

**Ecole Nationale Polytechnique**  
**DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE**  
**Mémoire Pour l'obtention du Diplôme**  
**de Magister en Génie Chimique**

Présenté à l'Ecole Nationale Polytechnique

Par

المدسة الوطنية للمتددة التفتيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

**O. ALAOUCHICHE**

Ingénieur d'Etat en Génie Chimique de l'ENP

*Thème*

*Etude des catalyseurs pontés à base de bentonite algérienne pour  
l'hydrocraquage catalytique des hydrocarbures.*

Soutenue publiquement : Juin 2004

Membres du jury:

Président	R.KERBACHI	Professeur (ENP)
Rapporteurs	C. E. CHITOUR	Professeur (ENP)
	S.HADDOUM	Chargée de cours (ENP)
Examineurs	H.KHELLAF	Professeur (UNIVERSITE DE BLIDA)
	D.HARIK	Maître de conférences (ENP)
	A. MEFTI	Chargée de cours (ENP)

### ملخص:

الهدف من هذا البحث هو تحضير الـمنتـمـوريلونيت المـعمـدة بالألمنيوم عن طريق تنقية بنتونيت مغنية و بأخذ عدة نسب OH/Al (1.3، 1.8، 2، 2.2)، الخصائص الفزيوكيميائية وجدت بإستعمال عدة طرق تحليلية منها: الأشعة تحت الحمراء، أشعة X و الطريقة BET. هذه الـمنتـمـوريلونيت المـعمـدة لها مسافة بينية تتراوح بين 16 Å و 27 Å و مساحة نوعية محصورة بين 64 m<sup>2</sup>/g و 273 m<sup>2</sup>/g. مع استقرار حراري جيد حتى 500 °C. تمت مقارنة الخواص التحفيزية للـمنتـمـوريلونيت المـعمـدة (OH/Al=2.2) و المحفز المـعمـد بالألمنيوم (OH/Al=2.2) مغلف بالبلاطين (1%Pt) في عملية التكسير التحفيزي بواسطة الهيدروجين للنونان. كلمات: بنتونيت، منتـمـوريلونيت بالأعمدة، تحفيز، تكسير.

## **Etude des catalyseurs pontés à base de la bentonite algérienne pour l'hydrocraquage catalytique des hydrocarbures**

### Résumé :

Le but de cette recherche est la préparation de montmorillonites à piliers d'aluminium à partir de bentonite purifiée de MAGHNIA avec différents rapports OH/Al ( 1.3, 1.8, 2, 2.2). Les caractérisations physico chimiques ont été effectuées en utilisant différentes méthodes physiques d'analyse : la spectroscopie IR, la DRX et la méthode BET.

Ces montmorillonites pontées possèdent des distances basales évoluant entre 16 et 27Å° ; des surfaces spécifiques comprises entre 64 à 273m<sup>2</sup>/g et une bonne stabilité thermique à 500°C.

Les propriétés catalytiques de la montmorillonite pontée (OH/Al=2,2) sont comparées à celles d'un catalyseur ponté par l'aluminium et imprégné avec du platine ( 1% pt) dans la réaction d'hydroconversion du n-nonane.

**Mots clés :** bentonite ; montmorillonite à piliers ; catalyse, cracking

## **Study of pillared catalysts containing Algerian bentonite for the hydrocracking of hydrocarbons**

### Abstract:

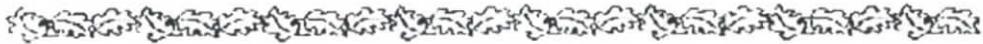
The aim of this study is the preparation of alumina pillared clays starting from purified bentonite of MAGHNIA with different ratio OH/Al (1.3, 1.8, 2, 2.2). The Physico-chemical characterization was carried out by using various physical methods of analysis: The IR spectroscopy, the DRX and BET method. These pillars clays have a basal distance between 16 and 27Å°; a specific area ranging between 64 to 273 m<sup>2</sup>/g and a good thermal stability at 500°C.

The catalytic properties of pillared montmorillonite (OH/Al=2,2) are compared to those of the catalysor intercalated with aluminium and impregnated with platinum (1%Pt) in the hydroconversion of n-nonane.

