité de charge(ou de site) qui exprime la charge par rapport à une surface. Cette grandeur s'exprime indifféremment en C /m² (C= coulombs) ou en mole de charge /m².

La densité de charge peut être déterminée expérimentalement par la mesure de la CEC et de la surface spécifique.

$$\sigma = \text{CEC} / S$$

Elle peut être également calculée à partir de l'analyse chimique globale de l'argile et des paramètres dimensionnels de la maille élémentaire (Newman, 1987)

$$\sigma = e \cdot \Sigma (\text{Cations échangeables}) / 2ab$$

e : charge élémentaire (1,6022 ×10⁻¹⁹C) ;

a et b : paramètres de la maille élémentaire.

1.4.3.5. Colloïdalité

Les argiles sont réputées pour la finesse de leur granulométrie. Elles présentent des propriétés colloïdales intéressantes. Cette propriété est très importante pour le procédé de purification des argiles. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque

grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées.

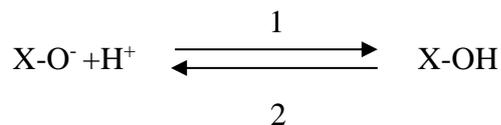
1.4.3.6. Acidité des argiles

Deux types d'acido-basicité ont été définis à la surface de ces solides, celle de Brönsted et celle de Lewis.

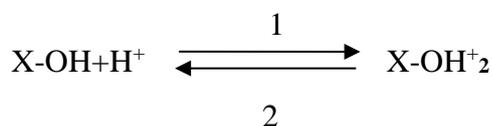
L'acido-basicité de Brönsted est liée aux possibilités d'échange d'ions hydrogène, alors que celle de Lewis se base sur les échanges d'électrons.

a-Acidité de Brönsted

Les sites de bordure de feuillet peuvent présenter des propriétés amphotères et donc capter ou libérer des ions hydrogène. Ils seront donc considérés suivant le cas comme des acides ou des bases de Brönsted. Soit un site négatif de bordure $X-O^-$ dans lequel le radical X représente le silicium ou l'aluminium (en position tétraédrique ou octaédrique), en fonction du pH et de la nature du cation X, les réactions acide-base au sens de Brönsted seront décrites par les réactions suivantes :



et



Si les réactions se produisent dans le sens 1, le site sera considéré comme une base de Brönsted et l'eau comme un acide de Brönsted. En revanche, si les conditions de pH sont telles que les réactions se produisent dans le sens 2, le site de bordure sera considéré comme un acide de Brönsted et l'eau comme une base.

Les sites de surfaces basales peuvent également être considérés comme des acides ou des bases de Brönsted si on envisage le cas particulier de l'échange d'un ion hydrogène sur un de ces sites. Si le cation initialement présent sur l'argile est l'hydrogène, le site est considéré comme un acide de Brönsted. Si l'hydrogène vient échanger un autre cation, le site est assimilé à une base de Brönsted.

b- Acidité de Lewis

Dans le concept d'acido-basicité de Lewis, les charges négatives de l'argile (basales ou de bordure) sont assimilées à des bases de Lewis, donateurs d'électrons et les cations qui assurent

l'électro neutralité globale sont considérés comme des acides de Lewis, accepteurs d'électrons. A l'inverse, les charges positives pouvant apparaitre en bordure de feuillet sont assimilées à des acides de Lewis et les anions, susceptibles de les neutraliser, sont alors vus comme des bases de Lewis.

L'adsorption de pyridine, suivie par spectroscopie infrarouge, est la méthode la plus utilisée pour identifier les sites de Lewis.

1.4.4. Applications des argiles à grande échelle

La variabilité d'espèces naturelles, synthétiques et/ou modifiées font que les argiles interviennent à des degrés d'implications diverses dans un nombre illimité d'applications. Elles sont employées, de nos jours, dans divers secteurs de l'industrie souvent en mélange avec d'autres matériaux pour en améliorer les propriétés. La figure 11 met en relief les différents secteurs d'utilisation des minéraux argileux.

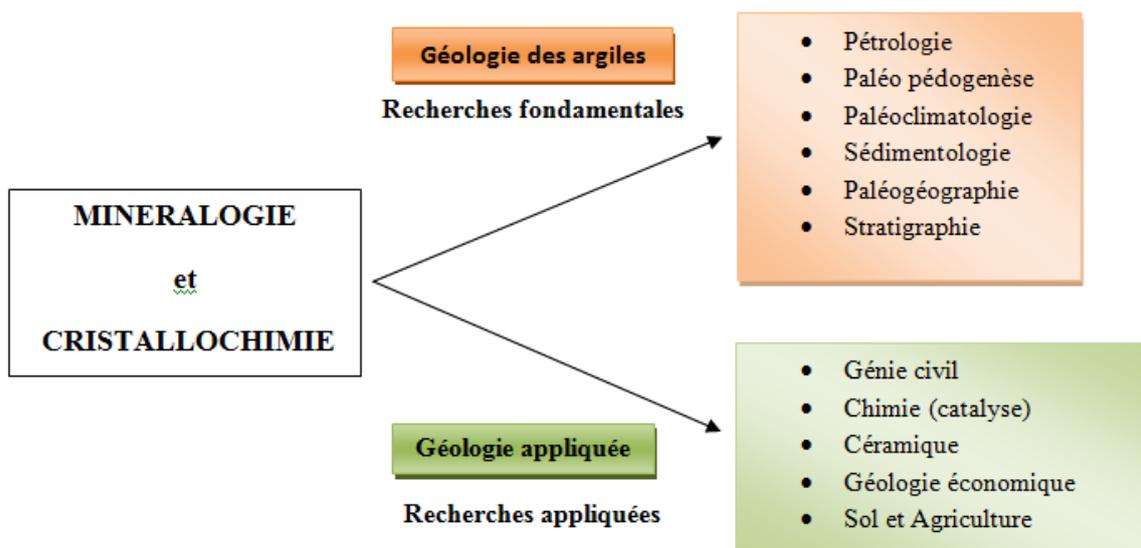


Figure 11: Domaines des recherches fondamentales et appliquées des minéraux argileux

1.5. L'argile bentonitique ou bentonite

1.5.1. Introduction

Les bentonites ou argiles bentonitiques du groupe des smectites sont, par définition, des matériaux argileux essentiellement composés de montmorillonite (repérée pour la première fois à Montmorillon, une commune du centre-ouest de la France, située dans le département de

la Vienne. Le nom «montmorillonite» a été donné en 1847 par Damour et Selvetat. Dans la composition de la bentonite (dont le nom vient de sa découverte Fort Benton dans le Wyoming aux États-Unis en 1888), on retrouve au moins 80 % de montmorillonite et selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse.

La bentonite se présente comme une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu et douée d'un grand pouvoir gonflant au contact de l'eau.

Dans la suite du manuscrit, nous donnerons le nom de bentonite à la matière source non traitée et le nom de montmorillonite au matériau purifié. Ces minéraux cristallisés et très finement divisés se définissent chimiquement comme étant des phyllosilicates hydratés d'aluminium. Ils sont constitués par la superposition de feuillets élémentaires et contiennent le plus souvent des cations échangeables, principalement Ca^{2+} ou Na^+ . En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites :

- Les bentonites sodiques naturelles (Wyoming-U.S.A) : le sodium est le cation échangeable majoritaire. Elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption,
- Les bentonites calciques naturelles : le calcium est le cation échangeable majoritaire. Elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90°C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

Il existe un troisième type de bentonites commercialisées. Nous pouvons citer les bentonites sodiques artificielles obtenues par échange des ions Ca^{2+} des bentonites calciques naturelles par des ions Na^+ et ce, grâce à un ajout de Na_2CO_3 . Les propriétés de ces bentonites, ainsi transformées, sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Cependant, ces propriétés sont moins stables dans le temps.

1.5.2. Structure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation. Les différentes unités structurales sont schématisées par la figure suivante :

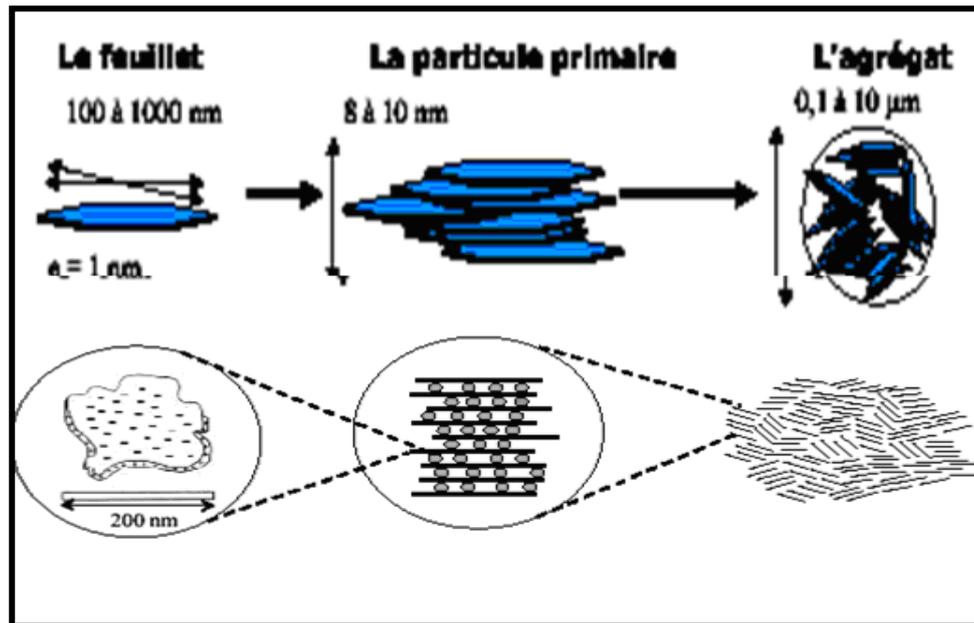


Figure12 : Structure multi-échelle de la montmorillonite (Le pluart, 2002)

Le feuillet est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante. Les cations compensateurs à la surface des feuillets sont généralement soit des ions sodium soit des ions calcium.

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets, elle fait entre 8 et 10 nm d'épaisseur ;

L'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0 à 10 microns.

Les montmorillonites résultent de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet élémentaire est formé par une couche octaédrique de $\text{Al}(\text{OH})$, dont le centre est occupé par Al, comprise entre deux couches tétraédriques de SiO_4 dont le centre est un cation Si^{4+} comme le montre la figure 13, La structure du feuillet élémentaire consiste en un enchainement, dans le plan horizontal, de « maille unité ». Cette dernière comporte sept couches atomiques superposées. La couche médiane d'Al est dans le plan de symétrie du cristal. Chaque feuillet a une forme de « flocon » (*flake*), avec un diamètre de l'ordre de 0,1 à 1 μm .

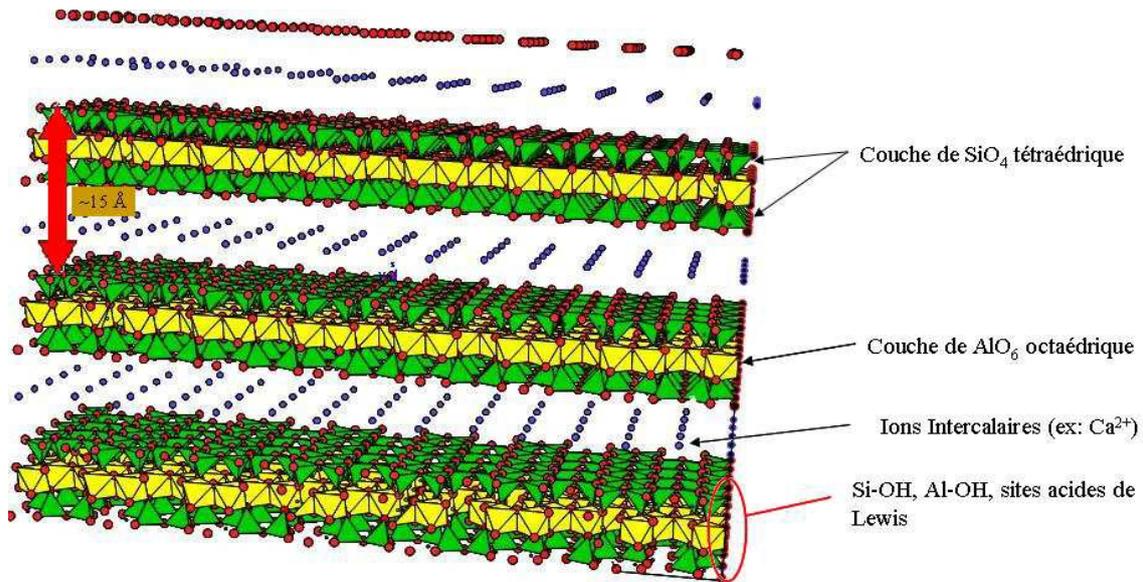


Figure 13 : Représentation des feuillets de la montmorillonite

Plusieurs études ont été faites sur la structure de la Montmorillonite et diverses hypothèses sont admises, notamment :

- L'hypothèse D'Hofmann-Hendricks-Marshall,
- L'hypothèse D'Edelman-Favejee.

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est donnée par :



Où :

CE : représente les cations échangeables,

Oct : désigne la couche octaédrique,

Tet : désigne la couche tétraédrique

X : désigne le degré de substitution

Selon la première hypothèse (Hoffman, 1933 et Marshal, 1935), l'unité structurale est constituée d'une couche médiane d'octaèdres située entre deux couches externes de tétraèdres. Les sommets des octaèdres sont constitués de 4 atomes d'oxygène et de 2 ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinance. Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence (Figure 13).

Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale. C'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite, dans la direction où les différentes couches se superposent, ne sont pas fixées. Elles peuvent varier de 9,6 Å, dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches, jusqu'à une séparation complète des couches dans le cas contraire. Il est à noter que les ions Al^{3+} de la couche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions Fe^{3+} sans pour autant changer la structure du feuillet. Par contre, la substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} entraîne un déficit de charges positives. Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs (Na^+ , Ca^{2+} , ...) se placent dans les intervalles entre feuillets. Les bentonites se distinguent les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si, etc.

On parle, ainsi, de montmorillonite-Na, de montmorillonite-Ca,...etc. D'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaèdres, c'est le cas du groupe hydroxyle OH qui prend la place des atomes d'oxygène et inversement.

Selon la seconde hypothèse (Edelman, 1940), un tétraèdre de SiO_4 sur deux serait inversé. La couche externe obtenue marque l'émergence de groupements hydroxyles (figure 14). Ce modèle structural présente alors l'inconvénient majeur de conférer à la montmorillonite une valeur calculée de la CEC environ cinq fois plus grande que celle observée expérimentalement.

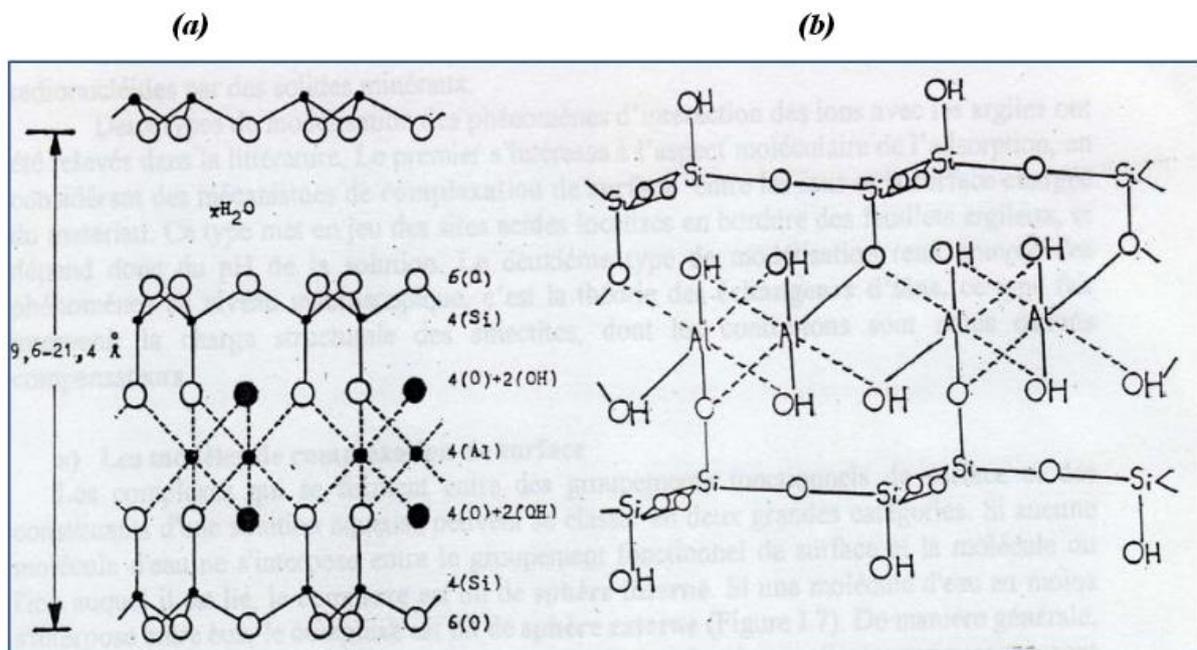


Figure 14 : Structures de la couche de montmorillonite
 (a) Selon l'hypothèse de Hofman, Hendricks- Marshall
 (b) Selon l'hypothèse d' Edelman-Favejee

1.5.3. Application des montmorillonites

Compte tenu des nombreuses propriétés de la montmorillonite liées notamment à l'importance du pouvoir de gonflement et à la capacité d'échange cationique, la montmorillonite trouve des applications dans beaucoup de domaines

Dans l'industrie chimique, les montmorillonites amorcent certaines réactions comme la dimérisation et l'oligomérisation d'alcènes (Adams 1981), la synthèse d'aldéhydes (Ballantine, 1981), la formation d'esters (Gregory, 1983).

Par leurs propriétés d'adsorption très poussées, elles sont utilisées dans la clarification des eaux souillées. Dans les industries pharmaceutiques et médicales, elles constituent la base des pansements stomacaux et intestinaux. Elles permettent également la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes, dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Dans le domaine de la dépollution, la bentonite connaît un vaste champ d'application visant soit la dégradation des composés organiques polluants soit leur transformation en des produits moins nocifs (Edelman, 1940 ; Shen, 2002). Les montmorillonites sont aussi utilisées dans la rétention de métaux lourds.

1.5.4. Les gisements de bentonite en Algérie

Les bentonites sont fréquentes dans le sous-sol algérien. Certaines proviennent des cendres volcaniques comme celles de la vallée de la rivière du Chéelif, alors que d'autres ont été formées par l'altération des roches rhyolites (source ENOF).

La bentonite est commercialisée par l'ENOF (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non ferreux), sous sa filiale BENTAL. Deux types d'argiles bentonitiques sont extraits de deux mines à ciel ouvert :

Le gisement de M'zila, situé à 40 Km au Nord Est de la ville de Mostaganem. L'usine de traitement est implantée dans l'enceinte portuaire dans la région de Mostaganem. La production annuelle actuelle est de 17 000 t.

Les gisements de Hamam Boughrara, situés à 15 Km à l'est de la ville de Maghnia (Tlemcen), couvrent un périmètre dans lequel se trouvent cinq gisements. Les réserves globales sont estimées à 11 millions de tonnes et se présentent en un seul amas qui varie entre 50 et 60m. Les réserves géologiques du gisement sont estimées à 3.331.000 tonnes. Les réserves exploitables à 1.032.000 tonnes. L'usine de traitement comprend 2 chaînes de fabrication, l'une pour la bentonite et l'autre pour les terres décolorantes

La carte des exploitations des ressources minières (Figure15) met en relief les sites se trouvant au Nord Ouest de l'Algérie.

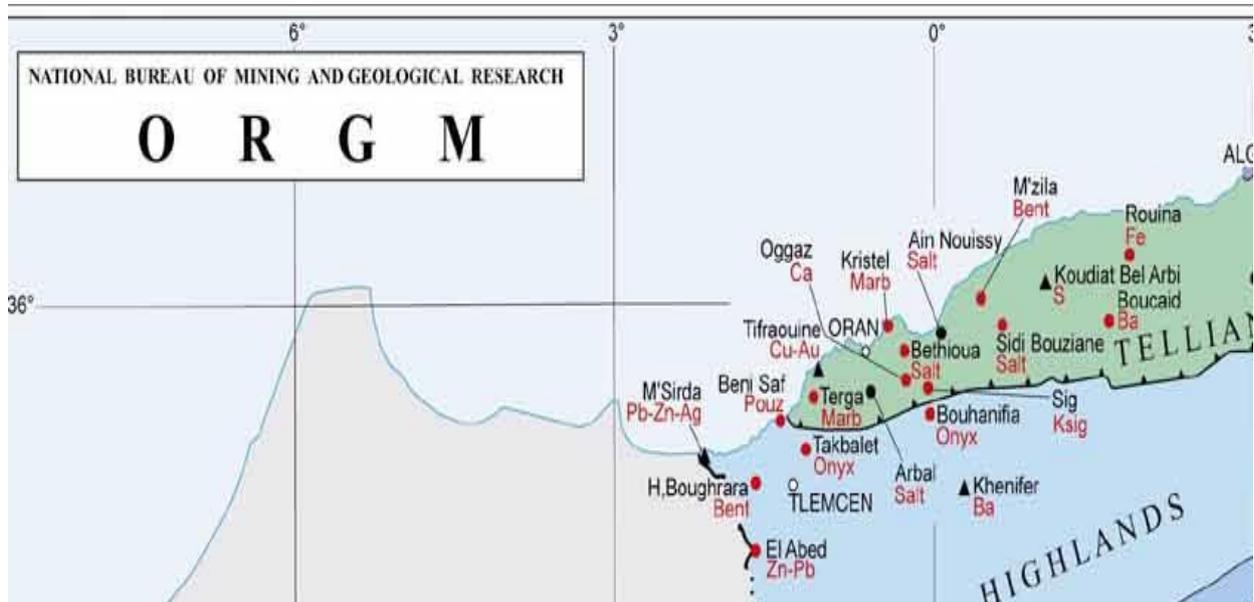


Figure 15 : Sites d'exploitation de la Bentonite dans le Nord –Ouest algérien

1.6. Généralités sur les argiles modifiées par intercalation - Argiles à piliers

1.6.1. Introduction

Les potentialités d'utilisation des argiles naturelles non traitées sont selon les spécialistes, bien en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés. De plus, elles peuvent acquérir d'autres propriétés par différentes modifications, d'où le nom d'argiles modifiées, qui peuvent être par voie chimique, physique et /ou thermique (traitement acide et/ou thermique, échange ionique, intercalation d'ions ou d'atomes). Ces propriétés nouvelles (bonne stabilité thermique, acidité, porosité et surface spécifique élevées) peuvent ouvrir beaucoup de voies d'applications.

Nous nous sommes intéressés à un aspect particulier de ces modifications de propriétés des argiles par intercalation ou «pontage» qui conduit à l'obtention d'argiles dites pontées (PILCs) ou «argiles à piliers».

1.6.2. Définition

Les argiles à piliers ont été étudiées depuis les années 1970. Ce sont des matériaux microporeux (Corma, 1997) avec une taille de pores (0,4-2,0 nm) plus grande, mais moins uniforme que celle des zéolithes (0,9 nm) et une composition chimique proche de celle de ces

dernières (Cheng, 1999). Dans les deux cas, ce sont des aluminosilicates plus ou moins hydratés. La différence importante réside au niveau de la structure, les argiles présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) ou fibreuse tandis que les zéolithes présentent une structure tridimensionnelle.

L'intérêt accordé à l'étude de ce type d'argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie ; ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

Les argiles à piliers sont obtenues en transformant le système lamellaire en un réseau poreux grâce à l'introduction de piliers dans l'espace interlamellaire. La méthode consiste à échanger les ions compensateurs de charge, intercalés entre les feuillets hydroxylés, par de gros polycations métalliques simples ou mixtes suivi d'une calcination pour transformer le polymère en oxyde. Les cations communément utilisés sont les polyhydroxydes, qui après déshydroxylation ou calcination, se transforment en micro particules d'oxydes qui agissent comme des supports pour empêcher les feuillets de se refermer (c'est pour cette raison qu'on les assimile à des «piliers»). On obtient ainsi des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire et une grande surface spécifique (Nistor, 2006). Ce type de système peut être assimilé à un tamis moléculaire.

Il est également possible d'insérer des complexes organométalliques cationiques ou des particules chargées. Cette opération peut s'effectuer par simple échange ionique, cependant, pour certains matériaux lamellaires, il est nécessaire de passer par l'intercalation au préalable d'alkylammonium pour dilater la structure (Chitour, 1974).

Barrer et Mac Leod, (1955) ont défini l'intercalation comme étant l'insertion d'une espèce étrangère dite agent pontant (atome, molécule ou ion) dans la région de couche intercalaire d'un solide stratifié avec la conservation de la structure (Albert et Canstantino, 1996). Le matériau ainsi obtenu s'appelle composé intercalé. L'intercalation est vérifiée par diffraction des rayons X, qui doit montrer, clairement, par des méthodes d'analyse une augmentation de l'espacement entre les couches adjacentes.

1.6.3. Propriétés et méthodes de synthèse des argiles à piliers

La préparation des argiles à piliers est réalisée dans la plupart des cas à partir de la montmorillonite, de l'hectorite ou de la beidellite. Le principe est basé sur le gonflement dû à l'hydratation ou à la solvataion des cations interfoliaires qui font augmenter le volume de la maille grâce à un échange des ions initiaux de l'argile par des cations de grande taille organiques ou minéraux.

Dans la plupart des travaux réalisés, les argiles sodiques ont été les plus utilisées car elles sont facilement échangeables par d'autres espèces cationiques. Dans la littérature, on distingue deux méthodes principales d'intercalation :

- La méthode de formation « *In Situ* » où le cation métallique précurseur des piliers est introduit par échange avec l'argile ; cette méthode est employée généralement lorsqu'on utilise des produits organométalliques (Christiano *et al.*, 1985).
- La méthode de formation « *Ex-Situ* » dans laquelle l'oligomère du complexe métallique est obtenu puis échangé avec la suspension argileuse.

Le pontage affecte principalement les propriétés suivantes :

- La capacité d'échange cationique qui est fortement réduite car les cations introduits peuvent bloquer des sites d'échange (Turner et Brydon, 1965).
- Les hydroxydes intercalés peuvent créer une certaine acidité dans le système résultant.

Cette acidité peut être de type Lewis ou Bronsted, La thermo-désorption de la pyridine observée par la spectroscopie infrarouge est la meilleure technique d'étude de l'acidité des argiles à piliers, elle permet de distinguer les sites acides de Lewis et ceux de Bronsted (Sun Kous, 2000).

Carrado *et al.*, (1990) avancent que la source principale de ***l'acidité de Lewis*** provient des piliers, Yang *et al.*, (1995) ont déduit que cette acidité varie avec le type d'espèces pontantes (Ti>Zr>Al>Fe) et augmente avec la densité des piliers.

Certains auteurs ont trouvé que les sites donneurs d'électrons (sites de Lewis) augmentent avec la température de désydroxylation (Issadi, 2001). Dans le cas de la montmorillonite pontée à l'Al₁₃, la calcination à 500°C engendre, principalement, une forte acidité de Lewis.

Quant à ***l'acidité de Bronsted***, son origine est due aux groupements OH. Dans le cas de la montmorillonite pontée à l'Al, les piliers hydroxy aluminiques constituent une seconde source de protons donnant lieu à des sites de Bronsted fortement acides.

L'acidité de Bronsted des argiles à piliers disparaît à des températures inférieures à 300°C. Cette disparition est souvent attribuée à la migration des protons de l'espace interlamellaire

dans la couche octaédrique, où ils neutralisent la charge négative des atomes de substitution (Figueras, 1988). Les groupements terminaux des molécules d'eau de la montmorillonite pontée à l' Al_{13} peuvent céder leurs protons à la couche d'argile selon la réaction ci dessous :



Le processus d'intercalation des polycations entre les feuillets des argiles est géré par des facteurs que l'on peut diviser comme suit :

- a. Au niveau de la suspension argileuse, c'est principalement le temps de vieillissement de la suspension argileuse qui est le paramètre le plus important. La littérature rapporte qu'un temps minimal de 24 heures et pouvant aller jusqu'à 30 jours est suffisant pour hydrater les feuillets de l'argile et atteindre un gonflement optimal de celle-ci.
- b. Au niveau de la solution d'intercalation, c'est le degré d'hydrolyse du cation à intercaler qui doit être optimisé en contrôlant le rapport OH^-/M^+ (polymère cationique formée par réaction avec une base) ;
- c. Au niveau de la suspension finale (argile+complexe d'intercalation), le rapport cation/argile, la température d'intercalation et le pH du milieu vont définir la quantité de cation intercalée.

L'intercalation est toujours suivie d'un séchage et d'une calcination. Le séchage permet de modifier dans une large mesure la porosité du solide, à cause du phénomène de délamination. Par un séchage lent à l'air, l'empilement des feuillets est très régulier et une structure microporeuse est obtenue. La calcination permet de déshydroxyler les piliers en oxydes, ce qui stabilise l'édifice. La figure 16 donne un aperçu schématique de la synthèse d'une argile à piliers.

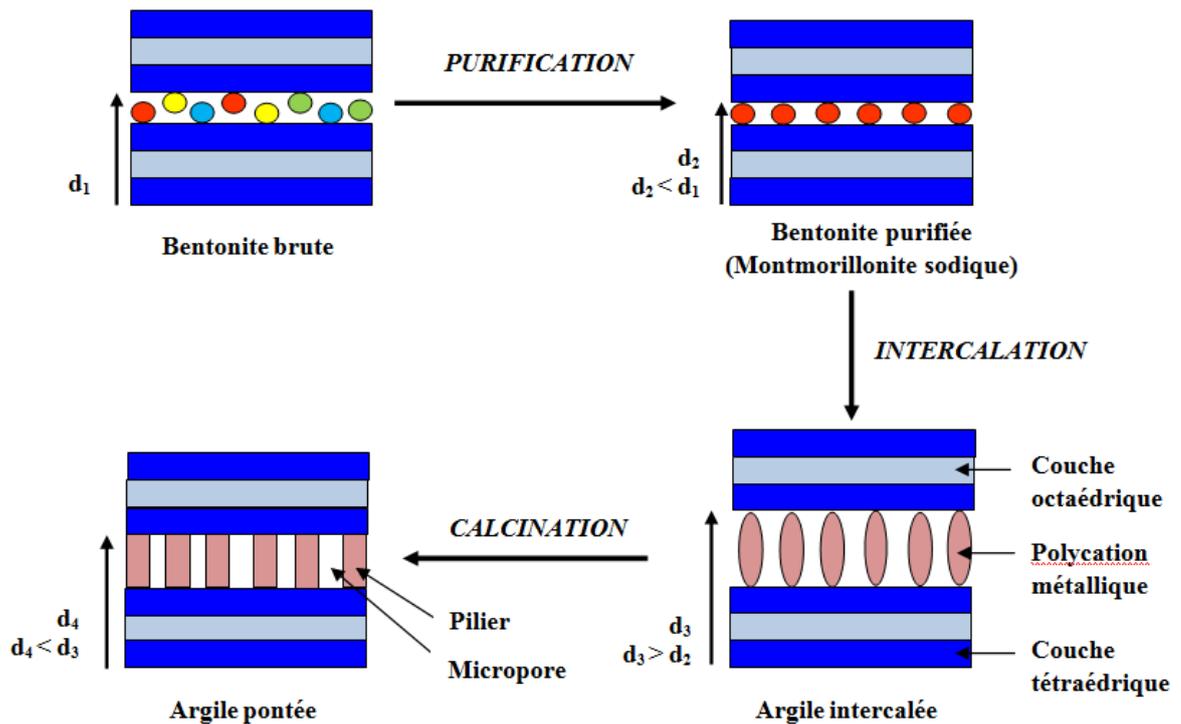


Figure16 : Modèle schématique de la synthèse des argiles à piliers

1.6.4. Travaux réalisés sur les argiles à piliers

De très nombreux travaux décrivant les procédés de pontage sont rapportés dans la littérature. Les premiers travaux ont porté sur le pontage de la montmorillonite avec un polycation d'aluminium. Ces travaux ont été réalisés par Ahlrichs, (1968) ; Vaughan *et al.*, (1973, 1979, 1981, 1987, 1988) ; Lahav *et al.* (1978) et Brindley *et al.*, (1977, 1979, 1980).

Depuis, de nombreuses études sur les argiles pontées sont apparues dans la littérature. Les principales espèces pontantes citées sont les composés d'Aluminium [Goh *et al.*, (1986); Barnhisel *et al.*, (1989); Khalaf *et al.*, (1997) ; Bouras(2003)], de Fer [Carstea *et al.*, (1970) ; Suzuki *et al.*, (1988); Martin-Luengo *et al.*, (1989) ; Baccar *et al.*, (2005) ; Bergaya, 28 (1993) ; Doff, (1988)], de Zirconium [Ahlrichs (1968); Yamanaka *et al.*, (1979) ; Carstea *et al.*, (1970) ; Occelli, (1986) ; Ohtsuka, (1993)], de Nickel [Yamanaka *et al.*, (1978)], de Chrome [Brindley *et al.*, (1979) ; Hotpins *et al.*, (1984) ; Carr, (1985) ; Tzou *et al.*, (1988) ; Moini *et al.*, (1990); Lopez *et al.*, (1994); Dubbin *et al.*, (1994)], de Titane [Yamanaka *et al.*, (1987) ; Bergaya *et al.*, (1995) ; Yang (1992) ; Bagshaw *et al.* (1993)], de Silicium [Fetter *et al.*, (1994) ; Pinnavaia *et al.*, (1983) ; Lewis *et al.*, (1985)].

L'utilisation de divers polyoxocations pour l'intercalation des argiles est toujours liée à la recherche de différentes propriétés dans le matériau final comme :

- L'augmentation de l'espace basale ainsi que l'amélioration des propriétés microporeuses, en employant diverses espèces intercalantes ;
- L'amélioration des propriétés acide-base du solide due à la nature des piliers produits ;
- L'incorporation de nouveaux atomes capables de contribuer à l'émergence des sites actifs pour des réactions catalytiques spécifiques.

Des piliers mixtes ont été également étudiés, ce qui a permis d'élaborer un nouveau protocole de fabrication (Vaughan, 1988). Les espèces mixtes qui ont été employées sont principalement les couples : Aluminium-Gallium [(Bradley *et al.*, 1990, 1991, 1993; Coelho *et Poncelet*, 1991)], Aluminium-Zirconium [(Ocelli *et al.*, 1984, 1985, 1986; Gil *et al.*, 2000)], Aluminium-Fer [(Bergaya *et al.*, 1993; Zhao *et al.* 1993; Lee *et al.*, 1989)], Aluminium-Silicium : (Fetter *et al.*, 1995; Sterte *et al.*, 1987; Zhao *et al.*, 1992; Gaaf *et al.*, 1983].

Une méthode possible pour obtenir des piliers mixtes de métal consiste à introduire des ions de métaux de transition par imprégnation dans l'argile pontée. D'une façon générale les argiles pontées sont préparées en échangeant les cations dans des argiles pontées, l'un ou l'autre avant ou après le pontage (Carrado *et al.*, 1986; Suzuki *et al.*, 1988).

Dans une autre étude, des argiles pontées ont été préparées en combinant les ions du métal de transition avec l'agent pontant, l'espèce résultante est employée comme piliers d'argile.

Skoularikis *et al.*, (1988) ont reporté la synthèse d'argile pontée à l'aluminium contenant des ions de métal de transition. Ces auteurs ont, également, comparé les stabilités physique et chimique des argiles pontées et ont montré que la stabilité est liée à la méthode de synthèse.

Lee *et al.* (1989) ont comparé l'influence de la méthode de préparation dans l'argile pontée par l'aluminium et le fer, l'ensemble des résultats montre que, pour les échantillons obtenus à partir de petites quantités de polyoxocations de Fer et d'Aluminium, le Fer se trouve préférentiellement la surface des piliers d'oxyde d'Aluminium.

Vaughan (1987), Shabtai et Fijal (1986) ont étudié la possibilité de préparer des piliers multi métalliques avec des smectites extensibles. Les argiles pontées ont été également employées en tant que support pour des catalyseurs d'oxydes de métal. Dans ce cas, les oxydes de Rhodium (Lenarda *et al.*, 1992); Platine, Rhenium (Parulekar *et al.*, 1987); Nickel (Gaaf *et al.*, 1983; Klopogge *et al.*, 1993); Cuivre (Kukkadapu *et al.*, 1988); Palladium (Matsuda *et*

al., 1987) ; Vanadium (Braddell *et al.*, 1990, Ocelli *et al.*, 1993) et Argent (Brown *et al.*, 1991) ont été incorporés dans les argiles à piliers.

1.6.5. Applications des argiles à piliers

De part ses propriétés, l'argile intervient dans de nombreuses applications. La technologie a mis à profit les propriétés de ces minéraux dans des domaines aussi divers que la papeterie, l'agriculture, la rétention des polluants, les céramiques, les forages pétroliers, la biochimie, des produits cosmétiques, dans l'industrie pharmaceutique (Smecta et Bedelix), la pétrochimie (craquage, alkylation...) et ainsi que dans la catalyse et l'adsorption (Dyer *et al.*, 1998).

L'étude bibliographique des argiles pontées a montré que de nombreuses réactions peuvent être catalysées par cette nouvelle forme d'argile. Les résultats satisfaisants alors obtenus sont dus essentiellement aux nouvelles propriétés catalytiques de la bentonite liées à l'expansion de leurs structures et aussi à l'acidité qu'elles développent. C'est pourquoi un effort de recherche se développe dans le domaine de la caractérisation structurale, de la préparation de nouveaux composés et de la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation. Nous présentons un aperçu des réactions les plus étudiées :

- **Réaction de craquage**

Les premières études pour la détermination des performances catalytiques des argiles à piliers d'aluminium, ont été réalisées sur le craquage catalytique d'une fraction de gasoil (Tzou et Pinnavaia, 1988).

Plusieurs auteurs ont montré que les argiles pontées (particulièrement la montmorillonite) ont des performances catalytiques similaires aux zéolithe H-Y et que les argiles pontées sont capables de craquer des fractions plus lourdes mais ce type de catalyseurs pose des inconvénients dans les réactions de craquage (Yamanaka *et al.*, 1984).

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs voies ont été explorées. Il a été montré notamment que :

- L'addition de terres rares, par échange cationique sur les argiles pontées fait augmenter la stabilité thermique et les performances catalytiques dans le craquage
- Un traitement acide préliminaire des montmorillonites avant l'étape de pontage conduit à un catalyseur avec une acidité de Bronsted plus grande et une activité en craquage plus importante (Mokaya et Jones, 1995).
- Un traitement après pontage avec des solutions diluées d'acide inorganique conduit à une amélioration d'acidité de Bronsted et de Lewis.

- **Réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation**

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

Parulekart et Hightower (1987) utilisent les méthodes conventionnelles d'imprégnation pour réaliser la dispersion d'un métal sur une argile pontée, Ils ont observé une mauvaise dispersion du platine alors que le Rhénium présente une grande dispersion.

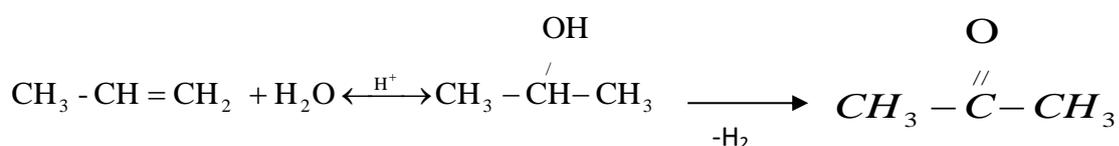
Notons également que les argiles traitées par l'acide avant pontage par l'aluminium présentent une acidité de Bronsted, une distance basale et une porosité plus importantes.

- **Réaction d'alkylation-déalkylation**

On citera à titre d'exemple : l'alkylation du benzène et du méthanol (Sychev *et al.*, 2000) sur des argiles pontées à l'aluminium, l'alkylation du benzène avec des oléfines sur des argiles pontées à l'aluminium et échangées avec du cérium et du lanthane ou encore la désalkylation du cumène (Bradley, 1993) qui a toujours été une réaction modèle donnant des informations sur la stabilité et la localisation des sites acides de Bronsted. La conversion dépend directement de la concentration de ces sites et donc de la température de calcination du catalyseur.

- **Réaction d'oxydation**

Peu de travaux, à notre connaissance, ont été réalisés sur les réactions d'oxydation catalysées par des argiles pontées. On peut citer cependant l'oxydation du cyclohexanone en présence d'argile pontée à l'aluminium et imprégnée au fer où la réaction a été étudiée en fonction de la teneur en fer accessible en surface (Belaroui et Bebgueddach, 2012), l'oxydation du propène en propanone en présence de bentonite pontée à l'aluminium imprégnée au fer et au ruthénium . Dans un premier temps, nous avons une hydratation du propène en isopropanol puis une déshydratation de l'alcool en acétone.



L'oxydation des alcools et des cycles benzyliques (Kiricsi *et al.*, 1997) en présence de la montmorillonite pontée au chrome a été étudiée en utilisant le TBHP (trihydroxybutyrophénone) comme oxydant. Ces catalyseurs se désactivent rapidement, cette désactivation étant attribuée à la dissolution du chrome.

- **Autres réactions**

Enfin, l'utilisation des argiles à piliers comme catalyseurs a été étudiée, en raison de leurs grandes porosités et de leur stabilité hydrothermique, l'intérêt de ces piliers est lié à la possibilité de remplacer les zéolites utilisées dans les réactions de craquage catalytique à lit fluidisé (Ocelli, 1988 ; Tichit *et al.*, 1988).

Les argiles pontées à l'aluminium et au zirconium ont également montré une grande sélectivité dans la déshydratation des alcools en oléfines correspondantes. Ainsi, Issaadi *et al.*, (2006) ont étudié les propriétés acido-basiques de catalyseurs au palladium supporté sur des montmorillonites modifiées : 1%Pd/Al-MNa (montmorillonite sodique intercalée par Al), 1%Pd/Al-MH (montmorillonite activée par acide H₂SO₄) et 1%Pd/Zr-MS (montmorillonite sodique intercalée par Zr), dans les réactions de déshydratation et de déshydrogénation de l'isopropanol en propène, d'isopropylether et acétone. Ces auteurs ont montré que la présence de la fonction métallique est responsable de l'activité déshydrogénante des catalyseurs conduisant à la formation de l'acétone. Selon eux, la fonction métallique possède un double rôle ; elle favorise la réaction de déshydrogénation et améliore la stabilité du système en ajustant les propriétés acido-basiques du support. Ces catalyseurs ont été également examinés dans la thermodésorption programmée de NH₃ dans le domaine 200-500°C. La quantité de NH₃ chimisorbée montre une augmentation du nombre de sites acides dans l'ordre suivant : 1%Pd/Al-MNa < 1%Pd/Al-MH < 1%Pd/Zr-MS. Ce résultat indique l'importance de l'élément intercalé (Al-Na, Al, Zr) sur l'acidité des systèmes étudiés. Toujours dans le même domaine, on peut citer aussi la déshydratation du 2-propanol (Bakas *et al.*, 1994) et du 1-pentanol (Yang *et al.*, 1995).

Des argiles pontées à l'aluminium modifiées ont été également testées comme catalyseurs dans les réactions de FISHER-TROPSCH, dans le domaine de l'environnement, elles ont été utilisées pour la réduction des NOX dans la dépollution atmosphérique [Valverde *et al.*, (2003) ; Yang, (1995) ; Mendioroz *et al.*, (2006) ; Cheng, (1996)] et dans l'élimination de nombreux polluants .

2. LE KIESELGUHR

2.1. Introduction

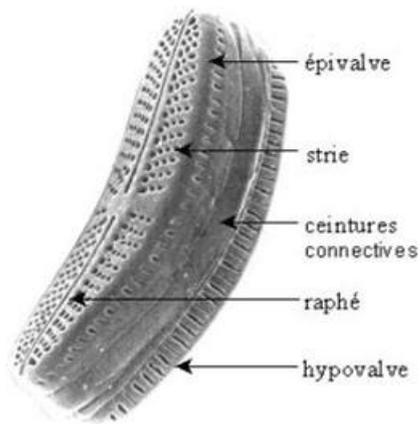
Le deuxième matériau que nous avons étudié dans le cadre de notre recherche est le Kieselguhr. Pour que la catalyse soit la plus efficace possible, il est important de maximiser la surface de contact (surface spécifique) entre le catalyseur et les réactifs. Ce paramètre peut être optimisé en dispersant le catalyseur sur un matériau support à porosité élevée comme dans la silice. Certains types de catalyseurs supportés sur silice synthétique sont devenus une référence. Le support que nous allons caractériser dans cette étude est en revanche encore peu utilisé en catalyse hétérogène. Il s'agit d'un type de silice naturel appelé kieselguhr ou diatomite ou encore silice diatomée, une roche formée à partir de squelettes en silice issues d'algues unicellulaires planctoniques s'accumulant au fond de l'eau. C'est une pierre à l'aspect friable, de couleur claire et présentant une porosité très développée. Certaines silices donnent déjà de bons résultats en catalyse hétérogène mais le grand intérêt de la silice diatomée est qu'elle possède cette structure très poreuse et organisée de manière naturelle contrairement à une silice synthétique.

2.2. Origine du kieselguhr

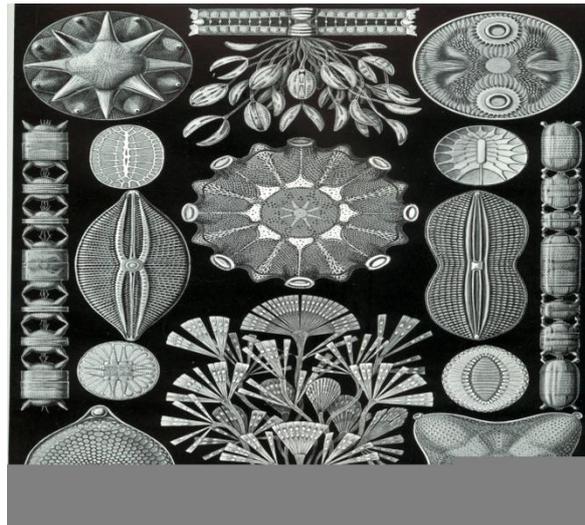
La diatomite est une roche sédimentaire composée des coques siliceuses fossilisées de diatomées. Les diatomées sont des plantes unicellulaires, de type algue, qui peuvent s'accumuler dans des environnements marins et lacustres. Elles possèdent une structure alvéolaire unique constituée de silice pure recouverte d'une couche de matière organique qui donne à la diatomite ses caractéristiques uniques, par exemple forte capacité d'absorption, stabilité chimique, bonne résistance thermique et faible densité apparente. Les diatomées contiennent des proportions très élevées de dioxyde de silicium (SiO_2), le reste est constitué par des oxydes d'aluminium, de fer, de calcium et de magnésium.

Les diatomées possèdent une morphologie particulière comme le montre la figure 16: leur enveloppe, aussi appelée frustule est constituée de silice. Cette enveloppe a une forme comparable à une boîte dont le fond et le couvercle (hypovalve et épivalve) sont réunis par des bandes intercalaires (ceintures connectives). L'ornementation des deux valves se caractérise par la présence de stries, ponctuations, soies ou autres protubérances.

L'identification des différentes espèces est donc réalisée par observation de leur morphologie, leur taille, ainsi que l'ornement de leur enveloppe.



Morphologie d'une diatomée



Différentes sortes de diatomées

Figure 17 : Morphologie et différentes sortes de diatomées

2.3. Domaine d'utilisation de la diatomite

En raison des propriétés très spécifiques de la diatomite: structure poreuse, haute teneur en silice, faible densité, faible coefficient de conductivité (Engh, 1993 ; Lemonas, 1997) etc., les diatomées sont largement utilisées dans beaucoup de domaines : comme adjuvant de filtration (El-Shafey *et al.*, 2004), adsorbant (Dantas *et al.*, 2001 ; Al-Qodah *et al.*, 2007 ; Lin, 2007 ; Zaitan et Chafik, 2005 ; Al-Ghouti, 2003), matériel isolant (Christensen *et al.*, 2001), support de catalyseur (Alvarez *et al.*, 1999 ; Jibril *et al.*, 2006), protecteur isolant, la diatomite ou kieselguhr a été étudié comme support ou phase stationnaire dans des colonnes en chromatographie en phase gazeuse (Hadjadj-Aoul *et al.*, 2005).

La structure alvéolaire de la diatomite permet de filtrer diverses boissons alcoolisées, le sucre, l'huile, des produits chimiques organiques/inorganiques et l'eau. La diatomite a déjà servi pour éliminer les bactéries et les virus de l'eau des réseaux publics de distribution. La diatomite est utilisée également comme matière de charge dans les papiers et les peintures.

La diatomite commerciale est généralement produite à partir de la diatomite naturelle, après une calcination à 900°C (Engh, 1993). Contrairement aux argiles (montmorillonite et bentonite), où un traitement acide ou thermique permet d'améliorer ou de modifier certaines de ses propriétés (capacité d'adsorption, porosité etc.), la silice, qui est le composant majoritaire de la diatomite, reste tout à fait inerte et n'est attaqué que par un acide très fort (HF) ou une base très forte (NaOH) pour former un produit soluble (SiO_3^{2-} ou SiF_6^{2-}) (Miller, 1984). Il faut

souligner aussi que comparativement à la bentonite, la diatomite dispose d'une faible capacité d'adsorption, mais d'un excellent pouvoir d'absorption en raison de sa structure macroporeuse. Ainsi, l'une des principales utilisations de la diatomite est comme absorbant de fluides tels que l'eau et les alcools, les acides, les engrais liquides, les huiles.

En milieu naturel, la terre de diatomée ou kieselghur est un matériau qui présente beaucoup d'intérêts, en effet, c'est un produit non polluant pour l'environnement et sans danger pour l'homme ou les animaux. Il ne présente aucun danger ni au toucher, au contact de la peau, ni par absorption. Il est très efficace dans la lutte contre les insectes, tous les rampants et volants (Korunic, 1998), il peut être utilisé en poudre, répandu manuellement ou bien dilué dans l'eau et appliqué avec un pulvérisateur ; il sert aussi dans la lutte contre les parasites externes et peut être aussi absorbé pour lutter contre les parasites internes et dans ce cas il devient un complément alimentaire pour les animaux au même titre que l'argile.

2.4. Situation géographique du kieselguhr en Algérie

Les principaux gisements de kieselguhr se trouvent dans le bassin du Chélif et se situent dans le Nord-Ouest de l'Algérie et plus particulièrement dans les régions de Sig et de Mostaganem.

Le gisement de kieselguhr de Tallait, anciennement dénommé Grimez, est situé à 10 kilomètres au sud-est de la ville de Sig. Le second gisement, celui d'Ouillis est situé à 30 kilomètres de la ville de Mostaganem.

Le bassin du Chélif dans lequel se situent les gisements de kieselguhr de Sig et de Mostaganem, s'étend sur une longueur de 200 kilomètres et une largeur de 50 à 70 kilomètres, en bordure de la Méditerranée, à l'Ouest du méridien du Chélif.

2.4.1. Gisement de Ouillis

Le gisement de Mostaganem (Ouillis) est un ensemble d'affleurements de couches de kieselguhr apparaissant sous forme de bancs sur une hauteur d'environ 12 mètres. Les couches de kieselguhr potentielles se localisent en général à la base et seraient relativement plus faibles que celles du gisement de Sig. L'exploitation du gisement de Ouillis a été antérieurement faite à ciel ouvert et est à l'arrêt depuis 1972. Les réserves exploitables de ce gisement sont évaluées à environ 480 000 tonnes.

2.4.2. Gisement de Sig

Le site du massif de Tallait, présentement exploité manuellement de manière traditionnelle, est un gisement souterrain. Les réserves exploitables de ce gisement sont estimées, à environ 6 600 000 tonnes (Karpov, 1979).

Les réserves mondiales de diatomite s'élèvent, estime-t-on, à environ 800 millions de tonnes. Les quatre plus importants pays producteurs mondiaux de diatomite sont, en ordre décroissant, les États-Unis, la Chine, le Japon et le Danemark. La production de ces pays représente 75 % de la production mondiale. Près de 1,8 millions de tonnes sont exploités chaque année à travers le monde (Hadjer, 2008).

Références bibliographiques

Adams J. M., Bylina A., Graham S. H. : Shape Selectivity in Low-Temperature Reactions of C6-Alkenes Catalysed by a Cu²⁺-Exchanged Montmorillonite. *Clay Minerals*, 16 (1981)325-332.

Agricola G. : De Natura Fossilium (text book of mineralogy). Dover Publication INC, Mineola, New York, (1546).

Ahlich J.L.: Hydroxyl stretching frequencies of synthetic Ni-, Al-, and Mg-hydroxy interlayers in expanding clays. *Clays and Clay Minerals* 16 (1968) 63-71.

Albert G., Canstantino U.: In *Comprehensive Supramolecular Chemistry, solid-state: two and three-dimensional inorganic Networks*, T.Bein, eds.pergamon-elsevier, Oxford 1-33 (1996) 33.

Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J., Ahmad M.N. : The removal of dyes from textile wastewater: a study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of diatomaceous earth. *Journal of Environmental Management*, 69(2003)229-238.

Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahsheh A. :Adsorption of methylene blue by acid heat treated diatomaceous silica. *Desalination*, 217 (2007) 212-224.

Alvarez E., Blanco J., Avila P., Knapp C.: Activation of monolithic catalysts based on diatomaceous earth for sulfur dioxide oxidation. *Catal. Today*, 53(1999)557-563.

Amacher M. C., Henderson R. E., Breithaupt M. D., Seale C. L., LaBauve J. M. : Unbuffered and buffered salt methods for exchangeable cations and effective cation exchange capacity. *Soil Science Society of America Journal*, 54(1990)1036-1042.

Baccar A., Batis N., Ghorbel A. : Effets des paramètres et du protocole de préparation sur les propriétés structurales et texturales des argiles intercalées au fer (III). *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 7 (2005) 173-186.

Bagshaw S.A. and Cooney R.P., *Chem. Mater.* , 5 (1993) 1101.

Bailey S.W.: Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature Committee. *Clays, Clay Miner.*, 28 (1980)73-78.

Bakas T., Moukarika A., Paraefthymiou V., Ladavos A.: Redox treatment of an Fe/Al pillared montmorillonite A Mossbauer study. *clay and Clays Minerals* 42 (1994) 634-642.

Ballantine J.A., Purnell J.H., Thomas M J.: Proton catalyzed reactions in which water is not a stoichiometric reactant catalyzed by metal cation - exchanged layered clays. *European Patent Appl.EP 0031252A1*. (1981) 252.

Barnhisel R.I., Bertsch P.M.: Chlorites and hydroxy intedayered vermiculite and smectite: in *Minerals in Soil Environments: 2nd ed.*, J. B. Dixon and S. B. Weed, eds., Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, (1989) 729-788.

Barrer R.M., MacLeod D.M.: Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkyl ammonium montmorillonites .*Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 1290-1300.

Belarouil S., Bengueddach A.: Study of the catalytic activity of Al-Fepillared clays in the Baeyer -Villigeroxidation . *Clay Minerals*, 47 (2012) 275–284.

Ben Rhaïem, H., Tessier D., Pons C. H. : Comportement hydrique et évolution structurale et texturale des montmorillonites au cours d'un cycle de dessiccation-humectation; I, Cas des montmorillonites calciques, *Clay Minerals*, 21(1986) 9-29.

Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.: *Developments in Clay Science 1, Handbook of Clay Science*, Chapter 1, Elsevier (2006).

Bergaya F.: The meaning of surface area and porosity measurements of clays and pillared clays *Journal of Porous Materials*, 2 (1995) 91-96.

Bergaya F.; Vayer M. : CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science*, 12(1997)275-280.

Bergaya F., Hassoun N., Barrault J., Gatineau L.: Pillaring of synthetic hectorite by mixed (Al₁₃-xFex) pillars *Clay Minerals*, 28(1993) 109-122.

Berger J.N. : Hydratation des argiles gonflantes et influence des bactéries. Etude expérimentale de réaction in situ. Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Ecole et Observatoire des Sciences de la Terre. (2008).

- Bouras O.** : Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat . Université de Limoges (2003).
- Braddell O.,** Braklie R.C., Doff D.H.: EPR OF VO₂⁺ Ions in AL-Pillared Montmorillonite Clay Mineral. 25 (1990) 15 -25.
- Bradley S.M.** , Kydd R.A.. Catalysis Letters, 185 (1991).
- Bradley S.M.,** Kydd R.A., Yamdagni R.:Proc.Symp, Fall Meeting MRS Boston, U.S.A, 69 (1990)
- Bradley S.M.;** Kydd R.A. : Ga₁₃, Al₁₃, GaAl₁₂, and Chromium-Pillared Montmorillonites: Acidity and Reactivity for Cumene Conversion. Journal of Catalysis, 141 (1993) 239-249.
- Brindley G.W,** Yamanaka S.: A study of hydroxy-chromium montmorillonites and the form of the hydroxy-chromium polymers, Amer. Mineral. 64 (1979) 830–835.
- Brindley G.W.:** Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. Clay and Clay Minerals, 14(1966)27-34.
- Brindley G.W.:** Sempels R.E., Clay Miner, 12 (1977) 229.
- Brindley G.W.;** Kao C., Clays and Clay Miner, 28 (1980) 335-443.
- Brown D.R.,** Luca V., Kevan L.: Electron paramagnetic resonance and electron spin echo modulation analysis of silver atom environment in γ -irradiated silver-exchanged sodium montmorillonite and its Al₁₃ pillared derivative. J. Chem Soc, Faraday Trans 87 (1991) 2749–2754.
- Caillere S.,** Henin S., Rautureau M. : Minéralogie des argiles, 1ère édition, Masson, Paris, (1963).
- Caillère S.,** Henin S., Rautureau M. : Minéralogie des argiles, 2ème édition, Masson, Paris (1982).
- Carr R. M.:** Hydration states of interlamellar chromium ions in montmorillonite. Clays & Clay Mineral 33 (1985) 357-361.
- Carrado K.A.,** Hayatsu. R, Botto R.E., Winans R.E.: Reactivity of anisoles on clay and pillared clay surfaces. Clays and Clay Minerals, 38 (1990) 250-256.
- Carrado K.A.,** Kostapapas A., Suib S.L , Coughlin R.W.: Solid State Ionics, 22, 117 (1986)
- Carstea, D. D.,** Harward, M. E., Knox, E. G.: Comparison of iron and aluminum hydroxy interlayers in montmorillonite and vermiculite: I. Formation: Soil Sci. Soc. Am. Proc., 34 (1970) 517-521.
- Cheng L.S.:** Yang R.T, and Cheny N., J. of catal. 164, (1996) 70–81.
- Cheng S.:** From layer compounds to catalytic materials. Catalysis Today, 49 (1999) 303.
- Chitour C. E.,** Vergnaud, J. M.: A gas-liquid chromatographic study of the adsorption properties of a stationary phase containing a mixture of squaline and Bentone 34. J. Chromato, 89 (1974) 295-307.
- Chitour C. E.,** Vergnaud, J. M.: A gas-liquid chromatographic study of the adsorption properties of a stationary phase containing a mixture of squaline and Bentone 34. J. Chromato, 89 (1974) 295-307.
- Chitour C.E.,** Vergnaud J.M. : Les bentonites organophiles : nature, préparation et Propriétés, Chimie Moderne, (1971).
- Christensen A.N.,** Lundtoft B., Madsen I.C. : Investigation of the formation of cristobalite from the diatomaceous clay moler using powder X-ray diffractometry data and profile refinement methods. J. Am. Ceram. Soc., 84 (2001) 878-880.
- Christiano S.P.,** Wang J., Pinnavaia T.J.: Intercalation of niobium and tantalum M₆Cl_{12 n+} in montmorillonite: A new route to pillared clays. J. Inorg. Chem., 24 (1985) 1222-1227
- Coelho A.V.,** Poncelet G.. Appl.Catalysis, 77, 303 (1991).
- Corma A. :** From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. Chem Rev. , 97(1997) 2373-2420.
- Damour A.,** Salvetat D. : Analyse sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon. Ann. chim.Phys . ser. 3, 21 (1847) 376-383.
- Dantas T.N .C.,** Dantas Neto A.A., Moura M.C.P.A.: Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. Wat. Res., 35 (2001) 2219-2224.
- Drouet Th . :** Pédologie. BING-F-302. <http://www.ulb.ac.be/sciences/lagev>, Version (2010)

- Dubbin W.E.**, Goh T.B., Oscarson D.W., Hawthorne F.C. . Clays and Clay Minerals 42 (1994) 331.
- Dyer A.**, Gallardo T., Roberts C.W.: Preparation and Properties of Clays Pillared With Zirconium and Their Use in Hplc Separations. Studies in Surface Science and Catalysis, 49 (1998) 389-398.
- Edelman C.H.**, Favejee J.C.L. : On the Crystal Structure of Montmorillonite and Hallosyte: Z., Krist., 102(1940) 417- 431.
- El-Shafey, E. I.**, Gameiro, M. L. F., Correia, P. F. M., Carvalho, J. M. R. : Dewatering of brewer's spent grain using a membrane filter press: A pilot plant study", Separation Science and Technology, 39 (2004)3237-3261,
- Engl K. R.** : Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, fourth ed.; M. Howe-Grant (Ed.), Wiley, New York, 8(1993)108.
- Eslinger E.**, Pevear D. : Clay Minerals for Petroleum Geologists and Engineers. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists SEPM, Short Course Notes N°22. Tulsa, (1988).
- Faisandier, K.**, Pons C. H., Tchoubar D., Thomas F. : Structural organization of Na- and Kmontmorillonite suspensions response to osmotic and thermal stresses, Clays and Clay Minerals, 46 (1998) 636-648.
- Fetter G.**, Tichit D., Massiani P., Dutatre R., Figueras F. .Clays and Clay Minerals 42 (1994) 161.
- Fetter G.**, Tichit D., De Monorval L.C., Figueras F.: Synthesis and characterization of pillared clays containing both Si and Al pillars. Appl.Catal. 126 (1995) 165-176.
- Figueras F.** : Pillared clays as catalysts. Catal. Rev. Sci. Eng. 30 (1988) 457-499.
- Figueras F.**: Pillared clays as catalysts. Catalysis Reviews. Science and Engineering, 30 (1988) 457-499.
- Gaaf J.**, van Santen R.A., Knoester A., van Wingerden B.: Synthesis and catalytic properties of pillared nickel substituted mica montmorillonite clays. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 655-657.
- Gil A.**, Vicente M. . Catal. Rev. Sci. Eng. 42, 145,(2000).
- Glaeser R.** : Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse de Doctorat d'Etat, Université Paris VI, (1953).
- Goh T.B.**, Huang P.M.: Influence of citric and tannic acids on hydroxy-aluminium interlayering in montmorillonite. Clays and Clay Mineral, 34 (1986) 37-44.
- Gregory R.**, Smith D. J. H., Westlake D. J. : The Production of Ethyl Acetate from Ethylene and Acetic Acid Using Clay Catalysts. Clay Minerals, 18(1983)431-435.
- Grim R.E.** : Clay Mineralogy. Mc Graw -Hill Book Company, New York, (1953).
- Guggenheim S.**, Martin R.T. : Definition of Clay and Clay Mineral: Joint report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees., Clays and Clay Miner., 43(1995) 255-256.
- Hadjadj-Aoul O.**, Belabbes R., Belkadi M., Guermouche M.H. : Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support. Applied Surface Science, 240 (2005) 131-139.
- Hadjer H.**, Hamdi B., Jaber M., Brendlé J., Kessaissia Z., Balard H., Donnet J.B. : Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal. Microporous and Mesoporous Materials, 107 (2008)219-226
- Hendershot W.H.** ,Duquette M. : A Simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. Soil Sci. Soc. Am. J., 50 (1986) 605-608.
- Hendricks S.B.** : Lattice structure of clay minerals and some properties of clays. Journal of Geology, 50(1942) 276-290.
- Hofman U.**, Endell K., Wilm K. : Crystal structure and the swelling of montmorillonite , Zeit-Krist. 86 (1933) 340-348.
- Hopkins P.D.**, Meyer B.L., Van Duch D.M. . US Patent 4452910, 1984.
- Issadi R.**, Garin F., Chitour C. E. .Study of the acid character of some palladium-modified pillared clay catalysts: Use of isopropanol decomposition as test reaction . Catalysis Today, 113 (2006)166.

Issadi R. : Comportement catalytique du palladium associé à des supporta acides : Utilisation de la montmorillonite pontée à l'aluminium et au zirconium comme supports. Thèse de Doctorat, ENP (2001).

Jibril B.Y., AL-Kinany M.C., Al-Khowaiter S.H., Al-Drees Saud A., Al-Megren H.A., Al-Dosari M.A., Al-Rasheed R.H., Al-Zahrani S.M., Abasaheed A.E. : Performances of new Kieselguhr-supported transition metal oxide catalysts in propane oxydehydrogenation. *Catalysis communication*, 7 (2006) 79-85.

Jozja N. : Etude de matériaux argileux Albanais Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Thèse de Doctorat en Sciences des matériaux, Orléans, (2003).

Karpov L.V. : Travaux de prospection détaillés effectués sur les gisements de kieselguhr de Tallait dans la région de Sig, SONAREM, Sidi-Bel-Abbès, Juin (1979).

Khallaf H., Bouras O., Perrichon V.: Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials* 8(1997)141-150.

Kiricsi I., Molnar A., Palinko I., Fudala A. , Nagy J. B.: Nanoscale redox catalysts: Cr- and Cr, Al-pillared layer clays: Characterization and catalytic activity In *Solid State Ionics*. (1997) 101-103, 793-797.

Kloprogge J.T., Welters W.J.J., Booy E., De Beer V.H.J.; Van Santen R.A., Geus J.W., Jansen J.B.H. : Catalytic activity of nickel sulfide catalysts supported on Al-pillared montmorillonite for thiophene hydrodesulfurization. *Appl. Catal. A* 97 (1993) 77–85.

Korunic Z.: Diatomaceous earths, a group of natural insecticides. *J.Stored. Prod. Res.* ,34(1998)87-97.

Kukkadapu R.K. , Kevan L. (1988) Synthesis and electron spin resonance studies of copper-doped alumina-pillared montmorillonite clay. *J. Phys. Chem.* 92, 6073-6078.

Lahav N., Shani U., Shabtai J.: Cross-Linked Smectites. I. Synthesis and Properties of Hydroxy-Aluminum-Montmorillonite. *Clays and Clay Mineral*, 26 (1978)107-115.

Langmuir. D.: *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey, (1997) 600.

Le pluart L. : Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, (2002).

Lee W.Y., Raythatha R.H., Tatarchuck B.J. *J.Catal*, 115 (1989)15

Lemonas J.F. : Diatomite. *Am. Ceramic Soc. Bull.*, 76(1997)92-95.

Lenarda M., Ganzerla R., Storaro J., Trovarelli A., Zanoni R., Kaspar J. *J.Mol. Catal*, 72 (1992) 75

Lenoble V. : Elimination de l'Arsenic pour la production d'eau potable : oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (2003).

Levêque D. : *Géologie Appliquée au Génie Civil, au Génie Nucléaire et à l'Environnement*. Paris. Lavoisier. Edition 1984.

Lewis R.M., Ott K.C., Van Santen R.A., U.S. Patent, 4 – 510 (1985) 257.

Lin J.X., Zhan S.L., Fang M.H., Qian X.Q. : The adsorption of dyes from aqueous solution using diatomite. *J. Porous Mater.*, 14(2007) 449-455.

Lopez A.J., J.M. Rodriguez, P.O. Pastor, P.M. Torres et E.R. Castellon, *Clays and Clay Minerals* 41(1994) 41.

Luckham P. F., Rossi S. : The Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82 (1999) 43-92.

Marshall C.E.: layer lattices and base exchange clays, *Z. Krist.*, 91(1935)433-449.

Martin-Luengo M.A., Martins-Carvalho H., Ladriere J., Grange P.: Fe(III)-Pillared montmorillonites: preparation and characerization. *Clay Mineral*, 24 (1989) 495-504.

Matsuda T., Fuse T., Kikuchi E. : The effect of spilled-over hydrogen on the activity of montmorillonite pillared by aluminum oxide for conversion of trimethylbenzenes. *Journal of Catalysis*, 106 (1987) 38-46.

M'bodj O., Ariguib N. K., Ayadi M. T., Magnin, A.: Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan. *J. Colloid Interface Sci.*, 273 (2004) 675-684.

McKenzie R.C. : *The classification of soil silicates and oxides*. In: *Soil components; Inorganic components*. Gieseking J. E. eds. *Spring-Verlag, New York Berlin, Heidelberg*. 2(1975)1-25

- Mendioroz S.**, Martin-Rojo A.B., Rivera F., Martin J.C., Bahamonde A., Yates M., : Appl. Catal. B: Environmental, 64 (2006) 161-170.
- Miller F.M.** : Chemistry. Structure and Dynamics. New York, McGraw-Hill, (1984).
- Moini A.**, Brewer T .D ., Tzou S.D. Landau M.S., Teo B.K., Pinnavaia T.J.. Amer. Chem. Soc., (1990) 455.
- Mokaya R.**, Jones W. . J. Catal. , 135 (1995) 76.
- Morel R.** : Les sols cultivés. Lavoisier, Paris, (1996)
- Morel R.** : Observations sur la capacité d'échange et les phénomènes d'échange dans les argiles. Bull Gr. Fr. Argiles, 12 (1957) 3-8.
- Newman A.C.D.** : Chemistry of clays and clay minerals, Mineral Society. Monograph N°6. Longman Scientific and Technical. Ed. John Wiley and Sons. New York, (1987) 480.
- Nistor D.**, Dron P.I., Surparteanu G.G., Siminiceanu I., Miron N.D., Azzouz A.: Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in depollution. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 84 (2006) 527-530.
- Ocelli M.L.** , Rennard R.J., Prep.Rap.Chem.Soc, 188th Nat ACS Meeting Div. Fuel Chem. Philadelphia, 29 (1984).
- Ocelli M.L.** : J. Mol. Catal. 35 (1886) 377.
- Ocelli M.L.**, Dominguez J.M., Eckert H.J.: Vanadium Effects on Pillared Rectorite Catalysts. Journal of Catalysis 141 (1993)510-523.
- Ocelli M.L.**, Finseth D.H.: J.Catal. 99, 316, (1986).
- Ocelli M.L.:** Physicochemical properties of pillared clays.In Studies In Surface Science and Catalysis ;Kaliaguine, S,Eds Elsevier :Amsterdam,The netherlands, (1988).
- Ohtsuka K.**, Hayashi Y., Suda M.: Chem Mater, 5 (1993) 1823.
- Parulekart V.N.** , Hightower J.W. App.Catal, 35 (1987) 263 .
- Pédro G.** : Les minéraux argileux, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson. Paris, (1994) 47-64.
- Pinnavaia T.J.**, Mortland M.M., Endo T. :U.S. Patent, 4 – 367 (1983) 163.
- Ravina I.**, Gurovich E. : Exchange capacity of calcium and sodium Soils as determined by different replacing cations. Soil Science Society of America Journal, 41 (1977) 319-322.
- Rhods D.** : Terres et Glaçures, les Techniques de l'Emaillage, (1999).
- Ruellan A.**, Deletang J. : Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols, ORSTOM. Initiations et Doc. Technique No.5, (1967)
- Shabtai J.**, Fijal J. :U.S.Patent 4 579 832 (1986) .
- Shen Y.H.** : Removal of phenol from water by adsorption-flocculation using organobentonite. Water Research, 36 (2002)1107-1114.
- Skoularikis N.D.**, Coughlin R.W., Kostapapas A., Carrado K., Suib S.L.: Catalytic performance of iron(III) and chromium(III) exchanged pillared clays, Appl. Catal. ,39 (1988) 61-76.
- Sterte J.**, Shabtai J. : Cross linked smectites V. Synthesis and properties of hydroxy-silicoaluminum montmorillonites and fluorbectorites: Clays and Clay Minerals, 35(1987) 429-439.
- Sun Kous M.R.**, Mendioroz S., Muñoz V. : Evaluation of the acidity of pillared montmorillonites by pyridine adsorption. Clays and clay minerals, 48 (2000) 528-536.
- Suzuki K.**, Horio M., Mori T. : Mater.Res.Bull., 23 (1988)1711.
- Tardy Y.**, Lesniak P., Duply J. and Prost R. : Energies d'hydratation des argiles. Application à l'hectorite. Bull.Mineral., 103 (1980)217-223.
- Tichit D.**, Fajula F., Figueras F., Gueguen C. and Bousquet J., in: ACS Symp. Series, 375, ed.
- Touret O.**, Pons C. H., Tessier D., Tardy Y. : Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals, 25(1990)217-233.
- Turner R.C.**, Brydon J.E.: factors affecting the solubility of Al (OH) 3 precipitated in the presence of montmorillonite Soil Sci, 100 (1965)176-181.
- Tzou M.S.** ; Pinnavia T.J.,: Catal Today, 2 (1988) 243-259.
- Valverde J.L.**, de Lucas A., Sánchez P., Dorado F., Romero A. : Applied Catalysis B: Environmental 43 (2003) 43-56.
- Vaughan D. E. W.**, Lussier R. J., Magee J. S.: Jr., U.S. Patent 4,271,043 (1981).

Références bibliographiques

- Vaughan D. E. W.**, R. J. Lussier, and J. S. Magee, U.S. Patent 4,176,090 (1979).
- Vaughan D.E.W.:** ACS Symp.Ser., 368 (1988) 308.
- Vaughan, D. E. W.:** Multimetallic Pillared Interlayered Clay Products and Processes of Making Them. U.S. Patent 4, (1987)666-877 .
- Vaughan, D.E.W.**, Maher P.K., Albers E.W.: U. S. Patent 3.775.345 (1973).
- Velde B.:** Origin and Mineralogy of Clays. Clays and the Environment. Springer-Verlag Berlin, (1995).
- Viallis-Terrisse H. :** Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, (2000).
- Yamanaka S.**, Brindley G.W.: High Surface Area Solids Obtained by Reaction of Montmorillonite with Zirconyl Chloride . Clays and Clay Mineral, 27 (1979) 119-124.
- Yamanaka S.**, Nishihara T., Hattori M., Suzuki Y., Mater.Chem.and phys.17 (1987) 87
- Yamanaka S.;** Brindley G.W.: Hydroxy-Nickel Interlayering in Montmorillonite by Titration Method. Clays and Clay Mineral, 26 (1978)21-24
- Yamanaka, S., Doi, T., Sako, S., Hattori, M.:** High surface area solids obtained by intercalation of iron oxide pillars in montmorillonite. *Mater. Res. Bull* 19(1984) 161-168.
- Yang R.T** , Chen J.P., Kikkinides E .S , Chen L.S.: Ind. Eng. Chem. Res., 31 (1992) 1440.
- Yang Y.**, Zhao D., Guo X.: Synthesis and characterization of hydroxy-CrAl pillared *clays*. Clays and Clay Minerals, 15 (1995) 58-66.
- Zaitan H.**, Chafik T.: FTIR determination of adsorption characteristics for volatile organic compounds removal on diatomite mineral compared to commercial silica. Comptes Rendus de Chimie, 8(2005) 1701-1708.
- Zhao D.**, Yang Y., Guo X.: Inorg.Chem, 31, 4727, (1992).
- Zhao D.**, Wang G., Yang Y., Guo X., Wang Q., Ren J.: Preparation and characterization of hydroxyl-FeAl pillared clays. Clays and Clay Mineral, 41 (1993) 317-327.

CHAPITRE III

CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES MATÉRIAUX NATURELS UTILISÉS COMME SUPPORTS CATALYTIQUES

CHAPITRE III : CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MATERIAUX NATURELS UTILISÉS COMME SUPPORTS CATALYTIQUES

Les matières premières étudiées, bentonite et kieselguhr, nous ont été fournies par l'Entreprise Nationale des Produits Miniers non Ferreux et des Substances Utiles de la filière BENTAL (ENOF). Elles sont utilisées pour l'élaboration des supports catalytiques.

Le but de cette partie est la caractérisation physico-chimique de ces matériaux par la mise en œuvre de différentes techniques d'analyse.

1. Caractérisation de la bentonite

1.1. Composition chimique de la bentonite

La composition chimique de la bentonite brute a été déterminée par Spectromètre d'émission optique à plasma induit (ICP-AES) JY 124 au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau 9.

Tableau 9 : Concentration en % poids des différents éléments dans la roche séchée à 110°C

% Poids	Perte 110	Somme	Perte 1000	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Mg O	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
B.B	8,73	93,01	4,82	62,6	16,1	3,09	0,42	2,08	0,035	0,205	1,63	1,95	0,118

Les résultats de cette analyse chimique montrent que les constituants prédominants de la bentonite sont la silice et l'alumine avec une teneur importante en magnésium et en fer. Le rapport moléculaire des oxydes de silicium et d'aluminium SiO₂/Al₂O₃ représente un indice caractéristique des montmorillonites, il est compris généralement entre 2 et 4. En effet, la structure de la montmorillonite correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2:1) (Davies et Binner, 2000).

Dans le cas de la bentonite étudiée, ce rapport est de 3.88, confirmant ainsi la prédominance en montmorillonite, qui peut être expliquée par sa grande teneur en SiO₂ (silice libre).

Les silico-alumines utilisées comme catalyseurs dans les réactions de cracking des hydrocarbures ont généralement une teneur en Al₂O₃ / (Al₂O₃ + SiO₂) comprise entre 13 et 25

(Pa Ho Hsu, 1968). Dans le cas de la bentonite utilisée, la valeur obtenue est d'environ 23, ce qui permet d'après la littérature, son utilisation dans le domaine de la catalyse.

1.2. Capacité d'échange cationique

Il existe plusieurs méthodes normalisées de mesure de la capacité d'échange cationique (CEC), dont les plus courantes sont la méthode à l'acétate d'ammonium (Norme française AFNOR X31C , CEC Metson, 1956), qui mesure la CEC potentielle (pH tamponné à 7), celle à l'oxalate d'ammonium et la méthode au chlorure de cobaltihexamine (NF X31-130, 1993 décrite par Ciesielski and Sterckeman, 1997). Les échantillons que nous avons utilisés ont été analysés au Laboratoire d'Analyse des sols de l'I.N.R.A. à Arras (France). Le principe de cette méthode est le suivant : échange entre les cations retenus par le matériau et les ions cobaltihexammine d'une solution aqueuse puis détermination de la capacité cationique par mesure de la concentration dans le filtrat des ions cobalt libres par spectro-colorimétrie.

Les résultats sont exprimés en méq/100g ou cmol+/kg .et sont donnés par le tableau 10

Tableau 10 : Valeurs de la CEC de la bentonite naturelle et purifiée

Echantillon	CEC (méq/100g)
Bentonite brute	67,20
Mont-Na	99,70

Ces résultats concordent avec la théorie Selon laquelle, la CEC de la Montmorillonite varie entre 80 et 120 méq/100g.

1.3. Caractérisation structurale de la bentonite

1.3.1. Analyse minéralogique

Après broyage de la roche de bentonite dans un mortier en agate, les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre RX Brüker (modèle D5000), en mode $\theta/2\theta$ (Balayage de 3 à 65°, par pas de 0,02° d'une durée de 2s, anticathode Cu, 40 kV – 30 mA).

Nous avons prélevé deux échantillons à deux endroits différents, une zone blanche et une zone brune. Les résultats obtenus sont donnés par le tableau 11 ci-après.

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence de minéraux tels que la montmorillonite (M), l'illite(III), du quartz(Q) et la kaolinite(k) comme le montrent les diffractogrammes sur les figures 18 , 19 et 20

Bental (Zones orange-brune et noire) - ECPM

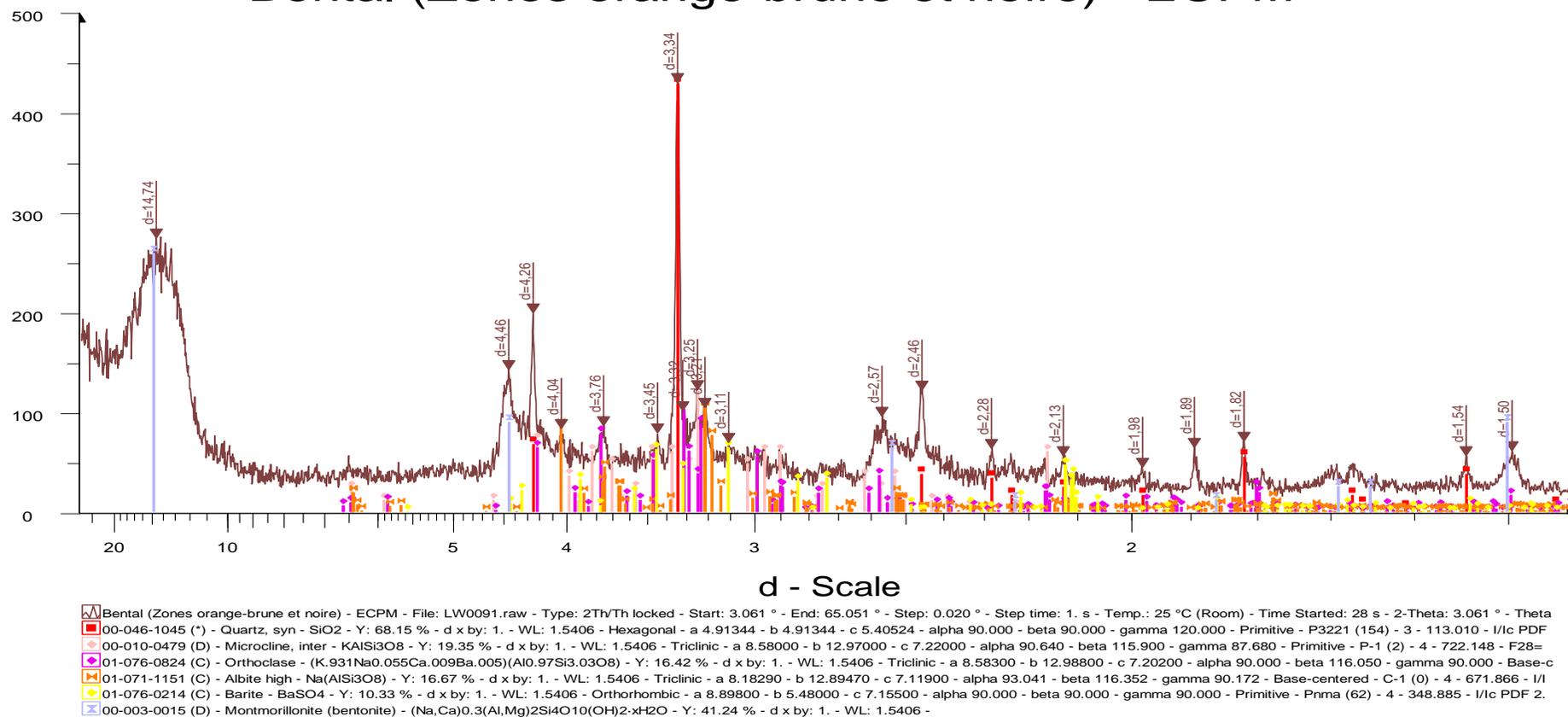
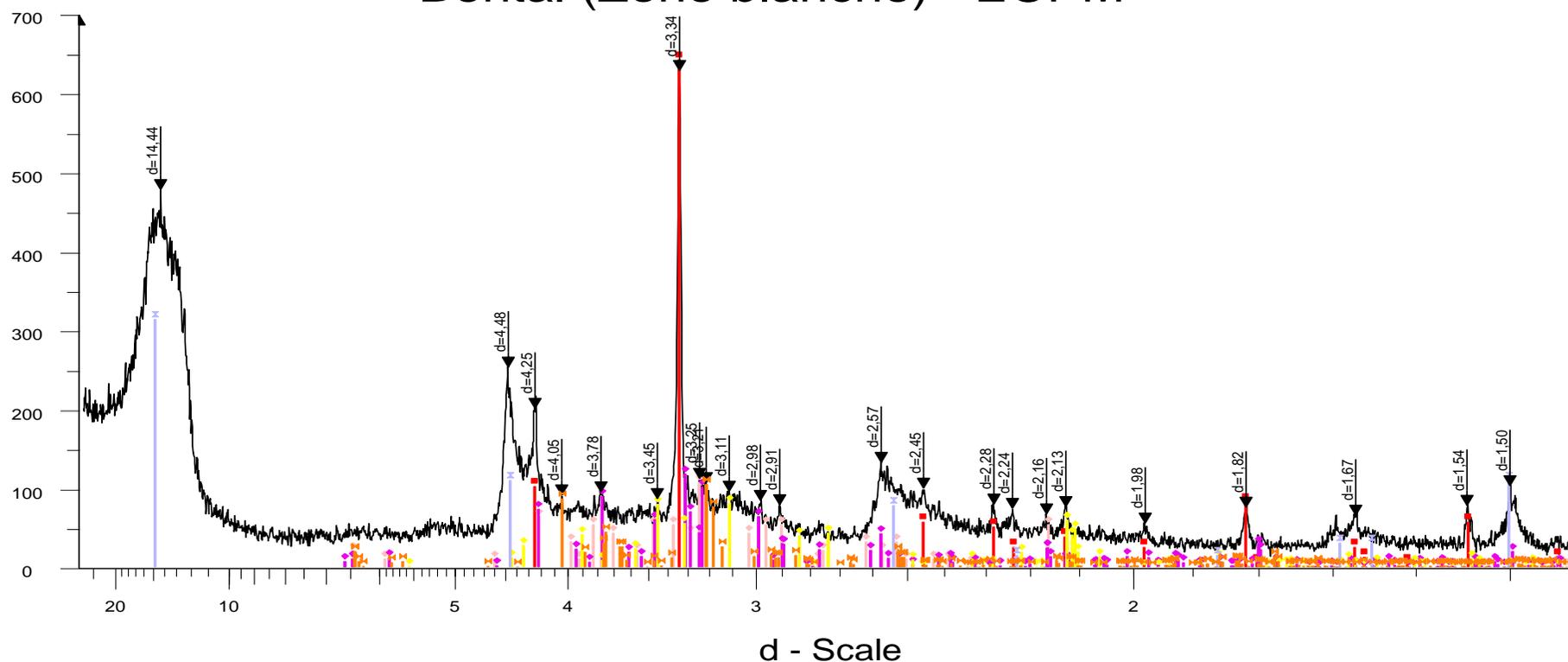


Figure 18 : Diffractogramme de l'échantillon de bentonite (Zone colorée)

Bental (Zone blanche) - ECPM



[A] Bental (Zone blanche) - ECPM - File: LW0090.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 3.104 ° - End: 65.088 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 27 s - 2-Theta: 3.104 ° - Theta: 1.500 ° - Chi:

[■] 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 102.21 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3 - 113.010 - I/lc PD

[■] 00-010-0479 (D) - Microcline, inter - KAlSi₃O₈ - Y: 17.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.58000 - b 12.97000 - c 7.22000 - alpha 90.640 - beta 115.900 - gamma 87.680 - Primitive - P-1 (2) - 4 - 722.148 - F28=

[■] 01-076-0824 (C) - Orthoclase - (K_{0.931}Na_{0.055}Ca_{0.009}Ba_{0.005})Al_{0.97}Si_{3.03}O₈ - Y: 18.76 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.58300 - b 12.98800 - c 7.20200 - alpha 90.000 - beta 116.050 - gamma 90.000 - Base-c

[■] 01-071-1151 (C) - Albite high - Na(AlSi₃O₈) - Y: 16.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.18290 - b 12.89470 - c 7.11900 - alpha 93.041 - beta 116.352 - gamma 90.172 - Base-centered - C-1 (0) - 4 - 671.866 - I/I

[■] 01-076-0214 (C) - Barite - BaSO₄ - Y: 13.04 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 8.89800 - b 5.48000 - c 7.15500 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pnma (62) - 4 - 348.885 - I/lc PDF 2.

[■] 00-003-0015 (D) - Montmorillonite (bentonite) - (Na,Ca)0.3(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·xH₂O - Y: 50.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -

Figure 19 : Diffractogramme de l'échantillon de bentonite (Zone blanche)

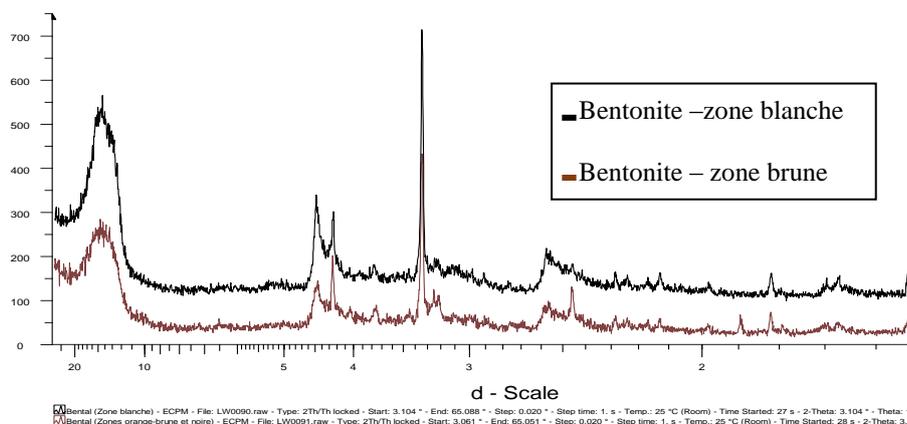


Figure 20 : Diffractogramme des deux échantillons de bentonite

Les diffractogrammes ne révèlent aucune différence entre les deux échantillons analysés.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Tableau 11 : Analyse minéralogique des deux échantillons de bentonite

Echantillon	Composés cristallins identifiés
Bentonite (zone blanche)	- Smectite, - Quartz, - Feldspaths potassiques (microcline, orthoclase) et sodique (albite), - Barytine
Bentonite (zone brune-noire)	- Smectite, - Quartz, - Feldspaths potassiques (microcline, orthoclase) et sodique (albite), - Barytine, - Spinel (Pic à 2,48 Å)

1.3.2. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux

La connaissance des propriétés texturales d'un matériau est d'une grande importance car la taille des particules et leur porosité ont une influence directe sur le nombre et l'accessibilité des sites actifs. Les grandeurs les plus utilisées pour caractériser la texture sont :

- La distribution des tailles des particules
- Le volume poreux spécifique qui représente le volume accessible par unité de masse, il provient des porosités intra granulaires et inter granulaires

- La forme des pores : quatre modèles sont utilisés fréquemment, les pores cylindriques, sphériques, en fentes et en forme de bouteille
- La distribution des tailles de pores ou répartition poreuse, celle-ci nécessite des hypothèses sur la forme des pores, elle est représentée par la répartition du volume ou de la surface poreuse en fonction de la taille des pores. Suivant leurs dimensions, les pores sont classés en trois catégories par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) : les micropores, les méso pores et les macropores comme le montre la figure 21.

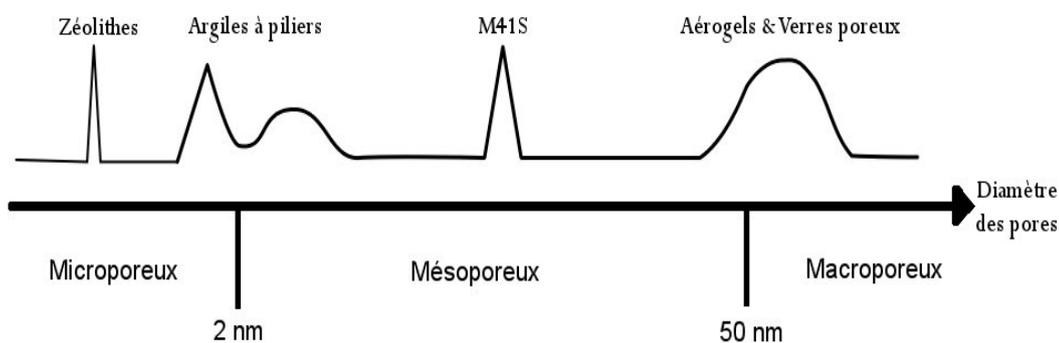


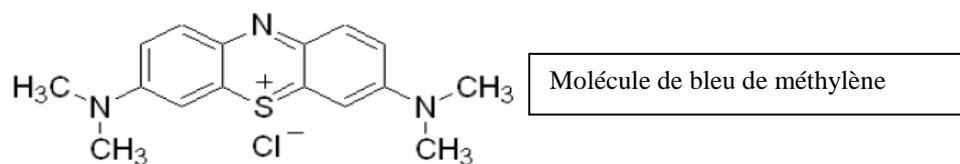
Figure 21: Classement selon les dimensions des pores par l'IUPAC

- La taille moyenne des pores est obtenue à partir de la distribution poreuse, dans le cas de pores cylindriques, on utilise la formule de Gurvitsch (1915).
- La surface spécifique donne la surface accessible par unité de masse et représente la somme des surfaces externe et interne, c'est-à-dire la surface géométrique des grains et de la surface développée par les parois des pores.

Dans le cas des argiles, deux méthodes (El-Geundi *et al*, 2014) sont utilisées pour déterminer la surface spécifique.

La première méthode de détermination de la surface spécifique, très souvent utilisée dans le cas des phyllo-silicates, repose sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllo-silicate. Il est nécessaire que le réactif utilisé développe des interactions spécifiques avec le silicate étudié afin de couvrir toute sa surface et en particulier ses surfaces inter foliaires. Le réactif utilisé est le bleu de méthylène de formule chimique $C_{16}H_{18}CN_3S$, avec une masse moléculaire correspondant à 373,91 g/mol. À l'état aqueux, le bleu de méthylène est

un colorant cationique, $C_{16}H_{18}CN_3S^+$, lequel est adsorbé par les surfaces des argiles qui sont chargées négativement. (Hang et Brindley, 1970; Chen *et al.*, 1999).



La surface est calculée à partir de l'expression suivante :

$$S = (m^2/g) = (B/m) \cdot N_a \cdot A_B \cdot 10^{-20} / M_B$$

Où B : masse de bleu de méthylène introduite

m : masse de bentonite utilisée

A_B : aire moléculaire du bleu de méthylène = 130 \AA^2

M_B : masse molaire du bleu de méthylène

N_a : nombre d'Avogadro

Des études ont montré que l'aire couverte peut varier selon l'inclinaison de la molécule de bleu de méthylène (Hahner *et al.*, 1996 ; Borkovec *et al.*, 1993). Ainsi, on peut observer que l'incertitude dans l'estimation de l'aire couverte peut affecter la valeur de la surface spécifique de plus de 100% (Santamarina *et al.*, 2002).

De plus il faut remarquer que l'encombrement stérique du bleu de méthylène empêche l'introduction de celui-ci dans les pores dont les diamètres sont très inférieurs à la taille de la molécule. De ce fait, une partie de la surface (celles des pores à faible diamètre, n'est pas prise en compte). Dans les réactions catalytiques, il est possible que cette surface non comptée puisse jouer un rôle actif et participer à augmenter le rendement des réactions surtout si les molécules concernées comme réactifs ont un encombrement stérique très inférieurs au diamètre moyen des pores.

La mesure a été faite pour les Bentonite naturelle et purifiée (Montmorillonite sodique). Les résultats, donnés par le tableau 12, peuvent être comparés aux résultats de BET, ainsi la surface obtenue pour la Bentonite brute par cette méthode est très proche de celle donnée par le BET, la surface de la Montmorillonite sodique, quant à elle, présente plus de différence.

Tableau 12 : Valeurs des surfaces internes et externes de la Bentonite et de la Montmorillonite sodique

Echantillons	Surface (m ² /g)
Bentonite	48 ± 1
Montmorillonite sodique	231 ± 1

La deuxième méthode est celle utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température, elle est fondée sur les travaux de Brunauer, Emmet et Teller, plus connue généralement sous les initiales BET et datant de 1938.

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement, il est ainsi possible de déterminer la quantité de gaz adsorbé en monocouche complète puis de calculer l'aire de cette couche, c'est à dire la surface spécifique du produit analysé.

Les isothermes d'adsorption de l'azote sur des échantillons de bentonite ont été réalisées Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse à Strasbourg (LMSPC) et obtenues sur un appareil TRISTAR 3000 (Micromeritics).

La surface spécifique a été calculée en utilisant la méthode BET, dans le domaine $0.02 \leq P/P_o \leq 0.35$. Le volume des micropores, la surface spécifique des micropores et la surface externe, principalement la surface des méso pores ont été déterminés par la méthode t-plot. La différence entre la surface spécifique BET (totale) et la surface spécifique externe représente la surface spécifique des micropores.

$$P/V(P_o-P) = 1/V_m C + [(C-1)/V_m \cdot C] \cdot (P/P_o) \quad \text{Equation de BET}$$

Où V : volume adsorbé en cm³

V_m : volume de la monocouche en cm³

P_o : pression de vapeur saturante l'adsorbant à la température de l'expérience,

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

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

La surface spécifique (S_{BET}) est calculée à partir de l'équation

$$S_{BET} = V_m N_{aa_m} / mV_1$$

Où N_a : constante d'Avogadro

a_m : aire de la section transversale occupée par chaque molécule d'azote

m : masse de l'échantillon

V_1 : volume molaire de l'azote s'il est utilisé comme adsorbat

Avant de commencer les mesures, il est nécessaire de réaliser un dégazage de l'échantillon. La température de dégazage ne doit en aucun cas dépasser la température du dernier traitement thermique subi par l'échantillon et ce pour éviter toute modification de sa structure.

Les valeurs données par le tableau 13 résument l'ensemble des propriétés de la bentonite brute utilisée.

La différence des volumes et des diamètres des pores peut s'expliquer par le fait que lors de la désorption, la distribution de la taille des pores est influencée par la forme des pores, en effet, quand la pression diminue, le liquide s'évapore d'abord des larges pores, les pores ayant des canaux étroits restent remplis, ce qui conduit à des valeurs de la taille des pores différentes pour les deux branches d'adsorption. Nous avons négligé l'adsorption à la surface entre les pores.

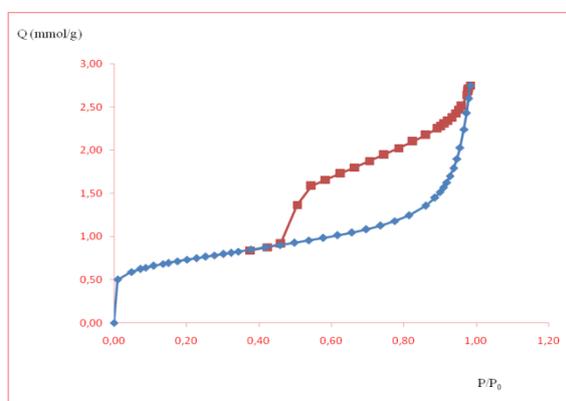


Figure 22 : Isotherme d'adsorption de l'azote sur la bentonite brute

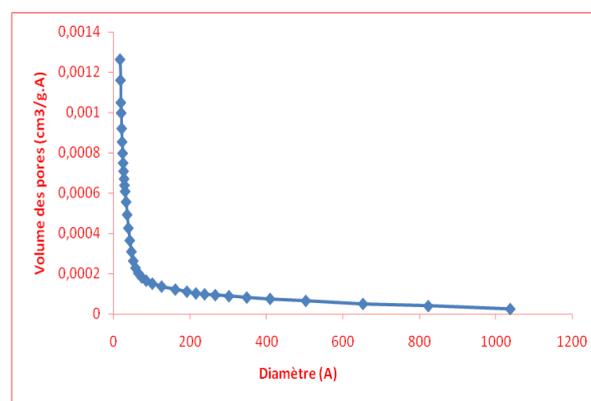


Figure 23 : Distribution de la taille des pores de la bentonite brute

Tableau 13 : Surfaces spécifiques et dimensions des pores de la bentonite étudiée

Caractéristiques	Grandeurs	Valeurs
Surface (m ² /g)	Surface spécifique à $p/p_0 = 0.293$	56
	Surface spécifique BET	56
	Surface spécifique externe	26
	Surface des micropores	30
Volume (cm ³ /g).10 ³	Volume des micropores par t-plot	24

1.4. Analyse par spectroscopie infrarouge

Toujours dans le cadre de l'évaluation des propriétés physiques des matériaux, nous avons utilisé la spectroscopie Infra-Rouge (IR). Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque Perkin Elmer à transformée de Fourier équipé d'une séparatrice en KBr.

Le spectre infrarouge de l'échantillon de bentonite est donné par la figure suivante :

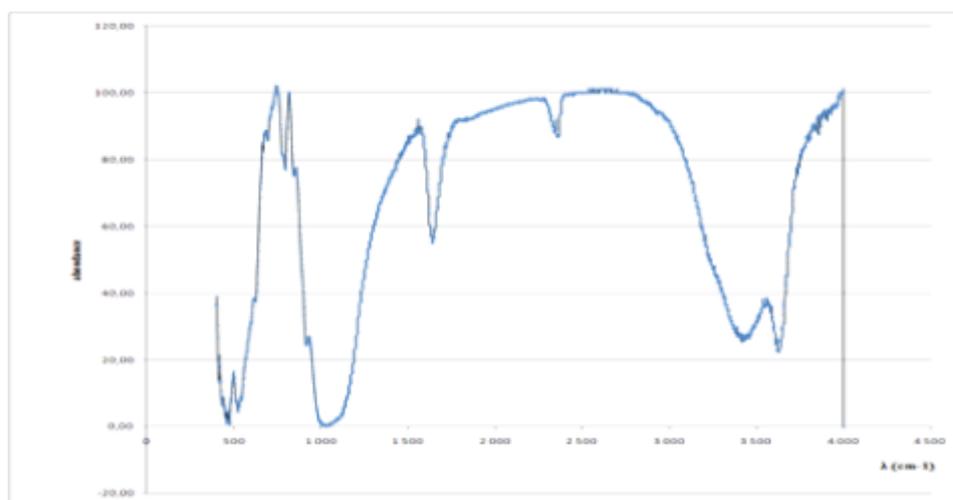


Figure 24 : Spectre infra rouge de la Bentonite brute

Nous remarquons la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

L'examen du spectre infrarouge de la bentonite étudiée fait apparaître les bandes d'absorption aux liaisons Si-O (entre $900-1200\text{ cm}^{-1}$ centrée vers 1040 cm^{-1}), Si-O-M (528 et 478 cm^{-1}), M-OH (avec M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques ainsi qu'un grand nombre de groupements OH (entre $3200-3800$ et $1600-1700\text{ cm}^{-1}$).

La bande qui se trouve dans l'intervalle $3200-3800\text{ cm}^{-1}$ avec des pics aux environs de 3600 et 3400 cm^{-1} , est caractéristique des montmorillonites.

Le pic à 3600 cm^{-1} correspond, d'après la littérature, aux vibrations d'allongement de la liaison des groupements OH de la couche octaédrique coordonnées soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium soit à deux atomes d'aluminium.

Le pic aux environs de 3400 cm^{-1} correspond aux vibrations des molécules d'eau.

Nous avons par la suite étudié le comportement de la bentonite en fonction de la température, nous avons suivi sa décomposition de 20 à 700 °C . Nous obtenons le spectre présenté ci-dessous. Nous constatons que l'intensité de la bande située à 3400 cm^{-1} diminue

fortement en fonction de la température jusqu'à sa disparition totale, cette bande est attribuée à l'eau de constitution de la bentonite, qui est une caractéristique de la montmorillonite, il en est de même pour la bande apparaissant à 1600 cm^{-1} .

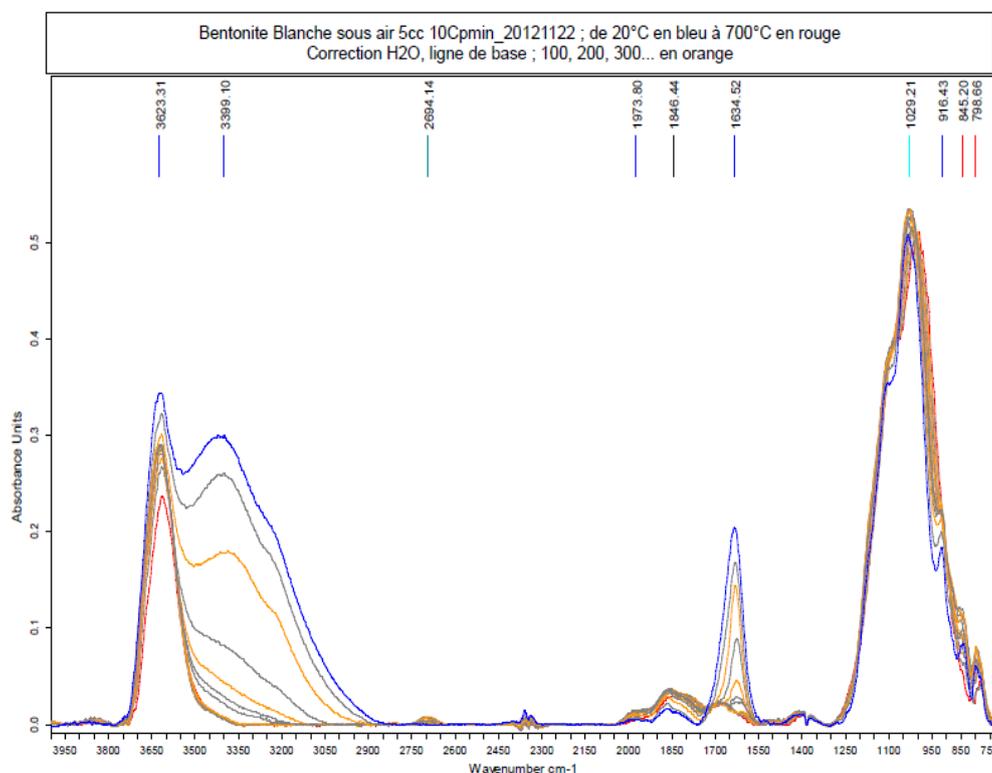


Figure 25 : Spectre infra rouge de la Bentonite brute en fonction de la température

1.5. Analyse thermogravimétrique

Dans le même ordre, il nous a paru intéressant de compléter cette étude thermique par l'analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique est utilisée depuis longtemps dans l'étude des minéraux argileux et particulièrement à l'examen des argiles comme c'est le cas de la montmorillonite, minéral principal constituant la bentonite. Elle permet de quantifier la teneur en eau, et d'avoir une indication sur le gonflement en milieu aqueux et sur l'échange cationique.

Le chauffage d'une matière argileuse entraîne l'élimination de matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales, la décomposition des carbonates, etc..., il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée.

Comme le montre la figure suivante, deux pertes de masse importantes sont visibles : la première correspond au départ de l'eau physisorbée (l'eau d'hydratation), c'est-à-dire l'eau

adsorbée par les pores de l'argile, une autre perte de masse apparaît aux alentours de 500-650°C et correspond à la perte de l'eau de constitution.

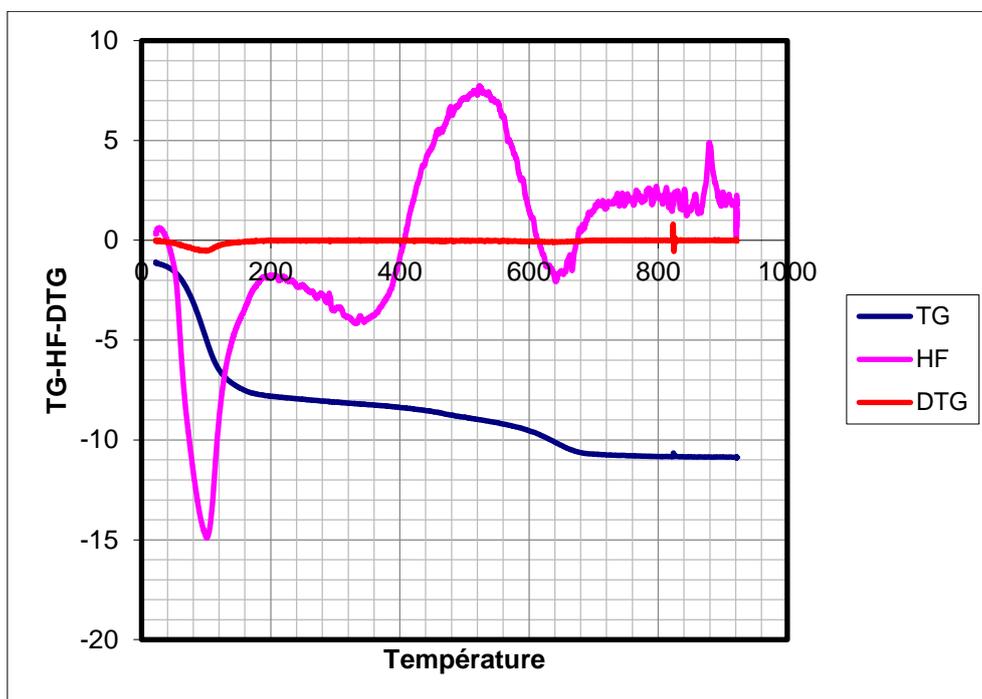


Figure 26: Analyse thermique différentielle de la bentonite

Nous avons voulu savoir également l'influence de la granulométrie sur les profils de perte de masse, pour cela, nous avons travaillé avec 4 dimensions de grains. Les résultats des analyses sont représentés sur la figure 27.

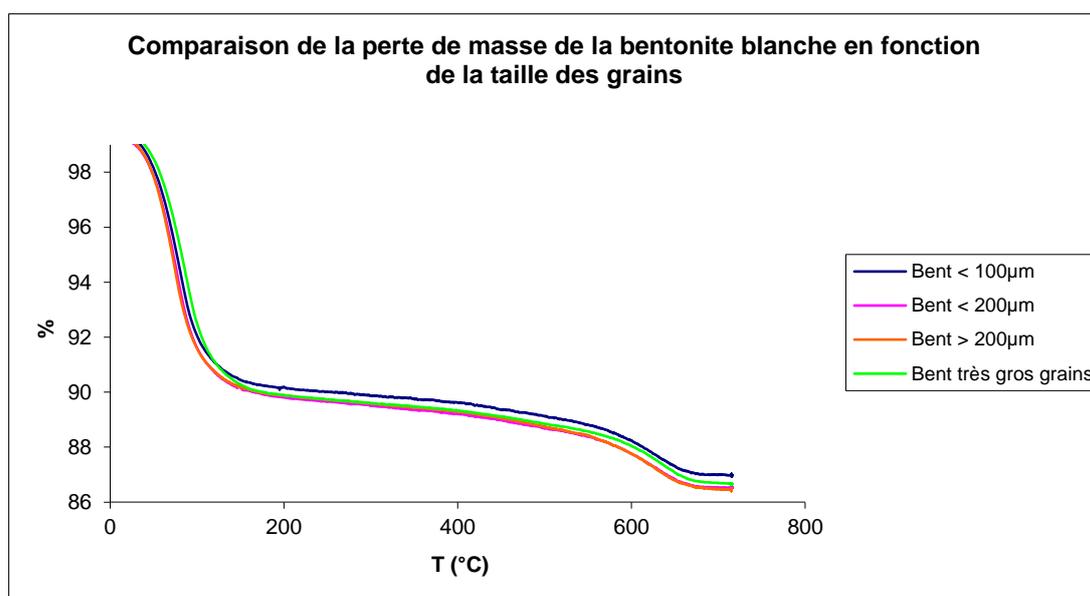


Figure 27: ATG de la bentonite blanche en fonction de la granulométrie

Nous constatons que quelque soit la nature du prélèvement et le tamisage, les profils sont identiques dans toute la gamme. Nous retrouvons une première perte d'eau, la plus importante qui représente 77% de la perte et une deuxième perte d'eau (33% de la perte) correspondant à l'eau de constitution. Ceci indique une bonne homogénéité du lot de bentonite en terme de présence d'impuretés qui elles ne conduisent pas à des pertes d'eau.

Pour étudier l'influence de la composition en prenant en compte la couleur des grains, on a comparé deux échantillons tamisés en dessous de 200 μm . (figure 28).

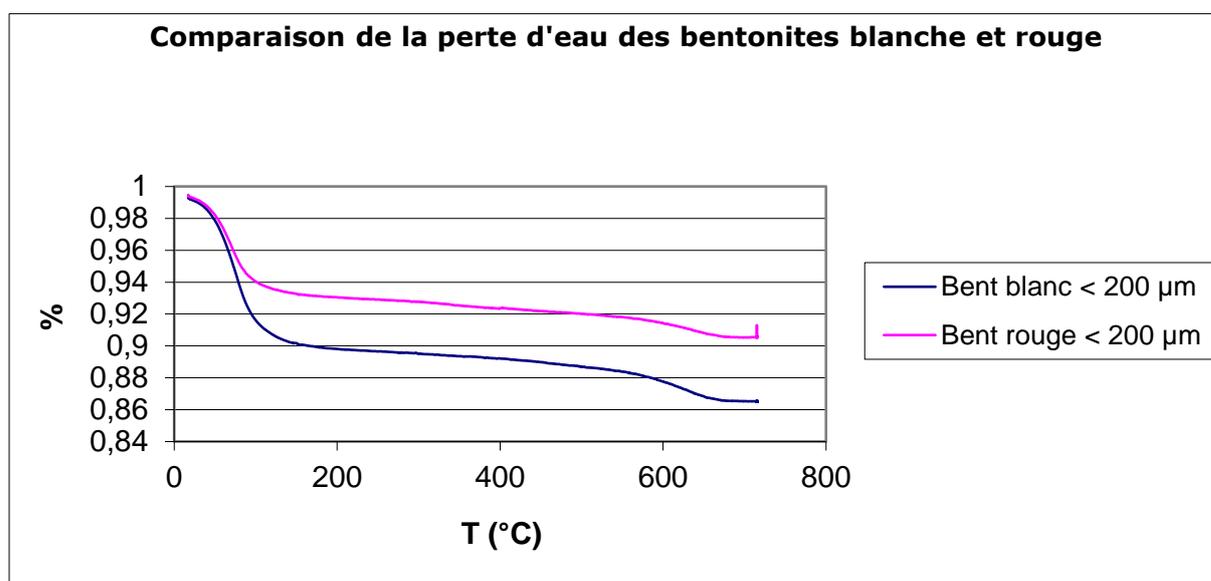


Figure 28: ATG des bentonites blanche et rouge

Comme dans le cas de l'étude des tailles, le profil de la perte de masse est identique. On peut observer que la bentonite brune a une perte de masse d'eau moins importante que la bentonite blanche.

1.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Une technique plus élaborée nous a permis d'avoir une idée à l'échelle micrométrique. Ainsi, la morphologie de la poudre de la bentonite a été observée au microscope électronique à balayage, celui-ci permet d'obtenir des images de surface de matériaux à grande échelle, les clichés obtenus montrent une structure en feuillets des smectites.

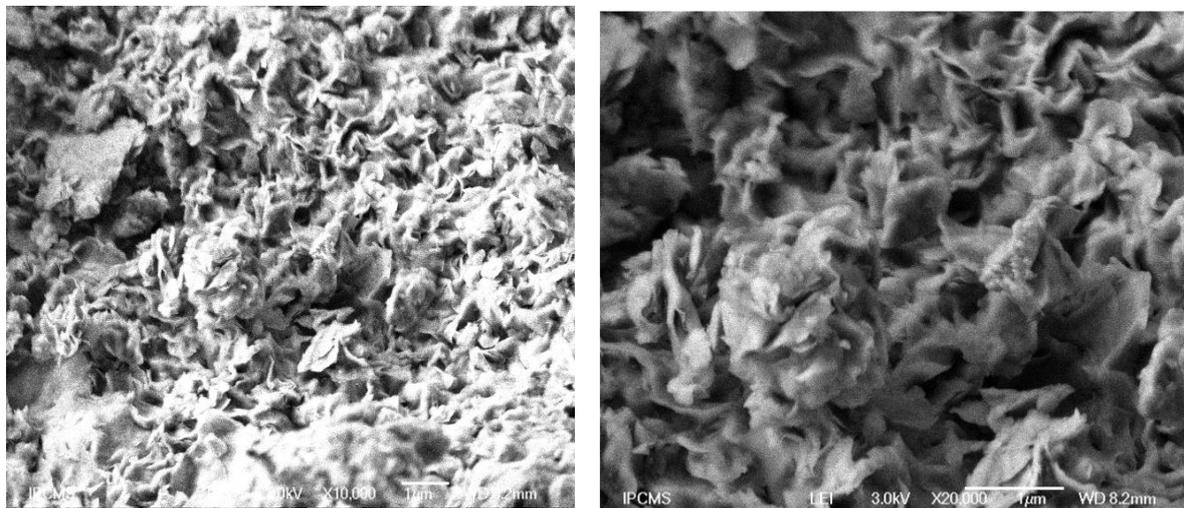


Figure 29 : Photographies en microscopie électronique à balayage de la Mont-Na

1.7. Analyse par microscopie électronique à transmission (TEM)

De même, nous avons observé la bentonite au microscope électronique à transmission (figure 30), les feuillets sont visibles la longueur des feuillets est de l'ordre de 0,1µm.

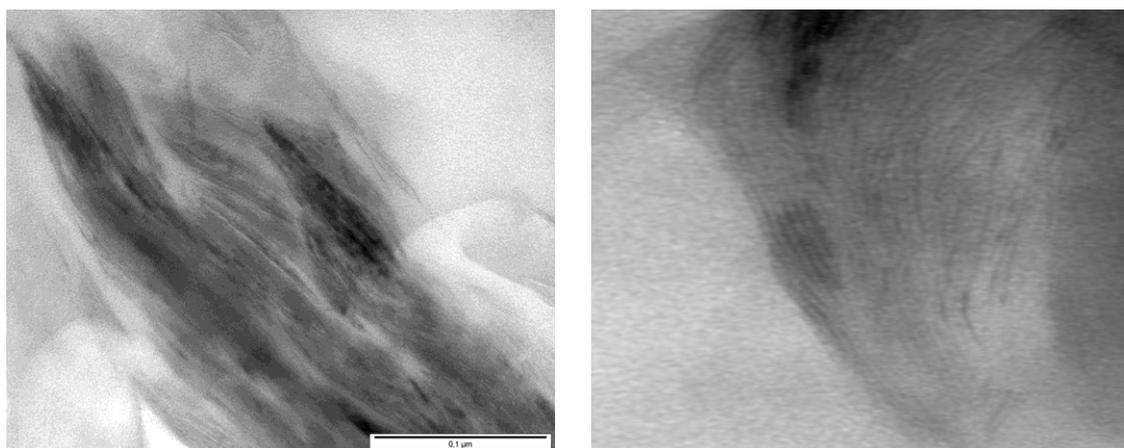


Figure 30 : Clichés de la microscopie électronique à transmission de la bentonite

2. Caractérisation du Kieselguhr

2.1. Composition chimique du Kieselguhr

La composition chimique du Kieselguhr dépend de son origine, selon les travaux de (Hadjadj Aoul, 2005), le kieselguhr provenant des gisements du nord ouest d'Algérie présente des teneurs se situant dans les intervalles de 65 à 83 % pour SiO₂, de 1,6 à 15 % pour Al₂O₃, de 0,1 à 4,6% pour Fe₂O₃, de 0,2 à 0,8% pour TiO₂, de 0,3 à 11,70% pour CaO, de 0,3 à 1,70% pour MgO, de 0,9 à 3% pour Na₂O + K₂O et de 4,5 à 8,24% pour l'humidité et les pertes au feu.

La composition chimique du Kieselguhr utilisé est donnée, par analyse dans les mêmes conditions expérimentales que les échantillons précédents, par le tableau 14 :

Tableau 14 : Composition chimique du kieselguhr utilisé

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PAF
Composition chimique (%Poids)	77,9	3,25	1,27	1,09	5,82	0,25	0,61	0,2	9,34

Ces résultats confirment les domaines des valeurs pour les différents constituants à la fois sur l'aspect qualitatif et l'aspect quantitatif.

2.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

De la même façon la MEB a été utilisée. On sait, d'après la littérature que la diatomite est une roche issue d'algues unicellulaires planctoniques. Elle possède la structure caractéristique d'une silice amorphe. Elle est en effet constituée d'un ensemble amorphe de tétraèdres formés d'un atome de silicium entouré par 4 oxygènes et possédant des groupements terminaux; les hydroxydes O-H. A l'échelle macroscopique, la diatomite a l'aspect d'une roche blanche très friable. La diatomite se démarque des autres silices amorphes par sa structure surfacique tout à fait singulière avec une porosité très développée comme le montrent les images suivantes réalisées par Microscopie à Balayage Electronique (MEB) à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) France.

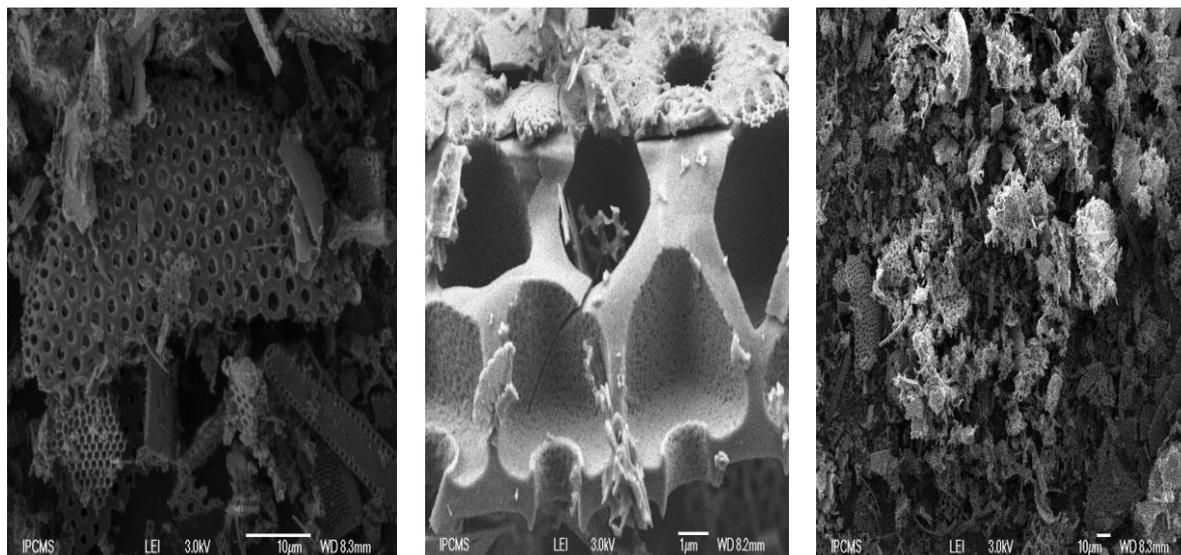


Figure 31 : Images MEB de la Diatomite (frustules de diatomées et vues de structure interne de pores)

Il s'agit d'une structure d'objets entremêlés de manière désordonnée, tous issus des diatomites. Ces micro-organismes présentent des pores de tailles diverses. Les plus gros d'entre eux allant de 400 à 600 nm sont distribués de manière relativement homogène et sont eux même constitués de pores de plus petites tailles (environ 100 nm avec l'échelle). On peut deviner l'existence de pores encore plus petits dans cette structure (pores d'une dizaine de nanomètre). La diatomite est un matériau en silice amorphe mais possédant une structure organisée sur différentes échelles de porosité.

Cet examen ne révèle aucune trace de feuillets argileux.

La roche ayant été récupérée à l'état brut, nous ne savons pas dans quelles conditions elle a évolué pour devenir une substance totalement minérale ou non. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à l'influence de la précalcination de la silice diatomite par différents tests de caractérisation réalisés. Nous avons donc précalciné une partie de la diatomite à 600°C sous air pendant 6h. Nous cherchons à déterminer l'influence de cette calcination sur les restes de substances organiques provenant des algues planctoniques et leur décomposition partielle ou totale pendant cette étape et leur modification sur les propriétés du matériau.

2.3. Mesure de la surface spécifique et du volume poreux

Pour décrire de manière plus précise la structure de notre support, nous avons réalisé des mesures de surface BET. Afin de désorber l'eau et éventuellement d'autres molécules adsorbées dans les pores de la silice diatomite, nous réalisons, d'abord un dégazage sous argon à 150°C.

En effet, la présence de molécules étrangères au sein de la silice diatomite risquerait de fausser les mesures de surface spécifique. Pour les deux silices : la diatomite précalcinée et la non précalcinée, nous préparons un échantillon à dégazer pendant 17h (protocole élaboré au laboratoire sur la base d'études précédentes). On mesure ensuite les masses exactes des échantillons à analyser. Le Tableau 15 donne les valeurs des propriétés structurales de la diatomite.

Tableau 15 : Surface spécifique et volume poreux du kieselghur

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³)/g
Diatomite précalcinée	12,8	0,86
Diatomite non précalcinée	24,5	0,88

La diatomite non précalcinée présente un volume des pores légèrement supérieur à celui de la diatomite précalcinée. On peut penser que lors du traitement thermique, il y a eu un effondrement qui a réduit la quantité de pores disponibles ce qui est visible au niveau de la surface qui est double pour la diatomite non précalcinée.

Par ailleurs, les volumes poreux calculés sont relativement importants en comparaison avec les matériaux synthétiques comme l'EuroPt-1. Il faut rappeler que l'Euro Pt-1 est un catalyseur à base de silice imprégné à 6,3% de platine. Il a été désigné catalyseur de référence à l'échelle de l'Europe par Research Group of catalysis (Shmakov, 1998). Il possède des caractéristiques bien définies telles qu'une surface spécifique de 185 m²/g, un volume poreux de 0.77 cm³/g et un rayon moyen des pores de l'ordre de 15 nm.

De plus, en ce qui concerne la surface spécifique, on obtient des valeurs très faibles en comparaison avec celles obtenues pour d'autres types de silices amorphes (550 m²/g pour la silice SBA 15(Santa Barbara n°15) et 1000 m²/g pour la silice Davinson d'après les études réalisées au Laboratoire des matériaux surface et procédés pour la catalyse de Strasbourg ; cependant, le kieselguhr de la même mine a été étudié par Hadjadj *et al* (2008) et montre que ce matériau est amorphe jusqu'à une température de 800°C et sa structure est macroporeuse, avec une surface BET de 22 m²/g.

2.3.1. Étude des isothermes d'adsorption/désorption

L'étude des isothermes d'adsorption a été réalisée seulement à partir d'une pression $P/P_0=0,4$

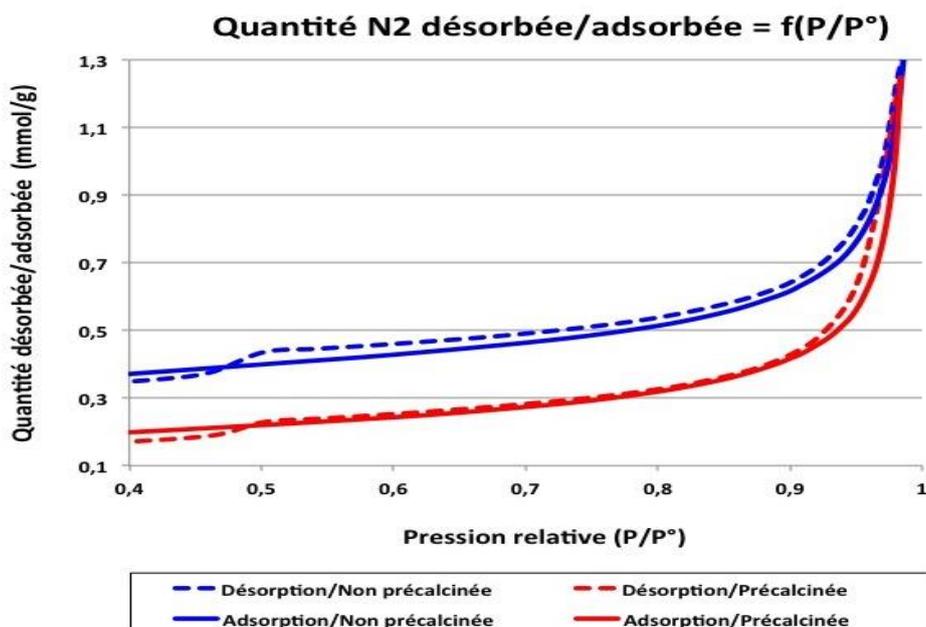


Figure 32 : Isotherme d'adsorption du Kieselghur

On constate la présence d'une hystérésis peu marquée pour les isothermes des deux échantillons. Ce type d'isotherme est caractéristique de matériaux présentant des macropores. En effet, les courbes d'adsorption et de désorption sont quasiment confondues ce qui indique que l'azote entre et sort des pores quasiment de la même manière, autrement dit la porosité de la diatomite est une porosité ouverte.

Par ailleurs, on observe qu'à partir d'une certaine valeur de pression, la courbe de désorption passe en dessous de la courbe d'adsorption. Ceci signifie que des molécules étaient déjà adsorbées au préalable sur la surface.

2.3.2. Distribution en tailles des pores

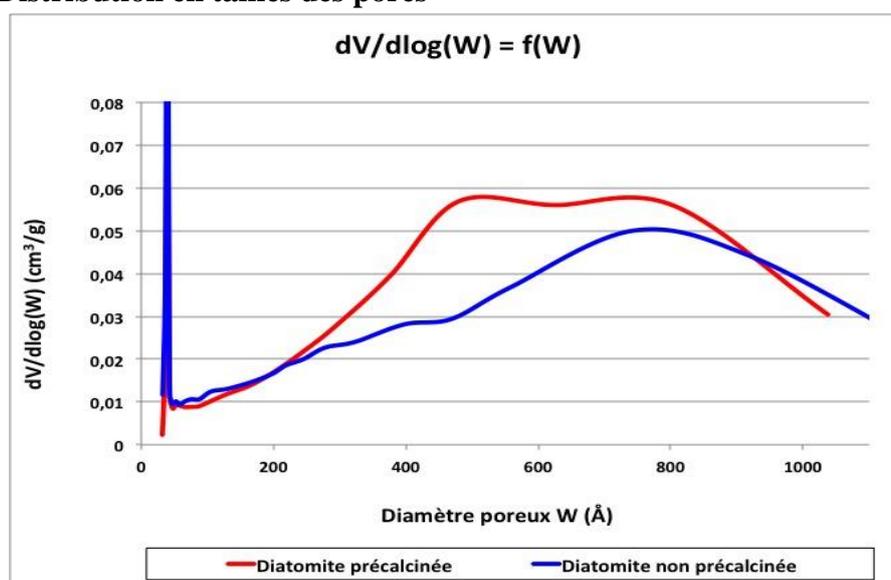


Figure 33 : Distribution en taille des pores

Que ce soit pour la diatomite précalcinée ou la non précalcinée, on observe une distribution bimodale. La première distribution est étroite et relative à des micropores (centrée à environ 5 nm) et la deuxième, plus large, correspond à des mésopores (centrée à environ 80 nm). Par contre on ne peut pas rendre compte de la présence de macropores (400 à 600 nm) pourtant observé sur les images MEB.

D'autre part, on constate une différence dans la distribution large des mésopores entre les deux diatomites. Pour la diatomite calcinée, on observe la présence de deux maximas alors que pour la non précalcinée on n'en a qu'une seule. La pré calcination semble donc avoir légèrement modifié la répartition en tailles des mésopores. Grâce aux mesures BET, on sait donc que la silice diatomite possède une double distribution avec de gros pores et de petits pores. On sait également que la précalcination a légèrement changé sa structure.

2.4. Analyse thermique différentielle

L'analyse thermique différentielle, ATD, est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière au cours d'un chauffage. Si une transformation ou une réaction se produit, il apparait un pic dont la surface dépend de la quantité de chaleur associée. L'élimination d'eau se traduit toujours par une endothermicité quelque soit la nature de l'atmosphère, tandis que le départ de la matière organique se traduit par un pic endothermique sous atmosphère inerte (pyrolyse) et par un pic exothermique sous atmosphère d'air ou d'oxygène (combustion).

Les deux échantillons de diatomite ont été analysés, les résultats de l'ATG sont donnés par les figures suivantes :

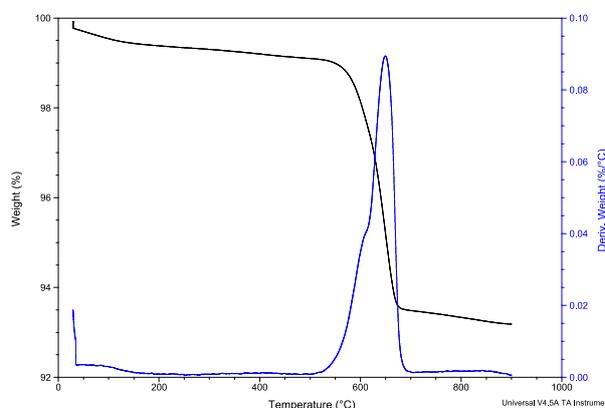


Figure 34 : ATG de la diatomite précalcinée

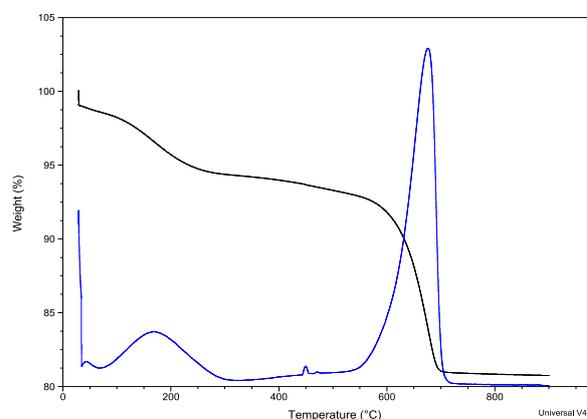


Figure 35 : ATG de la diatomite non précalcinée

En noir apparaît la courbe représentant la perte de masse de l'échantillon en pourcentage, en fonction de la température et en bleu apparaît la dérivée de cette fonction. La dérivée permet de déterminer plus précisément les valeurs de température sur lesquelles les pertes de masse sont centrées

On constate une première perte de masse entre 50 et 150°C qui est de 1 % dans le cas de la diatomite calcinée et de 4 % dans le cas de la diatomite non précalcinée. Cette perte peut être attribuée à la perte d'eau dans le support. La plus faible perte d'eau observée dans le premier cas confirme le rôle de pré-séchage du support joué par l'étape de pré-calcination. On retrouve une quantité d'eau réadsorbée sur le support après le traitement thermique à 600°C.

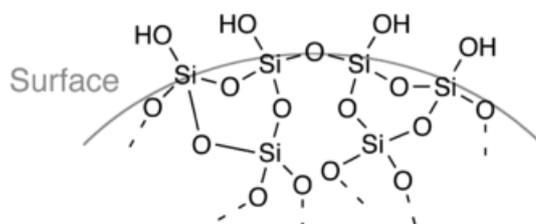
Entre 600 et 700°C, il y a une deuxième perte de masse d'environ 10% dans les deux cas. Cette perte est peut-être liée à la réorganisation des liaisons Si-O-Si.

En résumé nous pouvons conclure que :

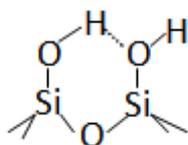
- La silice diatomite possède une structure mésoporeuse et microporeuse très ouverte, formée uniquement de silice. A la surface des pores, quelque soit leur taille, on retrouve des liaisons Si-OH en raison du caractère amorphe de la silice. Ces liaisons peuvent être plus ou moins liées entre elles et avec de l'eau excédentaire.
- La précalcination favorise la formation de liaisons Si-OH libres et permet également de pré-sécher la surface.

2.5. Analyse par spectroscopie infrarouge

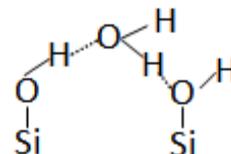
La diatomite présente des fonctions terminales Si-OH qui peuvent être liées (formation de liaisons hydrogènes entre groupes Si-OH ou avec l'eau) ou libres (pas de liaisons hydrogènes).



Fonctions Si-OH terminales libres



Fonctions Si-OH terminale liées entre elles



Fonctions Si-OH liées à des H₂O

Afin d'étudier ces fonctions de surface, nous avons mis un échantillon de diatomite dans une chambre d'environnement placée dans un spectromètre Infrarouge.

La chambre d'environnement permet de travailler sous atmosphère et température contrôlées. On suit alors la décomposition de l'échantillon de 20 à 600°C. On obtient les spectres présentés ci-dessous :

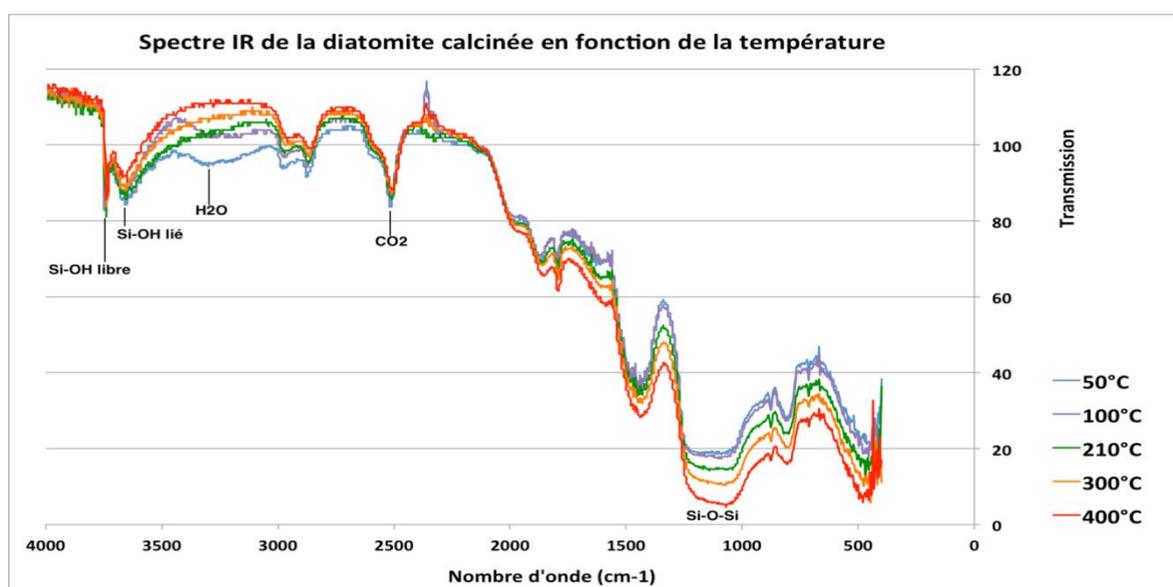


Figure 36 : Spectre IR de la diatomite calcinée en fonction de la température

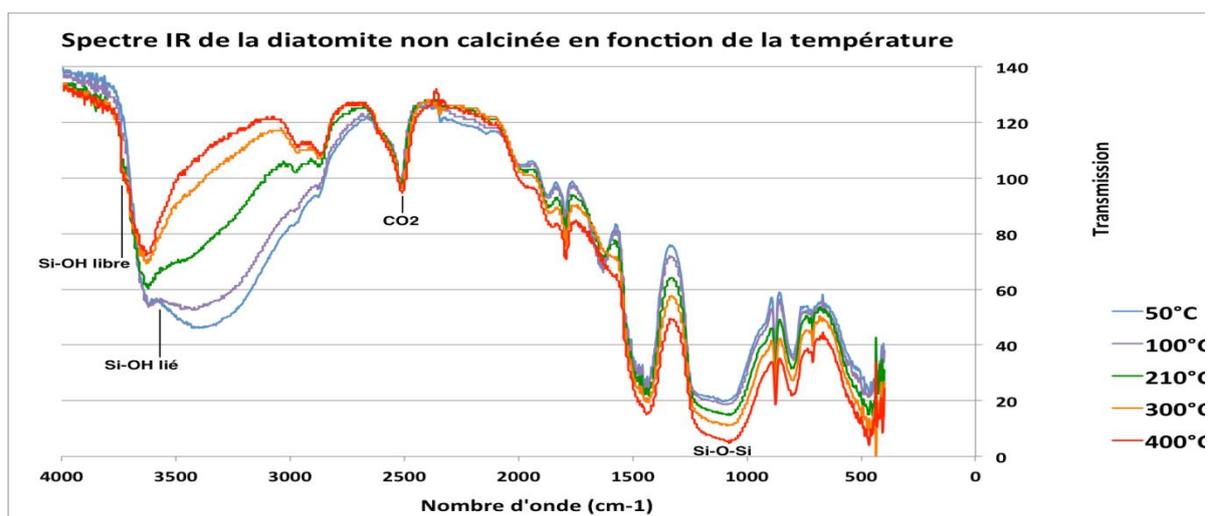


Figure 37 : Spectre IR de la diatomite non calcinée en fonction de la température

Nous retrouvons sur ces spectres les bandes caractéristiques d'une silice amorphe : Si-O-Si et Si-OH. Nous constatons ainsi d'une part la présence de bandes Si-O-Si qui ne sont pas ou peu modifiées par la température et d'autre part la présence de liaisons Si-OH dont les bandes associées changent avec la température. Plus cette bande se décale vers les basses fréquences, plus les liaisons SiOH sont liés.

L'ensemble de ces liaisons est répertorié dans le tableau suivant :

Tableau 16 : Bandes caractéristiques du kieselguhr

Nombre d'onde (cm-1)	Liaisons associées	Mode de vibration
1240 et 1070 (bande principale)	Si-O-Si	Stretching asymetric
1107 et 1022	Si-O-Si inter-particules	Stretching asymetric
975 - 1020 et 860 – 810	Si-O-Si	Symetric and asymetric
805 – 806	Si-O-Si	Bending dans le réseau Si-O ₂
3715 – 3719	Si-OH terminal	Stretching
3650 – 3670	Si-OH interne	
950	Si-OH	Stretching

En comparant les spectres des deux diatomites étudiées, nous observons une présence très nette, dans le cas de la diatomite précalcinée, d'une fine bande autour de 3715 cm⁻¹ qui signe pour les liaisons Si-OH libres. Cette bande est moins visible dans le cas de la diatomite non précalcinée du fait du recouvrement de la bande des Si-OH liés. La silice diatomite précalcinée présente donc une proportion à avoir une surface plus riche en liaisons Si-OH libres par rapport

à la non précalcinée où ces liaisons sont encore hydratées. Nous constatons également une réhydratation partielle des fonctions hydroxyles sur la diatomite calcinée puisque la contribution en eau décroît à nouveau avec la température, bien que l'on reste à une température inférieure à la température de prétraitement.

De même, Nous remarquons que les bandes caractéristiques de l'eau sont beaucoup moins intenses dans le cas de la diatomite précalcinée. En plus de décomposer d'éventuelles impuretés carbonées dans le support, la précalcination joue aussi le rôle de pré-séchage.

Références bibliographiques

Borkovec M., Wu Q., Degovics G., Laggner P., Sticher H.: Surface area and size distributions of soil particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73(1993)65-76.

Chen G., Pan, J., Han B., Yan H. : Adsorption of methylene blue on montmorillonite. *Journal of Dispersion Science and Technology* , 20(1999)1179-1187.

Ciesielski H., Sterckeman T.: Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agriculture and environment*, 17 (1997) 1-7.

Ciesielski H., Sterckeman T. , Santerne M., Willery Jp.: A comparison between three methods for the determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils. *Agronomie, EDP Sciences*, 17 (1997) 9-16.

Davies J., Binner J. G.P.: The role of ammonium polyacrylate in dispersing concentrated alumina suspensions . *J. Eur. Ceram. Soc.* , 20 (2000) 1539-1553,

El-Geundi M. S., Ashour E. A., Aboobeah R. M. A., Shehata N.: Determination of Specific Surface Area of Natural Clay by Comparative Methods. *International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR)*, 3(2014)2100-2104

Gurwitsch L.: *J.Phys.Chem.Soc.Russ.*, 47(1915) 805.

Hadjadj Aoul O., Belabbes R., Belkadi M., Guermouche M.H.: Characterization and performances of an algerian diatomite-based gas chromatography support. *Applied Surface Science* 240 (2005) 131-139.

Hadjer H., Hamdi B., Jaber M., Brendley J., Kessaissia Z., Balard H., Donnet J.B.: Elaboration and characterization of new mesoporous materials from diatomite and charcoal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107 (2008) 219-226.

Hähner G., Marti, A., Spencer, N.D., Caseri, W.R.: Orientation and electronic structure of methylene blue on mica: a near edge X-ray adsorption fine structure spectroscopy study. *Journal of Chemical Physics*, 104(1996) 749-775.

Hang P.T., Brindley, G.W.: Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface area and cations exchange capacity). *Clays and Clay Minerals*, 18(1970) 203-212.

Metson A.J.: Methods of chemical analysis for soil survey samples. *NZ Soil Bur Bull* n°12(1956).

Norme NF X31-130. Méthodes chimiques – Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et des cations extractibles, (1993).

Pa Ho Hsu. : Heterogeneity of montmorillonite surface and its effect on the nature of hydroxy-aluminum interlayers. *Clays and clay mineral*, 16 (1968)303-311.

Santamarina J.C, Klein K.A., Wang Y.H, Prencke E.: Specific Surface - Determination and Relevance. *Canadian Geotechnical Journal*, 39 (2002) 233-241.

Shmakov A.N., Moroz E.M., Chuvilin A.L.: Structure and phase composition study of EuroPt-1 catalyst by differential anomalous scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 405 (1998) 470-472 .

CHAPITRE IV

CRAQUAGE CATALYTIQUE DES MOLÉCULES SONDES, DES MÉLANGES ET DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

CHAPITRE IV : CRAQUAGE CATALYTIQUE DES MOLÉCULES SONDES, DES MÉLANGES ET DES FRACTIONS PÉTROLIÈRES

1. Introduction

Dans le cadre de la recherche sur les produits naturels, cette étude s'est construite autour de la constitution de charges catalytiques de faible coût et ayant de meilleures propriétés mécaniques tout en conservant de bonnes propriétés catalytiques et dont l'objectif est de favoriser la formation de coupes pétrolières valorisables en tant qu'essence voire gasoil à partir de coupes lourdes. Etant entendu que la démarche serait d'abord, une fois que les masses catalytiques ont été élaborées et analysées du point de vue des propriétés grâce à l'apport d'une demi douzaine de techniques d'analyses, ensuite de passer par les molécules sondes pour aboutir en définitive au cracking des fractions pétrolières. Le Kieselguhr est une roche sédimentaire, principalement formé de squelettes siliciques issus de diatomées (Hadjadj-Aoul *et al.*, 2008 ; Arik, 2003).

Un mélange de bentonite avec du kieselguhr a été étudié comme nouveau matériau pour l'industrie comme adsorbant (Henni *et al.*, 1974). Dans l'industrie pétrochimique, ces matériaux peuvent faire l'objet de masses catalytiques. Ainsi, de simples mélanges permettent de conditionner ces catalyseurs sans métaux nobles.

L'obtention de mélanges bentonite/kieselguhr est la première phase de cette étude, suivie par celle de l'étude de son comportement catalytique. Les «catalyseurs» sont activées par l'acide chlorhydrique et imprégnées par des sels métalliques (Chrome, Fer, Cuivre, Nickel...). Elles sont caractérisées pour connaître leur acidité et leur surface spécifique.

S'agissant de l'échantillon à craquer, les propriétés de craquage des charges sont évaluées sur trois molécules représentatives des trois familles d'hydrocarbures contenues dans le brut puis sur un gasoil complet. Une distillation selon la norme ASTM (*American Standard For Testing Material*) complète l'étude afin d'élargir le champ des fractions pétrolières. Les rendements et la performance de ces essences sont mis en relation avec les résultats obtenus (notamment le rendement) à partir du craquage du gasoil.

2. Préparation des catalyseurs

2.1. Préparation des masses catalytiques traitées thermiquement et à l'acide

Différents catalyseurs ont été préparés avec un support constitué de bentonite (noté B) et de kieselguhr (noté K) en faisant varier le rapport massique B/K entre 0 et 100%.

Les catalyseurs sont obtenus par un broyage des deux roches séparément, sans prétraitement préalable, à l'aide d'un broyeur à boulets à 250 tours par minute suivi d'un tamisage de façon à ne retenir que la fraction ayant un diamètre de particules inférieur à 140 μm . Les fractions recueillies sont mélangées par agitation des deux roches dans le rapport bentonite/ kieselguhr choisi. Un séchage est effectué à 110 °C pendant 12 h. pour éliminer l'eau adsorbée superficiellement, à ce stade, le mélange est noté BK.

Afin de doter ces mélanges de bonnes propriétés catalytiques telles que : bonne stabilité thermique, acidité, porosité et surface spécifique élevées, une activation est effectuée sur la charge avec de l'acide chlorhydrique à 20% pendant 48 h suivi d'une filtration et de lavages à l'eau distillée. Ce traitement a pour but la substitution des ions Na^+ ou Ca^{2+} par des protons dans l'interfeuillet de l'argile ; Le choix de l'acide, de sa concentration et de la température d'activation ont été optimisés lors de travaux précédents (Mana, 1991).

2.2. Préparation des catalyseurs BKA-M

Pour tester la performance catalytique aboutissant à un rendement optimal et à une bonne sélectivité (IO élevé), nous avons choisi de les doper avec différents métaux : Fer, Cu, Co, Cr, Ni. Nous présenterons ici le cas des dopages des métaux qui se sont avérés prometteurs.

Les solutions aqueuses initiales des sels métalliques sont ajoutées au mélange Bentonite Kieselguhr après traitement acide (BKA) ; cet ajout conduit au système catalytique BKA-M (M= Cr, Fe, Cu, Ni...) en rapport avec la nature de l'ajout métallique. La quantité de métal introduite dans la solution correspond à 10 g pour 100 g de support.

Les étapes de préparation des masses catalytiques sont résumées selon le protocole suivant :

- Broyage des deux minéraux et tamisage de façon à ne recueillir que les fractions dont le diamètre est inférieur à 140 μm .
- Mélange des deux supports selon la composition choisie.
- Séchage à 110°C pendant 12 heures.
- Activation chimique à l'acide chlorhydrique à 20% pendant 48 heures. Ce traitement à l'acide va conduire à la décomposition des aluminosilicates provoquant ainsi un

enrichissement de la bentonite en silice et un appauvrissement en Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , et Fe^{2+} qui seront remplacés par les ions H^+ pour obtenir une bentonite H^+ plus active.

- Lavage et filtration
- Echange cationique par imprégnation du support à l'aide de solutions de sels métalliques (Nickel, Fer, Chrome, Cobalt, Cuivre).
- Lavage et filtration.
- Extrusion et séchage à 110°C pendant 12 heures.
- Calcination à 550°C pendant 8 heures.

Les caractéristiques des solutions utilisées pour l'imprégnation des différents supports sont données par le tableau 17.

Tableau 17 : Caractéristiques des sels métalliques ajoutés

Sels de métaux	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Densité g/cm ³	Solubilité dans l'eau
Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,76	2,050	238,5 g par 100 cm ³ d'eau
Trinitrate de Fer	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	1,685	soluble dans l'eau froide
Trisulfate de chrome	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	662,30	1,867	soluble dans l'eau froide
Nitrate de cobalt	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	291,04	1,88	133,8 g par 100 cm ³ d'eau
Nitrate de cuivre	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	2,32	137,8 g par 100 cm ³ d'eau

Nota Ben : Nous avons étudié plusieurs proportions du rapport Bentonite Kieselghur . Dans cette étude nous rapportons uniquement les rapports avec 30% Kieselghur et 70 % Bentonite, le deuxième (80% : 20 %) et le troisième (50%/50%).

La nomenclature des catalyseurs préparés en fonction du sel d'imprégnation est donnée par le tableau 18.

Tableau18 : Nomenclature des différents échantillons

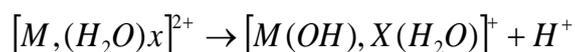
Catalyseur	Notation
Support à base de bentonite et de kieselguhr	KB
Support à base de bentonite et de kieselguhr activé thermiquement et à l'acide	KBA
Support imprégné avec du fer	KBA-Fe
Support imprégné avec du cuivre	KBA-Cu
Support imprégné avec du chrome	KBA-Cr
Support imprégné avec du cobalt	KBA-Co
Support imprégné avec du nickel	KBA-Ni

3. Caractérisation des masses catalytiques

3.1. Mesure de l'acidité

En catalyse hétérogène, l'acidité représente l'une des propriétés les plus importantes des masses catalytiques, particulièrement dans les réactions de craquage. L'indice d'acidité est déterminé par une technique classique qui consiste à mettre la poudre de catalyseur en présence d'une base, la n- butylamine (Henni & Wada, 1974 ; Arata & Hino, 1991 ; Matsushashi *et al.*, 1990). La charge ayant un caractère acide réagit avec la n-butylamine, l'excès de base est dosé par l'acide hypochlorique HClO₄.

La réaction probable serait d'après la littérature :



L'indice d'acidité IA est donné par l'équation :

$$IA = [N_1 V_1 - N_2 V_2] / m \quad (\text{m.eq protons } H^+ / \text{g de catalyseur})$$

IA= indice d'acidité

m= masse du catalyseur

N₁, V₁= normalité et volume de la base

N₂, V₂= normalité et volume de l'acide

3.2. Mesure du taux d'imprégnation

Après le traitement à l'acide, on procède à un deuxième traitement, basé également sur un phénomène d'échange ionique, qui consiste à disperser l'ion métallique sur la partie argile du mélange. La quantité de métal échangée est déterminée par colorimétrie.

3.3. Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques ont été déterminées par la méthode BET. Les résultats de mesure de la surface spécifique montrent que le traitement des échantillons par l'acide provoque l'élimination de certaines impuretés (gypse, calcite), libérant, vraisemblablement des sites d'où une augmentation de la surface spécifique.

4. Tests catalytiques

4.1. Craquage d'une coupe pétrolière

Le craquage catalytique transforme en présence d'un catalyseur acide, les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbures appartenant aux trois principales familles (n et iso) paraffines, naphthènes (cycloalcanes simples ou substitués), aromatiques en coupes légères, qui peuvent faire l'objet de différentes destinations selon les points finaux des coupes (48-200°C pour les essences ; 200-250,300 °C pour les kérosène ; 250- 380°C, pour les gaz oil).

Le craquage catalytique fournit de fait, un ensemble de produits très variés : des hydrocarbures très légers C1 et C2, des GPL (C3 et C4), une fraction essence et une fraction lourde 200⁺ (aromatiques + résidu chargé d'impuretés et de coke). Les produits obtenus sont, outre les paraffines surtout des iso paraffines qui contribuent à un bon Indice d'Octane, en majorité des hydrocarbures de nature oléfinique pour les fractions légères et en majorité aromatiques pour les fractions lourdes, c'est pourquoi nous nous sommes intéressés à trois molécules modèles représentatives des familles contenues dans une charge pétrolière, chacune d'elles subira un nombre limité de type de réactions.

On peut comprendre que l'approche du craquage catalytique d'un gasoil est rendu difficile à cause, d'une part du grands nombre d'hydrocarbures, plus d'une centaine et du grand nombre de composés obtenus issus des nombreuses réactions possibles. Quann & Jaffe (1992) ont détaillé l'ensemble des réactions pouvant se produire lors d'une réaction de craquage d'une coupe pétrolière. Sept types de réactions sont décrits lors du craquage, en fonction de la taille

de la molécule, de ses fonctions et de son caractère aromatique ou non. L'ensemble de ces réactions a lieu simultanément dans le cas du craquage d'un gasoil.

Les tests de performance des catalyseurs pour la conversion d'hydrocarbures modèles et de la charge de gasoil ont été réalisés dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable. Les conditions opératoires optimales sont: température de réaction : 500°C, volume de catalyseur : 20 cm³, vitesse spatiale horaire : 1h⁻¹ (Mana, 1991 ; Selmi, 1996 ; Kerri, 1994). Trois familles de produits sont récupérées à l'issue de cette transformation: une phase liquide (à partir du C₅ – C₁₂), une partie gaz (C₁- C₄) et une phase solide (coke) pour le cracking catalytique des coupes lourdes.

4.2. Conditions opératoires

L'installation utilisée pour la mise en œuvre de ces tests catalytiques a été conçue au laboratoire et comprend trois parties principales :

- Une section d'alimentation : la charge y est introduite à l'aide d'une pompe doseuse. Un étalonnage de celle-ci a été effectué pour chaque charge.
- Une section réactionnelle qui comporte un réacteur tubulaire en acier inoxydable. Le chauffage étant assuré par un four tubulaire relié à un régulateur de température et un thermocouple intégré.
- Une section récupération et séparation des produits liquides et gazeux

Un schéma simplifié de l'installation est donné par la figure 38.

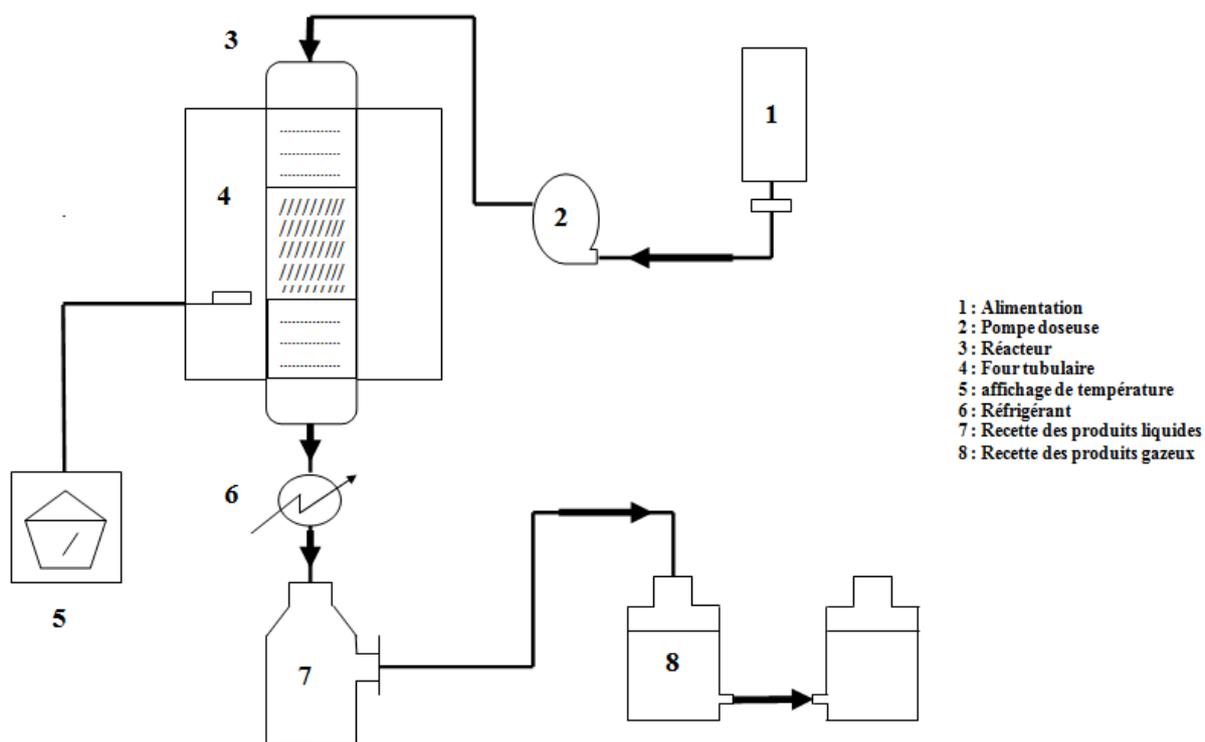


Figure 38: Schéma du dispositif expérimental

La méthode chromatographique couplée à la spectrométrie de masse est utilisée pour la détermination des teneurs en différentes familles d'hydrocarbures. L'appareil utilisé est un HP 5710A à détecteur à ionisation de flamme, il est équipé d'une colonne capillaire de 25m de longueur et 0,2mm de diamètre. Les températures du détecteur et de l'injecteur sont respectivement de 350 et 300°C. Le volume injecté est de 0,1µl, le gaz vecteur étant de l'azote. Les produits de réaction sortent par ordre croissant de leur température d'ébullition. La température de la colonne varie de 45 à 280°C avec une montée en température de 4°C par minute.

La conversion du gasoil ainsi que le rendement en essence ont été calculés sur la base de l'analyse chromatographique des produits obtenus en considérant la somme des pourcentages des composés éluant avant le n-do décane (n-C₁₂) dans l'analyse chromatographique.

La composition par famille d'hydrocarbures C_i a été déterminée

1°) par la méthode chromatographique

2°) par la méthode n.d.pA

$$\%C_i = n_i.d_i.pA_i$$

Avec :

n_i = indice de réfraction moyen d'une famille i ;

d_i = densité moyenne d'une famille i et

pA_i = point d'aniline d'une famille i .

Rappelons que le point d'aniline est la température à laquelle deux volumes égaux d'aniline et d'hydrocarbures deviennent solubles. Du fait que le solvant (l'aniline est aromatique), la température de solubilité des aromatiques sera basse, contrairement à celle des naphènes et plus encore celle des paraffines.

La composition des familles C_A , C_N , et C_P , représentant respectivement les pourcentages en carbone aromatiques, naphéniques et paraffiniques, est calculée à partir de la formule empirique de Robert :

$$\%C_A = 1039,4.n - 470,4.d - 0,315pA - 1094,3$$

$$\%C_N = 1573,3.n + 840,15d - 0,4619pA + 1662,2$$

$$\%C_P = 100 - (\%C_A + \%C_N)$$

La distillation ASTM s'est faite dans un appareil normalisé .Elle représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température, en relevant plus particulièrement le point initial et le point final. Le point initial est la température repérée au moment où apparait la première goutte de distillat. Le point final est la température à laquelle on récupère la dernière goutte.

Nous présenterons en détail les résultats obtenus dans les cas des systèmes catalytiques B/K 30/70 et 80/20, nous nous limiterons aux résultats du cracking du gas oïl pour le système 50/50.

4.3. Craquage catalytique en présence du système B/K 30/70

Le tableau 19 donne les principales caractéristiques physiques des catalyseurs préparés.

Tableau 19 : Caractérisation physique des catalyseurs et leurs précurseurs

	Bentonite	Kieselguhr	<i>BK</i>	<i>BKA</i>	<i>BKA-Cr</i>	<i>BKA-Fe</i>
IA (meqH⁺.g⁻¹)	0.195	0.213	<i>0.198</i>	<i>3.811</i>	<i>2.963</i>	<i>3.200</i>
Taux d'imprégnation (%)	-	-	-	-	<i>44.5</i>	<i>52</i>
Surface BET (m².g⁻¹)	56.00	24.00	<i>75.1</i>	<i>91.3</i>	<i>118.0</i>	<i>249.2</i>

Les valeurs en italique représentent les catalyseurs testés pour les molécules sondes. Pour la charge nous ne travaillerons qu'avec les trois catalyseurs (*BKA* ; *BKA-Cr*, *BKA-Fe*).

Le traitement acide ainsi que l'imprégnation par la solution de sel métallique ont conduit à une amélioration de l'acidité et de la surface spécifique, propriétés recherchées dans les réactions de craquage catalytique. Les meilleurs catalyseurs sont les catalyseurs imprégnés par des solutions de sels métalliques. Le catalyseur BKA-Fe a une surface double de celle du Chrome, 4,5 fois celle de la bentonite et plus de 2 fois celle du Kieselghur. Détail intéressant, le catalyseur BKA a une surface pratiquement la somme des deux surfaces des matériaux de départ, il n'y a donc pas de compétition négative entre les deux surfaces et le traitement à l'acide a pratiquement permis le doublement de la surface.

4.3.1. Craquage du n- dodécane

Bien que l'objectif final est d'aboutir à des masses catalytiques pour le craquage des coupes pétrolières lourdes, nous avons commencé d'abord, avec des molécules sondes simulant la fraction pétrolière essence (un seul hydrocarbure, un précurseur) censée être plus simple à analyser, notamment au niveau des produits de la réaction.

Les résultats de la conversion pour le n-dodécane, avec les trois masses catalytiques, aboutissant à des rendements en produits et leurs natures, sont donnés dans le tableau 20

Les principaux produits formés lors du craquage catalytique du n-dodécane dans la phase liquide sont des paraffines et des oléfines avec un nombre de carbone compris entre 5 et 12.

Tableau 20 : Résultats du craquage du n-dodécane sur les charges catalytiques

Catalyseurs	% en paraffines	% en oléfines	Conversion (%)	coke (%)
BK	92.40	07.60	57.00	03.80
BKA	92.50	07.50	79.60	04.08
BKA-Cr	85.00	15.00	69.70	03.70
BKA-Fe	93.60	06.40	50.30	02.10

Indépendamment des gaz qui ont pu se former et que nous n'avons pas analysés, la formation importante pour l'ensemble des systèmes d'oléfines liquides et d'isoparaffines est en faveur de l'augmentation de l'Indice d'Octane ce qui est espéré pour l'application. Pour rappel l'Indice d'octane des normales paraffines $IO=0$

4.3.2. Craquage de la décaline

Dans une deuxième étape et pour simuler les trois familles principales des coupes pétrolières (P, N, A), nous avons utilisé un naphène. Le cracking catalytique de la décaline

conduit aux réactions de déshydrogénation avec formation d'aromatiques et ouverture de cycle. Indépendamment des gaz qui ont pu se former et que nous n'avons pas analysé également, les produits présents dans toutes les phases liquides obtenues sont des aromatiques, des oléfines, des naphtés et des isoparaffines, les normales paraffines sont pratiquement absentes.

Les résultats de conversions et de distribution par famille d'hydrocarbures obtenus sur les différentes charges catalytiques sont donnés dans le tableau 21. L'indice d'octane sera encore plus élevé que dans le cas des produits du n-dodecane, sans oublier que l'Indice d'octane de la décaline est autour de 80.

Tableau 21 : Résultats du craquage de la décaline sur les charges catalytiques

Catalyseurs	% en paraffines	% en Oléfines	% en naphtés	% en aromatiques	Conversion (%)	Coke (%)
BK	22.00	18.00	19.00	41.00	83.50	15.80
BKA	05.50	22.00	28.00	44.50	71.30	23.67
BKA-Cr	15.50	06.00	14.00	64.50	85.30	06.10
BKA-Fe	01.35	36.34	03.38	58.05	94.80	24.97

4.3.3. Craquage du cumène

Dans une troisième étape toujours pour simuler les trois familles principales des coupes pétrolières (P, N, A), nous avons utilisé un aromatique. Le craquage catalytique de cette molécule représentant la famille des aromatiques, montre qu'il n'y a pas pratiquement pas de différence aussi bien dans la conversion que dans les proportions de produits formés.

Tableau 22 : Résultats de craquage du cumène sur les charges catalytiques

Catalyseurs	% en paraffines	% en oléfines	% en aromatiques	Conversion (%)	coke (%)
BK	6.62	1.20	92.18	80.5	3.20
BKA	25.98	2.80	71.22	82.6	4.50
BKA-Cr	16.46	4.65	78.89	82.6	4.15
BKA-Fe	21.4	2.11	76.49	79.3	6.17

Il se forme de fortes proportions en benzène et en toluène, il se forme également des quantités importantes en dérivés benzéniques, ceci laisse supposer que la scission de la molécule se produit en priorité au niveau de la chaîne latérale. Les oléfines présentes dans la phase liquide proviennent des réactions de désalkylation. Le catalyseur BK donne la plus grande proportion d'aromatiques. C'est donc le catalyseur qui permet de produire des hydrocarbures en coupe ayant le meilleur IO.

4.3.4. Tests de craquage catalytique d'une charge de Gasoil

Ayant un aperçu du mode de craquage des molécules sondes, nous signalons qu'avant d'aborder le craquage du gasoil, nous avons tenté de craquer une fraction pétrolière simulée en mélangeant les trois molécules sondes. Les résultats obtenus ne nous ont pas aidés à voir plus clair s'agissant d'une fraction complexe, le chromatogramme obtenu est donné en figure 39. De ce fait, nous sommes passés ensuite à une coupe pétrolière lourde. La charge de gasoil issue du brut de Hassi Messaoud a été caractérisée d'une part par ses propriétés physiques et d'autre part par les fractions de distillation (Haddoum, 2014).

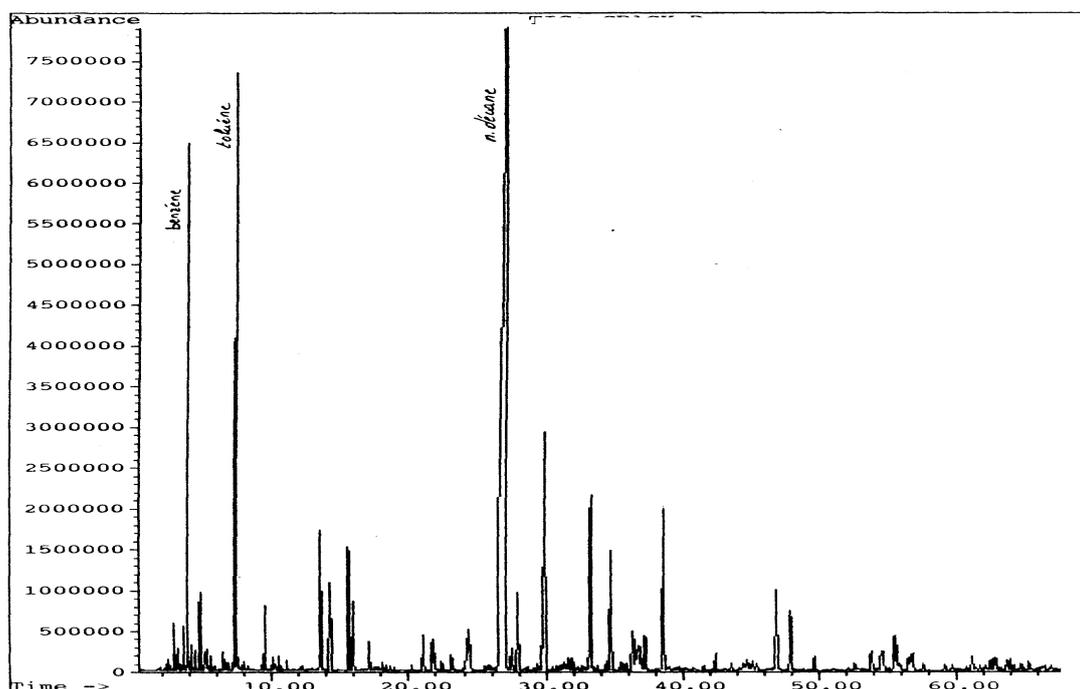


Figure 39 : Chromatogramme du mélange de molécules modèles

La composition par famille d'hydrocarbures du gasoil utilisé a été déterminée par deux méthodes, la méthode n.d.PA (par calcul) et la méthode par analyse chromatographique (CPG). Les résultats du %C_P élevé présentés sur le tableau 23 montrent que, quelque soit la méthode, ce gasoil est fortement paraffinique.

Tableau 23 : Composition par famille d'hydrocarbures de la charge de Gasoil

Composition chimique	% C _P	%C _N	%C _A
Corrélation de Roberts	56,50	28,80	14,70
Par CPG/MS	62,20	09,60	28,00

Nous remarquons que la méthode par CPG discerne mieux entre les cycles

Le craquage catalytique du gasoil a été étudié en présence de trois catalyseurs : BKA, BKA-Cr et BKA-Fe. Le pourcentage de liquide collecté pour les 3 catalyseurs est globalement le même (Tableau 24). On note une légère différence pour le BKA : un pourcentage en liquide collecté plus faible et des quantités de gaz et de coke formées plus importantes.

Nous donnons à titre d'exemple, sur les figures 40 et 41, les chromatogrammes de la charge de gasoil et des produits craqués.

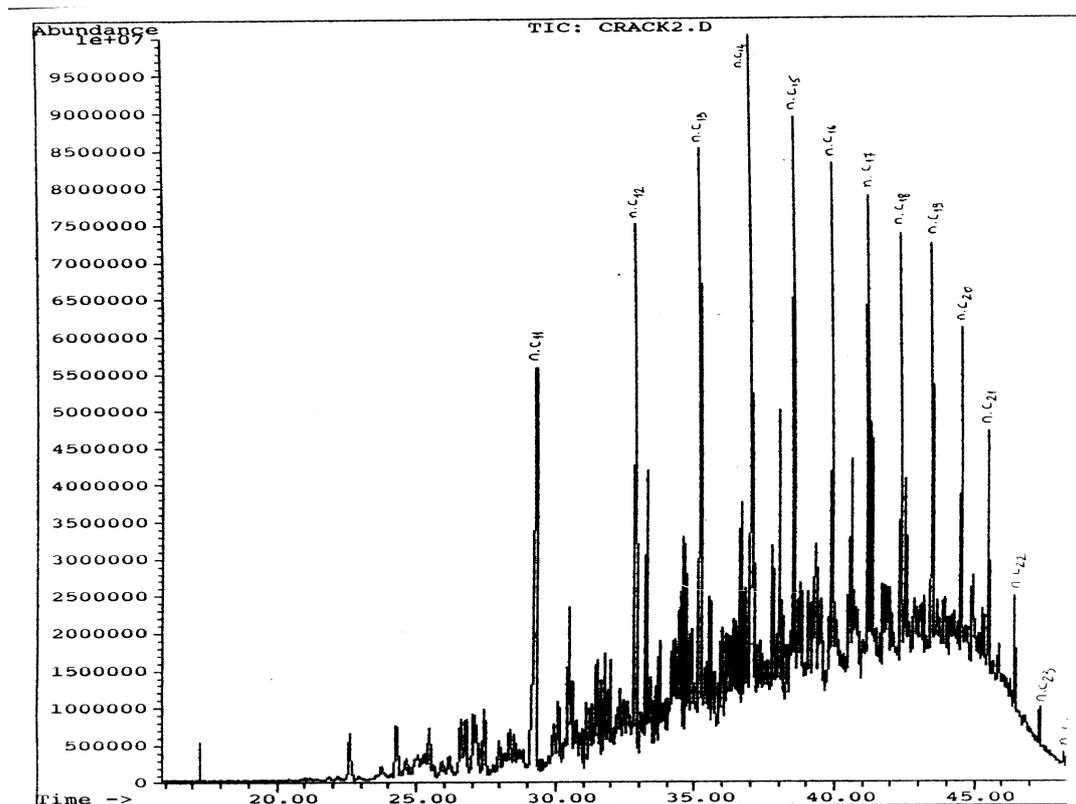


Figure 40: Chromatogramme de la charge de Gasoil

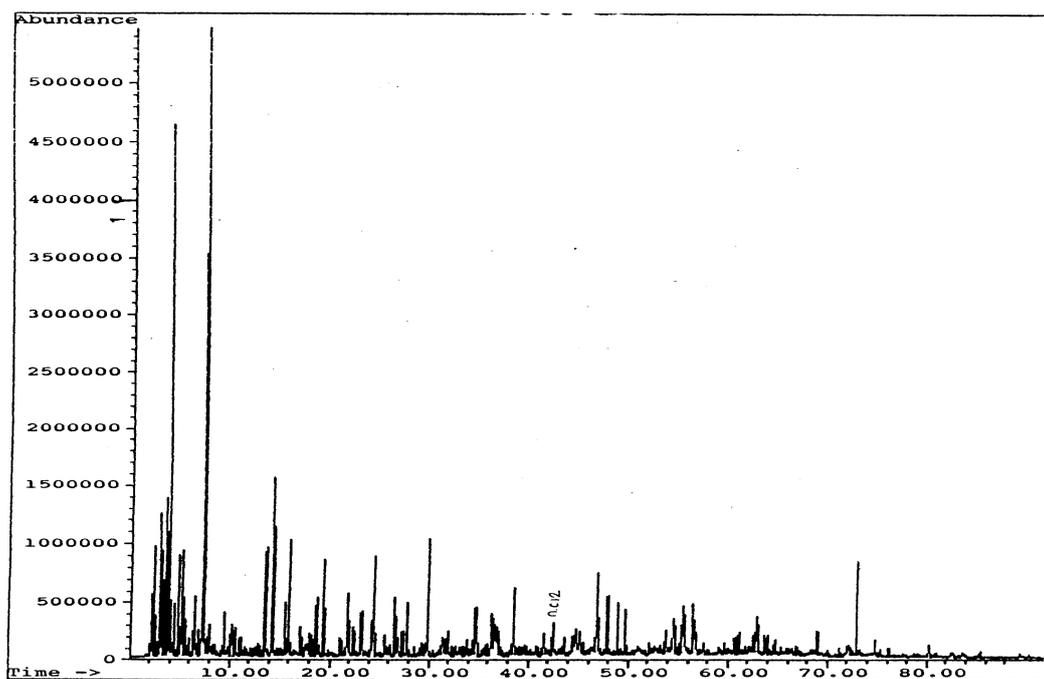


Figure 41: Chromatogramme des produits craqués

Etant dans des conditions d'expériences voisines de celles utilisées pour les molécules modèles et sachant que la charge de gasoil est majoritairement paraffinique, le pourcentage de liquide est à mettre en rapport avec l'étude de la molécule modèle du n-dodécane. Nous avons montré précédemment que les trois catalyseurs avaient des propriétés de craquage des paraffines en molécules oléfiniques et que la quantité de perte était assez élevée. Dans cette étude du gasoil, on observe également une proportion de gaz produite assez élevée.

Tableau 24 : Résultats du craquage du Gasoil sur les charges catalytiques

Catalyseur	Liquide collecté (%)	pertes (dont gaz) (%)	Coke (%)
BKA	62.20	32.77	5.03
BKA-Cr	68.36	25.37	3.27
BKA-Fe	69.95	28.7	1.35

Seuls trois catalyseurs ont été utilisés. L'application de la méthode n.d.pA et des analyses par chromatographie en phase gazeuse des différentes fractions obtenues ont conduit aux résultats donnés dans le tableau 25. Parmi les quatre familles de produits, les familles qui sont à l'origine d'un indice d'octane élevé sont les deux familles d'hydrocarbures aromatiques et oléfiniques (C_A et C_O). Nous n'avons pas considéré les iso-paraffines qui participent à l'élévation de l'indice d'octane que nous n'avons pas pu identifier, dans tous les cas ils participent.

Dans le gasoil brut, la quantité d'aromatiques est assez faible et nous n'avons pas de composés oléfiniques. Selon ce tableau, le craquage du gasoil en présence de chacun des deux systèmes conduit à une augmentation des proportions en aromatiques et à la formation d'oléfiniques. Ceci est favorable au besoin en essence dans les deux cas. Les proportions en paraffines et naphthènes diminuent du fait de leur transformations par craquage dans les deux autres familles mais aussi en légers qui sont perdus pour le raffineur. Ces résultats sont confirmés par la mesure de la densité qui diminue en raison de l'obtention de fractions plus légères et du point d'aniline qui diminue également du fait de l'augmentation de la proportion des aromatiques dans les produits craqués.

Tableau 25: Caractéristiques du Gasoil craqué en comparaison du Brut

Catalyseurs	n	d	pA	%C _P	%C _N	%C _A	% C _O	IO
Gasoil brut	1.4659	0.8372	66	56.50	28.80	14.70	00.00	-
Produits / BKA	1.4698	0.8331	60	37.00	10.10	35.40	17.50	85,00
Produits / BKA-Cr	1.4673	0.8325	61	28.90	09.90	38.90	22.30	89,50
Produits / KBA-Fe	1.4695	0.8309	58	42.80	09.30	26.10	21.80	84,00

Les résultats de la distillation ASTM sont présentés sur la figure 42. Nous obtenons un faisceau de courbes de distillation caractérisé par des points initiaux et des points finaux inférieurs à ceux correspondant au gasoil avant craquage. Nous n'avons pas tenu compte des gaz produits qui font partie de la conversion mais qui ne sont pas à comptabiliser dans les fractions essence (40-200°C). Il peut y avoir une bonne conversion sans que le rendement en essence ne soit important. Par exemple, les gaz et les molécules supérieures à C₁₅ (font partie des kérosènes) attestent d'une bonne conversion du gas oil sans que le rendement en essence ne soit important. En effet la quantité d'essence présente dans la charge brute (les hydrocarbures entre 40 et 200°C) représente moins de 15%, elle passe à plus de 60% après craquage dans le cas des systèmes BKA-Cr et BKA-Fe.

Le gain en fractions légères est visible pour l'ensemble de ces systèmes, cependant il est plus important pour les systèmes imprégnés par un sel métallique. La coupe obtenue avec le BKA-Fe et le BKA-Cr contiennent des proportions importantes en C₆ (entre 40 et 55%).

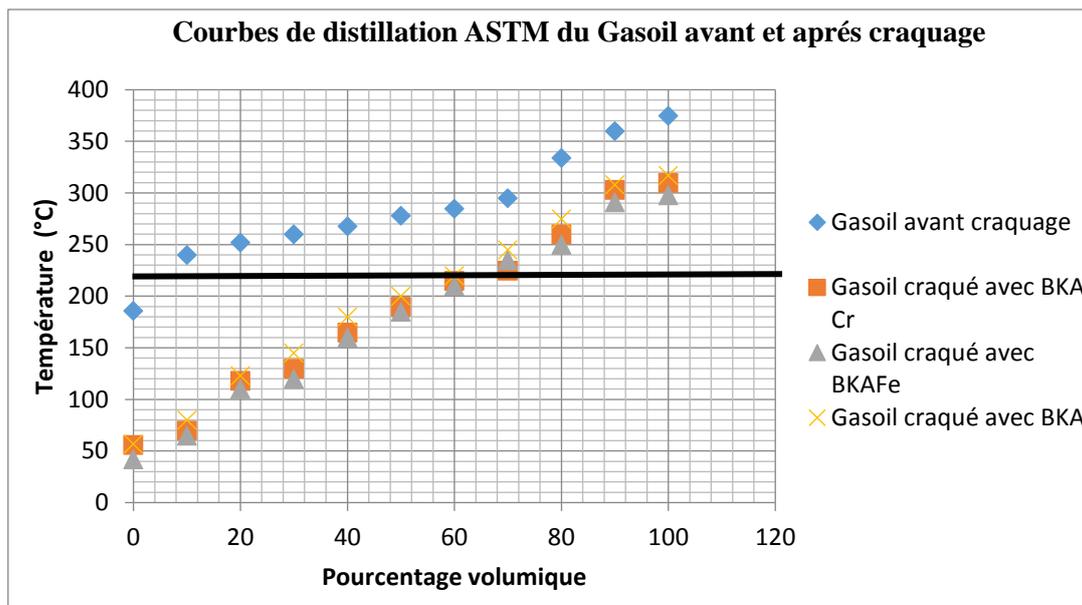


Figure 42 : Courbes ASTM obtenues à partir de la fraction liquide du Gasoil brut (sans craquage), après craquage sur les mélanges BKA et BKA-Cr et BKA-Fe

La qualité des essences obtenues a été évaluée aussi par la mesure des indices d'octane. Comme nous le savons, l'indice d'octane étant l'une des caractéristiques les plus importantes d'une essence.

Plusieurs méthodes empiriques permettent de donner des valeurs approximatives de l'indice d'octane. La majorité est basée sur des essais de corrélation entre l'indice d'octane et la composition chimique du produit obtenu par analyse chromatographique.

L'indice d'octane a été calculé en considérant les indices individuels $(IO)_i$ des constituants éluant avant le $n_{C_{12}}$ (coupe essence) et en supposant que le nombre d'octane est une propriété additive en volume, ce qui nous conduit à l'écriture de l'équation suivante :

$$NO = \frac{\sum V_i NO_i}{\sum V_i}$$

V_i : % en volume du constituant i , $V_i = X_i / d_i$

X_i : % en masse du constituant i

d_i : densité du constituant i .

Les valeurs obtenues sont reportées sur le tableau 25.

Le Point d'aniline (pA) est une autre caractéristique importante des fractions pétrolières qui indique le degré d'aromaticité d'un mélange d'hydrocarbures. Lorsque la quantité

d'aromatiques dans une coupe pétrolière augmente, le point d'aniline diminue. Par conséquent, le point d'aniline est un paramètre qui est fortement lié aux types d'hydrocarbures dans une fraction pétrolière. Le point d'aniline sera d'autant plus élevé que nous tendons vers la molécule limite $\text{CH}_3\text{-}[\text{CH}_2]_n\text{-CH}_3$. Les aromatiques substitués auront des points d'aniline inférieurs à celui du benzène.

Le craquage catalytique est à l'heure actuelle le procédé le plus important du raffinage en termes de tonnage de charge utilisée et de quantité de catalyseurs utilisés (Marcilly, 2003). Les résultats obtenus montrent qu'à partir de produits naturels et respectueux de l'environnement tels que la bentonite ou le kieselguhr, qui sont très abondants dans la nature et bon marché, nous pouvons élaborer des catalyseurs capables de convertir des hydrocarbures lourds comme le gasoil en fractions plus légères. Les courbes ASTM des gasoils avant et après craquage le montrent bien avec un écart de température de plus de 100°C par rapport à la courbe correspondante du gasoil testé. Il apparaît que les catalyseurs BKA, BKA-Fe et BKA-Cr sont des catalyseurs de substitution potentielle particulièrement le BKA-Fe qui présente non seulement de meilleures performances (surface spécifique la plus élevée $240\text{ m}^2/\text{g}$) mais aussi des avantages environnementaux et économiques

4.4. Craquage catalytique en présence du système B/K 80/20

4.4.1. Craquage des molécules sondes modèles

De la même façon que dans les études précédentes, nous avons testé d'autres molécules modèles, il s'agit de petites molécules en C_6 et C_7 , représentant les trois familles (P, N, A) afin d'étudier leur comportement vis-à-vis des charges catalytiques. Les propriétés physiques de ces molécules modèles sont données dans le tableau 26.

Tableau 26 : Propriétés physiques des molécules modèles testées

Hydrocarbures utilisés	M(g)	Teb ($^\circ\text{C}$)	Densité (d)	Indice de réfraction(n)
n Heptane	100,21	98,50	0,684	1,3880
Cyclohexane	84,16	80,80	0,779	1,4250
Toluène	92,11	110,60	0,867	1,4954

4.4.1.1. Craquage de l'heptane

Nous savons que l'indice d'octane du n C₇ est par convention, égal à zéro. De ce fait le craquage de cette molécule ne peut que favoriser l'obtention de produits ayant un bon indice d'octane. Les résultats de la conversion, des rendements en produits et leurs natures pour l'heptane sur les trois masses catalytiques sont donnés dans le tableau 27.

Pour l'heptane, les réactions attendues sont des réactions de craquage et de déshydrogénation des paraffines. Le pourcentage de conversion le plus élevé est obtenu avec le catalyseur le plus acide : KBA mais il n'y a pas de corrélation directe entre la valeur de l'indice d'acidité (IA) et la conversion de l'heptane sur les catalyseurs. Le n-heptane se craque selon un mécanisme via des carbocations, les carbocations secondaires sont plus stables que les primaires. La réaction fournit potentiellement 3 couples de molécules (C₆ + C₁), (C₅ + C₂) et (C₄ + C₃); les deux derniers faisant intervenir exclusivement des carbocations secondaires. Les hydrocarbures en C₁, C₂, C₃ et C₄ vont apparaître dans la phase gazeuse et ne sont pas comptabilisés dans la fraction essence, bien que le butane puisse intervenir pour ajuster la tension de vapeur à 0,7 kg/cm² (10 RVP). Il sera ajouté dans une proportion qui ne doit pas dépasser au maximum 4 % et de plus, il contribue favorablement à l'indice d'octane (IO du n butane =100).

Tableau 27: Craquage de l'heptane sur les charges catalytiques

Catalyseur	Conversion (%)	Liquide collecté (%)	pertes (dont gaz) (%)	Coke %
BKA	34,60	54,80	45,13	0,07
BKA-Fe	32,20	59,50	40,43	0,07
BKA-Ni	28,30	62,20	37,74	0,06

Ces résultats montrent que dans le cas du catalyseur BKA, les produits formés dans la phase liquide sont pratiquement tous des oléfines avec des molécules en C₅ (7,8%) ; en C₇ linéaires (21,5%) et en C₇ branchés (8,9%).

Le catalyseur BKA-Fe, donne des résultats analogues au catalyseur BKA. Les produits formés dans la phase liquide sont les mêmes (des oléfines) dans des rapports proches: on retrouve des C₅ (5,7%); des C₇ linéaires (24,3%) et des C₇ branchés (11,6%) (qui influent favorablement sur l'Indice d'octane) avec le même rapport de 2.

Avec le catalyseur BKA-Ni, on retrouve dans la phase liquide des produits linéaires, des molécules en C₅ (11,8%) et des molécules en C₇ (31,3%)

Les produits formés sont principalement oléfiniques. Pour ces trois systèmes, l'obtention d'une fraction importante d'oléfines liquides est aussi en faveur de l'augmentation de l'Indice d'Octane attendu.

4.4.1.2. Craquage du cyclohexane

Les résultats de conversion et distribution en produits obtenus sur les différentes charges catalytiques sont données dans le tableau 28. Comme attendu pour le cyclohexane, deux types de réactions sont principalement présents: les réactions d'aromatisation par déshydrogénation et les réactions d'ouverture de cycle. Le taux de conversion reste faible pour les catalyseurs BKA. Le produit principal formé est le benzène comme produit d'aromatisation. La production d'hydrogène est significative. Un dépôt de coke se forme sur la charge. Le catalyseur dopé au fer présente la conversion la plus élevée des trois systèmes avec une réaction majoritaire en aromatisation. Le mélange BKA-Ni donne une valeur de conversion plus faible, toujours majoritaire en produits aromatiques. Des analyses par CPG/SM ont été réalisées, les résultats sont donnés par le tableau 29.

Tableau 28: Craquage du cyclohexane sur les charges catalytiques

Catalyseur	Conversion (%)	Liquide collecté (%)	pertes (dont gaz) (%)	Coke (%)
BKA	08,75	65,30	33,50	00,20
BKA-Fe	15,36	77,40	22,40	00,20
BKA-Ni	16,22	82,80	16,70	00,50

Tableau 29: Analyse chromatographique de la phase liquide obtenue par craquage du cyclohexane sur les charges catalytiques

Catalyseur	% en C5	% en C ₆ oléfiniques	% en benzène
KBA	00	40.80	59.20
KBA-Fe	00	30.80	69.20
KBA-Ni	00	34.00	65.90

Nous constatons que dans le cas du catalyseur BKA, la phase liquide est constituée de molécules oléfiniques en C₆ (23,2%) et de benzène (33,7%), le reste étant le cyclohexane qui n'a pas réagi. Des résultats similaires sont obtenus avec le catalyseur BKA-Fe où les produits formés dans la phase liquide sont des oléfines avec près de 16.7% de méthyl pentène et du

benzène (37.6%). Pour le catalyseur BKA-Ni, les produits formés dans la phase liquide sont linéaires, on retrouve des molécules en C₆ (20.5%) et du benzène (39,6%).

Pour ces trois systèmes, l'obtention d'une fraction liquide riche en aromatiques est en faveur de l'augmentation de l'Indice d'Octane attendu.

4.4.1.3. Craquage du toluène

Le craquage du toluène, troisième molécule sonde représentant les aromatiques, obtenu sur les trois charges catalytiques est donné dans les tableaux 30 et 31. Pour le toluène, la réaction attendue est la déméthylation (désalkylation) formant du benzène. On observe la production du butadiène comme produit de craquage du cycle aromatique. Le taux de conversion est du même ordre de grandeur pour tous les catalyseurs. Notons aussi un rendement en coke important par rapport aux produits de craquage des autres molécules qui ne sont pas aromatiques (heptane et cyclohexane). Le dépôt de coke augmente par la formation de condensation de cycles aromatiques comme on l'observe classiquement. Le fort caractère acide de BKA augmente la production de coke.

Tableau 30 : Craquage du toluène sur les charges catalytiques

Catalyseur	Conversion (%)	Liquide collecté (%)	pertes (dont gaz) (%)	Coke (%)
BKA	37,80	82,20	14,20	03,60
BKA-Fe	36,20	79,50	18,60	01,90
BKA-Ni	37,60	77,20	21,40	01,40

Le craquage du toluène donne pour les trois charges catalytiques de fortes proportions de benzène comme produit de déméthylation accompagnées de la formation de produits oléfiniques.

Tableau 31: Analyse chromatographique de la phase liquide obtenue par craquage du toluène sur les charges catalytiques

catalyseur	% en benzène	% en oléfines
BKA	86,30	13,70
BKA-Ni	85,30	14,70
BKA-Fe	82,10	17,90

En conclusion, les tests de craquage catalytique des trois molécules modèles sur les différentes charges catalytiques ont permis de classer les catalyseurs préparés. Le catalyseur KBA est le plus acide, il produit une perte importante des paraffines liquides légères par craquage en molécules paraffiniques gazeuses; il forme relativement plus de coke que les deux autres systèmes. Le système BKA-Fe est plus actif pour la conversion du cyclohexane par rapport au BKA mais possède comme lui des propriétés acides et isomérisantes. Le catalyseur BKA-Ni donne des produits de craquage linéaires et des produits d'aromatisation. L'ensemble de ces trois charges catalytiques permettent l'augmentation de l'indice d'octane par la formation de composés aromatiques.

4.4.2. Tests de craquage catalytique d'une coupe pétrolière

La suite logique du craquage des molécules sondes nous amène au craquage d'un mélange de trois hydrocarbures représentant les proportions des paraffines, naphènes et aromatiques. Cet essai a été fait sur les mêmes catalyseurs il a donné beaucoup de produits différents qui peuvent en première hypothèse être considérés comme la juxtaposition de trois craquages séparés en négligeant les interactions des produits entre eux. La suite a consisté à mettre tout notre effort sur une charge réelle de gasoil.

4.4.2.1. Caractéristiques de la charge brute de Gasoil

La charge de gasoil issue du brut de Hassi Messaoud a été caractérisée comme précédemment. Les caractéristiques du gasoil étudié sont regroupées dans le tableau 32.

Tableau 32 : Composition par famille d'hydrocarbures du Gasoil

Composition chimique	% C _P	%C _N	%C _A
Corrélation de Roberts	58,60	24,20	17,20
Par CPG/MS	63,40	15,30	21,20

Les résultats de la distillation ASTM de la charge de gasoil léger sont donnés dans le tableau 33. Le point initial (PI) correspond à 175°C et le point final (PF) à 328°C. Ce sont des valeurs élevées par rapport aux points initial et final de l'essence commerciale qui sont respectivement d'environ 40°C et 220°C. Le craquage aura pour but, justement, de déplacer le point initial du gasoil vers les basses températures, le point final pouvant rester le même car tout le gasoil ne réagira pas et il peut se trouver des hydrocarbures de cette charge ayant des points finaux élevés.

Tableau 33: Distillation ASTM du Gasoil

% Vol.	PI	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	PF
T (°C)	175	198	208	226	233	242	250	263	276	289	298	312	328

Les résultats de la distillation ASTM montrent que le pourcentage distillant avant la température désirée pour sa commercialisation de 220°C est inférieur à 20% (dans le cas des essences américaines, il est inférieur à 20% de la totalité de charge du gasoil). Cette quantité est bien entendue insuffisante et la charge de gasoil nécessite une étape de craquage pour convenir.

La composition par famille d'hydrocarbures du gas-oil utilisé a été déterminée en utilisant deux méthodes: la méthode n.d.pA (par calcul) et la méthode par analyse chromatographique (CPG). Les résultats présentés sur le tableau 32 montrent qu'il s'agit bien d'une coupe paraffinique.

4.4.2.2. Craquage catalytique du Gasoil sur les charges catalytiques

A côté des résultats précédents où nous avons travaillé avec le système BKA 30/70, nous avons procédé à une autre série de manipulations où cette fois-ci la proportion est de 80/20. Le craquage de la coupe de gasoil en présence des différentes charges catalytiques du système BKA 80/20 est mené dans des conditions identiques aux précédentes (système BKA 30/70). Les résultats sont rapportés dans le tableau 34 :

Tableau 34 : Craquage catalytique du Gasoil sur les charges catalytiques

Catalyseur	Liquide collecté (%)	pertes (dont gaz) (%)	Coke (%)
BKA	57,15	39,05	03,80
BKA-Fe	61,23	36,24	02,53
BKA-Ni	64,31	32,92	02,77

Le pourcentage de liquide collecté pour les trois charges catalytiques apparaît globalement similaire avec un dépôt de coke supérieur pour le catalyseur BKA par rapport aux deux catalyseurs chargés de métaux (Ni et Fe). Etant dans des conditions d'expériences voisines de celles utilisées pour les molécules modèles et sachant que la charge de gasoil est majoritairement paraffinique, le pourcentage de liquide est à mettre d'une façon prépondérante

en rapport avec l'étude de la molécule sonde de n-heptane. Nous avons montré précédemment que ces trois catalyseurs avaient des propriétés de craquage des paraffines en molécules oléfiniques et que la quantité de perte était assez élevée. Dans cette étude du gas-oil, on observe également une proportion de gaz produite assez élevée.

L'analyse par chromatographie des différentes fractions obtenues après craquage du gas-oil conduit aux résultats donnés dans le tableau 35. Parmi les quatre familles de produits, celles qui sont à l'origine d'un indice d'octane élevé sont les deux familles d'hydrocarbures aromatiques et oléfiniques et dans une moindre mesure les cycloalcanes. Dans le gasoil brut, la quantité d'aromatiques est assez faible et nous n'avons pas de composés oléfiniques. Selon le tableau 35, le craquage du gasoil en présence de chacune des trois charges a conduit à une augmentation des proportions en aromatiques et à la formation d'oléfines. Ceci est favorable au besoin en essence dans les trois cas. Les proportions en paraffines et naphènes diminuent du fait de leur transformations par craquage dans les deux autres familles mais aussi en légers qui peuvent avoir une utilisation pour le raffineur soit pour ajuster la tension de vapeur (TVR) soit pour l'utilisation comme combustible. Ces résultats sont confirmés par la mesure de la densité qui diminue en raison de l'obtention de fractions plus légères et du point d'aniline qui diminue également du fait de l'augmentation de la proportion des aromatiques dans les produits craqués.

Tableau 35 : Caractéristiques du gasoil craqué en comparaison du brut

Catalyseur	n	d	pA	%C _P	%C _N	%C _O	%C _A
Gasoil	1.4653	0.8353	63	58,6	24,2	0	17,2
BKA	1.4705	0.8308	58	39,6	11,2	16.6	32.6
BKA-Fe	1.4718	0.8275	57	38,8	17,9	14.5	28.8
BKA-Ni	1.4712	0.8284	55	40,2	15,8	13.7	30.3

Les résultats de la distillation ASTM sont représentés par la figure 43. Nous obtenons un faisceau de courbes de distillation caractérisé par des points initiaux et des points finaux inférieurs à ceux correspondant au gasoil avant craquage. Le gain en fractions légères est visible pour l'ensemble de ces systèmes. Les températures des hydrocarbures en C₅ et C₆ étant respectivement de 36°C et de 69°C, la coupe obtenue sur la BKA est une coupe qui contient surtout des hydrocarbures en C₆ et plus, tandis que les coupes sur les BKA-Fe et BKA-Ni contiennent beaucoup plus d'hydrocarbures légers. Le gain en fraction légère est

significativement plus important pour les systèmes imprégnés par les sels métalliques comme le montre les prélèvements dans le domaine de températures de distillation de 90 et 150°C. Nous pouvons atteindre plus de 60 % en hydrocarbures distillant à moins de 220 °C La courbe des produits globaux craqués est d'autant plus basse (proportions importantes d'essence) que nous allons vers les systèmes BKA -Fe.

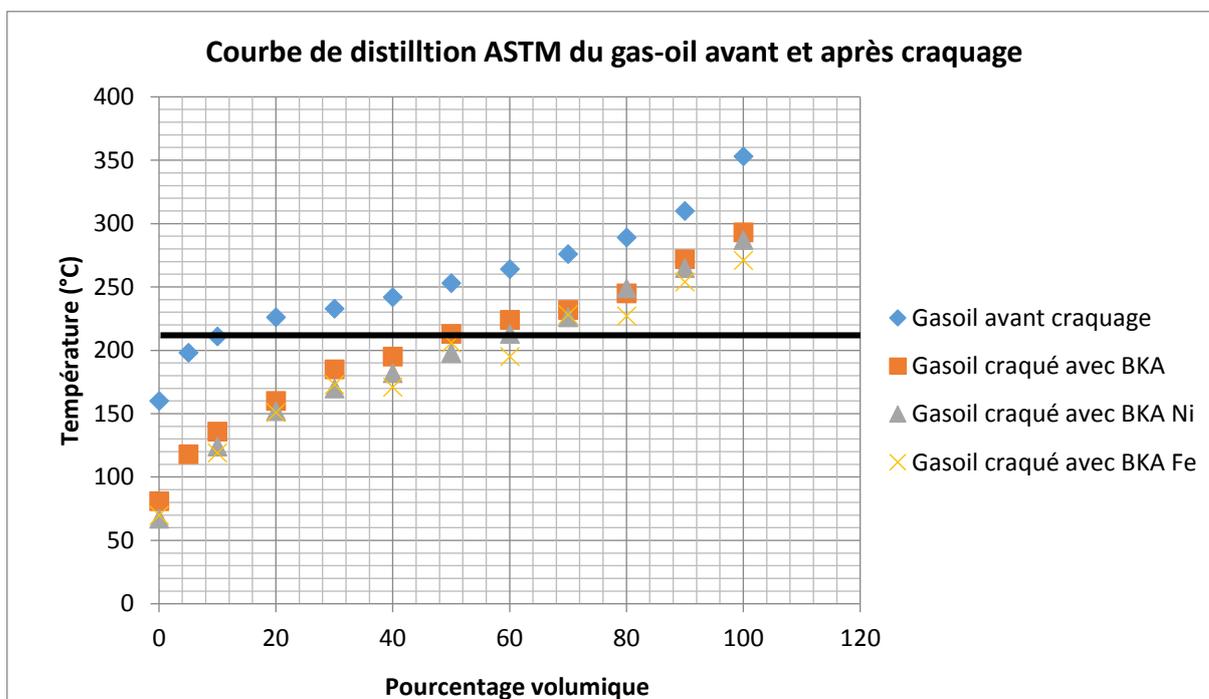


Figure 43 : Courbes ASTM obtenues à partir de la fraction liquide du Gasoil brut (sans craquage), après craquage sur les masses catalytiques BKA, BKA-Fe et BKA-Ni

L'observation de ces deux faisceaux de courbes montre que le gain en essence est plus important en réalisant le craquage en présence du système B/K 30/70, d'autre part, il donne lieu à des rendements en liquide plus importants, avec moins de dépôt de carbone. A titre de comparaison, nous donnons dans le tableau qui suit les résultats de craquage d'un troisième système 50/50.

Tableau 36: Rendements en liquide, gaz et coke en fonction des différents systèmes

	B/K 30/70	B/K 50/50	B/K 80/20
% Liquide	70,00	68,00	61,20
% Gaz	28,70	26,00	36,20
% Coke	01,30	06,00	02,60

Nous constatons que pour l'ensemble des systèmes étudiés, la quantité de gaz formée est importante, le système B/K 80/20 est celui qui en produit le plus. Le pourcentage de carbone le plus élevé est obtenu avec le système B/K 50/50. En tenant compte des quantités de gaz et de coke produites, le système B/K 30/70 paraît être le plus intéressant.

Conclusion

Les résultats obtenus montrent, comme précédemment, que nous pouvons élaborer des catalyseurs capables de convertir des hydrocarbures lourds comme le gasoil en fractions plus légères. Les courbes ASTM des gasoils avant et après craquage le montrent bien. Les catalyseurs BKA, BKA-Ni et BKA-Fe ont permis d'obtenir une essence dont les caractéristiques en terme de températures d'ébullition initiale et finale correspondent strictement aux attendus du marché des essences. Par souci de protection de l'environnement, il serait plus intéressant d'utiliser des masses catalytiques dopées au fer, les résultats sur le plan qualité essence étant globalement les mêmes. De plus du point de vue du coût ces derniers catalyseurs sont abordables et le fer est disponible en quantité. Reste le problème du vieillissement et de la cokéfaction qui peut être un facteur limitant.

Références bibliographiques

Arata K., Hino M.: Preparation of superacids by metal oxides and their catalytic action Mater.Chem.Phys. , 26 (1990) 213 -237.

Arik H.: Synthesis of Si₃N₄ by the carbo-thermal reduction and nitridation of diatomite. J. Eur. Ceram. Soc. ,23 (2003) 2005-2014.

Haddoum S., Selmi E.L., Chitour C.E. : Elaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr pour le craquage catalytique des coupes pétrolières. 17 (2014) 746-751.

Hadjadj-Aoul O., Bellabes R., Belkadi M., Guermouche M.H. : Characterization and performances of an Algerian diatomite-based gas chromatography support..., Applied Surf. Sci. 240 (2005) 131-139.

Henni T., Wada K.: Surface acidity of imogolite and allophone. Clay Miner. 10 (1974) 231-245

Kerri N. : Thèse de Magister. Contribution à l'élaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr appliqués au craquage catalytique du gas-oil. ENP (1994)

Mana M. : Thèse de Magister. Craquage catalytique d'une coupe pétrolière sur catalyseur acide à base de bentonite. ENP (1991).

Marcilly C. : Catalyse acido-basique, Application au Raffinage et à la Pétrochimie, Vol2, Eds Technip (2003).

Matsushashi H., Hino M., Arata K. ; Proc. Int. Symp. Acid-Base Catal. Appl.Catal.59, (1990)205.

Matsushashi H., Hino M., Arata K. : Chem. Lett. (1988) 1027; Appl. Catal. 59 (1990) 205 ;

Quam R. J., Jaffe S. B.: Structure-oriented lumping: describing the chemistry of complex hydrocarbon mixtures. Ind. Eng. Chem. Res., 31(1992)2483-2497.

Selmi E.H. : Thèse de Magister. Etude de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr pour le cracking catalytique de coupes lourdes des pétroles algériens. ENP (1996).

CHAPITRE V

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS A BASE D'ARGILES A PILIERS

CHAPITRE V : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES CATALYSEURS A BASE D'ARGILES A PILIERS

1. Préparation des masses catalytiques

1.1. Synthèse des argiles à piliers

Les argiles à piliers présentent beaucoup d'applications dans le domaine de la catalyse. Aussi, de nombreuses études sur l'intercalation des argiles sont consacrées à l'optimisation des paramètres de synthèse de ces argiles intercalées telles que la nature de l'intercalant, le rapport intercalant /argile, la température de calcination et le pH du milieu.

Des masses catalytiques avec différents rapports OH/Al (1,3; 1,8; 2; 2,2) ont été préparées et caractérisées par différentes méthodes d'analyse. Compte tenu des résultats obtenus, nous avons sélectionné l'échantillon dont le rapport OH/Al est de 2,2. Ce rapport a été également utilisé dans plusieurs travaux (Swrnaker, 1996 ; Lambert, 1997 ; Vicente, 2001 ; Kloprogge *et al.*,2002) du fait qu'il conduit à des argiles à piliers, présentant des propriétés intéressantes (surface spécifique et volume poreux).

Les propriétés catalytiques de cet échantillon ont été étudiées dans la réaction d'hydro conversion de quelques hydrocarbures; les résultats obtenus sont ensuite comparés à ceux d'une même montmorillonite pontée à l'aluminium imprégnée par du platine à 1%.

La préparation des masses catalytiques se fait en deux étapes, la première consiste à synthétiser la montmorillonite pontée à l'aluminium selon le protocole opératoire suivant :

- Purification de la bentonite et récupération de la fraction de montmorillonite de taille inférieure à 2 μ m.
- Préparation de la montmorillonite homoionique sodique, que nous symbolisons dans la suite du travail par Mont-Na.
- Synthèse du complexe d'aluminium polymérique ou polycation d'aluminium $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (solution intercalante).
- Intercalation du polycation d'aluminium dans l'espace interfoliaire de la Mont-Na.
- Enfin, calcination du produit final sous air à 450°C et obtention de la montmorillonite pontée à l'aluminium symbolisée par Mont-Al.

Les piliers d'oxyde d'aluminium formés vont soutenir les feuillets silicatés empêchant ainsi l'effondrement des couches argileuses.

Dans une deuxième étape, après la calcination, on procède à l'imprégnation de la Mont-Al par du platine à 1% qui conduit à l'obtention de la montmorillonite pontée à l'aluminium et imprégné au platine notée Mont -Al/Pt.

1.1.1. Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste non seulement à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,...) mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de nature diverse par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres, qui correspond à la montmorillonite homo ionique sodique, Mont-Na.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau dans les proportions (0.4% p/p), que nous soumettons à une bonne agitation pendant 3 à 4 heures jusqu'à homogénéisation complète de la suspension.

Les échantillons de bentonite sont rendus homo ioniques sodiques grâce à cette opération qui est suivie par plusieurs lavages successifs avec de l'eau déminéralisée. Nous avons procédé de la manière suivante

Nous dispersons 400 g de bentonite dans 3 litres d'eau distillée, nous maintenons le mélange sous agitation mécanique pendant 4 heures jusqu'à homogénéisation complète de la suspension. Après décantation, les eaux surnageantes sont pipetées et remplacées par le même volume de solution de NaCl (1N). Après chaque prélèvement de surnageant, l'agitation est reprise de nouveau pendant 3 à 4 heures. Cette opération est répétée au moins 5 fois pour s'assurer d'un échange complet des cations de la bentonite.

L'élimination des sels résiduels se fait par des lavages successifs à l'eau déminéralisée. Nous assurons une bonne homogénéisation afin de permettre une bonne diffusion des chlorures vers l'eau distillée. Les fractions récupérées après chaque lavage sont centrifugées à grande vitesse (environ 3000 tours/min) pendant une durée de 15 à 20 minutes, l'excès de sels est alors éliminé, ces derniers deviennent de plus en plus difficile à éliminer car leur concentration diminue dans la suspension.

A ce stade, les particules sont complètement dispersées et difficiles à séparer du surnageant du fait que la suspension ne décante plus, pour cette raison, ces suspensions sont transférées dans des éprouvettes et gardées à température ambiante. La fraction inférieure à 2 μm est obtenue par siphonage des 10 premiers centimètres, huit heures après son introduction dans les

éprouvettes. Après chaque prélèvement, la fraction restante doit subir de nouveau une agitation et l'opération (décantation pendant huit heures, siphonage des 10 premiers centimètres) est répétée autant de fois que nécessaire jusqu'à épuisement de la fraction montmorillonite.

La montmorillonite purifiée (Mont-Na) ainsi obtenue est centrifugée, puis séchée dans une étuve à différentes températures 40, 80 et 120 °C. Le schéma suivant donne les différentes étapes de purification de la bentonite.

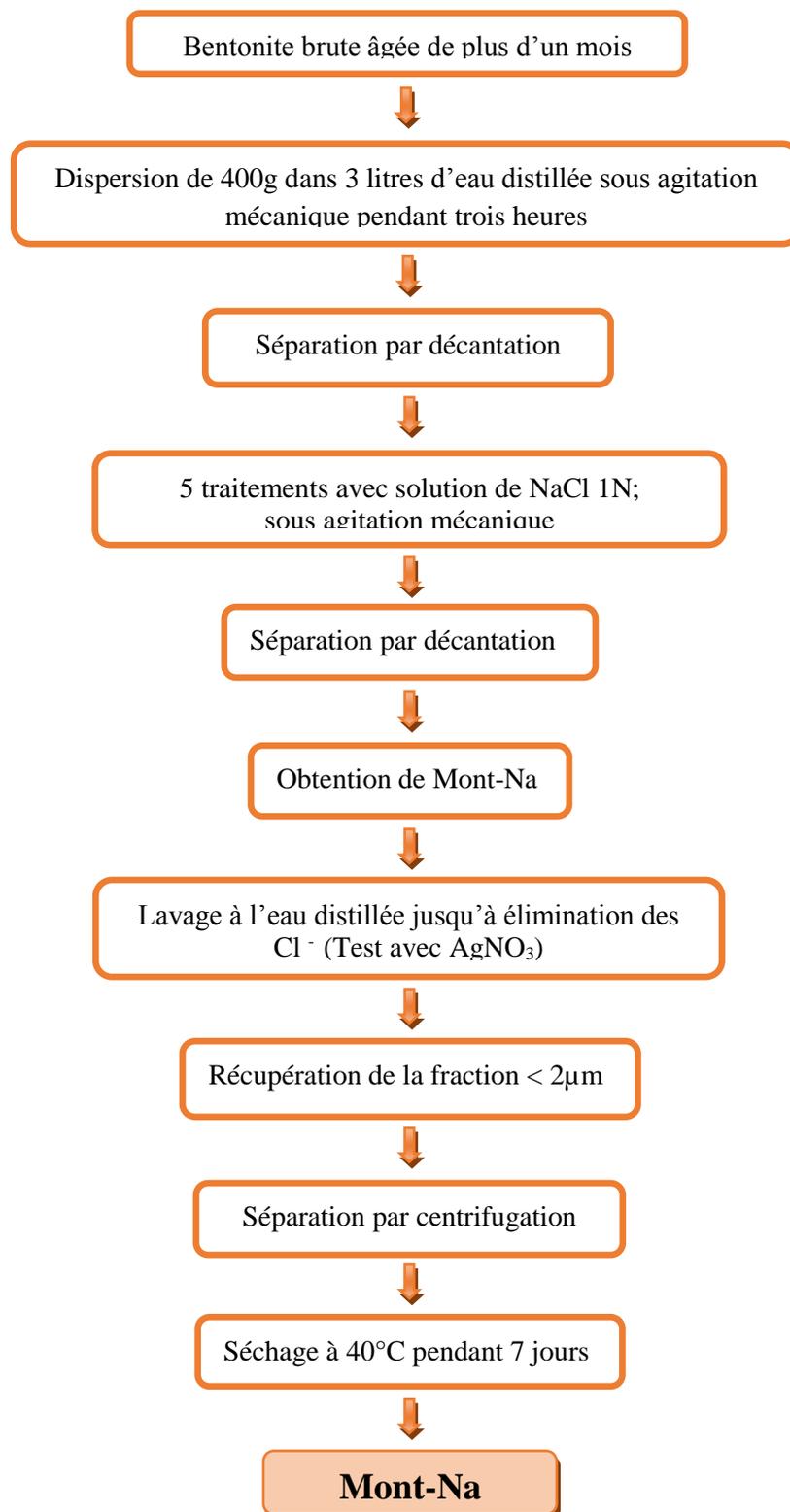


Figure 44 : Schéma de purification de la bentonite brute

1.1.2. Synthèse des polymères hydroxy- aluminiques-cationiques

L'objectif de cet essai est de préparer une solution intercalante par hydrolyse partielle d'une solution de chlorure d'aluminium de concentration finale en aluminium égale à 0,1 M, par ajout d'une solution de soude (NaOH) 0,25 M. La soude est ajoutée goutte à goutte à la solution $\text{AlCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$ (le débit est de l'ordre de 1,5 ml / min) jusqu'à obtention d'un rapport OH/Al bien défini. Le mélange est soumis à une forte agitation et ce pour éviter la sur alcalinité locale, qui pourrait favoriser la formation indésirable d'hydroxyde d'aluminium solide $\text{Al}(\text{OH})_3$.

L'ajout de la soude se fait à une température de 50°C et sous agitation continue. La solution ainsi obtenue est laissée au repos à température ambiante pendant 48 h. Le pH de la solution est alors ajusté à 6.

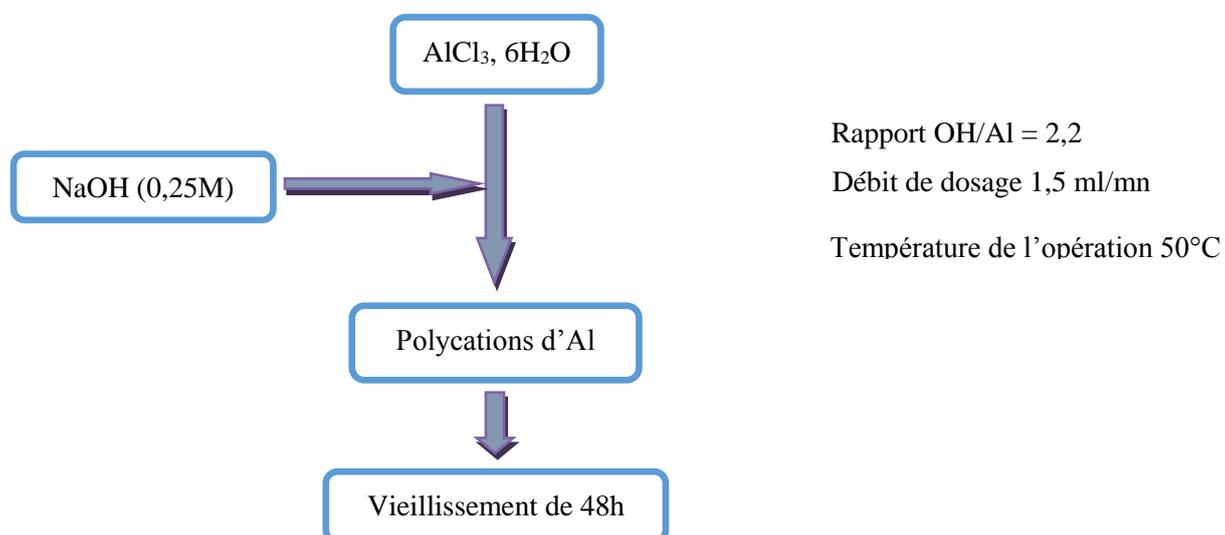


Figure 45: protocole de préparation de la solution intercalante

1.1.3. Intercalation des argiles

La méthode utilisée consiste à ajouter goutte à goutte à la suspension aqueuse de la montmorillonite sodique (Mont-Na) à 1%, âgée d'au moins sept jours, la solution intercalante d'aluminium jusqu'à un rapport Al/argile = 5mmole/g, sous agitation et à une température de 60°C. Le mélange est ensuite centrifugé, lavé jusqu'à élimination totale des ions chlorures en excès introduits par la solution de chlorure d'aluminium et enfin séché à 80°C pendant une nuit.

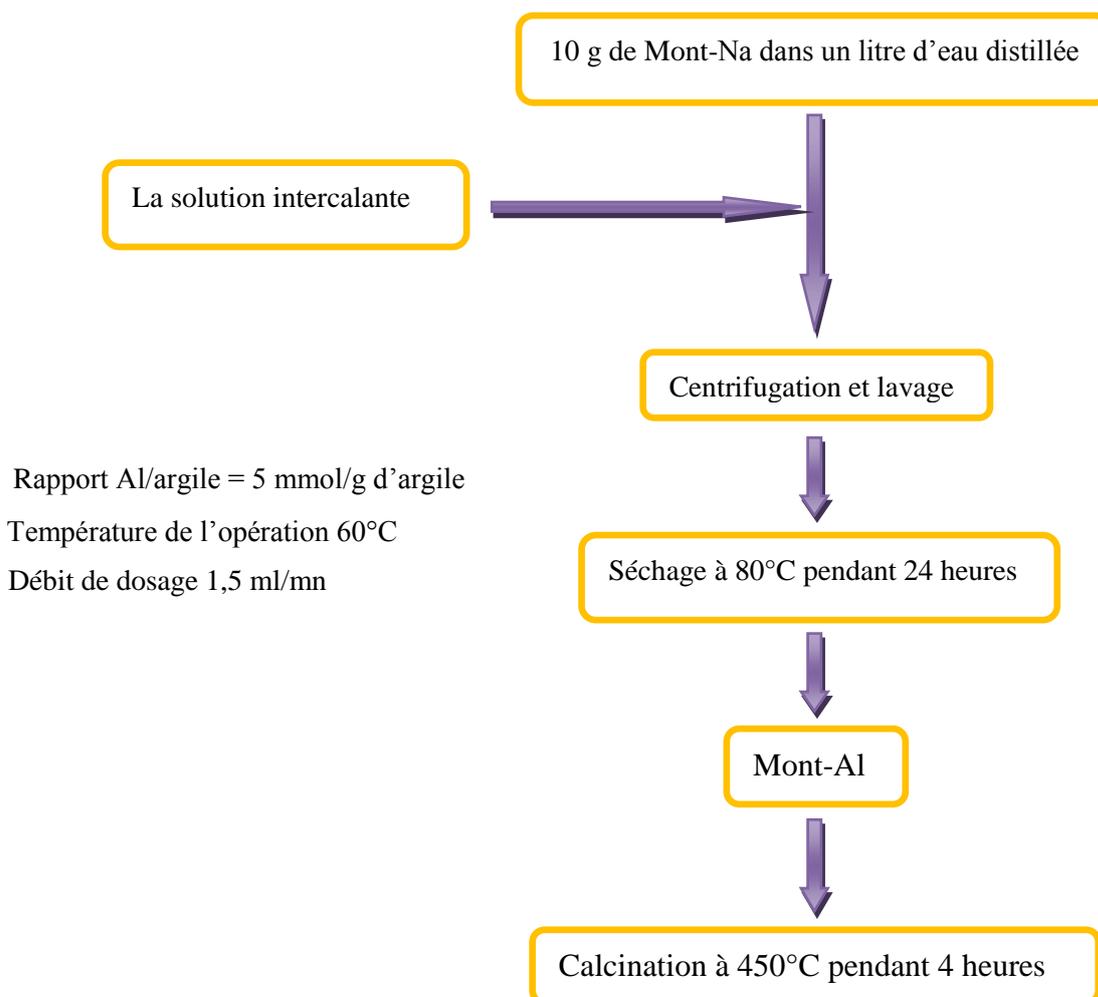


Figure 46 : Schéma de synthèse de la Mont-Al

En dernière étape, les échantillons ainsi obtenus (Mont-Al) sont calcinés, les polycations d'aluminium se décomposent pour se transformer en piliers d'oxydes, eau et protons.



1.2. Imprégnation des échantillons par le platine

L'imprégnation par le platine a été effectuée sur trois échantillons issus des différentes étapes de préparation de la Montmorillonite pontée à l'aluminium : la Bentonite, la Montmorillonite sodique et la Montmorillonite pontée aluminium. Le platine est utilisé sous forme d'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6 .

Le catalyseur est imprégné avec du platine à 1% (1g de platine pour 99g de catalyseur). L'argile ($m=1\text{g}$) et le platine ($m_{\text{H}_2\text{PtCl}_6}= 21,22\text{mg}$) sont dissous dans l'eau puis chauffés à reflux, sous agitation, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant pendant 3h à 70°C. Le mélange imprégné de platine est récupéré puis centrifugé afin d'obtenir deux phases différentes : une

phase liquide composée d'eau et de platine non imprégné et une phase solide composée de l'argile imprégné. La phase liquide va être caractérisée au spectromètre d'absorption atomique afin de quantifier la proportion de platine imprégné sur les trois types d'argile.

La phase solide récupérée va être réduite par 150g de NaBH₄ dilué dans 10mL d'eau chaude et ajouté goutte à goutte à l'aide d'une ampoule de coulée. Lorsque le catalyseur est complètement réduit, la solution est de couleur noire.

2. Caractérisation des échantillons préparés

Les échantillons étudiés ont été caractérisés avant et après imprégnation, Avant imprégnation, Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (D5000, raie K α du cuivre, $\lambda=1,54054$ angströms), par Infra Rouge (Nicolet 210), par analyse différentielle thermique/thermogravimétrique (SETARAM –TGA92-12 sous hélium, vitesse de chauffe : 5°C/min) et par mesures de surface spécifique (BET Micromeritics, TriStar).

Après imprégnation, des analyses par Spectrométrie d'Absorption Atomique (SpectrAA 55 Varian, sous mélange air/acétylène,) sur la phase liquide récupérée après le chauffage à reflux ont permis de quantifier le platine imprégné. Pour déterminer la position de ce platine sur l'argile, des analyses par photoémission X (Spectrométrie XPS, thermoelectron) ont été effectuées. Les structures des échantillons imprégnés ont été étudiées par Diffraction des Rayons X et également par InfraRouge.

2.1.Composition chimique des catalyseurs

Les compositions chimiques de la bentonite brute, de la montmorillonite sodique et de la montmorillonite pontée à l'aluminium sont déterminées par Spectromètre d'émission optique à plasma induit (ICP-AES) JY 124, qui permet de doser quasiment tous les éléments du tableau périodique. Les résultats obtenus sont données par le tableau 37

Tableau 37 : Composition chimique des supports catalytiques

	Perte 110	Somme	Perte 1000	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Bent-B	8,73	93,01	4,82	62,6	16,1	3,09	0,42	2,08	0,035	0,205	1,63	1,95	0,118
Mont- Na	9,44	95,71	5,93	58,3	20,1	3,86	0,04	2,95	0,012	0,159	3,46	0,75 9	0,129
Mont-Al	6,67	99,53	12,50	51,1	29,3	3,37	-	2,54	0,011	0,113	0,08	0,37	0,15

Les résultats obtenus montrent:

- Une nette diminution de la teneur en Na₂O par rapport à la Mont-Na, ceci explique que le sodium a été effectivement échangé.
- Une augmentation de la teneur en aluminium dans la Mont-Al par rapport à la Mont-Na, ceci prouve que l'aluminium a bien occupé les sites d'échanges.

2.2. Analyse par diffraction des rayons X des échantillons de bentonite

Les résultats d'analyse de diffraction des rayons X des échantillons de bentonite (zone blanche et zone brune) sont donnés dans le chapitre précédent (Chapitre III).

La figure 47 donne le diffractogramme de la montmorillonite pontée à l'aluminium. Les résultats des DRX des différents échantillons sont rassemblés dans le tableau 38.

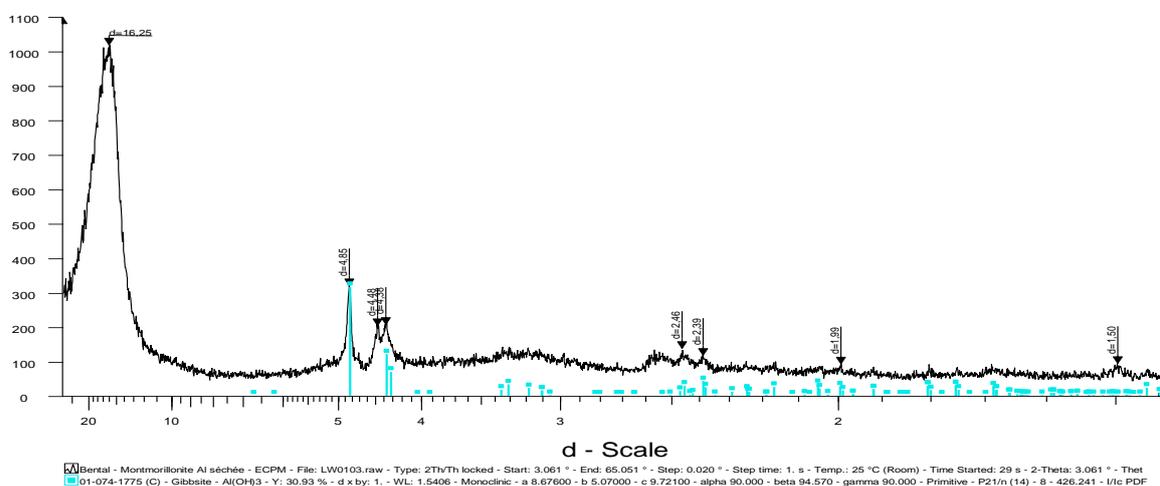


Figure 47: Diffractogramme de la Mont-Al séchée

Tableau 38 : Nature des minéraux présents dans les échantillons étudiés

Echantillon	Composés cristallins identifiés
Bent-B (zone blanche)	Principalement de la smectite (Ca – Montmorillonite ou Na – montmorillonite avec 2 couches H ₂ O), Illite, Kaolinite
Bent-B (zone brune-noire)	/
Montmorillonite saturée Na, séchée 80°C (Mont-Na)	Principalement de la smectite sodique, Illite, Kaolinite
Montmorillonite pontée séchée (Mont-Al)	Présence de gibbsite en plus de l'argile

Pour rendre l'interprétation des diagrammes de DRX plus facile (obtenir des diagrammes plus sensibles aux faibles variations de position des raies et de profil de raies), il convient de procéder au préalable à la **préparation des minéraux argileux**; cette préparation est faite selon un protocole opératoire bien défini. Le but de cette méthode vise à orienter au maximum les minéraux argileux de façon à renforcer leur réflexion principale liée à la famille de plans d001.

- Broyage dans un broyeur en agate et tamisage (tamis 125 μm)
- Délitage de l'échantillon broyé dans de l'eau déminéralisée (~10 g de poudre / ~50 ml H₂O)
- Lavage : La suspension est versée dans un flacon de centrifugation pour subir un lavage. Le but est de permettre la défloculation des argiles. La suspension est centrifugée à 2500 trs/min pendant 10 minutes. Après chaque centrifugation, l'eau surnageante est éliminée et le culot est remis en suspension dans de l'eau déminéralisée à l'aide d'un mixer. Lorsqu'un trouble persiste dans le surnageant après centrifugation, la suspension est défloculée.
- Dispersion mécanique dans de l'eau déminéralisée
- Extraction de la fraction < 2 μm par sédimentation : Après lavage, le culot de centrifugation est remis en suspension à l'aide d'un mixer. Cette suspension est versée dans une bouteille de 100 ml que nous complétons avec de l'eau déminéralisée jusqu'au col. Au bout de 1h40 de sédimentation, les 2 cm supérieurs du surnageant sont siphonnés et correspondent à la fraction < 2 μm .

L'extraction de la fraction argileuse à partir d'une suspension dans l'eau est basée sur la loi de Stokes.

Pour une particule sphérique, on a la relation :

$$t = \frac{190 x}{D^2}$$

- Avec t, Temps de sédimentation (en minutes), soit 1h40
 x, Profondeur de descente des particules de diamètre D (en cm), soit 2 cm
 D, le diamètre des particules (en μm), soit 2 μm

En réalité, les particules argileuses ne sont pas de forme sphérique mais aplatie. Leur chute se trouve donc retardée et la loi de sédimentation s'écarte légèrement de la loi de Stokes.

Cependant, l'expérience montre que la quantité de particules hors calibre n'excède jamais 5 à 10 % de la fraction granulométrique prélevée.

La fraction $< 2\mu\text{m}$ est centrifugée à 3500 trs/min pendant 40 min. Le culot obtenu est récupéré à l'aide d'une spatule, déposé en bordure d'une lame de verre rainurée, puis étalée dans la rainure à l'aide d'une lamelle de verre. Ces lames confectionnées sont séchées à l'air libre. Le but de cette méthode de préparation vise à orienter au maximum les minéraux argileux de façon à renforcer leur réflexion principale liée à la famille de plans d001.

Les échantillons sont caractérisés à l'aide d'un diffractomètre RX Brüker (modèle D5000), en mode $\theta/2\theta$ (Balayage de 3 à 15° ou 3° à 30°, par pas de 0,02° d'une durée de 1s, anticathode Cu, 40 kV – 30 mA).

En ne considérant que le diffractogramme d'une préparation orientée séchée à l'air libre, certains minéraux argileux ne sont pas dissociables (exemple : la réflexion (001) de la kaolinite à $\sim 7,15 \text{ \AA}$ coïncide avec la réflexion (002) de la chlorite). En routine, on va donc enregistrer pour un même échantillon 4 diffractogrammes obtenus dans des conditions expérimentales différentes :

Cette analyse nécessite au préalable une préparation des échantillons, qui a été faite selon un protocole opératoire bien défini.

La détermination des minéraux argileux est basée sur la connaissance des distances basales, en effet, pour certains minéraux, ces distances se déplacent d'une manière caractéristique après certains traitements (Robert, 1975 ; Brindley et Brown, 1980).

- **N (Normal)** : sans traitement (lame séchée à l'air libre),

Ce traitement représente le diagramme de référence auquel on se reporte pour juger les déplacements des raies

- **G (après solvatation à l'éthylène-glycol)** : la lame est exposée pendant une nuit aux vapeurs d'éthylène-glycol,

Ce traitement a pour effet de gonfler les smectites,

- **H (après traitement à l'hydrazine)**: la lame est exposée pendant une nuit aux vapeurs d'hydrazine,

Ce traitement permet de distinguer entre la kaolinite et la chlorite, la chlorite ne réagit pas à l'hydrazine, alors que la kaolinite gonfle (Wada *et al.*, 1968).

- **CH (après chauffage)** : Chauffage à 490°C sous air pendant 4 h.

A cette température, la kaolinite est détruite, la chlorite reste intacte et les smectites sont déshydratées de manière irréversible ($d=10\text{\AA}$)

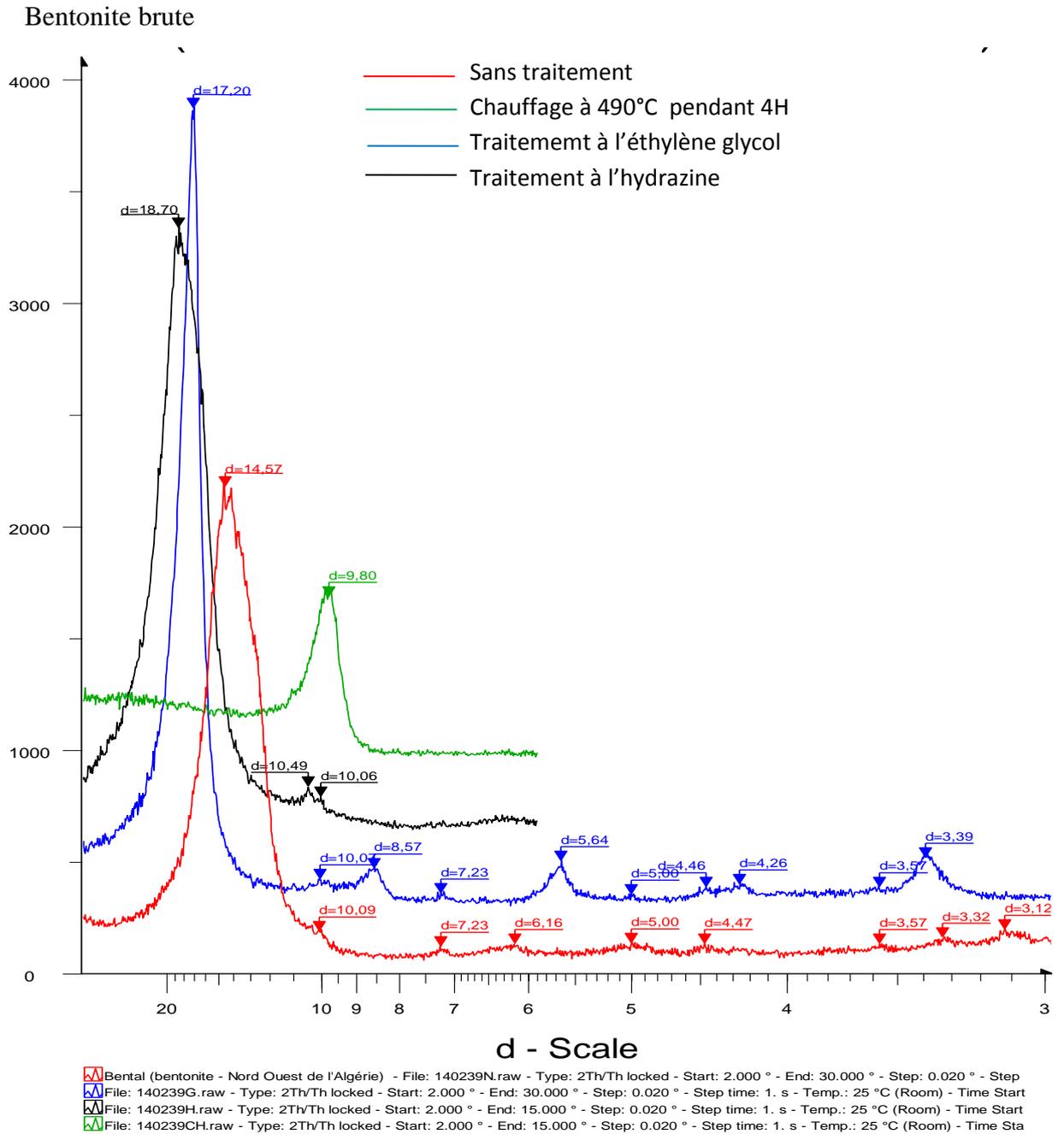


Figure 48: Diffractogramme de la bentonite brute après les 4 traitements

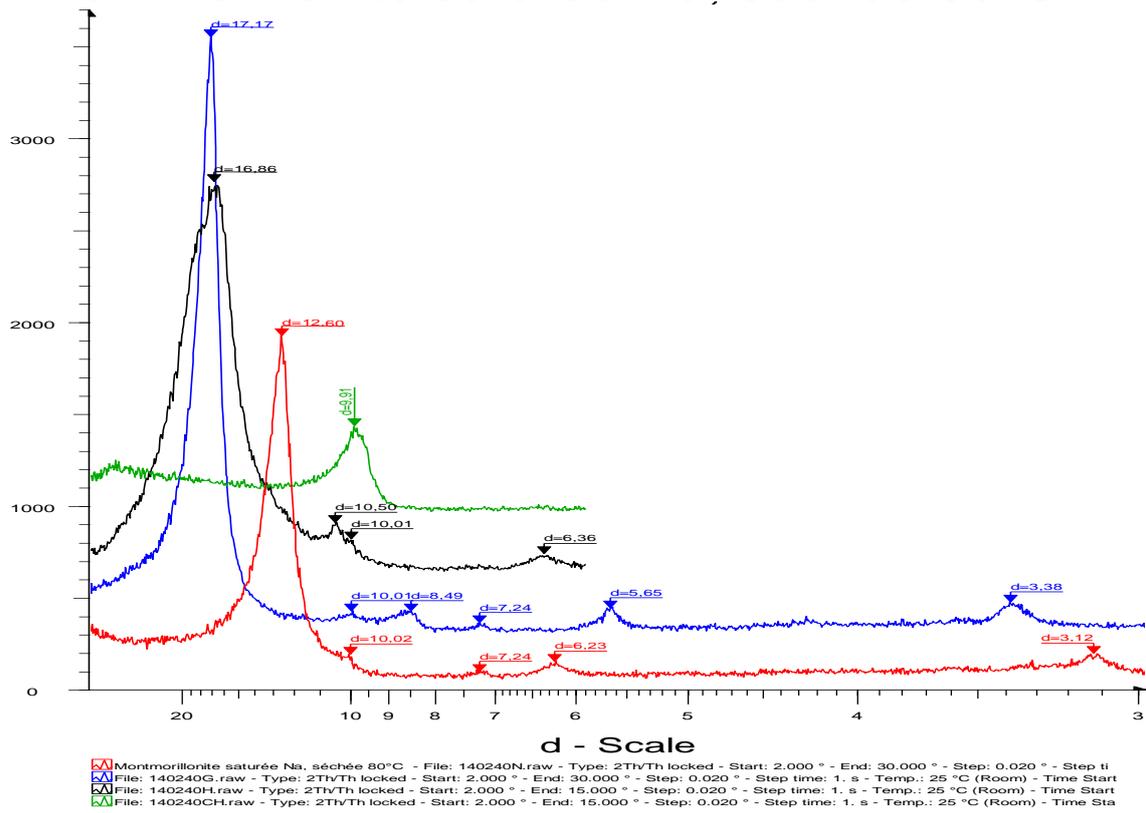


Figure 49: Diffractogramme de la Mont-Na après les 4 traitements

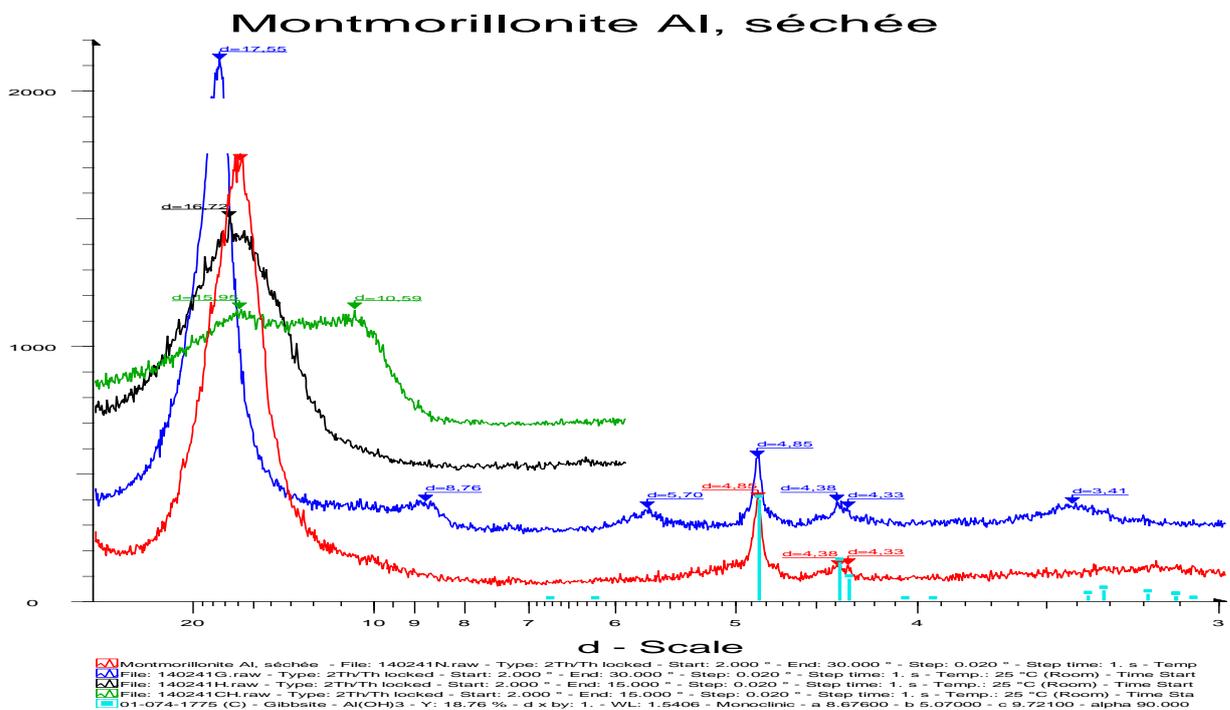


Figure 50 : Diffractogramme de la Mont-Al après les 4 traitements

Nous donnons ci-dessous un tableau récapitulatif pour l'identification des minéraux argileux :

Tableau 39: Identification des différents minéraux argileux

Argile	Essais			
	Normal	Ethylèneglycol	Hydrazine	Chauffage 490°C / 4h
Smectite	d(001) : 15 Å d(003) : 5 Å	d(001) : 17 Å d(002) : 8,5 Å		d(001) : 10 Å
Illite	d(001) : 10 Å d(002) : 5 Å d(003) : 3,33 Å			
Kaolinite	d(001) : 7,15 Å d(002) : 3,57 Å	d(001) : 7,15 Å d(002) : 3,57 Å	d(001) : 10,4 Å <i>Kaolinite ordonnée</i> d(001) : 7,15 Å <i>Kaolinite désordonnée</i>	Disparition des pics

Nous constatons:

- un gonflement à 17 Å au glycol et un rabattement à 10Å° dans le cas de la smectite,
- un gonflement à 10,4 Å° à l'hydrazine et une disparition des raies au chauffage dans le cas de la Kaolinite,
- Aucune modification dans le cas de l'illite, ce qui en accord avec la théorie.

La figure suivante donne les diffractogrammes des différents échantillons : Bentonite brute, Montmorillonite sodique et Montmorillonite pontée à l'aluminium.

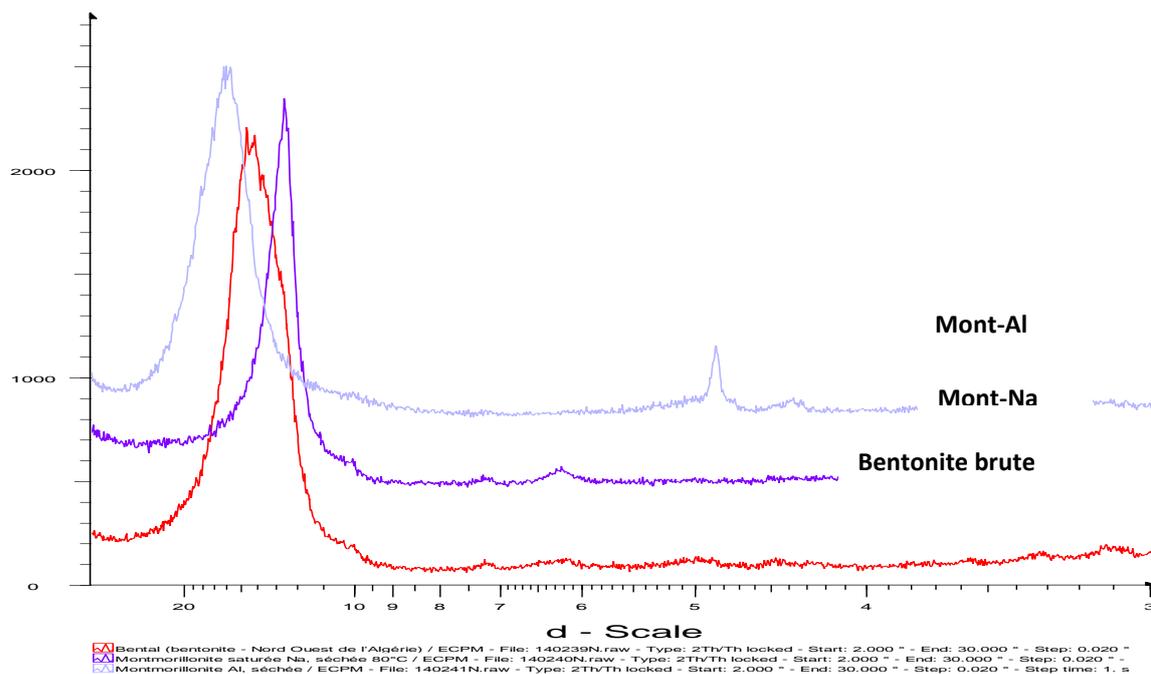


Figure 51 : Diffractogramme des 3 échantillons

La structure et la composition des différents types d'argiles utilisées a été étudiée grâce à la diffraction des rayons X. Par analyse des diffractogrammes, il est évident que la bentonite est constituée principalement de montmorillonite ainsi que de quartz, ses pics principaux concordant avec ceux de ces minéraux. Le quartz n'apparaissant plus dans le diffractogramme de la montmorillonite sodique, la purification de la bentonite a été efficace. La montmorillonite pontée à l'aluminium présente les mêmes pics caractéristiques que la Montmorillonite sodique et la Bentonite, le pontage n'intervient donc pas sur la structure moléculaire de l'argile. En revanche on remarque clairement un décalage du pic principal vers la gauche, le d_{001} ($d \sim 13$) est augmenté par rapport aux autres argiles ($d \sim 12$) par conséquent la distance entre les feuillets est agrandie grâce aux piliers d'aluminium.

2.3. Analyse thermogravimétrique

Afin de quantifier l'eau contenue dans les argiles, une analyse thermogravimétrique a été effectuée. Comme le montre la figure ci dessous, pour la bentonite et la Montmorillonite sodique, deux pertes de masse importantes sont visibles : la première correspond au départ de l'eau physisorbée (l'eau d'hydratation), c'est-à-dire l'eau adsorbée par les pores de l'argile, une autre perte de masse apparaît aux alentours de 500-650°C correspond à la perte de l'eau de constitution. La perte de masse apparaissant vers 300°C sur le graphe de la montmorillonite

pontée à l'aluminium correspond au dégagement d'eau provenant de la transformation polymère en oxyde d'aluminium.

Quantitativement, la montmorillonite sodique perd 7% de sa masse lors de la première perte alors que la bentonite en perd 15%, ce qui équivaut environ au double et qui confirme la simple couche d'eau entre les feuillets de la montmorillonite sodique, et la double couche d'eau pour la bentonite. Au total, la montmorillonite pontée à l'aluminium perd plus d'eau (27% de sa masse) que les autres argiles, à cause de la formation des piliers.

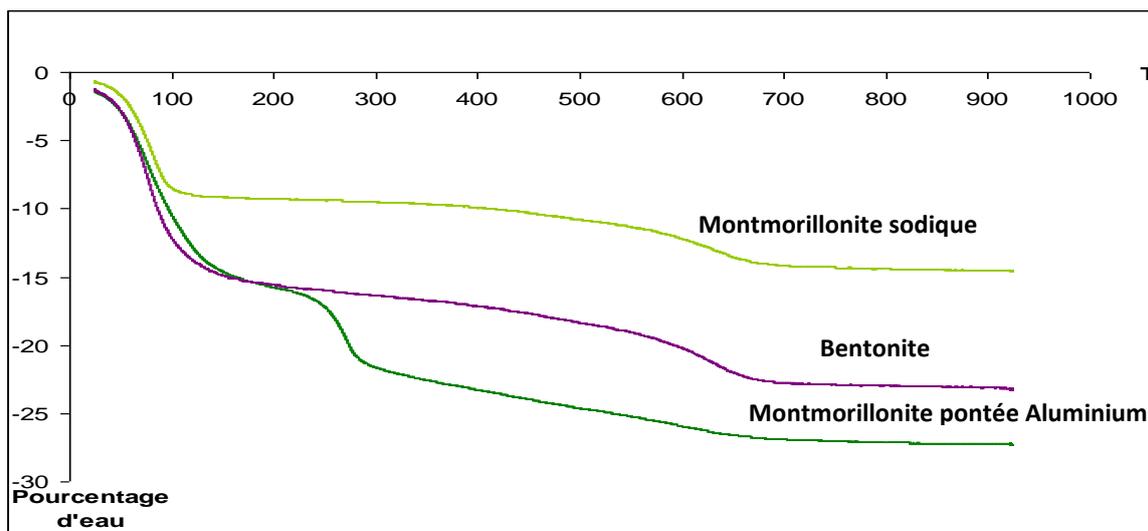


Figure 52 : Courbes représentant la perte en eau en fonction de la température

2.4.Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques des argiles sont des facteurs importants pour la catalyse. La mesure de la surface spécifique a été faite par une méthode courante de mesure : le BET (Leofanti, 1998). La montmorillonite sodique présente une surface spécifique environ deux fois plus grande que celle de la bentonite, Le processus de purification de la bentonite a donc été efficace. La montmorillonite pontée à l'aluminium présente une surface importante, calcinée à 450°C, elle se réduit légèrement, ceci est dû à l'écrasement de la structure à haute température, les ponts entre les feuillets s'affaissent légèrement mais la surface reste grande. D'après la diffraction aux rayons X, l'espacement interfoliaire est plus grand dans le cas de la montmorillonite pontée, ce qui provoque donc une surface plus importante comme nous venons de le constater.

L'hystérésis, de type H2, nous indique que notre argile est un matériau mésoporeux comportant des pores de forme et de taille non uniforme.

Les isothermes obtenus sont représentés par les figures suivantes :

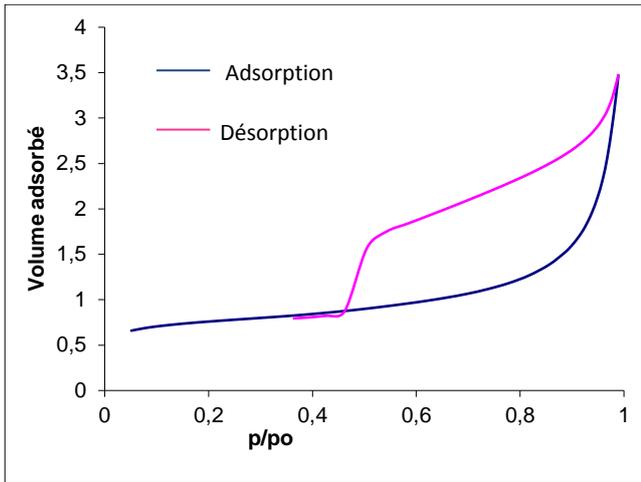


Figure 53: Isotherme Bent-B

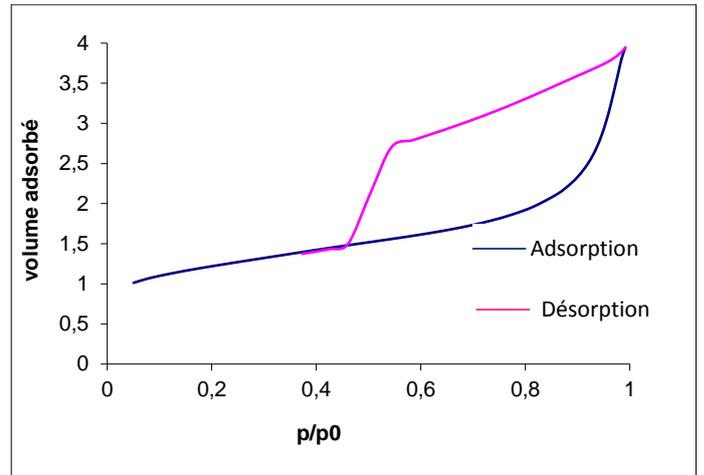


Figure 54: Isotherme Mont-Na

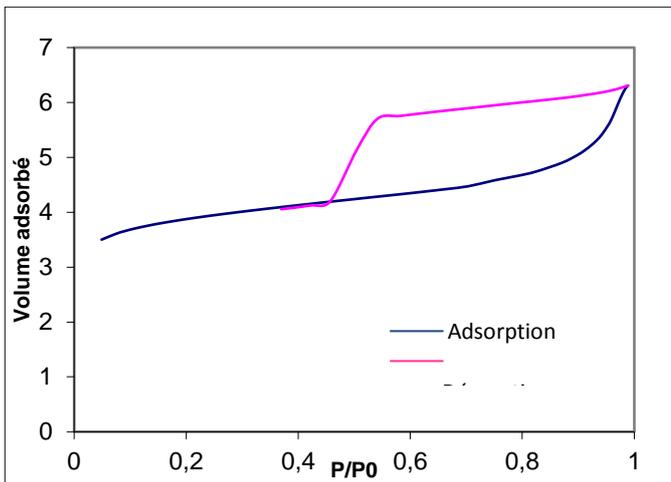


Figure 55 : Isotherme Mont-Al séchée 60°C

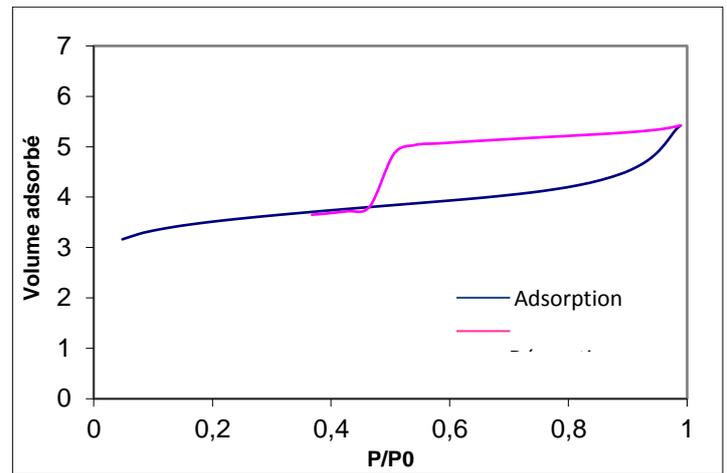


Figure 56 : Isotherme Mont-Al séchée 120°C

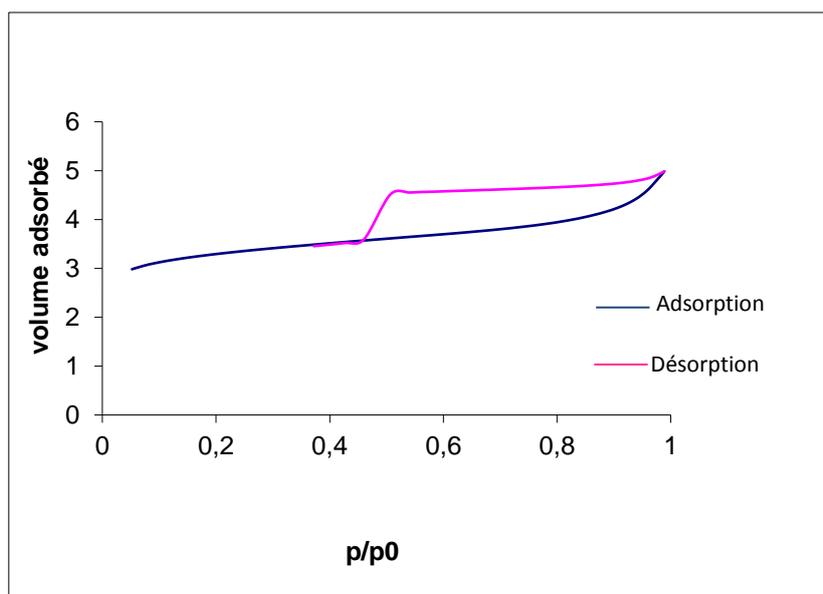


Figure 57: Isotherme Mont-Al calcinée

Les valeurs de surface spécifiques obtenues sont rassemblées dans le tableau 40

Tableau 40 : Surfaces spécifiques des différents échantillons

Echantillon S (m ² /g)	Bent-B	Mont-Na	Mont-Al	Mont-Al/Pt
Sans traitement	56	93	285	228
Séché	-	110	259	
Calcinée	-	70	242	

Une autre mesure de surface a été réalisée, il s'agit de la mesure par le bleu de méthylène, le plus souvent utilisée par les spécialistes des argiles, elle mesure les surfaces interne et externe des argiles (Chiappone, 2004). Longue à réaliser, elle a été faite pour deux échantillons : la bentonite et la montmorillonite sodique. Les résultats, donnés par le tableau 40, peuvent être comparés aux résultats de BET, ainsi la surface obtenue pour la bentonite par cette méthode est très proche de celle donnée par le BET, la surface de la montmorillonite sodique, quant à elle, présente plus de différence, en effet, lors de la mesure par le BET, il est nécessaire de vider l'eau comprise dans les inter feuillets pour mesurer la surface interne, alors que le bleu de méthylène remplace les ions compris dans les inter feuillets et permet donc une mesure plus précise de la surface interne et externe.

Tableau 41: Surfaces de la Bent-B et de la Mont-Na déterminées par la méthode au bleu de méthylène.

Echantillons	Surface (m ² /g)
Bentonite	48 ± 1
Montmorillonite sodique	231 ± 1

2.5. Analyse par spectroscopie infrarouge

Afin de déterminer la structure moléculaire des différentes argiles, une analyse Infra rouge a été effectuée. Par interprétation de la figure suivante, on détermine que les deux bandes situées aux alentours de 3500 cm⁻¹, dans la zone d'élongation (stretching) de la liaison OH correspondent aux groupes silanol SiOH (~3600 cm⁻¹) et aux groupes Al₂OH de la couche octaédrique (bande plus large dans la zone 3450 cm⁻¹), mais également aux vibrations des molécules d'eau. Une diminution en intensité de la bande correspondant à -OH (~3500 cm⁻¹) est constatée, cette réduction est due aux étapes de déshydratation et de déshydroxylation durant le processus de formation des piliers. Les vibrations en torsion (bending vibrations) de la molécule d'eau sont représentées par le pic situé à 1600 cm⁻¹, il décroît en intensité sur les trois échantillons, ceci est dû au remplacement des cations compensateurs hydratés par les piliers, les intensités relatives de ce pic sont en accord avec nos observations en ATG : la Montmorillonite sodique contient moins d'eau que les deux autres argiles, son pic est plus petit. La bande située aux alentours de 1060 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de SiO₂ des tétraèdres, celles situées aux alentours de 500 cm⁻¹ correspondent aux torsions de la liaison SiO. Le fait que les vibrations restent les mêmes pour les trois échantillons montre une permanence de la structure de la Montmorillonite au cours du processus de formation des piliers.

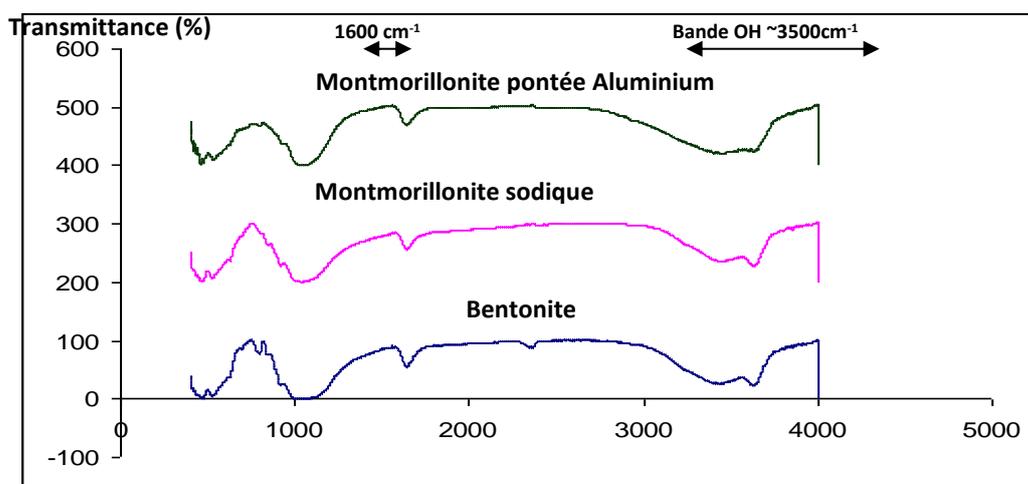


Figure 58: Analyse Infrarouge des 3 échantillons

Tous ces résultats démontrent l'efficacité des processus de purification et de pontage et leur influence sur les structures des argiles.

2.6. Analyse par spectroscopie d'absorption atomique

Après imprégnation au platine sur les trois échantillons et centrifugation, la phase liquide est récupérée et la quantité de platine encore dissoute dans cette phase est mesurée par spectroscopie d'absorption atomique (SAA) afin de calculer, par simple différence, le pourcentage de platine imprégné sur les argiles. Le spectromètre, étalonné par des solutions préparées à partir de la même solution que celle utilisée pour imprégner le platine, fournit l'intensité des espèces à mesurer. A partir de la courbe d'étalonnage, la concentration est calculée. Ainsi, par différence, on a déterminé que 83,8% de platine s'est imprégné sur la Montmorillonite pontée à l'aluminium, 60% sur la Montmorillonite sodique et 71,9 % sur la Bentonite. Par conséquent, en reliant ces résultats à nos résultats en ATG, les molécules de platine remplaceraient les molécules d'eau à l'intérieur des feuillets.

Le platine peut tout autant s'être greffé à l'intérieur des feuillets ou s'être déposé sur la surface, le problème est de savoir où se situe le platine ? en surface ou à l'intérieur des feuillets. Afin de répondre à cette interrogation, la méthode par photoémission X a été utilisée.

2.7. Analyse par photoémission X

Cette méthode de mesure de surface permet de quantifier les éléments présents en surface. Au niveau de la zone de scan du platine (60-75eV) montrée, on peut constater la présence d'un pic, bien que très faible. Hors seulement 1% de platine (soit 21mg de H_2PtCl_6 pour 1g d'argile) a été imprégné, ceci explique le fait que peu de platine soit visible en surface. Ce pic bien que peu évident valide cependant la présence de platine sur notre support.

Les pourcentages relatifs de Silicium et d'Aluminium ont également pu être déterminés (tableau 42). Les figures 59 et 60 présentent les zones d'apparition des pics d'énergie correspondant respectivement au silicium et à l'aluminium. On constate un enrichissement en aluminium dans la Montmorillonite pontée ce qui est en accord avec le pontage aluminium. Les ponts d'alumine sont donc visibles en surface.

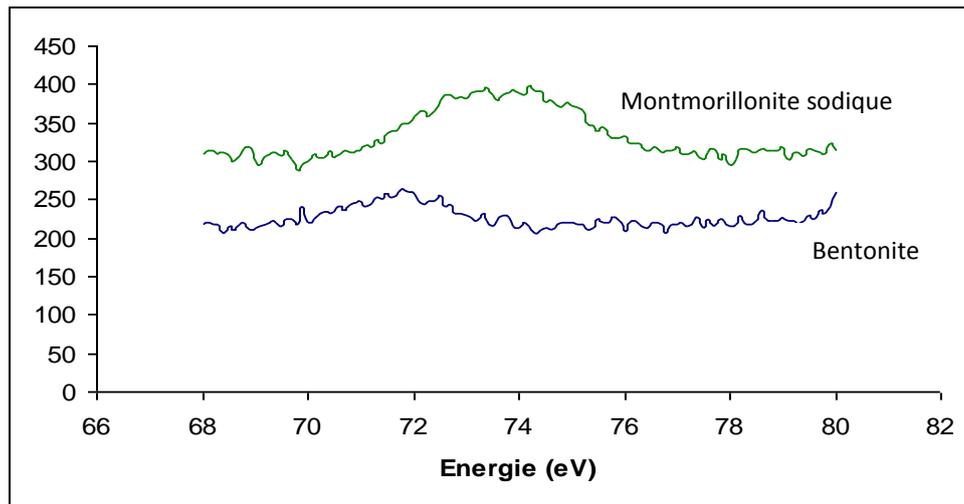


Figure 59 : Zone du platine pour la bentonite et la montmorillonite sodique.
(Le pic du platine pour la montmorillonite pontée étant très faible et peu exploitable)

Tableau 42 : Pourcentages relatifs d'Aluminium et de Silicium
(zones 70-95 eV et 100-115 eV respectivement) dans les différents échantillons

Echantillons	Pourcentage Al	Pourcentage Si
Bent-B	25	75
Mont-Na	26	74
Mont-Al	34	66

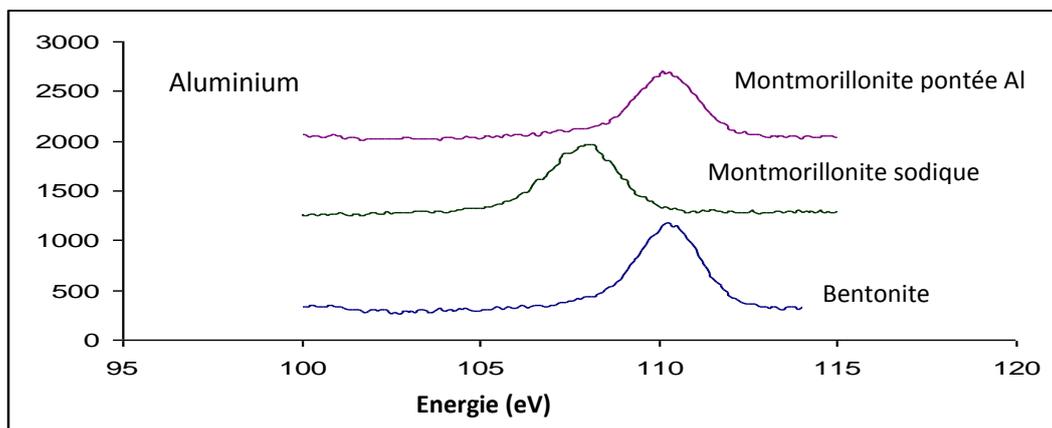


Figure 60: Zones de l'Aluminium avec décalage en énergie pour la montmorillonite sodique dû à l'appareil de mesure XPS

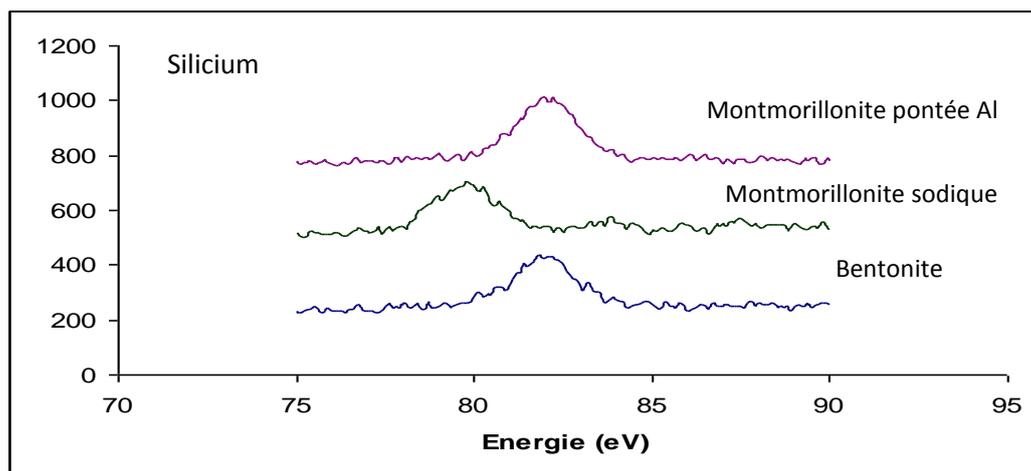


Figure 61: Zones du Silicium avec décalage en énergie pour la montmorillonite sodique dû à l'appareil de mesure XPS

2.8. Analyse des argiles après imprégnation au platine

Les structures de ces argiles imprégnées ont pu être étudiées à l'aide de la diffraction aux rayons X (Figure 62) afin d'observer l'influence du platine sur les structures argileuses. Les résultats sont identiques à ceux obtenus avant imprégnation, le platine n'est pas visible et n'a entraîné aucune modification de la structure. Les résultats obtenus grâce à l'appareil Infra rouge (Figure 62) sont en accord avec la DRX, les bandes observées sont identiques à celles des spectres précédents, mais un signal supplémentaire aux environs de $1000-1500\text{ cm}^{-1}$ semble avoir le platine pour origine. Dans le futur, cette observation devra être affinée en augmentant la quantité de platine à imprégner afin de suivre l'évolution de cette bande pour des concentrations en platine différentes et s'assurer que son origine est bien le platine.

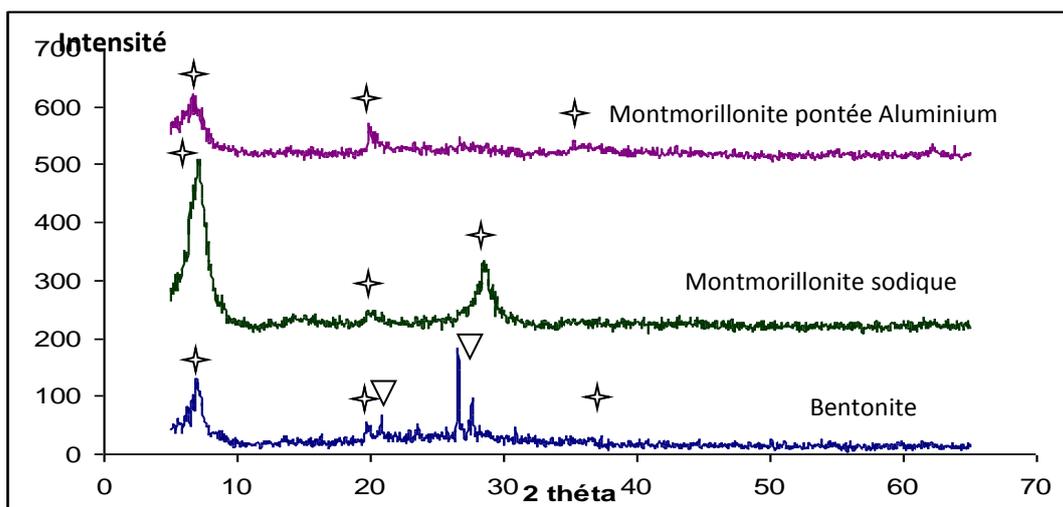


Figure 62 : Spectres de diffraction des rayons X des trois échantillons imprégnés au Platine. Les étoiles désignent les pics caractéristiques de la montmorillonite, les triangles désignent les pics caractéristiques du quartz

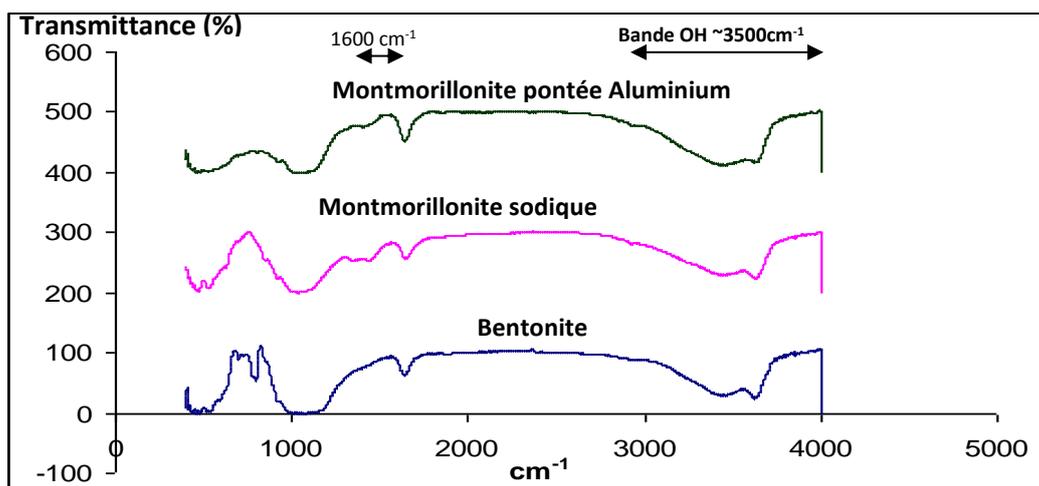


Figure 63 : Spectres Infrarouge des trois échantillons imprégnés au Platine

Les résultats de l'imprégnation sont bons, aucune modification de structure n'a été entraînée, une grande partie du platine semble s'être greffé à l'intérieur des feuillets, reste à tester l'efficacité de ces catalyseurs.

Conclusion

Bien que ces matériaux présentent des propriétés très intéressantes, notamment du point de vue surface spécifique et porosité, leurs préparations restent souvent délicates car la réussite du pontage des argiles est très dépendante des conditions opératoires (température, pH, vitesse d'agitation,.....) et nécessite un temps suffisamment long comparativement aux échantillons catalytiques utilisés dans la première partie de ce travail. L'autre inconvénient est la quantité finale de matière obtenue (argile purifiée) qui ne représente qu'un faible pourcentage par rapport à la quantité initiale de matériau utilisé. A l'échelle industrielle, pourrait-on vraiment se le permettre? La transposition de ce type de préparation à l'échelle industrielle ne serait certainement pas évidente.

Les argiles à piliers trouveraient surtout des applications dans le domaine de la chimie fine comme la santé et les cosmétiques.

Références bibliographiques

Brindley G.W., Brown G.: Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical Society Monograph No. 5. Mineralogical Society; London. (1980)

Chiappone A., Marelllo S., Scavia C., Setti M. : Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method. Can. Geotech. ,41 (2004) 1168-1178.

Lambert J.F., Poncelet G. : Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations Topics in Catalysis, 4 (1997) 43-56

Leofanti G., Padovan M., Tozzola G., Venturelli B.: Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today, 41 (1998) 207-219.

Robert M. : Principes de détermination qualitative des minéraux argileux à l'aide rayons X. Annales Agronomiques, 26 (1975) 363-399.

Swarnakar R., Brandt K. B., Kydd R. A.. : Catalytic activity of Ti-and Al-pillared montmorillonite and beidellite for cumene cracking and hydrocracking. Applied Catalysis A: General, 142 (1996) 61-71

Vicente M.A., Lambert J.F.: Synthesis of Pt pillared clays nanocomposite catalysts from $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_4] \text{Cl}_2$ precursor. Phys.Chem. Chem. Phys., 3 (2001) 4843-4852.

Wada K., Yamada H. : Hydrazine intercalation for differentiation of kaolin minerals from chlorites. Amer. Mineral., 53 (1968) 334-339.

CHAPITRE VI
MESURE DE RÉACTIVITÉ DES
CATALYSEURS À BASE D'ARGILES À
PILIER

CHAPITRE VI : MESURE DE RÉACTIVITE DES CATALYSEURS À BASE D'ARGILES À PILIERS

1. Introduction

Les résultats de caractérisation du chapitre précédent ont montré que les argiles intercalées au polycation d'aluminium présentent des propriétés très intéressantes et peuvent être obtenues moyennant certaines conditions optimales de préparation. En effet, nous sommes parvenus à synthétiser une argile pontée avec un grand espacement basal, une surface spécifique et une porosité très développées par rapport à l'argile naturelle, propriétés recherchées dans des applications très variées notamment l'adsorption et la catalyse.

La première application des argiles à piliers en catalyse, au vue de leurs propriétés acides, a été le craquage pour les fractions pétrolières.

L'hydrocraquage, comme le craquage, permet de diminuer le poids moléculaire moyen des charges, l'hydro isomérisation apporte en plus une amélioration de la qualité des coupes pétrolières par augmentation de la valeur de l'indice d'octane.

Nous nous sommes proposés d'étudier dans cette partie les propriétés de catalyseurs au platine déposé sur bentonite (Bent-Pt), montmorillonite sodique (Mont-Na/Pt) et montmorillonite pontée à l'aluminium (Mont-Al/Pt) d'abord, pour des molécules sondes simples : le n-hexane, le méthyl cyclopentane et le n-nonane, pouvant simuler une fraction pétrolière contenant des hydrocarbures appartenant à ces trois familles. Les résultats obtenus seront comparés à ceux d'un catalyseur de référence l'EuroPt1 (un catalyseur disponible au laboratoire d'accueil de Strasbourg). La réaction d'hydrocraquage est réalisée en phase gazeuse dans un micro-pilote conçu au LMSPC à Strasbourg (Laboratoire de Matériaux, Surface et procédés de Catalyse).

2. Description du micro pilote

Les réactions catalytiques ont été réalisées dans un système de flux d'hydrogène à pression atmosphérique. Le micropilote (figure 64) est entièrement constitué en verre à l'exception du réacteur réalisé en quartz, ce qui permet de chauffer à des températures supérieures à 450°C. Il est pourvu de robinets en téflon rendant le système étanche vis-à-vis de l'oxygène.

Le débit de gaz vecteur est assuré par un pompage régulé par une vanne permettant une arrivée du gaz réducteur dans le bâti catalytique. Deux manomètres, M_1 et M_2 situés respectivement à l'entrée et à la sortie du bâti catalytique, indiquent la pression totale. La pression de gaz vecteur dans le micropilote est fixée légèrement au dessus de la pression atmosphérique. Un débitmètre à bille étalonné donne par ailleurs accès à une lecture indirecte du débit de gaz vecteur dans le système.

L'hydrogène est débarrassé de toute trace d'oxygène par la présence d'une série de systèmes de purification à l'entrée du bâti : un piège contenant des zéolithes pour éliminer l'eau résiduelle ainsi qu'un piège contenant du MnO, vert, qui noircit au contact de l'oxygène suivant la réaction :



L'hydrocarbure étudié est introduit (5 μ l) via un septum d'injection dans le piège contenant un mélange réfrigérant en fusion permettant de fixer sa pression partielle suivant la relation dérivée de celle de Clapeyron :

$$\text{Log}_{10}P = - 0,05223 (a/T) + b$$

Avec : T, la température en °K du mélange

a et b, des constantes relatives à chaque composé

La partie principale du micro pilote est constituée du réacteur en quartz avec un fritté sur lequel est déposé le catalyseur.

Ce dernier est placé à l'intérieur d'un four tubulaire à chauffage par effet joule. La température du four est régulée grâce à un thermocouple chromel-alumel placé au niveau du lit catalytique.

Le mélange réactionnel peut être dirigé soit vers le réacteur soit vers un by-pass permettant ainsi l'étalonnage du système d'analyse.

Les produits issus de la réaction catalytique peuvent ensuite être dirigés vers un hydrogénateur (le Platine Adams) où les molécules insaturées sont hydrogénées, ce qui permet une analyse chromatographique plus simple des produits.

Le système mis en place permet à la fois une injection « on line » des produits dans le chromatographe ainsi qu'une injection manuelle après prélèvement du gaz réactionnel au moyen d'une seringue via un septum situé après le Pt Adams.

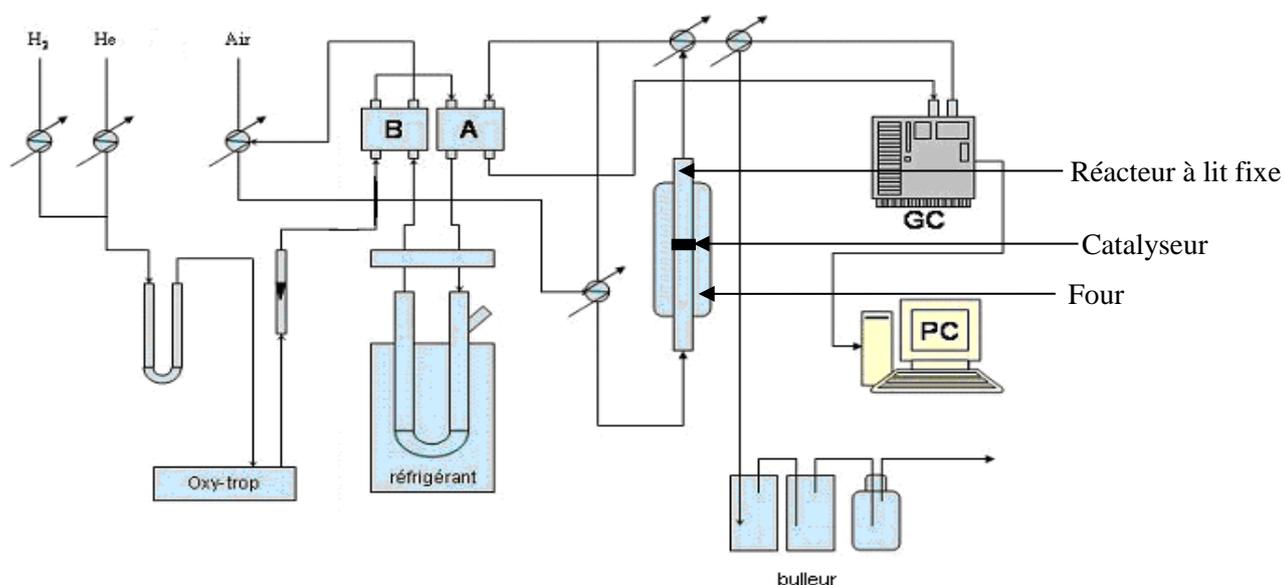


Figure 64: Schéma du micro-pilote

3. Conditions opératoires des tests catalytiques

3.1. Choix des gaz et de la température de travail

Les tests catalytiques sont réalisés à une température et à un débit gazeux stabilisés. Le gaz utilisé est l'hydrogène excepté lors de la détermination de la réactivité catalytique sous gaz inerte des échantillons, dans ce cas, l'hélium est utilisé.

La température du four est réglée par l'intermédiaire d'un régulateur de température (minicor) permettant d'établir des rampes de chauffage. La rampe de température généralement appliquée est de 20°C/min.

Quatre températures de réactions ont été utilisées lors des tests catalytiques : 250, 300, 350 et 400°C selon les performances de l'appareil tout en rappelant que les réactions de craquage démarrent à plus de 400°C, jusqu'à 500°C

3.2. Tests catalytiques sur des molécules modèles

Trois molécules modèles ont été utilisées lors de cette étude, le n nonane (nC_9), le méthyl cyclo pentane (MCP) et le n hexane (nC_6). Le volume d'hydrocarbure injecté est de 5 μ l. La pression partielle est fonction de l'hydrocarbure (degré de ramification, longueur de la chaîne carbonée) à une température donnée. Nous avons fait l'approximation d'une variation de la pression uniquement avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule testée. La pression partielle de l'hydrocarbure a été fixée par l'intermédiaire d'un mélange réfrigérant. Nous avons ainsi changé la nature de ce mélange réfrigérant en fonction de l'hydrocarbure testé, de façon à obtenir une pression partielle voisine de 5 mmHg.

Le tableau suivant regroupe les différents mélanges réfrigérants utilisés ainsi que la pression partielle en fonction de la longueur de la chaîne carbonée.

Tableau 43: Pièges froids utilisés en fonction de la longueur de la chaîne carbonée

Nombre d'atomes de carbone de la molécule	Mélange réfrigérant	Température (°C)	Pression partielle mmHg
6	Anisole	-36	7,8
7	Alcool Benzylique	-18	4,6
8	Glace	+ 1	4,1
9	Eau	+19	3,8

Le passage des hydrocarbures est visualisé par la déviation d'un système catharométrique constitué de catharomètres en amont et en aval du réacteur. Ces derniers délivrent un signal dont la hauteur est proportionnelle à la pression partielle de l'hydrocarbure injecté. Le temps de passage de l'hydrocarbure sur le catalyseur est obtenu par la mesure du palier à mi-hauteur.

4. Exploitation des résultats

4.1. Identification des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse

Sur les chromatogrammes, les produits de réaction apparaissent dans l'ordre croissant de leur point d'ébullition et de leur masse moléculaire. Ainsi le méthane, l'éthane, le propane et le butane qui, dans les conditions ordinaires sont présents sous la forme de gaz, « sortent » en premier. A masse moléculaire égale (cas des isomères), le point d'ébullition est d'autant plus

bas que la molécule est ramifiée. Ceci a pour conséquence que les produits branchés possèdent un temps de rétention plus faible que les hydrocarbures cycliques correspondants.

4.2. Définition des différents paramètres expérimentaux

A chaque hydrocarbure i , correspond un pic chromatographique d'aire A_i . Le nombre de molécules n_i , proportionnel en première approximation (en supposant que tous les hydrocarbures se comportent de la même façon sur le détecteur) à la surface du pic de l'hydrocarbure, est obtenu après correction par les facteurs de Dietz D_i et de la masse moléculaire M_i . On détermine ainsi :

- Le nombre de moles n_i correspondant à l'hydrocarbure i

$$n_i = \frac{A_i}{M_i \times D_i} \quad (\text{Xie \& Tang, 1990})$$

Avec : A_i , l'aire du pic correspondant à l'hydrocarbure i

M_i , la masse molaire de l'hydrocarbure i

D_i , le facteur de Dietz de l'hydrocarbure i . A partir des nombres de moles des produits, on peut calculer les grandeurs suivantes :

- **La conversion totale : α_T (%) :** Elle correspond au pourcentage d'hydrocarbures de départ qui a réagi, c'est le rapport du nombre de moles transformés sur le nombre de moles initiales fois 100.

$$\alpha_T = \frac{n_{\text{réag}}}{n_{\text{initial}}} \times 100 \quad (\text{Salvati et al., 1981})$$

- **La sélectivité S_i (%) :** la sélectivité S_i en un produit i donné est définie par la quantité n_i de produit i sur la quantité totale de produits obtenus, $n_{\text{réag}}$.

$$S_{\text{isom}} = \frac{n_i}{n_{\text{réag}}} \times 100 \quad (\text{Del Acro et al., 1993})$$

- **La sélectivité en produits isomères S_{isom} (%) :** Elle est définie comme le rapport entre la quantité totale d'isomères formés et la quantité totale de produits obtenus.

$$S_{\text{isom}} = \frac{\sum_i n_i (\text{isomères})}{n_{\text{réag}}} \times 100 \quad (\text{Pfaff, 1997})$$

- **La sélectivité en craquage S_{crack} (%) :** elle est définie comme le rapport obtenu entre la quantité totale de produits craqués formés et la quantité totale de produits obtenus.

$$S_{\text{craq}} = \frac{\sum_i n_i (\text{craquage})}{n_{\text{réag}}} \times 100 \quad (\text{Marcilly \& Franck, 1984})$$

A titre d'exemple, nous donnons les différents hydrocarbures formés lors du craquage du méthylcyclopentane

Tableau 44: Coefficients de Dietz et temps de rétention relatif aux différents hydrocarbures formés lors du craquage du méthylcyclopentane

Ordre de sortie	Molécules formées à partir du MCP	Représentation	Formule brute	Temps de rétention(s) (± 2 s)	Facteur de Dietz
1	C1 Méthane	-	CH ₄	182	0.97
2	C2 Ethane	/	C ₂ H ₆	188	0.97
3	C3 Propane		C ₃ H ₈	199	0.98
4	iC4 Isobutane		C ₄ H ₁₀	210	1.09
5	C4 Butane		C ₄ H ₁₀	220	1.09
6	IC5 Isopentane		C ₅ H ₁₂	247	1.05
7	C5 Pentane		C ₅ H ₁₂	259	1.04
9	2MP 2-méthylpentane		C ₆ H ₁₄	307	1.04
10	3MP 3-méthylpentane		C ₆ H ₁₄	322	1.03
11	nC6 N-hexane		C ₆ H ₁₄	336	1.01
12	MCP Méthylcyclopentane		C ₆ H ₁₂	386	1.12
13	BZ Benzène		C ₆ H ₆	419	1.12
14	CycloC6 Cyclohexane		C ₆ H ₁₂	434	1.01

5. Etude de la réactivité du MCP et du nC₆ sur des catalyseurs à base d'argiles à piliers et sur l'EuroPt1

Pour nous rendre compte des performances du catalyseur préparé nous l'avons comparé à un catalyseur dit de référence : EuroPt1. Deux molécules sont alors testées, le MCP et le nC₆, dans la réaction d'hydroconversion en présence du catalyseur à base d'argile imprégnés au platine (Bent-Pt, Mont-Na/ Pt et Mont-Al/Pt) et de l'EuroPt1

L'EuroPt1 (disponible au laboratoire) est un catalyseur composé principalement de silice imprégné au platine à 6,3%. Les tests ont été réalisés à 4 températures : 250, 300, 350 et 400°C. En théorie, le n-hexane peut engendrer des réactions de craquage et d'isomérisation mais pas de réaction d'aromatization. Le méthylcyclopentane peut, quant à lui, donner des réactions de craquage, d'isomérisation et d'aromatization.

5.1. Réactions en présence de Bent-Pt

Il n'y a pratiquement aucune réactivité quelque soit la température, ni par rapport à l'hexane, ni par rapport au méthylcyclopentane comme le montre le chromatogramme obtenu. Il est possible cependant que la température ne soit pas suffisamment importante pour amorcer la coupure de la liaison C-C du cycle –méthyl ou encore les liaisons C-H.

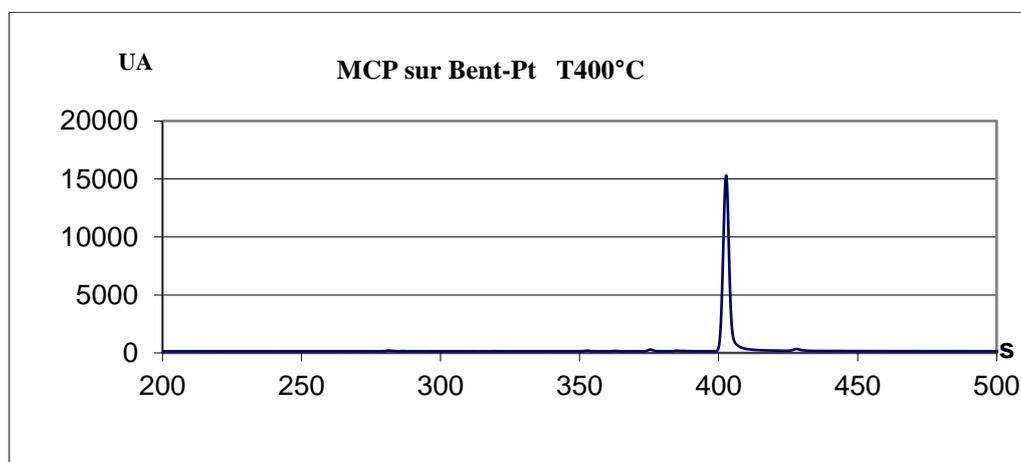


Figure 65 : Chromatogramme / réactivité MCP sur Bent -Pt

5.2. Réactions en présence de Mont-Na/Pt

Nous avons obtenu les mêmes résultats que précédemment, il n'y a aucune réactivité par rapport aux deux catalyseurs. Ce qui semble logique, car ce sont les mêmes matériaux, la différence réside dans la nature des cations présents entre les feuillets. Nous donnons à titre d'exemple les chromatogrammes obtenus à 400°C avec les molécules de nC₆ et MCP

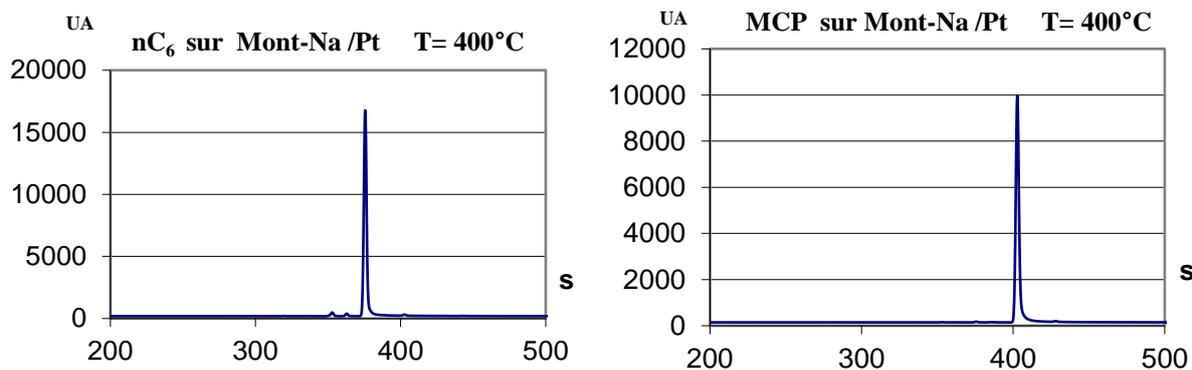


Figure 66 : Chromatogramme / réactivité nC₆ et MCP sur Mont-Na/Pt

5.3. Réactions en présence de la Mont-Al/ Pt

5.3.1. Réactivité de la molécule de MCP

Nous observons une réactivité à partir de 300°C, avec prédominance de l'isomérisation par rapport au craquage. Ceci est un résultat intéressant, en rapport avec le caractère plus fortement acide de cette argile par rapport aux deux autres.

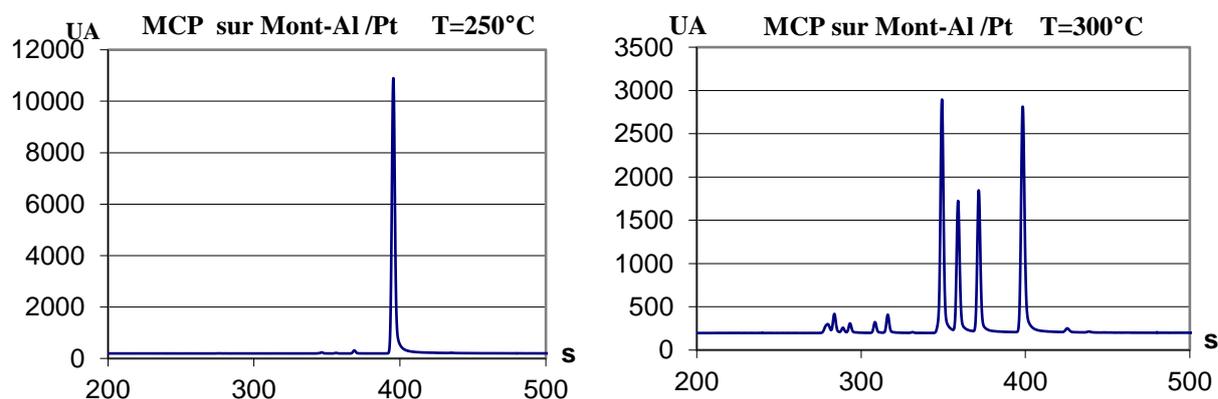


Figure 67 : Chromatogramme / réactivité MCP sur Mont-Al/Pt à 250 °C et 300 °C

A 250°C la réactivité est pratiquement nulle

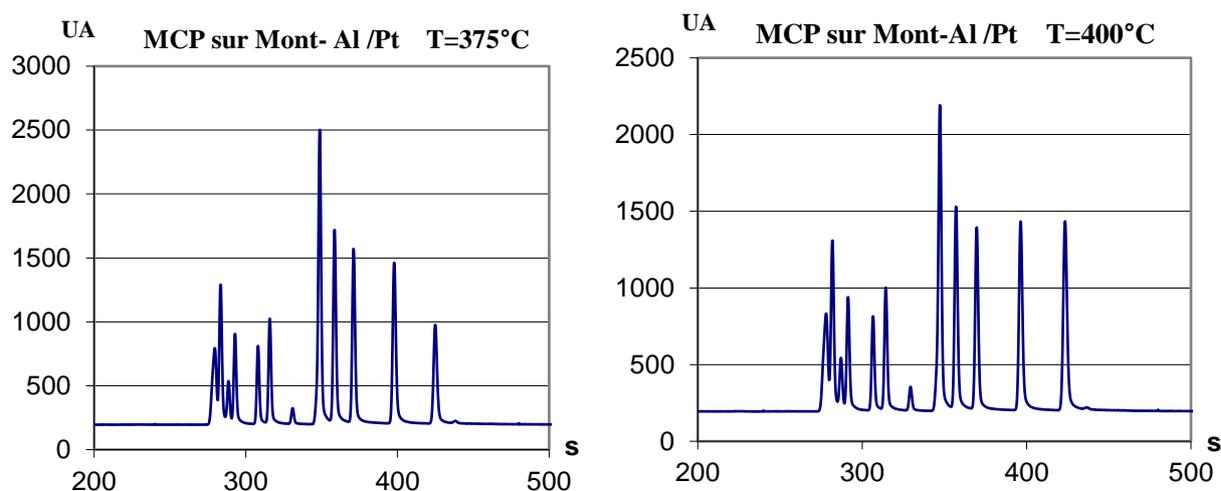


Figure 68 : Chromatogramme réactivité MCP sur Mont-Al /Pt à 375 et 400°C

Le craquage du MCP commence à partir de 300°C. Le nombre de produits formés augmente avec la température, les proportions des différents pics changent également. Il est à signaler la présence d'un produit ayant un temps de rétention plus important que celui du MCP, il s'agit du benzène. Le tableau suivant regroupe les différents calculs se rapportant à la réactivité du MCP.

Tableau 45: Résultats de la réactivité du MCP pour différentes températures

Température (°C)	Conversion (%)	% en Craquage	% en Isomérisation	% en Aromatiques
300	76,10	18	78	4
375	89,60	37	54	9
400	89,4	40	57	13

Le méthylcyclopentane conduit à des produits de craquage et d'isomérisation, sans grande différence entre 375 et 400°C, mise à part le pourcentage en aromatiques qui augmente avec la température. A 300°C, l'isomérisation prédomine

5.3.2. Réactivité de la molécule nC₆

Des manipulations ont été réalisées dans les mêmes conditions que précédemment. À 250°C, nous constatons un rendement de craquage et d'aromatation quasi nul. Le pic dominant est celui de l'hexane. A 375°C, les rendements de craquage et d'aromatation sont

faibles. Le catalyseur est réactif uniquement pour les produits d'isomérisation même s'ils ne sont pas en grandes quantités .

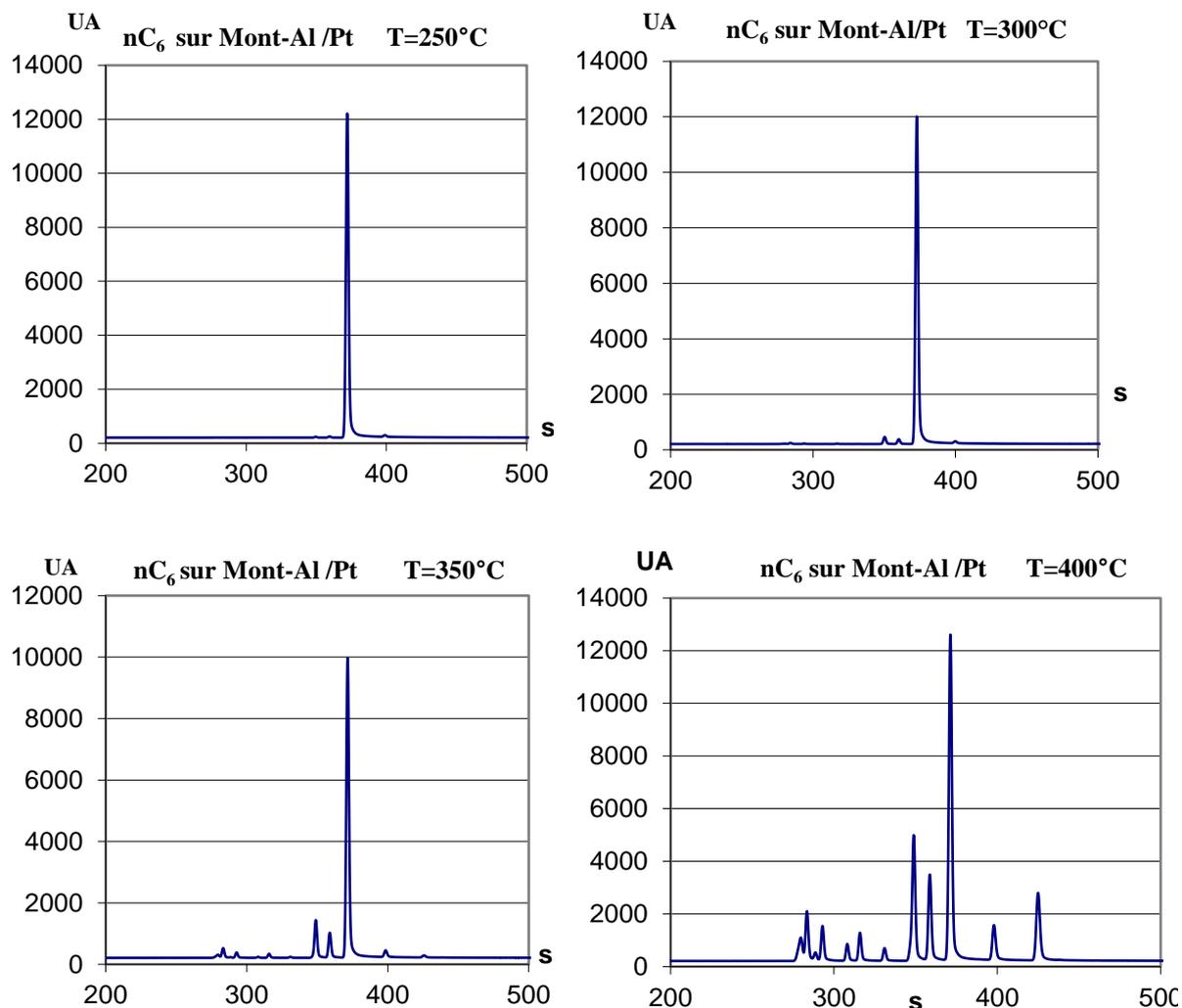


Figure 69: Chromatogramme réactivité nC₆ sur Mont-Al /Pt à différentes températures

Dans ce cas aussi, le craquage du nC₆ relativement plus simple, donne plusieurs pics mais ne démarre qu'à partir de 350°C (le craquage du MCP commence à partir de 300°C). Cela pourrait être dû à une désalkylation ensuite l'ouverture du cycle et enfin comme pour le nC₆, le craquage du nC₆ qui doit donner aussi des gaz.

5.4. Réactions en présence de l'EuroPt1

5.4.1. Réactivité de la molécule de MCP

Les réactions faites dans les mêmes conditions pour les deux réactifs montrent que le catalyseur est déjà actif à 300 °C, apparaissent, ainsi, des produits d'isomérisation et de craquage. Pour des températures supérieures, le MCP conduit à des conversions et rendements en produit d'isomérisation et de craquage beaucoup plus importants.

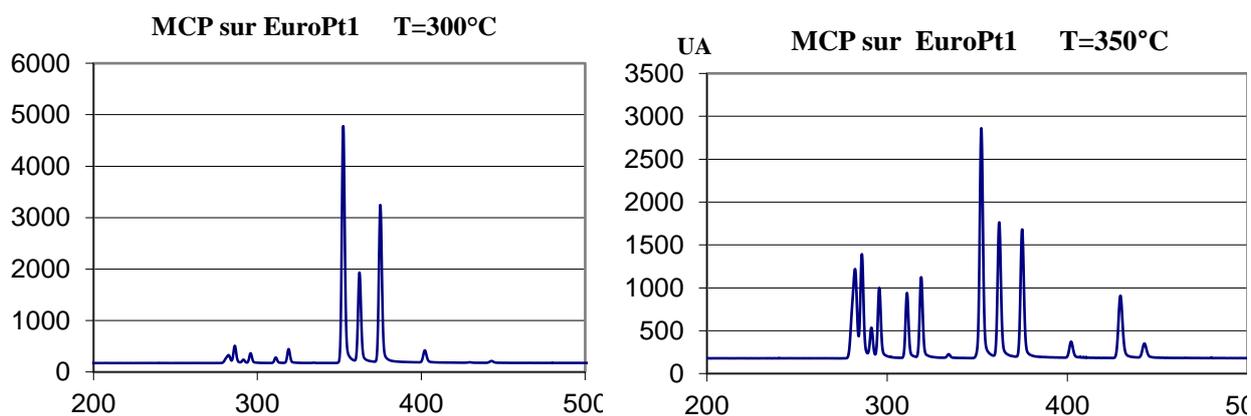


Figure 70 : Chromatogramme réactivité MCP sur EuroPt1 à 300 et 350°C

5.4.2. Réactivité de la molécule de n-hexane

Nous observons que le catalyseur n'est actif qu'à partir de 350°C avec une évolution de la conversion lorsque la température augmente. Il y a aussi apparition d'hydrocarbures avec des temps de rétention supérieurs à ceux du nC₆. Nous donnerons par la suite des propositions de schéma réactionnel.

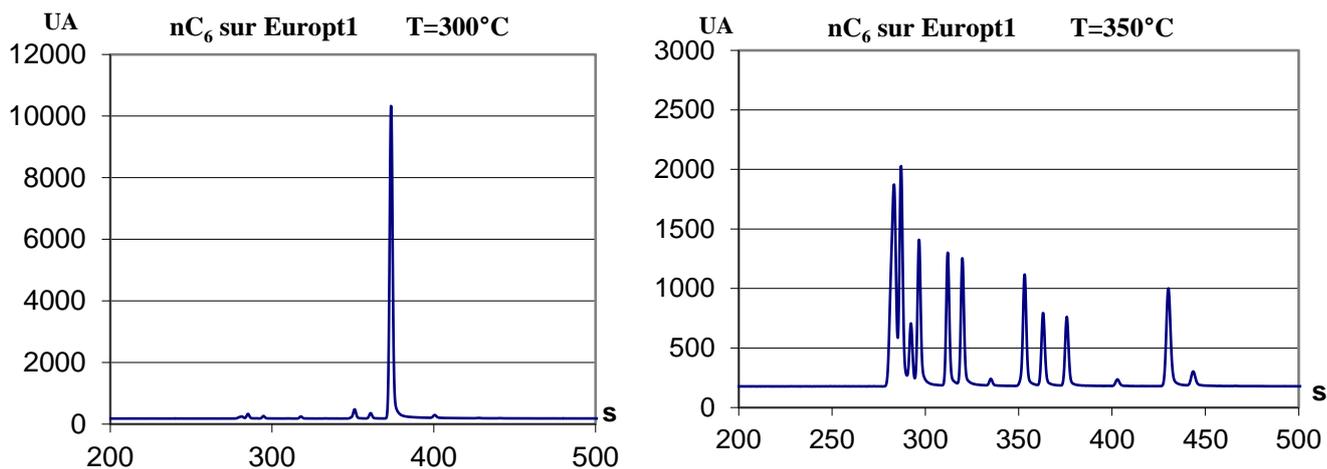


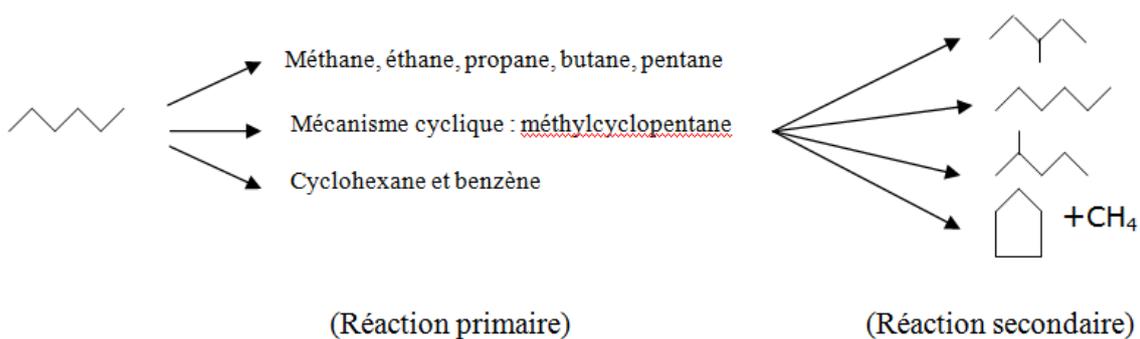
Figure 71: Chromatogramme réactivité nC₆ sur Europt1 à 300 et 350°C

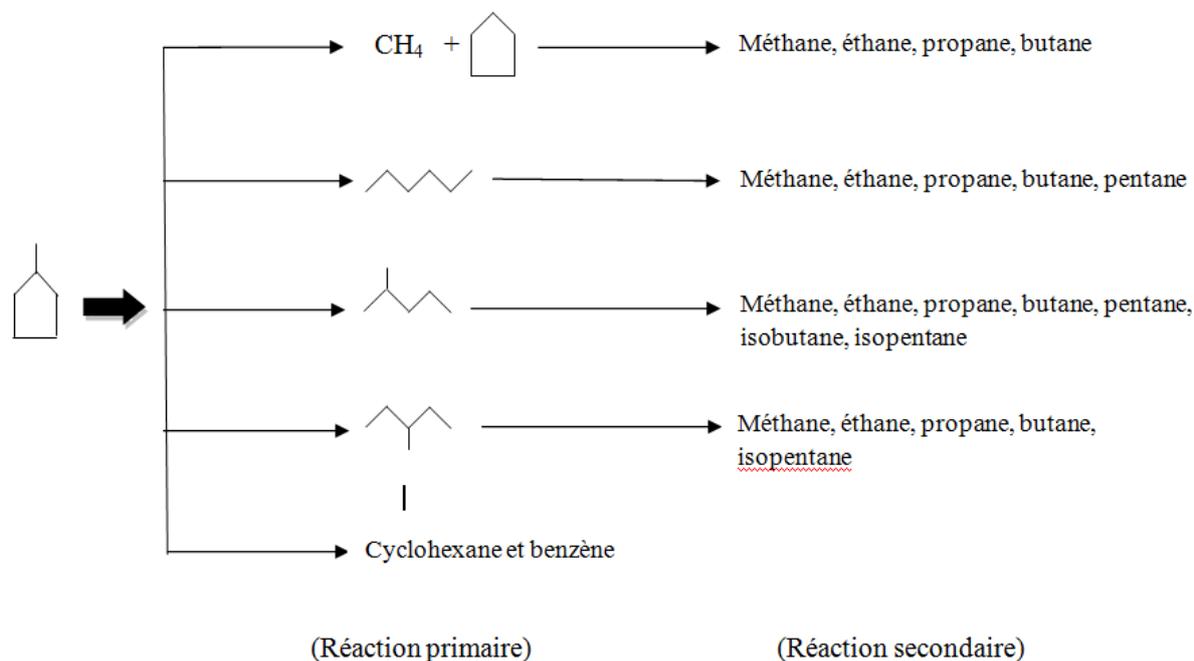
5.5. Exploitation des résultats

Molécules issues de la réaction avec le n-hexane

Les molécules de réaction d'isomérisation sont le méthylcyclopentane, le 2-méthylpentane et le 3-méthylpentane.

Les molécules de craquage sont le méthane, l'éthane, le propane, le butane et le pentane. Il n'y a pas de molécules d'aromatisation directe. On peut avoir des molécules d'aromatisation indirecte par réaction d'isomérisation en passant par le méthylcyclopentane.



Molécules issues de la réaction avec le MCP

Au vu de ces résultats, nous constatons que les catalyseurs à base d'argiles à piliers donnent des réactions de craquage à des températures relativement plus élevées que L'EuroPt1. Ce dernier est un catalyseur qui produit beaucoup de molécules de craquage, d'isomérisation et un peu moins de molécules d'aromatisation. Nous pouvons observer que L'EuroPt1 est légèrement plus actif avec le méthylcyclopentane qu'avec le n-hexane. En effet, nous pouvons penser que le MCP est plus réactif parce que c'est l'intermédiaire de réaction par le Pt, c'est une molécule qui n'est pas très stable et donc qui se recraque immédiatement (elle s'ouvre pour donner les produits d'isomérisation et de craquage).

La Mont-Al/Pt est moins active que l'EuroPt1, d'une part ses caractéristiques sont différentes. En effet, dans le cas de l'EuroPt1, il n'y a pas de feuillets donc pas de problème de diffusion pour les molécules de MCP et du nC_6 dans des pores qui peuvent ne pas être convenables pour des molécules à fort encombrement stériques, d'autre part l'EuroPt1 est un catalyseur imprégné à 6,3% en platine ce qui est inconcevable du point de vue industriel où la proportion ne dépasse pas dans le meilleur des cas 1%.

Nous pouvons observer également à partir des résultats obtenus, que la Mont-Al/Pt est plus active avec le méthylcyclopentane qu'avec le n-hexane. En effet, si nous supposons que la majorité des atomes de platine se trouvent à la surface, le méthylcyclopentane, du fait de ses

chaînes réticulés, aura plus tendance à se trouver à la surface du catalyseur que le n-hexane et donc à réagir.

6. Test de réactivité du n-nonane sur les catalyseurs Mont-Al et Mont-Al /Pt

Dans cette dernière étape de l'étude des argiles pontées nous avons étudié le comportement catalytique du catalyseur sélectionné Mont-Al (OH/Al=2,2) pour la conversion le n-nonane. Les résultats obtenus sont comparés à ceux du même catalyseur imprégné au platine Mont-Al /Pt.

Une masse de 0,1g de catalyseur est introduite dans le réacteur en quartz muni d'un fritté celui ci est placé dans un four, Les tests ont été réalisés aux températures suivantes : 250, 300, 350, 400 et 450°C.

La mesure de la température du catalyseur se fait à l'aide d'un thermocouple placé au niveau du lit catalytique. L'introduction du réactif est assuré en faisant passer un flux d'hydrogène par un saturateur contenant l'hydrocarbure n-nonane, la tension de vapeur de l'hydrocarbure dépend de la température du saturateur, comme elle est fixée à 5,5 torr, il suffira de travailler à une température de 25°C. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe VARIAN 3300 à détecteur à ionisation de flamme, muni d'une colonne mégabore Chrompack CP-SIL-5CB apolaire de diamètre intérieur 0,32 mm et de 50m de long

Les produits formés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, nous donnons à titre d'exemple, dans les tableaux 46 et 47, les résultats obtenus à 400°C pour les deux catalyseurs.

Tableau 46 : Résultats de l'hydroconversion du n nonane en présence de la Mont-Al /Pt

	Ordre de sortie	Hydrocarbure	xi (%)	
Phase gazeuse	1	Methane	22,90	82 %
	2	Ethane	27,79	
	3	Propane	25,29	
	4	Isobutane	1,68	
	5	Butane	4,49	
Phase liquide	6	2-méthylbutane	0,38	18%
	7	Pentane	0,67	
	8	3,3-diméthylpentane	12,90	
	9	2.2-diméthylhexane	1,89	
	10	2.2-diméthylheptane	0,23	
	11	2.4-diméthylheptane	0,14	
	12	2-méthyl-octane	1,20	
	13	n-nonane	0,43	
	Produits	100		

Tableau 47 : Résultats de l'hydroconversion du n nonane en présence de la Mont-Al

	Ordre de sortie	Hydrocarbure	Xi	
phase gazeuse	1	Methane	1,86	22,50%
	2	Ethane	2,59	
	3	Propane	5,76	
	4	Isobutane	4,43	
	5	Butane	7,85	
Phase liquide	6	2-méthylbutane	7,04	77,50%
	7	Pentane	7,14	
	8	2,2-diméthylbutane	1,78	
	9	3-méthylpentane	1,03	
	10	2,2-diméthylpentane	4,26	
	11	2.3-diméthylheptane	1,21	
	12	Heptane	2,03	
	13	2.2-diméthylhexane	0,87	
	14	2.5-diméthylhexane	1,09	
	15	2.4-diméthylhexane	0,42	
	16	3.3-diméthylhexane	1,31	
	17	4-méthylheptane	2,51	
	18	2.4-diméthylheptane	0,39	
	19	3-methyloctane	0,99	
	20	n-nonane	44,98	
	Produits	100		

Les premiers enseignements de ces tests catalytiques se déduisent de l'absence de certains produits de réaction. En effet, la non détection d'oléfines montre bien que le platine remplit pleinement sa fonction de déshydrogénation-hydrogénation et que dans les deux cas de catalyseurs, toutes les liaisons sont saturées en présence du flux d'hydrogène.

De plus, les aromatiques et les cycliques ne sont pas détectés, ceci suggère alors une absence de mécanisme de cyclisation dans le mécanisme réactionnel. Par ailleurs, nous n'avons pas remarqué de produits de masse moléculaire supérieure à celle du réactif de départ, ce qui conduit à penser que les produits de réaction proviennent essentiellement des réactions de craquage, puis d'isomérisation. La saturation étant due à la présence d'hydrogène.

Taux de conversion

Soit R_i , la quantité initiale du réactif (n-nonane) et R_f la quantité du réactif n'ayant pas réagi. Le taux de conversion α % s'écrit :

$$\alpha\% = 100 \times (R_i - R_f) / R_i = 100 \times (1 - X_R)$$

X_R : fraction molaire du réactif R dans le catalysât.

$$X_R + X_{isom} + X_{crack} = 1$$

X_{isom} et X_{crack} sont respectivement les fractions molaires des isomères et des produits craqués.

Le tableau 48 donne le taux de conversion total α du n-nonane dans le cas des deux catalyseurs : Mont-Al et Mont-Al/Pt, Ainsi que les pourcentages en liquide et en gaz formés pour chaque température

Tableau 48 : Taux de conversion du n-nonane en fonction de la température

	Mont-Al			Mont-Al-Pt.			
Temperature(°C)	375	400	450	250	300	350	400
Rendement en gaz Gaz (%)	21,90	22,50	42,50	38	43	57	82
Rendement en Liquide (%)	78,10	77,50	55,60	62	57	43	18
Conversion (α %)	40,40	55	92,00	96	98	98,50	99

Les résultats obtenus montrent que l'activité de la Mont-Al est faible par rapport à celle du catalyseur Mont-Al /Pt, en effet, les produits de craquage formés sont d'environ 55 % alors que dans le cas de la Mont-Al /Pt, on remarque que presque toute la quantité du n-nonane s'est transformé. L'imprégnation du catalyseur avec du platine entraîne une augmentation du taux de conversion et du pouvoir craquant quantitatif augmente aussi.

Nous avons calculé les pourcentages en isomérisation dans la phase liquide sans tenir compte de la phase gazeuse pour une température de 400°C pour chaque catalyseur, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 49 : Pourcentage d'isomères présents dans les phases liquides

Catalyseurs	% Isomérisation	Conversion (α%)	Rendement Liquide
Mont-Al	29	55	77,50
Mont-Al-Pt	94	99	18

Nous pouvons constater que dans le cas du catalyseur Mont-Al/Pt, malgré le faible rendement en phase liquide (18%), celle ci est formée essentiellement d'isomères; ce qui contribue à une amélioration de l'indice d'octane.

Détermination de l'indice d'octane IO

Le calcul est effectué en considérant les indices individuels (NO_i) des constituants éluant avant le n-C₁₂ (limite supérieure des essences).

Si on admet que les indices d'octane sont pondérables (Nelson, 1958) selon la formule :

$$NO = \sum x_i NO_i$$

Où x_i représente le % en poids de l'hydrocarbure i,

NO_i est l'indice d'octane de l'hydrocarbure i.

Le tableau suivant résume les valeurs des indices d'octane des phases liquide et gazeuse ainsi que les rendements de chaque phase.

Tableau 50 : Valeurs des indices d'octanes et des rendements en fonction du catalyseur utilisé

	Mont-Al/Pt	Mont-Al
Rendement liquide ℓ_L	18	77
Rendement gaz	82	23
NO	81	69

Nous constatons que dans le cas du catalyseur Mont-Al /Pt, les produits d'hydrocraquage présentent un IO plus élevé par rapport au catalyseur Mont-Al. Nous gagnons à la fois sur la

conversion qui est plus importante et aussi sur la qualité des produits qui peuvent faire l'objet d'une essence. Cependant le rendement en produits liquides est beaucoup plus faible le catalyseur au platine étant très actif, a favorisé la production de petites molécules. C'est donc un équilibre à chercher. Un catalyseur ponté uniquement à l'Aluminium donne un bon rendement en liquide mais avec un faible IO, celui au Platine donne un meilleur IO mais avec un très faible rendement en produits liquides.

Après les tests catalytiques, il nous a paru important de mesurer les surfaces spécifiques des masses catalytiques utilisées : la Mont-Al, la Mont-Al /Pt et de l'EuroPt1. Les valeurs obtenues avant et après réaction sont donnés dans le tableau 51.

Tableau 51 : Surface spécifique avant et après tests catalytiques

Catalyseur	Mont-Al Pt	EuroPt1	Mont-Al
Sm ² /g Avant test catalytique	228	167	242
Sm ² /g Après test catalytique	210	158	117

Nous constatons que la surface spécifique chute de plus de la moitié dans le cas de la Mont-Al non imprégné, ce qui n'est pas le cas des deux autres catalyseurs.

7. Test de réactivité catalytique du monoxyde de carbone sur des catalyseurs à base d'argiles pontées

Dans une dernière étape de l'utilisation de ces argiles pontées, et toujours pour apprécier leurs performances sur les molécules autres que les hydrocarbures, deux échantillons de catalyseurs, la montmorillonite sodique et la montmorillonite pontée à l'aluminium imprégnés au platine à 1% ont donc été testés sur la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. La figure 72 montre le taux de conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone en fonction de la température. Les profils obtenus après catalyse du monoxyde de carbone présentent chacun une forme en S et montrent un taux de conversion total pour une température de 350°C, la réaction commençant aux alentours de 200°C et la température de « mi-conversion » étant de 300°C. Nous constatons que les profils de la Montmorillonite sodique et de la Montmorillonite pontée à l'aluminium se superposent, leurs réactivités catalytiques sur le monoxyde de carbone sont identiques. Les catalyseurs testés présentent une bonne activité

catalytique, la molécule de monoxyde de carbone étant petite, elle ne présente pas de problème de diffusion pour atteindre le platine dans le support.

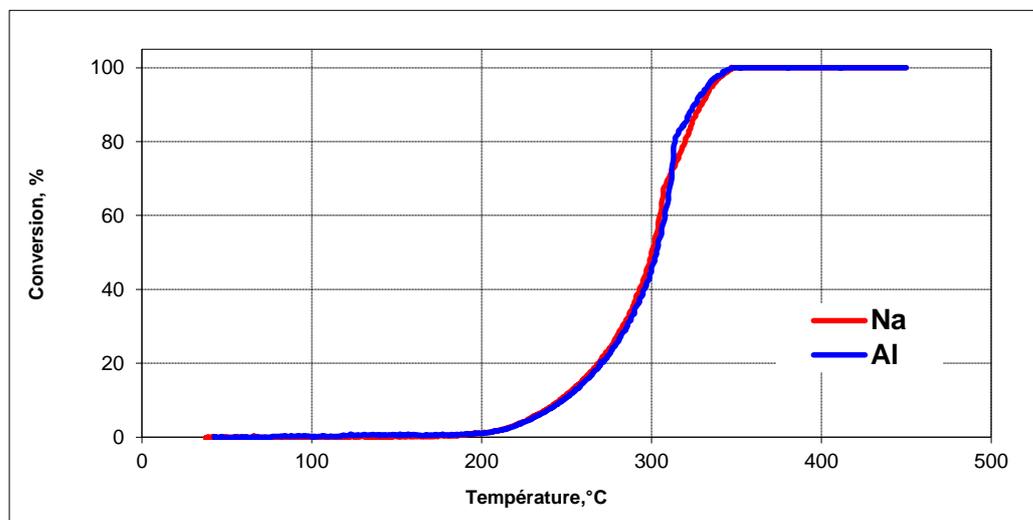


Figure 72 : Oxydation du CO sur Mont-Na /Pt et Mont-Al /Pt

Les profils sont similaires pour les deux catalyseurs. La conversion est pratiquement totale vers 350°C.

Conclusion

Cette étude a permis tout d'abord de valider les différentes étapes de traitement de la Bentonite, notamment l'efficacité de l'étape de purification et l'influence du pontage sur la structure de la Montmorillonite.

L'imprégnation du platine effectuée sur les trois échantillons a été efficace, un pourcentage important de platine a été déposé sur les argiles et la réactivité catalytique du catalyseur préparé a été prouvée grâce aux différents tests réalisés.

Les argiles étudiées ont montré un bon potentiel de catalyseur, leur abondance fait d'elles un support de choix pour la catalyse hétérogène tant au niveau économique qu'écologique. La Montmorillonite pontée à l'aluminium du fait de sa plus grande surface spécifique et de sa résistance aux hautes températures est un matériau idéal pour la catalyse.

Référence bibliographique

Nelson W.L.: Petroleum refinery engineering Fourth Edition, New York, (1958).

CHAPITRE VII
SYNTHÈSE D'UN MATÉRIAU MÉSOPOREUX
APPLICATION A L'OUVERTURE DU CYCLE DU
MÉTHYLCYCLOPENTANE

CHAPITRE VII : SYNTHÈSE D'UN MATÉRIAU MÉSO POREUX. APPLICATION À L'OUVERTURE DU CYCLE DU MÉTHYLCYCLOPENTANE

1. Introduction

L'une des propriétés les plus importantes des carburants pour moteur Diesel est son indice de cétane (IC). L'indice de cétane permet de caractériser la qualité d'un carburant diesel; Il est directement relié à la composition du carburant : il diminue quand les teneurs en naphènes (HC cycliques saturés) augmentent et dans une plus forte mesure encore en aromatiques: un indice de cétane élevé est synonyme de bon fonctionnement du moteur ce qui se traduit par un rendement élevé ainsi que de faibles émissions de particules dans les effluents gazeux. Dans une même famille d'hydrocarbures, L'indice de cétane augmente avec le nombre de carbone présents dans la molécule, pour un même nombre de carbone présents, les paraffines linéaires présentent le plus haut indice IC, elles sont suivies par les oléfines linéaires et les iso paraffines puis les cycloalcanes plus ou moins substitués, les composés aromatiques ont quant à eux le plus bas IC.

Il est donc évident qu'une transformation des composés monocycliques ou polycycliques présents dans la coupe diesel par ouverture du ou des cycles permettrait d'améliorer la qualité de ce type de carburant, le passage de composés cycliques à des espèces non cycliques nécessite la rupture d'une ou plusieurs liaisons carbone; cette rupture peut être facilitée et orientée par la présence d'une surface catalytique et d'hydrogène.

Avec les réglementations environnementales et économiques de plus en plus strictes, le principal défi auquel sont confrontés tous les secteurs industriels consiste à trouver des procédés plus respectueux de l'environnement et moins gourmands en ressources naturelles (Somorjai *et al.*, 2005, Fehete *et al.*, 2008). En particulier, l'industrie pétrochimique a mis l'accent sur la recherche de réactions d'ouverture de cycles de molécules naphéniques sur des catalyseurs à base de métaux nobles pour améliorer l'indice de cétane des carburants diesel et réduire les émissions nocives (Kubicka *et al.*, 2004, McVicker *et al.*, 2002, Galperin *et al.*, 2003, Djeddi *et al.*, 2012). Les carburants diesel peuvent être améliorés par l'utilisation de réactions dont l'ouverture du cycle des composés naphéniques, après l'hydrogénation de composés

aromatiques, est sélective (Kubicka *et al.*, 2004). Partant du fait qu'une réaction de désaromatisation en milieu acide précédée par une étape hydrogénation qui conduit à un cyclopentane mono ou multi substitué, la compréhension de la chimie du MCP est fondamentale; c'est la molécule « source ». Bien que le MCP ne soit pas un composant du carburant diesel, il sert ici de molécule modèle et l'ouverture de son cycle doit être bien élucidée et bien comprise pour fournir une base pour la compréhension du comportement de toutes les autres molécules.

L'ouverture du cycle du MCP est l'une des réactions modèles les plus utilisées pour explorer (ou tester) la sensibilité structurale de la conversion catalytique d'hydrocarbures par les métaux nobles. Malgré l'efficacité des métaux nobles supportés, qui catalysent efficacement la conversion du MCP avec une économie d'atomes, le coût élevé et la disponibilité limitée des métaux précieux limitent leurs applications à grande échelle. Une solution pratique consiste à trouver un catalyseur « propre » et efficace pour remplacer les catalyseurs à base de métaux nobles. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs à base d'oxydes métalliques peut offrir une alternative en raison des avantages environnementaux et économiques qu'ils procurent, de leur bonne performance catalytique et de leur compétitivité avec les métaux nobles. Dans ce contexte, les matériaux mésoporeux semblent être de bons candidats pour la conversion d'hydrocarbures eu égard à leur grande surface interne, leur stabilité thermique élevée et les propriétés de surface qui créent de nouvelles opportunités pour la catalyse hétérogène (Beck *et al.*, 1992).

Dans la famille des matériaux mésoporeux, TUD-1 (Technische Universiteit Delft) (Jansen *et al.*, 2001) est un matériau intéressant qui possède une grande stabilité thermique et hydrothermale, en plus sa structure poreuse tridimensionnelle favorise le transfert de matière par l'augmentation de la vitesse de diffusion des molécules de réactifs et de produits. Bien que la découverte de matériaux méso poreux a marqué le début d'une ère nouvelle dans le domaine de la synthèse des matériaux, ces matériaux sont connus pour être d'une utilité limitée en tant que catalyseurs parce que leurs fonctionnalités catalytiques sont manquantes. Ces matériaux méso poreux peuvent être fonctionnalisés par dépôt d'hétéroatomes sur le squelette de silice (Vralstad *et al.*, 2006, Li *et al.*, 2005, Fechete *et al.*, 2011). Une approche prometteuse pour la création de sites actifs est celle de la substitution de Si par des hétéroatomes, par synthèse en un « seul récipient » (one-pot synthesis), ce qui permet de créer des sites actifs qui améliorent l'activité des solides mésoporeux et qui agissent comme un catalyseur (Vralstad *et al.*, 2006, Li *et al.*, 2005, Fechete *et al.*, 2011). Cependant, il est à noter que peu de rapports document

sont disponibles sur les propriétés catalytiques des matériaux méso poreux pour la conversion du MCP (Fechete *et al.*, 2011, Boulaoued *et al.*, 2012).

Par conséquent, dans cette étude une recherche a été menée sur le Fe-TUD-1, pour le synthétiser, le caractériser et le tester afin d'évaluer sa capacité catalytique à convertir le MCP. Le but de cette étude est de comprendre les principes de la réactivité des surfaces de fer dans un milieu fortement réducteur qui est loin d'être aussi connue que celle des métaux nobles. Le fer présente un intérêt majeur en raison de sa large gamme d'applications en catalyse (Tusar *et al.*, 2007, Hamdy *et al.*, 2005, Gervasini *et al.*, 2009, Fechete *et al.*, 2008) ; cependant, la plupart des études redox de catalyseurs mésoporeux publiées jusqu'ici, traitent toutes d'environnements oxydants. Malgré le succès du développement des matériaux mésoporeux d'intérêt en catalyse et contenant du fer, on sait peu de chose sur leur comportement dans un environnement réducteur et sur l'influence de la substitution isomorphe sur leurs propriétés.

La présente étude rend compte de l'effet de la substitution isomorphe sur les propriétés catalytiques de tamis moléculaires à base de TUD-1. On sait, (Szostak *et al.*, 1989), que la substitution isomorphe de Fe^{3+} dans le squelette de silicate conduit à des catalyseurs acides en créant des liaisons Si-O-Fe qui sont à la genèse de l'acidité de Bronsted. En vue d'obtenir une gradation de l'acidité des échantillons de Fe-TUD-1, un procédé de synthèse contrôlée a été utilisé pour substituer des atomes de silicium par le fer avec des rapports variables de Si/Fe. Nous avons eu recours à plusieurs techniques physico-chimiques pour préciser l'emplacement des ions Fe^{3+} , pour identifier la coordination environnementale de ces ions, et pour comprendre la nature des sites actifs dans les échantillons.

2. Synthèse et caractérisation des catalyseurs

2.1. Synthèse des catalyseurs

La synthèse des catalyseurs mésoporeux a été réalisée en utilisant des réactifs sans prétraitement préalable. Le tétraéthylorthosilicate (TEOS, 98%) et la triéthanolamine (TEA, 97%) ont été fournis par Acros, et l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, 35%) a été fourni par Aldrich. La source de fer, FeCl_3 , a été obtenue auprès d'Aldrich. Quant aux tests catalytiques, le méthylcyclopentane (MCP, pureté > 99%) nous a été fourni par Aldrich. L'hydrogène (Air Liquide, Grade I), l'hélium (Air Liquide, catégorie U) et l'air (Air Liquide) ont été utilisés après passage sur cartouches filtrantes Chrompack.

Les catalyseurs mésoporeux Fe-TUD-1 avec différents rapports Si/Fe ont été synthétisés par voie hydrothermale à partir du gel de composition molaire suivante: 1 SiO₂: x Fe: 0,5 TEAOH: 1 TEA: 11 H₂O, avec x = 0,0118; 0,0154; 0,0222. Le mode opératoire de synthèse a été adopté à partir de la bibliographie (Hamdy *et al.*, 2005). Le gel a été préparé comme suit: la triéthanolamine distillée a été ajoutée à l'eau, qui a ensuite été ajoutée à une solution contenant un mélange de tétraéthylorthosilicate et la source de métal; le mélange résultant est soumis à une agitation magnétique pendant 45 min puis il a été ajouté à l'hydroxyde d'ammonium tétraéthyle. Le gel résultant est placé sous agitation pendant 24 heures à température ambiante, puis il est séché à 90 °C pendant 24 heures et transféré finalement dans un autoclave en inox revêtu de téflon pour être chauffé sous conditions statiques. Après 8 h à 180°C, les solides mésoporeux sont calcinés à 600 °C pendant 10 h.

2.2. Caractérisations physicochimiques

L'analyse chimique des échantillons solides a été réalisée par le Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize (France). Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées sur un diffractomètre à poudre Bruker D8 (40 kV et 50 mA) avec une radiation Cu Ka ($\lambda = 0,15418$ nm). Les diffractogrammes ont été recueillis dans la plage de 2θ de 0,5 à 6 et 10-90°. Les images de microscopie électronique à transmission (MET) ont été obtenues sur un microscope FC TopCon 2100 fonctionnant à 200 kV. Les mesures de physisorption d'azote ont été réalisées à -196°C en utilisant l'appareil Tristar Micromeritics automatique. Les échantillons ont été pré-traités à 250°C sous vide pendant 24 h avant l'adsorption d'azote. La surface spécifique a été calculée par la méthode BET (Brauner-Emmet-Teller). Le volume total des pores a été déterminé à partir de la quantité d'azote adsorbée à une pression relative d'environ 0,99 et la distribution du diamètre des pores a été calculée par analyse de la branche d'adsorption de l'isotherme en utilisant l'équation du modèle BJH (Barrett-Joyner-Halenda) avec l'hypothèse des pores de forme cylindrique. Les spectres de réflectance diffuse dans la région UV-visible ont été obtenus sur un spectrophotomètre Perkin Elmer équipé d'un accessoire de réflectance diffuse et utilisant BaSO₄ comme référence. Les spectres ont été enregistrés entre 200 et 800 cm⁻¹. Les signaux de XPS ont été enregistrés sur un spectromètre Multilab 2000 muni d'une source de rayons X AlK α (1486,6 eV). Les énergies de liaison des éléments ont été référencées par rapport au C (1s) situé à 284,6 eV.

2.3. Tests catalytiques

La réaction d'hydrogénolyse du MCP a été réalisée en utilisant la méthode des pulses sous hydrogène à la pression atmosphérique. Les conditions de réaction sont les suivantes: la plage de températures étudiée est de 200 à 400°C, la masse de catalyseur est de 200 mg, et le volume de MCP injecté est de 5 µL. Avant les tests catalytiques, tous les catalyseurs sont réduits sous atmosphère d'Hydrogène pendant 4 h à 500°C. Le débit de gaz utilisé pour les traitements et les tests catalytiques a été fixé à 40 cm³/min. Il est à noter que des expériences préliminaires ont été effectuées à 400°C afin de déterminer le taux de désactivation de la surface du catalyseur. Dans ce cas, nous avons considéré la valeur moyenne des pulses 2-4. Les expériences ont été reprises plusieurs fois pour confirmer la reproductibilité des résultats obtenus. L'analyse des produits a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un appareil GS-2010 Plus (Shimadzu) utilisant de l'hélium comme gaz vecteur, muni d'une colonne capillaire CPSIE 5 CB de 50 m de longueur et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La performance des catalyseurs est évaluée en termes de conversion et de sélectivité.

La conversion du MCP est définie comme suit :

$$\text{Conversion} = \frac{\sum_{i=1}^n (i/n) C_i}{C_n^0 + \sum_{i=1}^n (i/n) C_i} \cdot 100 \text{ (mol\%)}$$

La sélectivité est définie comme suit:

$$S_i = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_i} \text{ (mol\%)}$$

Où C_i est le pourcentage molaire du produit de i atomes de carbone et C_n^0 le pourcentage molaire du MCP ($n = 6$) dans la charge.

3. Résultats et Discussion

3.1. Caractérisation structurale des échantillons de TUD-1

3.1.1. Analyses chimiques

Les catalyseurs mésoporeux Fe-TUD-1 avec différents rapports Si/Fe ont été préparés en une seule étape, par synthèse hydrothermale. Le Tableau 52 donne la liste des rapports Si/Fe dans le gel humide et dans les échantillons calcinés. La teneur en Fer dans les échantillons calcinés est pratiquement la même que celle dans le gel humide indiquant ainsi que la plus grande partie du fer a été incorporée dans le TUD-1 mésoporeux lors de la synthèse hydrothermale à 180°C.

Tableau 52 : Caractéristiques physico-chimiques de Fe-TUD-1 calciné avec différents rapports Si/Fe.

Fe-TUD-1	Si/Fe = 85	Si/Fe = 65	Si/Fe = 45
Rapport molaire du gel Si/Fe	85	65	45
Solide calciné (a)	88	67	45
XPS (b)	93	76	54
Couleur du solide calciné	blanc	blanc	blanc
Solide réduit	blanc	blanc	blanc
BET (m ² /g) (c) du solide calciné	640	612	570
Solide réduit	646	617	561
Volume des pores (cm ³ / g)	:		
Solide calciné	0,93	0,93	0,91
Solide réduit	0.93	0.93	0.90
Diamètre des pores (nm)	:		
Solide calciné	6.6	6.6	6.6
Solide réduit	6.6	6.6	6.6
Cristallinité de fer (DRX)	amorphe	amorphe	amorphe
Coordination du métal (UV-vis)	Tétraédrique	Tétraédrique	Tétraédrique / octaédrique
Site actif (XPS, UV-vis)	Fe ³⁺	Fe ³⁺	Fe ³⁺

a : rapports atomiques mesurés par analyse chimique

b : rapports atomiques des échantillons calcinés

c : SurfacespécifiqueBET

3.1.2. Mesure par diffraction X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées dans le but d'obtenir des informations sur les modifications structurales du système récepteur TUD-1 mésoporeux après substitution isomorphe par synthèse « one-pot ». Les diagrammes de diffraction des rayons X aux petits angles pour les échantillons calcinés et réduits de Fe-TUD-1 avec différents rapports Si / Fe sont donnés sur la Figure 73. Ils montrent clairement un seul pic de diffraction aux petits angles à $0,7-0,8^\circ$, ce qui confirme que les catalyseurs Fe-TUD-1 sont des matériaux méso structurés amorphes (Aquino *et al.*, 2009). Il faut noter qu'aucun changement significatif n'a été observé entre les échantillons Fe-TUD-1, après l'introduction du métal et après calcination et traitement de réduction. Bien que l'intensité du pic diminue légèrement avec la charge de métal, la structure mésoporeuse des échantillons Fe-TUD-1 a été conservée. Les échantillons, de rapports Si/Fe = 85 et 45, où la teneur en fer est croissante, ont été comparés, mais le déplacement des pics 2θ vers des angles plus faibles a été presque imperceptible. Ces diffractogrammes DRX coïncident bien avec les données rapportées dans la littérature (Ramanathan *et al.*, 2006). Afin d'identifier les phases des oxydes de fer, non liées au squelette, des diffractogrammes DRX de tous les échantillons ont été enregistrés dans la région des grands angles (Figure 74). Ces diffractogrammes ne montrent aucun signe particulier dans cette région. Le pic de diffraction correspondant à la phase cristalline du Fer n'a pas été détecté. On en déduit que le fer ajouté a pu être fortement dispersé sur les échantillons TUD-1. Ces résultats ont été confirmés par la couleur des échantillons calcinés et réduits. Ils étaient de couleur blanche, ce qui indique que le fer est une partie de la charpente du solide méso poreux et que les oxydes de fer ne se sont pas formés. Il convient également de noter que l'absence d'un pic de diffraction peut être attribuée à la faible teneur en fer lorsque les particules sont de faibles tailles, et donc ne peuvent pas être détectées dans le spectre de diffraction des rayons X de la poudre analysée en raison de la limite de détection de l'appareil. Un large pic centré à 23° (2θ) provenant de la nature amorphe des parois des pores du support TUD -1 a été observé pour tous les échantillons.

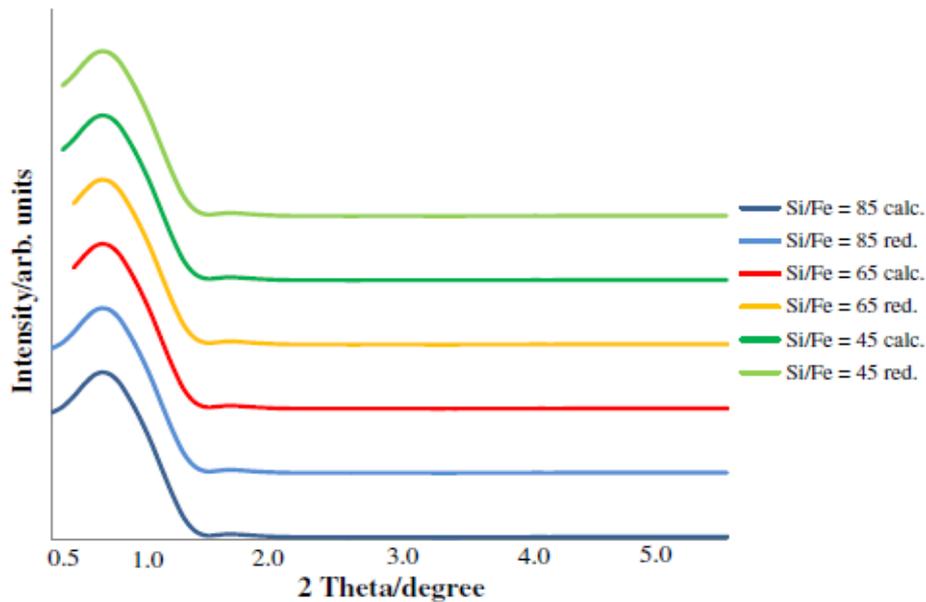


Figure 73 : Diffractogrammes aux petits angles des échantillons de Fe-TUD-1 avec des rapports Si/Fe de 85, 65 et 45

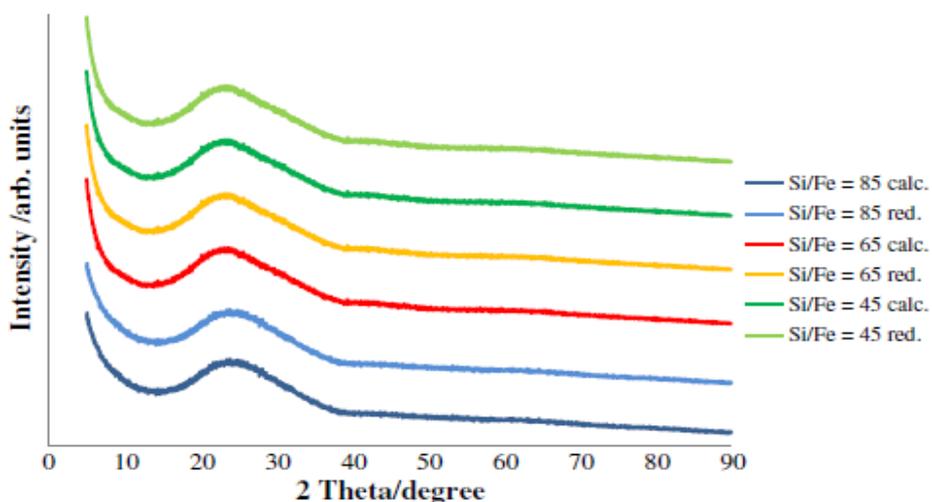


Figure 74 : Diffraction DRX aux grands angles des échantillons de Fe-TUD-1 avec des rapports Si / Fe de 85, 65 et 45

3.1.3. Mesure par microscopie électronique à transmission (TEM)

Les espèces de fer, fortement dispersées dans le squelette de silice de la TUD-1, et l'absence de phase cristalline de fer ont également été confirmées par l'analyse MET. Une image TEM typique d'un échantillon de Fe-TUD-1 de rapport Si/Fe = 45, calciné et réduit, est donnée sur la Figure 75. Les images montrent une structure mésoporeuse de type « éponge » ou en « trou de vers » complètement désordonnée, avec une structure tridimensionnelle de pores. Les images

TEM des échantillons de Fe-TUD-1, de rapport Si/Fe de 45, présentent une structure comparable à celle de matériaux mésoporeux à base de Si-TUD-1 (Jansen *et al.*, 2008).

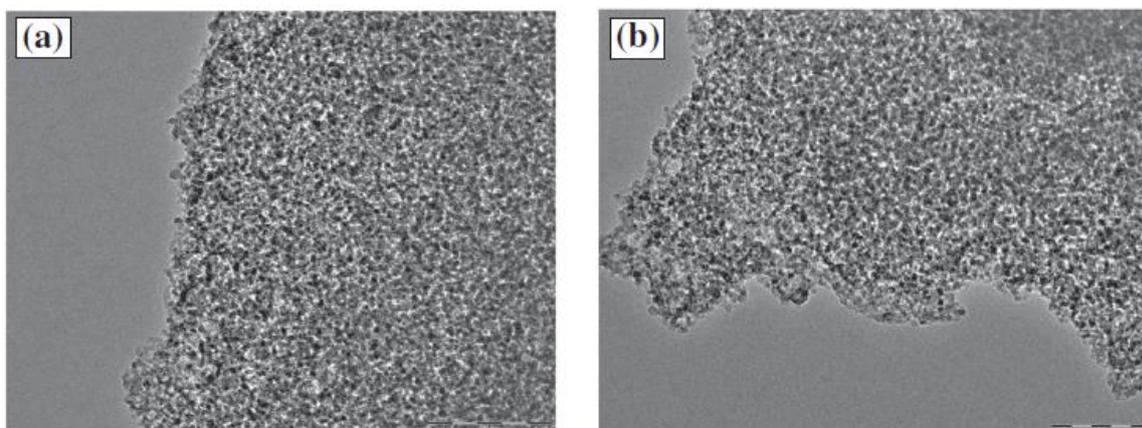


Figure 75 : Micrographies TEM des échantillons de Fe-TUD-1 calciné (a) et réduit (b) pour Si/Fe =45

3.1.4. Mesure par physisorption d'azote

En plus de l'analyse de diffraction des rayons X, la physisorption d'azote est une méthode utilisée pour caractériser les matériaux mésoporeux. Conformément à l'analyse précédente, de diffraction des rayons X, tous les échantillons présentent des isothermes d'adsorption d'azote similaires. Les isothermes d'adsorption des échantillons de Fe-TUD-1 calcinés/réduits (Figure 76) sont tous de type IV, selon la classification BDDT (Brunauer *et al.*, 1940) et présentent une boucle d'hystérésis caractéristique des matériaux mésoporeux désordonnés de Type «trou de vers» (*wormhole*) (Shan *et al.*, 2001). Pour l'ensemble des échantillons, nous observons des augmentations abruptes du volume d'azote adsorbé à des pressions relatives de P/P_0 allant de 0,6 à 0,8, en raison de l'apparition de la condensation capillaire à l'intérieur des mésopores. La surface spécifique a été calculée selon la méthode BET. Le volume et le diamètre des pores ont été calculés à partir de la branche de désorption en utilisant la méthode BJH. Les résultats sont présentés dans le Tableau 52. La surface diminue graduellement, avec l'augmentation de la charge de métal, elle passe de $640 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le rapport Si/Fe = 85 à 612 et $570 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les rapports Si/Fe = 65 et 45, respectivement. Une incorporation supplémentaire de métal entraîne une diminution du volume des pores de $0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour Si/Fe = 85 à $0,91 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour Si/Fe = 45.

De plus, l'ensemble des échantillons de Fe-TUD-1 présentent des diamètres de pores de 6,6 nm, ce qui suggère que le rétrécissement des pores ne se produit pas avec l'augmentation de la teneur en Fe et que le diamètre des pores est pratiquement indépendant de la quantité de fer incorporée.

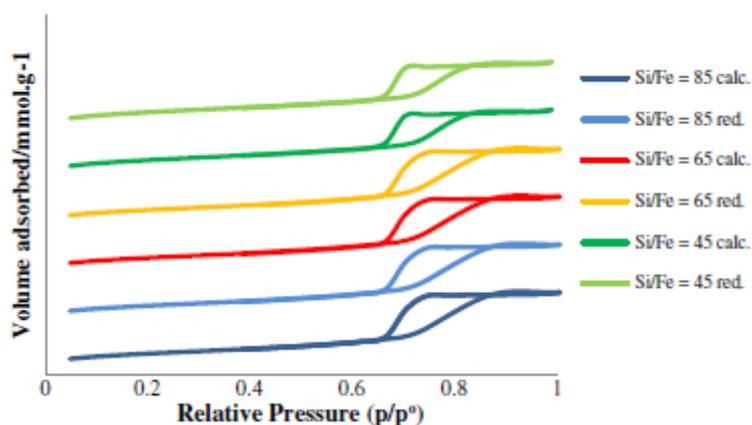


Figure 76: Isothermes d'adsorption d'azote (-196°C) pour les échantillons de Fe-TUD-1 avec des rapports Si/Fe de 85, 65 et 45

3.1.5. Analyse par Spectroscopie UV-Visible

Afin d'obtenir un meilleur aperçu de la structure Fe-TUD-1 et de clarifier l'environnement « nature/cooordination » des sites actifs, la spectroscopie UV-visible a été également utilisée pour cette étude. Les spectres UV-vis d'échantillons de Fe-TUD-1 calcinés et réduits avec différentes teneurs en fer sont présentés par la Figure 77. Les spectres UV-vis des échantillons avec des rapports Si/Fe de 85 et 65 montrent principalement une bande d'absorption comprise entre 200 et 280 nm avec un maximum centré vers 235 nm. Ce maximum peut être attribué au transfert de charge ligand-métal qui implique des ions Fe^{3+} isolés en coordination tétraédrique. Cela signifie une transition $t_1 \rightarrow t_2$ et $t_1 \rightarrow e$ avec le Fe^{3+} dans une géométrie tétraédrique isolée ($\text{Fe}^{3+} \text{O}_4$) (Kumar *et al.*, 2004 ; Park *et al.*, 1992). Pour de faibles teneurs en fer, avec des rapports Si/Fe de 85 et 65, la bande Fe-O-Si avec des ions de fer tétraédriques isolés dans le squelette de silice de la TUD-1 est prédominante, ce qui indique que le Fe a été incorporé avec succès dans le squelette de silice de TUD-1. De plus, la concentration des espèces tétraédriques

augmente avec l'incorporation cristallographique du fer dans la TUD-1, telle qu'observée par l'intensité accrue de la bande d'absorption de l'échantillon avec un rapport Si/Fe de 65.

Il est connu que la transition de transfert de charge ligand-métal pour les sites isolés Fe^{3+} donne lieu à des bandes au-dessous de 300 nm et devient décalée vers le rouge (*red shifted*) avec un nombre croissant de ligands d'oxygène de coordination (Kumar *et al.*, 2004), ce qui reflète le fait que nos échantillons, avec des rapports Si/Fe de 85 et 65, ne contenaient que des sites isolés. L'absence de bandes d'absorption à des longueurs d'onde plus élevées pour ces mêmes échantillons indique qu'ils ne contiennent essentiellement que des espèces Fe^{3+} tétraédriques isolées et que la liaison Si-O-Fe n'a pas été empêchée de se former dans nos conditions expérimentales. L'absence d'une bande au-dessus de 320 nm, caractéristique de la coordination octaédrique ($\text{Fe}^{3+} \text{O}_6$), dans les échantillons de rapports Si/Fe de 85 et 65, indique que ceux-ci ne contiennent pas d'oxyde ferrique. Comparé aux échantillons de rapports Si/Fe de 85 et 65, un décalage vers le rouge est observé pour l'échantillon de rapport Si/Fe = 45 dont la teneur en fer est plus importante. Néanmoins, cet échantillon montre une large bande d'absorption dans la région de l'UV comprise entre 260 et 400 nm. Les spectres UV-Vis de cet échantillon montre trois bandes d'absorption à 255 nm, 290 nm et 320 nm. La bande à 255 nm est caractéristique du transfert de charge $d\pi - p\pi$ entre les atomes de Fer et d'oxygène dans le squelette de TUD-1, elle montre bien la formation de liaisons Fe-O-Si et la présence des atomes de fer à coordination tétraédrique. La bande de transition d-d à 290 nm indique la présence d'entités de fer à coordination octaédrique isolées et hautement dispersées, qui sont les espèces les plus répandues (Perez-Ramirez *et al.*, 2003). La bande d'absorption à 320 nm, observée pour le Fe-TUD-1 de rapport Si/Fe de 45, indique fortement que ces échantillons contiennent des oligomères de faible nucléarité $2d\text{-FeO}_x$ en faibles quantités. Dans l'échantillon de rapport Si/Fe = 45, des amas Fe-O-Fe semblent coexister avec des sites de fer isolés des liaisons Si-O-Fe. Cependant, il est intéressant de noter que les bandes de transition de transfert de charge entre 300 et 400 nm sont attribuées à l'espèce Fe^{3+} octaédrique dans les petits amas oligomériques de Fe_xO_y (Kumar *et al.*, 2004, Park *et al.*, 1992, Perez-Ramirez *et al.*, 2003). Aucune bande d'absorption n'a été observée entre 400 à 600 nm, ce qui indique l'absence d'oxyde de fer dans la masse. Les spectres UV-vis des échantillons réduits pendant 4 h sous H_2 sont également donnés par la Figure 77. Nous voyons que le traitement de réduction ne provoque pas de changement notable dans le mode de stabilisation fer-ion et que les bandes de transfert de charge ne sont pas essentiellement décalées. Cette observation est en bon accord avec la grande stabilité des atomes de fer isolés dans un environnement réducteur, ce qui

suggère qu'aucune rupture partielle ou totale des liaisons Si-O-Fe du squelette (de la structure tridimensionnelle) n'a eu lieu. Nos résultats sont en accord avec ceux déjà rapportés dans la littérature (Perez-Ramirez *et al.*, 2004), qui montrent que les sites isolés tétraédriques, incorporés dans le squelette, ne sont pas réduits jusqu'à 500°C.

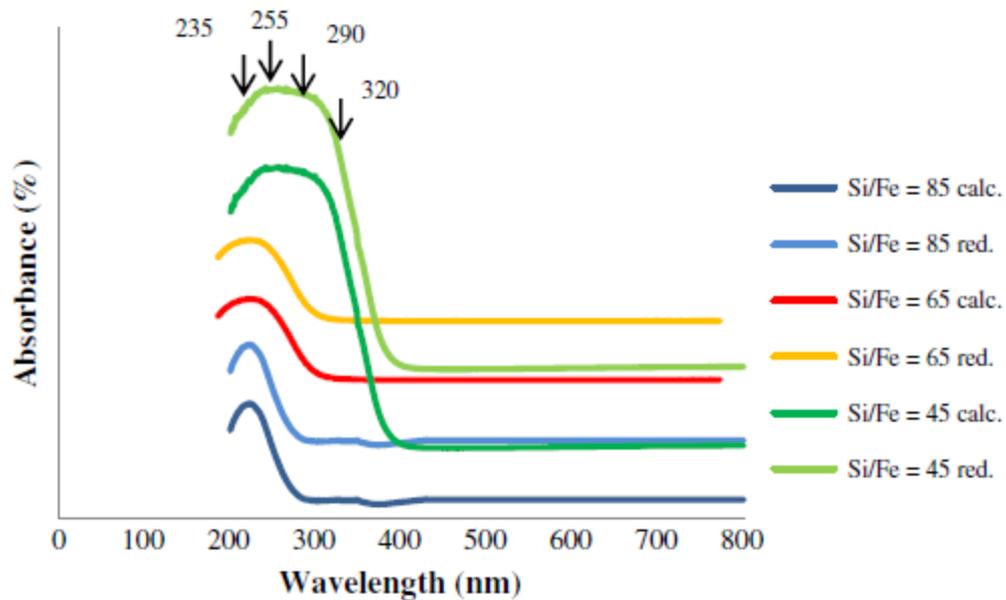


Figure 77: Spectres UV-vis des échantillons de Fe-TUD-1 avec des rapports Si/Fe de 85, 65 et 45

3.1.6. Analyse par spectroscopie XPS

La Figure 78 illustre les parties du spectre XPS associées aux énergies de liaisons de Fe $2p_{1/2}$ et Fe $2p_{3/2}$ des échantillons Fe-TUD-1 calcinés et réduits, de rapports Si/Fe = 85, 65 et 45. Tous les spectres sont centrés à 724,1 eV et 710,8 eV pour Fe $2p_{1/2}$ et Fe $2p_{3/2}$, respectivement, qui sont des valeurs typiques pour Fe³⁺ (Weckhuysen *et al.*, 1997). La séparation spin-orbite entre les pics est de 13,4 eV et est identique pour tous les échantillons. Les pics Fe $2p_{3/2}$ (Fe $2p_{3/2}$ possède quatre états de dégénérescence) sont plus étroits et plus intenses que ceux de Fe $2p_{1/2}$, qui ne dispose que de deux états de dégénérescence, en raison du couplage spin-orbite ($j-j$). L'intensité des pics Fe 2p augmente avec la teneur en Fe. On voit clairement à partir de ce résultat que le fer en surface des échantillons existe principalement sous forme de Fe³⁺. La Figure 79 montre que le signal XPS n'est pas affecté par le traitement de réduction, ce qui suggère que les ions de Fe isolés dans la TUD-1 et situés dans les sites tétraédriques sont stables dans des conditions réductrices jusqu'à 500°C.

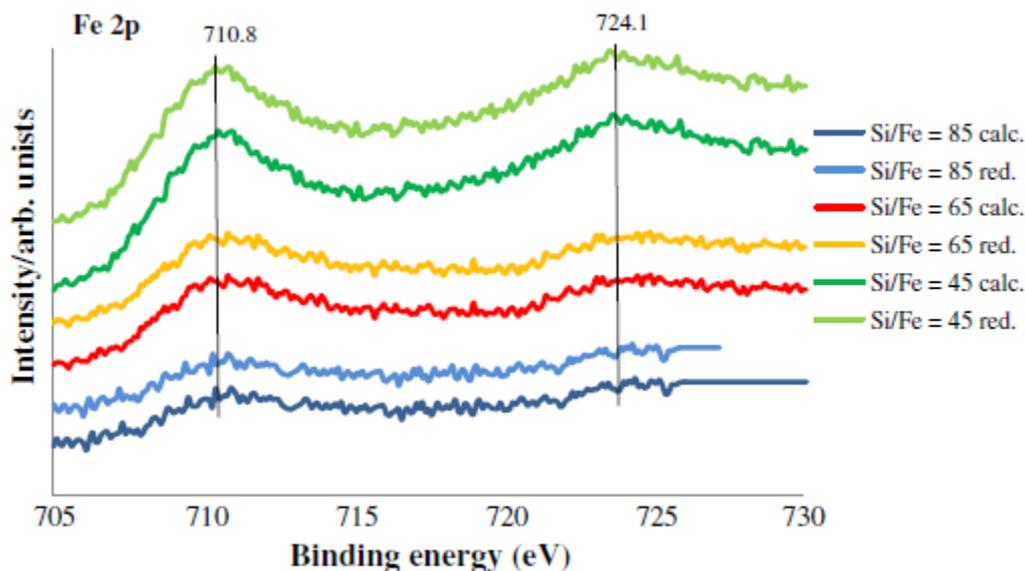


Figure 78 : Spectres XPS du Fe 2p des échantillons Fe-TUD-1 avec des rapports Si/Fe de 85, 65 et 45

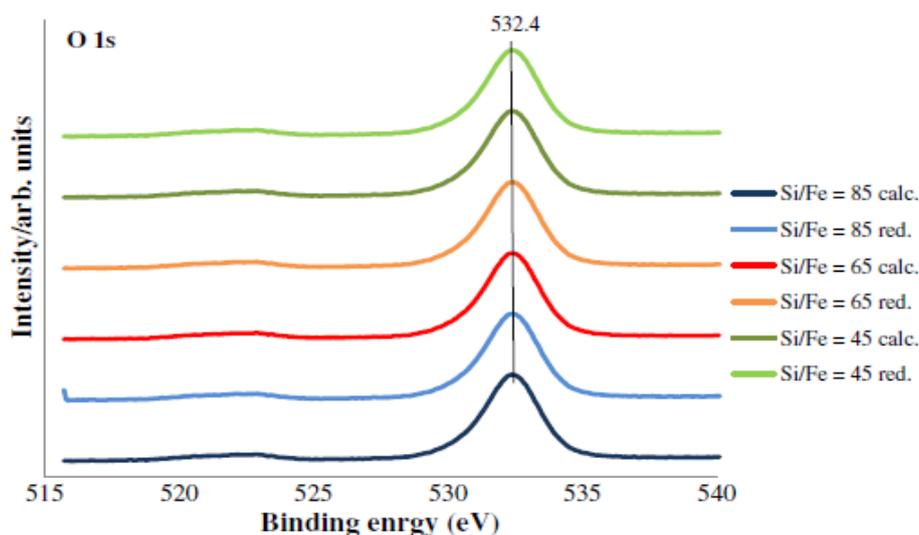


Figure 79 : Spectres XPS O1s des échantillons de Fe-TUD-1 de rapports Si/Fe = 85, 65 et 45

Le Fe dans le complexe Fe-TUD-1 ne peut pas être réduit en Fe^0 jusqu'à $500^\circ C$, ni même à l'état Fe^{2+} par un transfert d'un électron. Toutefois, on a observé (Chen *et al.*, 1998) que des atomes de Fe isolés dans la matrice Fe-ZSM-5 ne peuvent pas être réduits à Fe^0 , et ce jusqu'à $800^\circ C$. Cela signifie que le réseau Si-O-Fe contenant les atomes de Fe isolés est stable dans l'environnement réducteur. Lors de son introduction dans l'environnement réducteur à température élevée, la présence de Fe^{3+} dans les catalyseurs peut être due à la non mobilité des ions Fe qui sont localisés dans le réseau Si-O-Fe. Il faut noter que pour l'échantillon Fe-TUD-1 avec Si/Fe = 45, les résultats d'UV-vis ont montré la présence d'ions de coordination

octaédriques situés en surface, mais l'analyse XPS n'a pas détecté de Fe^{2+} . L'ion Fe^{3+} est présent dans le Fe-TUD-1 de rapport Si/Fe = 45, mais la nature de cet état d'oxydation n'est pas claire. On peut s'attendre à la présence de Fe^{2+} ou Fe^0 , mais ceci n'est pas détecté dans les spectres XPS. Ainsi, la quantité de ces espèces est soit au-dessous de la limite de détection ou est carrément nulle. Les rapports calculés Si/Fe à partir des intensités intégrales des spectres photo-électroniques de Si 2p et Fe 2p sont résumés dans le Tableau 52. Une augmentation légère mais systématique de ces rapports est observée comparativement à l'analyse chimique. Le spectre de O 1s à partir des spectres XPS de chaque échantillon est composé d'un seul pic centré à 532,4 eV. D'autres pics attribuables à l'oxygène de l'oxyde de fer (à environ 530 eV) et aux groupements OH adsorbés (à environ 531,1 eV) sont très faibles (Figure 78).

3.2. Activité catalytique dans la conversion du MCP

Les entités F^{3+} tétraédriques isolées semblent être des sites sélectifs pour l'obtention de n-H, tandis que les petits agrégats servent de sites actifs pour les produits de craquage C_1 , tel que proposé pour Fe/KIT-6 préparé par un procédé solide-solide (Boulaoued *et al.*, 2012). Pour être exhaustif, la réactivité des cations de fer isolés, à coordination tétraédrique/octaédrique et de petits agrégats dans les catalyseurs à base de Fe-TUD-1, a été évaluée lors de la conversion du MCP. Les catalyseurs avec différents rapports Si/Fe ont été étudiés pour la première fois, dans cette étude, par rapport à la conversion du MCP, en fonction de la température de réaction et de la quantité de métal incorporée. L'effet de la température sur l'activité a été recherché dans le domaine de température allant de 200 à 400 °C pour des rapports Si/Fe de 85 à 45. Tous les échantillons ont subi au préalable une réduction sous hydrogène à 500°C pendant 4 h.

Les produits de conversion possibles dans le cas du MCP sont le n-hexane (n-H), le 2-méthylpentane (2 MP) et le 3-méthylpentane (3 MP), qui sont formés par ouverture du cycle du MCP. Le cyclohexane (Ch) et le benzène (Bz) peuvent être formés par des réactions d'élargissement du cycle, tandis que le méthane (C_1), l'éthane (C_2), le propane (C_3), le butane (C_4)/i-butane (i- C_4) et le pentane (C_5)/i-pentane (i- C_5) peuvent se former lors de processus de craquage. Le Tableau 53 compare les propriétés catalytiques des catalyseurs Fe-TUD-1 de différents rapports Si/Fe en fonction de la température de réaction pour la conversion du MCP. Il faut noter que les oléfines ont été observées pour le Fe-TUD-1 de rapport Si/Fe = 45 sur toute la plage des températures étudiées, mais celles-ci ne sont présentes qu'en faibles traces (0,02 %).

Tableau 53 : Effet du rapport Si / Fe et de la température sur la conversion des MCP

Fe-TUD-1	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité		
			ouverture du cycle n-H (%)	Craquage C1 (%)	augmentation du cycle Bz (%)
Si/Fe = 85	200	0.32	82	18	0
	250	0.53	78	22	0
	300	0.79	72	28	0
	350	1.09	64	36	0
	400	1.47	55	45	0
Si/Fe = 65	200	0.67	78	22	0
	250	0.98	72	28	0
	300	1.89	67	33	0
	350	3.41	61	39	0
	400	3.87	52	48	0
	200	1.58	64	36	0
	250	3.02	51	49	0
	300	4.56	39	61	0
	350	9.46	23	73	0
	400	31.08	14	70	16

3.2.1. Conversion du MCP

Tous nos catalyseurs ont montré une activité dans la conversion du MCP. L'augmentation de la teneur en fer améliore significativement la conversion, ce qui suggère que le fer peut fonctionner en tant que site actif dans cette réaction. Pour tous les catalyseurs, l'activité

augmente avec la température. Évaluée à la même température de réaction, l'ordre de la conversion (performance catalytique) des échantillons est le suivant:

Fe-TUD-1, Si/Fe = 45 > Fe-TUD-1, Si/Fe = 65 > Fe-TUD-1, Si/Fe = 85 (Tableau 53). Ce classement est en bon accord avec la séquence des densités de sites actifs de ces catalyseurs.

3.2.2. Sélectivité vis-à-vis de l'ouverture du cycle

Ainsi, comme le montre le Tableau 53, le n-H est la seule espèce, parmi les produits d'ouverture de cycle, qui a été formée indépendamment de la température de réaction ou de la quantité de Fe incorporée. La réaction d'ouverture de cycle est dominante dans les échantillons avec des rapports Si/Fe de 85 et 65, et ce, quelle que soit la température de réaction. Ces résultats suggèrent que les entités Fe isolées, en coordination tétraédrique, sur les échantillons de rapports Si/Fe = 85 et 65 sont responsables de la rupture des liaisons endocycliques C-C dans le MCP entre les atomes de carbone secondaire et tertiaire. Les résultats sont très intéressants car un comportement différent a été observé en comparaison avec des catalyseurs à base de métaux nobles. Par exemple, les catalyseurs Pt/Al₂O₃ peuvent ouvrir le cycle du MCP en brisant les liaisons substituées ou non substituées du MCP (Paal *et al.*, 1977, Gault, 1981) pour former le 2-MP, le 3-MP et le n-H. Les catalyseurs Ir/Al₂O₃ présentent une tendance à rompre les liaisons C-C endocycliques du MCP entre les atomes de carbone secondaire-secondaire non substitués, qui ne forment que le 2-MP et 3-MP (Paal *et al.*, 1977, Gault, 1981, Dokjampa *et al.*, 2007). Cependant, il convient de noter la capacité des catalyseurs à base de Ni/Al₂O₃ dans la conversion du méthylcyclopentane (Miki *et al.*, 1977). Une étude récente (Alayoglu *et al.*, 2011) a rapporté la formation sélective de n-H sur des catalyseurs à base de métaux nobles, mais les conditions expérimentales étaient différentes. Les expériences étaient conduites sous H₂, à une pression de 10-50 torr. Logiquement, la cyclisation 1-6 est favorisée dans ces conditions, comme cela a par ailleurs été rapporté (Garin *et al.*, 1975).

Pour de fortes teneurs en fer (Si/Fe = 45), la réaction d'ouverture du cycle avec formation sélective de n-H prévaut à la température relativement basse de 200°C. Seules les entités de Fe en coordination tétraédrique, très isolées, sont des sites favorables pour la rupture endocyclique des liaisons C-C à la position substituée. Pour d'autres températures de réaction, le produit de craquage dominant est le C₁. En tenant compte des résultats obtenus par UV-visible, le Fe en coordination tétraédrique/octaédrique et de petits amas de Fe semblent coexister dans cet échantillon. Ce résultat est cohérent avec l'idée que les sites de coordination tétraédrique et atomiquement isolés sont responsables de la rupture des liaisons endocycliques C-C entre les

atomes de carbone secondaires ou tertiaires substitués. Il convient de noter que la réaction d'ouverture de cycle est dominante mais non exclusive, ce qui suggère que seule une partie des ions Fe sont impliqués dans la réaction d'ouverture du cycle, et que les espèces mononucléaires de Fe, formées dans ces cas, peuvent être responsables de la rupture successive des liaisons C-C, ce qui sera discuté par la suite. La caractéristique commune observée pour tous les échantillons est la diminution de la sélectivité en n-H, quand la température augmente. Cependant, ces résultats sont nettement mieux que ceux qui ont été obtenus avec des catalyseurs mésoporeux W (Fechete *et al.*, 2011), pour lesquels aucun produit provenant de réactions par ouverture de cycle n'a été observé dans les mêmes conditions ou encore avec Fe/KIT-6, Mo/KIT-6 et ferromolybdène/KIT -6 préparés par des procédés solide-solide, pour lesquels les produits de craquage étaient prédominants (Boulaoued *et al.*, 2012).

Nous devons à présent expliquer les résultats obtenus lors de la réaction d'ouverture du cycle du MCP ainsi que la sélectivité élevée par rapport à la formation du n-hexane sur les catalyseurs Fe-TUD-1.

Cette réaction, appelée aussi "hydrogénolyse du méthylcyclopentane a été largement étudiée dans les années 1970 et a été exclusivement réalisée sur des métaux nobles, principalement des catalyseurs à base de platine supporté sur alumine avec différentes tailles moyennes de particules métalliques. À la suite de ces études, il a été constaté que lors des réactions de réarrangement du squelette hydrocarboné, deux types de mécanismes d'isomérisation se produisent : le Shift Bond (BS) et le Mécanisme cyclique (CM). Pour les distinguer, la technique des traceurs au ^{13}C a été utilisée (Schéma 1) (Gault, 1981). Il a été remarqué que le CM est fortement favorisé sur de petits agrégats de Pt avec des diamètres <2 nm et que trois types d'hydrogénolyse ont lieu : l'une non sélective, se produisant sur des catalyseurs très dispersés et avec la même chance de rompre toutes les liaisons C-C du cycle; l'autre, sélective, ne permettant que la rupture des liaisons bi-secondaires C-C et un mécanisme "partiellement sélectif" en concurrence avec la réaction sélective sur des catalyseurs à faible dispersion. Pour en revenir à nos résultats dans lesquels seul le n-H est formé, nous devons supposer la réaction d'un métallo-cyclobutane intermédiaire avec l'exocyclique méthyle, comme cela a déjà été suggéré (Garin *et al.*, 1980). Après la formation de l'intermédiaire métallo-cyclobutane exocyclique, la rupture de la liaison C-C du cycle conduit à la formation d'une espèce carbène-oléfine, qui évolue vers un groupement vinyle π -adsorbé par l'intermédiaire d'un déplacement d'hydrure 1,2, et le n-hexane est formé. En outre, en utilisant des réactions d'échange de Deutérium sur les films de Fe, on a observé que l'hydrogène vinylique est très mobile et il est

très facilement échangé (Touroude *et al.*, 1974). Ces observations sur les catalyseurs de Fe renforcent le mécanisme proposé, qui peut avoir lieu sur le Fe-TUD-1, comme indiqué sur le Schéma 2. Un tel mécanisme peut expliquer la formation prédominante de n-H, l'aromatisation et les nombreuses réactions de craquage lorsque la conversion ou la température est augmentée.

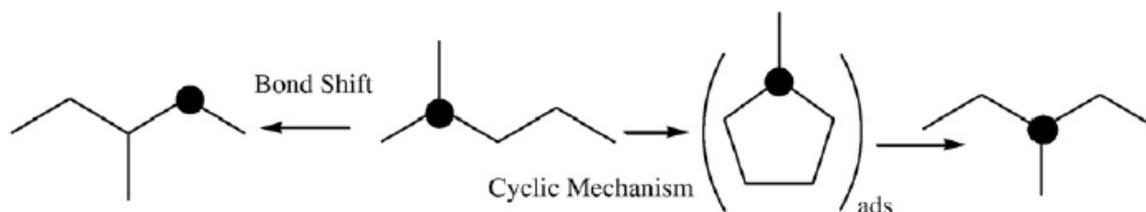
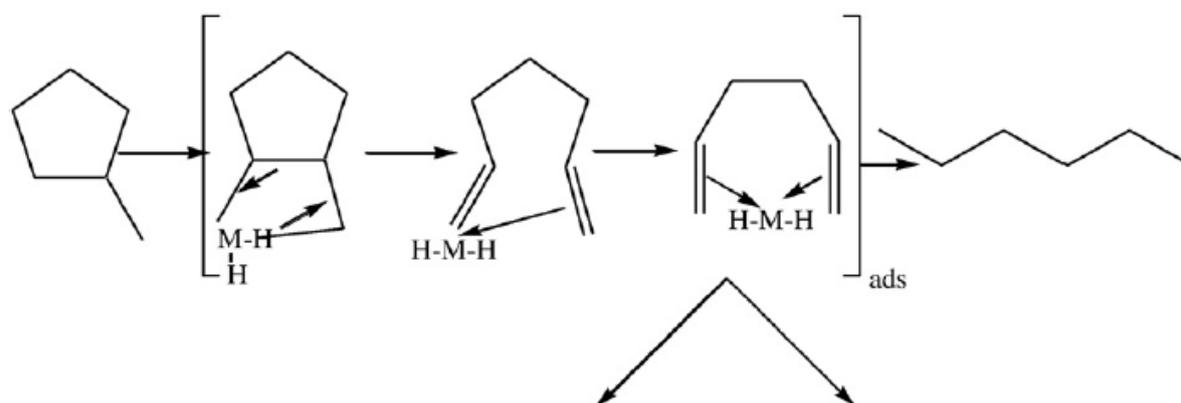


Schéma 1



Réactions d'aromatisation

Réaction de craquage

Schéma 2

3.2.3. Sélectivité du craquage

Quelles que soient la teneur en fer dans le TUD-1 et la température de réaction, le seul produit principal formé a été le C₁, indiquant qu'un processus de craquage profond se produit avec les catalyseurs Fe-TUD-1. La sélectivité élevée envers le C₁ est attribuée, vraisemblablement, à l'empêchement de la désorption des produits formés, suivie par la rupture successive des liaisons C-C sur les sites actifs du Fe présents sur le TUD-1. Par comparaison avec les échantillons de rapports Si/Fe = 85 et 65, des valeurs très élevées de sélectivité à l'égard des réactions de craquage ont été enregistrées pour l'échantillon de rapport Si/Fe = 45 dans le

domaine de température allant de 250 à 400°C, ce qui suggère que les entités de fer octaédrique petits amas de fer et des températures élevées augmentent la sélectivité envers le C₁. La couleur de cet échantillon est grise, tandis que la couleur des échantillons avec des rapports Si/Fe à 65 et 85 est restée blanche après les tests catalytiques. Il faut rappeler que la couleur de tous les échantillons réduits est blanche (Tableau 52). En d'autres termes, une légère désactivation a été observée sur l'échantillon avec un rapport Si/Fe de 45. Une explication plausible pourrait être fournie par une possible agglomération de petits amas. Il semble que ces petits agrégats soient susceptibles de former facilement le carbure de fer, en tenant compte du fait que, dans les amas Fe-O-Fe, l'énergie de liaison de O-Fe est plus faible que celle de C-Fe. Lorsque le Fe est isolé et coordonné tétraédriquement dans le réseau Si-O-Fe, l'énergie de liaison est forte par rapport à C-Fe et le carbure de Fe ne peut pas être formé, ce qui est indiqué dans ce cas par la couleur blanche après les tests catalytiques. Pour l'échantillon avec un rapport Si/Fe de 45 (le point de la détérioration partielle du squelette) et une température élevée, la convertibilité entre les amas de Fe et le carbure de Fe a été observée. Ces derniers fragments sont à l'origine de la réaction de craquage.

3.2.4. Sélectivité par rapport à l'élargissement du cycle

Dans nos conditions de travail, le benzène a été détecté seulement pour l'échantillon avec un rapport Si/Fe = 45. L'élargissement du cycle du MCP n'a été observé qu'à la température de 400°C. Ce résultat peut être attribué à des phénomènes thermodynamiques car l'aromatisation est favorisée à températures élevées. En gardant à l'esprit que la formation du produit d'élargissement du cycle est entravée aux basses températures et à de faibles teneurs en Fe, ce résultat représente un atout majeur pour les catalyseurs à base de Fe en raison de leur capacité à empêcher l'aromatisation. Cela est également vrai pour les échantillons avec des teneurs élevées en Fe mais à basse température.

Conclusion

La conversion du MCP en présence d'hydrogène à pression atmosphérique a été choisie comme une réaction modèle pour le catalyseur Fe-TUD-1. L'incorporation des ions Fe dans la matrice mésoporeuse du Fe-TUD-1 a été mise en évidence par différentes méthodes physico-chimiques. Pour de faibles teneurs en fer, avec des rapports Si/Fe de 85 et 65, la liaison Fe-O-Si, des ions de fer tétraédrique isolé dans le réseau siliceux du TUD-1 est dominante. Pour de

hautes teneurs en fer, (Si/Fe = 45), les sites isolés de Fe des liaisons Si-O-Fe coexistent avec les amas Fe-O-Fe. Il a été observé que le traitement de réduction n'entraîne pas un changement notable dans le mode de stabilisation fer -ion dans le réseau de la TUD-1, dans ce cas, aucune rupture partielle ou totale des liens du réseau Si-O-Fe n'a lieu (spectroscopie UV-visible). Nous avons observé que pour tous les échantillons, les atomes isolés sont très difficiles à réduire en Fe⁰. Même le transfert d'un seul électron (Fe³⁺ en Fe²⁺) n'est pas facile à mettre en évidence (spectroscopie XPS). Les études catalytiques ont montré que le Fe- TUD-1 à différents rapports Si/Fe possèdent une sélectivité exceptionnelle vis-à-vis de la réaction d'ouverture du cycle. Parmi les produits d'ouverture du cycle, le n-H a été formé exclusivement. La formation de n-H a été expliquée par la présence d'un intermédiaire métallocyclobutane, suivie par la rupture endocyclique de la liaison C-C du cycle du MCP, ce qui conduit à la formation d'un carbène-oléfine, donnant naissance par l'intermédiaire d'un déplacement d'hydrure 1,2 à un groupe vinyle π -adsorbé. Les sites actifs responsables de la rupture de la liaison endocyclique C-C entre les atomes de carbone secondaires/tertiaires substitués semblent constituer des sites atomiquement isolés à coordination tétraédrique sur le support mésoporeux, tandis que les petits amas semblent être responsables de la rupture successive de la liaison C-C. La sélectivité pour la réaction de craquage est généralement expliquée par la difficulté de désorption des produits formés sur la surface du catalyseur. Les résultats montrent qu'un atome de l'espèce Fe-O-Si peut réagir dans la conversion du MCP, favorisant la rupture unique de C-C en augmentant la sélectivité pour l'ouverture du cycle. Sur ces espèces de Fe isolées à coordination tétraédrique, le carbure de Fe ne peut pas se former.

En revanche, les deux atomes de l'agrégat Fe-O-Fe peuvent réagir dans la conversion du MCP, ce qui favorise les réactions consécutives et la diminution de la sélectivité du l'ouverture de cycle. Sur ces espèces, le carbure de Fe a été formé. Bien que la conversion du MCP soit relativement faible par comparaison avec ce qui est obtenu avec des catalyseurs à base de métaux nobles (Paal *et al.*, 1977, Gault, 1981, Dokjampa *et al.*, 2007), les résultats obtenus pour les catalyseurs Fe-TUD-1 en milieu réducteur sont appropriés pour générer des produits d'ouverture de cycle entre les atomes de carbone secondaire-carbone tertiaire avec économie d'atome.

Références bibliographiques

- Alayoglu S.**, Aliaga C., Sprung C., Somorjai G.A.: *Catal. Lett.* 141 (2011) 914–924
- Aquino C.**, Maschmeyer T., In: in: Valtchev V., Mintova S., M. Tsapsatis (Eds.), *Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects*, Elsevier Science, (2009) 3–30.
- Beck J.S.**, Vartuli J.C., W Roth J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L. : *J. Am. Chem. Soc.* ,114 (1992) 10834–10843.
- Boulaoued A.**, Fechete I., Donnio B., Bernard M., Turek P., Garin F.: *Microporous Mesoporous Mater.*, 155 (2012) 131–142.
- Brunauer S.**, Deming L.S., Deming E., Teller E.: *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723–1732.
- Chen H-Y.**, Sachtler W.M.H.: *Catal. Today* 42 (1998) 73–83.
- Djeddi A.**, Fechete I., Garin F.: *Catal. Commun.* 17 (2012) 173–178.
- Dokjampa S.**, Rirkosomboon T., Do.T.M. Phuong, Resasco D.E.: *J. Molec. Catal.A* 274 (2007) 231–240.
- Fechete I.**, Donnio B., Ersen O., Dintzer T., Djeddi A., Garin F. : *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2791–2800.
- Fechete I.**, Gautron E., Dumitriu E., Lutic D., Caullet P., Kessler H. : *Rev. Roum. Chim.* 53 (2008) 49–54.
- Fechete I.**, Jouikov V. : *Electrochim. Acta* 537 (2008) 7107–7110.
- Galperin L.B.**, Bricker J.C., Holmgren J.R.: *Appl. Catal. A* 239 (2003) 297–304.
- Garin F.**, Gault F.: *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 4466–4476.
- Garin F.**, Gault F.G., In: in: R. Prins, G.C.A. Schuit (Eds.), *Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Processes*, Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn, The Netherlands Germantown, Maryland, USA (1980) 351–380.
- Gault F.G.**: *Adv. Catal.* 30 (1981) 1–95.
- Gervasini A.**, Messi C., Carniti P., Ponti A., Ravasio N., Zaccheria F. : *J. Catal.* 262 (2009) 224–234.
- Hamdy M.S.**, Mul G., Jansen J.C., Ebaid A., Shan Z., Overweg A.R., Maschmeyer Th.: *Catal. Today* 100 (2005) 255–260.
- Jansen J.C.**, Shan Z., Marchese L., Zhou W., Puil N., Maschmeyer T.: *Chem. Commun.* (2001) 713–714.
- Kubicka D.**, Kumar N., Arvela P.M., Tiitta M., Niemi V., Karhu H., Salmi T., Murzin D.Y.: *J. Catal.* 227 (2004) 313–327.
- Kumar M.S.**, Schwidder M., Grunert W., Bruckner A.: *J. Catal.* 227 (2004) 384–397.
- Li Y.**, Feng Z., Lian Y., Sun K., Zhang L., Jia G., Yang Q., Li C.: *Microporous Mesoporous Mater.* 84 (2005) 41–49.
- McVicker G.B.**, Daage M., Touvelle M.S., Hudson C.W., Klein D.P., Baird W.C., Cook B.R., Chen J.G., Hantzer S., Vaughan D.E.W., Ellis E.S., Feeley O.C.: *J. Catal.* 210 (2002) 137–148.
- Miki Y.**, Yamadaya S., Oba M.: *J. Catal.* 49 (1977) 278–284.
- Novak Tusar N.**, Ristic A., Cecowski S., Arcon I., Lazar K., Amenitsch H., Kaucica V.: *Microporous Mesoporous Mater.* 104 (2007) 289–295.
- Paal Z.**, Tétényi P. : *Nature* 267 (1977) 234–236.
- Park J.W.**, Chon H. : *J. Catal.* 133 (1992) 159–169.
- Perez-Ramirez J.**, Kapteijn F., Bruckner A. : *J. Catal.* 218 (2003) 234–238.
- Perez-Ramirez J.**, Suthosh M., Bruckner A.: *J. Catal.* 223 (2004) 13–27.
- Ramanathan A.**, Klomp D., Peters J.A., Hanfeld U.: *J. Mol. Catal. A* 260 (2006) 62–69.
- Shan Z.**, Gianotti E., Jansen J.C., Peters J.A., Marchese L., Maschmeyer T.: *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 1437–1443.
- Somorjai G.A.**, Rioux R.M. *Catal. Today* 100 (2005) 201–215.
- Szostak R.**: *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- Touroude R.** : Gault F.G., *J. Catal.* 32 (1974) 288–293

Références bibliographiques

Vralstad T., Øye G., Stocker M., Sjöblom J., *Microporous Mesoporous Mater.* 104 (2006) 10–17.

Weckhuysen B.M., Wang D., Rosynek M.P., Lunsford J.H., *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997) 2374–2376.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au terme de cette étude sur l'étude de masses catalytiques issues de matériaux disponibles dans le pays, nous avons eu l'ambition de proposer une voie de production supplémentaire d'essence à partir de coupes lourdes ainsi valorisées. Il est vrai que l'augmentation importante du parc automobile mondial engendre une consommation en énergie fossile très importante et une demande en carburants sans cesse croissante. Actuellement, les transports dépendent à 97% du pétrole et représente 29% de la consommation mondiale en énergie et le trafic routier en est bien évidemment le premier consommateur.

Il est prévu aussi que malgré les assurances de la COP 21 que le bilan énergétique sera encore à plus de 80% couvert par les énergies fossiles. Avec une consommation de près de 20 milliards de tep soit près de 60 milliards de tonnes de CO₂ produites dont une grande partie ira stationner dans l'atmosphère pendant 120 ans !

Notre pays n'échappe pas à la dynamique mondiale de l'addiction à l'automobile en effet, la situation de l'Algérie n'est pas très éloignée de la situation mondiale avec plus de 15 millions de tonnes, nous sommes le deuxième pays après l'Afrique du Sud avec une distorsion dans la consommation qui favorise le gaz oil dont on n'a pas encore fait le tour de tous les problèmes de santé d'autant que nous sommes loin de la norme européenne de 5ppm de particules nous produisons du gaz oil cent fois plus polluant. Ceci est dû au prix dérisoire du gaz oil 0,1 euros contre 15 fois plus en Europe. De ce fait, l'Algérie est devenue un pays importateur de carburants (3, 5 milliards de dollars en 2014 dont la moitié en gaz oil acheté à 1 dollar le litre et vendu aux consommateurs à 13 Da (huit fois moins) ce qui laisse libre cours à tous les abus.

Ceci doit cesser, il est prévu dès 2016 des mécanismes de rattrapage des prix entre l'essence et le gas oil mais cela ne sera pas suffisant car il est démontré que les prix doivent être alignés au moins sur ceux de nos voisins pour éviter l'hémorragie aux frontières. Dans tous les cas si nous devons produire des quantités supplémentaires d'essence- objet de la cette étude, il est nécessaire de prévoir leur exportation car elles ont une forte valeur ajoutée (désindexée du prix du pétrole) ; A l'intérieur du pays, l'Algérie a intérêt à valoriser ses quantités importantes de sirghaz pour diminuer la pression sur l'essence et le gaz oil

Du point de vue du raffinage- outre les procédés physiques de séparation, pour augmenter par des procédés chimiques les quantités de carburants, différents procédés de transformation moléculaires sont mis en œuvre tel le craquage catalytique, l'hydrocraquage ou l'isomérisation. Ces procédés, dont 90% d'entre eux sont de nature catalytique, font intervenir différentes classes de catalyseurs hétérogènes, un marché du catalyseur en pleine expansion.

Pour rappel les différentes recherches menées ont ainsi vu l'émergence de 4 générations de catalyseurs depuis les années 1930 que nous avons cités en introduction. Les métaux les plus utilisés comme le Pt, Pd, Rh présentent d'excellentes propriétés catalytiques, ce qui explique qu'ils sont toujours utilisés, mais ils présentent des inconvénients économiques de taille : coût élevé, disponibilité, de plus les industries qui les utilisent dépendent des pays producteurs et donc de leur politique commerciale. C'est pour cela que la recherche s'est orientée vers l'étude de catalyseurs de substitution des métaux précieux. Les principales études concernant leur élaboration ont porté principalement sur les éléments de la première rangée des métaux de transition.

Comment produire des essences à haut indice d'octane à partir de deux contraintes. Les coupes lourdes disponibles dans les pétroles algériens et les masses catalytiques de base précurseurs de catalyseurs du même type que les catalyseurs existants actuellement

L'autre objectif de cette recherche est de valoriser des matières premières comme la bentonite et le kieselguhr, qui malgré leur abondance dans la nature et notamment leur coût relativement bas et leurs propriétés sorptives intéressantes ne sont que peu étudiées en tant que supports catalytiques. Dans cette optique, nous avons synthétisé et testé trois types de catalyseurs :

- des catalyseurs à base de supports mixtes bentonite /kieselghur (B /K) ;
- des catalyseurs à base d'argiles à piliers ;
- des catalyseurs à base de matériaux méso poreux.

Dans un premier temps nous avons préparé et caractérisé des supports catalytiques que nous allons dans un deuxième temps étudier dans des réactions de conversions catalytiques. Les tests seront faits d'abord sur molécules sondes puis sur des fractions pétrolières. Nous avons caractérisé les matériaux utilisés pour l'élaboration des catalyseurs étudiés Pour cela une douzaine de techniques d'analyses dont celles très élaborées et réalisées au Laboratoire de Recherche à Strasbourg nous ont permis de nous faire connaître ces techniques, d'aboutir à une série de résultats qui nous ont permis de mieux appréhender les catalyseurs étudiés.

Conclusion générale

Nous avons ensuite testé ces catalyseurs dans le cracking de plusieurs molécules sondes avant d'arriver à des essais à titre démonstratif sur des coupes pétrolières. Nous avons évalué la performance des conversions du point de vue de la qualité des produits obtenus notamment avec le calcul de l'indice d'octane qui indirectement nous donne une idée des réactions ayant eu lieu (cracking, deshydrocyclisation aromatisation, isomérisation).

Dans une première partie nous avons procédé à l'étude de ces ressources naturelles, les argiles d'une manière générale puis les bentonites et le kieselguhr, leurs origines et leurs propriétés que nous avons caractérisés grâce à une dizaine de techniques d'analyse à côté des techniques de mesures de surfaces et de calcul de distribution de pores, dont certaines élaborées (Diffraction XPS, Microscopie électronique à balayage, à transmission..)

Dans une deuxième étape nous avons produit et analysé par toutes les techniques disponibles les argiles modifiées ou pontées, leurs propriétés et leurs applications.

Nous avons ensuite et c'est le cœur de la thèse procédé à la production de différentes masses catalytiques où nous avons fait varier le rapport Bentonite/kieselguhr. Bien que nous ayons travaillé avec plusieurs rapports, nous avons présenté uniquement trois rapports B/K (70 :30, 50 :50 ; 30/70). Toutes ces masses catalytiques traitées thermiquement et ensuite à l'acide, ont été imprégnées de Ni, Cr et Fe) ont été analysées du point de vue de leurs performances.

Une fois les masses catalytiques prêtes, nous avons d'abord procédé aux tests catalytiques d'abord sur des molécules sondes (P, N, A) simulant la fraction pétrolière, ensuite sur un mélange des trois et enfin sur une coupe gas oil objet central de la thèse

Les catalyseurs ont tous donnés des hydrocarbures qui peuvent faire l'objet d'une coupe essence avec un bon indice d'octane. Cependant le catalyseur B KA imprégné aux sels de fer donne de meilleurs résultats qui sont en relation avec sa grande surface spécifique (5 fois plus que la surface initiale de Bentonite et 10 fois celle du kieselguhr).

Dans un dernier chapitre, nous avons fait l'étude complémentaire d'une nouvelle classe de catalyseurs à base de matériaux méso poreux, les TUD1 et les avons testé sur une molécule sonde.

Les résultats obtenus montrent donc que nous pouvons élaborer des catalyseurs capables de convertir des hydrocarbures lourds comme le gasoil en fractions plus légères. Les courbes

ASTM des gasoils avant et après craquage le montrent bien avec un écart de température de plus de 100°C par rapport à la courbe correspondante du gasoil testé.

Il apparaît que les catalyseurs BKA et BKA-Ni BKA-Fe sont des catalyseurs de substitution potentielle puisqu'ils permettent d'obtenir une essence dont les caractéristiques en terme de température d'ébullition initiale et finale correspondent strictement aux attendus du marché des essences. Par souci de protection de l'environnement, il serait plus intéressant d'utiliser des masses catalytiques dopées au fer, les résultats sur le plan qualité essence étant globalement les mêmes.

Cette étude vaste comme domaine nous a permis cependant d'aboutir à un double objectif d'abord la maîtrise des techniques d'analyse dont certaines sont élaborées. De plus nous avons essayé de voir clair dans les techniques et ensuite les mécanismes des réactions lors du craquage en décomposant la difficulté en partant de molécules sondes et tenter de comprendre comment chaque famille se comporte lors du craquage, seul puis dans un mélange simple et enfin dans une coupe de plusieurs centaines d'hydrocarbures.

Il est dans ce cas impossible de décrire tous les mécanismes réactionnels qui s'y passent nous ne pouvons que nous accrocher qu'à une donnée globale : *la conversion* qui nous donne la proportion d'hydrocarbures qui pourront faire partie potentiellement d'une essence et à des *comportements moyens* donnés par une analyse empirique *le point d'aniline* qui mesure *l'aromaticité* des produits et naturellement par voie de conséquence *l'élévation de l'indice d'octane* qui est un indicateur de performance.

Nous avons montré au-delà de l'aspect pédagogique, la richesse de ce type d'études en faisant un balayage à la fois de type de catalyseur (même les derniers catalyseurs méso-poreux récents) un balayage des techniques d'analyse et enfin un balayage des molécules à craquer de la plus «simple» (molécules sondes) aux plus complexes.

Les perspectives de ce travail de thèse sont vastes. Nous pourrions revenir dans une autre étude sur la façon de récupérer les gaz, les analyser, aller d'une façon plus fine dans l'étude des mécanismes en prenant le meilleur catalyseur (imprégné au Fe) et refaire une seule étude globale sur ce catalyseur.

RÉSUMÉ

Elaboration de catalyseurs à base de matières premières locales pour la production d'essences à haut indice d'octane

الموجز

الغرض من عملنا هو دراسة وتحليل تكسير المواد الحفازة من المواد المحلية التي يمكن استخدامها في مجال تكرير النفط. انخفض خيارنا على الطين (البنتونيت) و kieselguhr (دياتوميت) التي يوجد منها احتياطات ضخمة في غرب كندا. وتميزت هذه المواد ذات القيمة العالية من خلال تقنيات تحليلية مختلفة واختبارها في التفاعلات التكسير التحفيزي للحصول على هذا الوقود اوكتان عالية. على الرغم من أن المواد المتقدمة هي أقل بكثير من جهة نظر الأداء، و المحفزات على أساس المعادن الثمينة، وأكثر تكلفة بكثير، ونتائج تحقيقنا تشير إلى إمكانية تطوير مواد جديدة، وأكثر صديقة للبيئة.

كلمات البحث: حفازات، والبنتونيت، دياتوميت، التكسير التحفيزي، وارتفاع اوكتان البنز

ABSTRACT

The aim of our study is the development of new cracking catalysts from cheap raw materials such as bentonite and kieselguhr which are largely available in the northwest of Algeria. These added value materials have been characterized with various techniques and their performance assessed in the case of the petroleum catalytic conversion for the production of high octane fuels.

Despite the fact that the studied products are less performant than the conventional precious metal catalysts from the conversion and thermal stability standpoints, our results show the possibility of developing cheaper and environmental friendly new materials for the production of high octane gasoline.

Key words: heterogeneous catalysis, bentonite, kieselguhr, cracking, octane number.

RÉSUMÉ

L'objet de notre travail est l'étude et la synthèse de catalyseurs de craquage à partir de matériaux locaux pouvant servir dans le domaine du raffinage du pétrole. Notre choix s'est porté sur l'argile (bentonite) et le Kieselguhr (diatomite) dont il existe d'immenses réserves dans l'Ouest du pays. Ces matériaux à haute valeur ajoutée ont été caractérisés par diverses techniques d'analyse puis testés dans des réactions de craquage catalytiques pour l'obtention notamment d'essence à haut indice d'octane. Bien que les matériaux élaborés soient loin d'égaliser, du point de vue performance, les catalyseurs à base de métaux précieux, beaucoup plus chers, les résultats de nos investigations laissent entrevoir la possibilité de développement de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement.

Mots clés : Catalyse hétérogène, bentonite, kieselguhr, craquage catalytique, essence à haut indice d'octane.