**Key words:** bentonite; pillared clay; catalysis, cracking.

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du  
Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles.*



Je voudrais tout d'abord témoigner ma profonde reconnaissance à monsieur le professeur C.E.CHITOUR, qui a dirigé cette thèse, guidé mes premiers pas dans la recherche et au contact de qui, j'ai énormément appris. Sa disponibilité, son enthousiasme et ses encouragements m'ont été d'une aide précieuse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mme S.HADDOUM pour m'avoir guidée tout au long de ce travail, pour son suivi permanent, ses lectures attentives ainsi que pour sa confiance et ses encouragements qu'elle m'a prodigués durant ces années de recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement Mr Professeur R.KERBACHI qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse, que Mr KHELLAF Professeur à l'Université de Blida, Mme A.MEFTI chargée de cours à l'ENP ainsi que Mme D.HARIK maître de conférences à l'ENP, me font un très honneur en acceptant de participer au jury.

## *Dédicaces*

*je dédie le fruit de ce travail*

*à*

*ma mère*

*mon père*

*mon mari*

*mes frères et sœurs*

*à mes très chères : Hassiba; Zahia; Noura; Radia*

*à tous ceux qui me sont chers*

Ce travail rentre dans le cadre de l'activité de l'équipe  
Catalyse du Laboratoire de Valorisation des Energies  
Fossiles sous la direction du professeur ÇE. Chitour

# Sommaire

<b><u>INTRODUCTION GENERALE</u></b> .....	1
<b><u>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ARGILES</u></b>	
I.1 LES ARGILES EN TANT QUE ROCHES.....	2
I.2 LES ARGILES EN TANT QUE MINERAUX.....	2
I.3 CLASSIFICATION SCHEMATIQUE DES MINERAUX ARGILEUX.....	3
I.4 FAMILLE DE LA MONTMORILLONITE : Bentonite .....	5
I.4.1 Composition et structure de la bentonite.....	6
I.4.2 Propriétés de la bentonite.....	9
I.5 ACTIVATION DE LA BENTONITE.....	13
I.5.1 Activation thermique.....	13
I.5.2 Activation acide.....	13
I.5.3 Activation par échange cationique.....	13
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	15
<b><u>CHAPITRE II : ARGILES A PILIERS</u></b>	
II.1 DEFINITION.....	16
II.2 LES TRAVAUX REALISES SUR LES ARGILES A PILIERS.....	18
II.3 METHODE D'INTERCALATION .....	20
II.4 APPLICATIONS DES ARGILES A PILIERS.....	23
II.4.1 Réaction de craquage .....	23
II.4.2 Réaction d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation.....	24
II.4.3 Réaction d'alkylation-désalkylation .....	24
II.4.4 Réaction d'oxydation .....	24
II.4.5 Autres réactions.....	25
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	26

**PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS**

III.1 INTRODUCTION .....	29
a. L'aluminium .....	29
b. Réactions du cation $Al^{+++}$ .....	30
c. Le complexe montmorillonite-aluminium .....	30
III.2 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	32
III.3 PREPARATION DES MATERIAUX DE BASE .....	35
III.3.1 Purification de la bentonite et préparation de la montmorillonite sodique.....	35
III.3.2 Synthèse des polymères hydroxy- aluminiques cationique.....	37
III.3.3 Protocole d'intercalation .....	37
III.4 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	38
III.4.1 Introduction .....	38
III.4.2 Propriétés de la bentonite brute.....	39
III.4.2.1 Analyse minéralogique.....	39
a. Mesure de la masse volumique .....	39
b. La colloïdalité.....	40
c. Pouvoir d'absorption .....	41
d. pH.....	42
e. Composition de la bentonite brute.....	43
III.4.3 Purification de la bentonite brute .....	44
III.4.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge .....	44
III.4.3.2 Diffraction des rayons X.....	46
III.4.3.3 Fluorescence X .....	48
III.4.4 Pontage de la bentonite par l'Al .....	49
III.4.4.1 Analyse chimique des échantillons.....	49
III.4.4.2 Mesure de l'acidité de surface.....	50
III.4.4.3 Spectroscopie infrarouge .....	53
III.4.4.4 Diffraction des rayons X.....	55
III.4.4.5 Mesures texturales .....	57

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....	65
-----------------------------------	----

### TEST CATALYTIQUES : hydroconversion des n-alcane

IV.1 INTRODUCTION.....	68
IV.2 CONDITIONS OPERATOIRES DES TESTS CATALYTIQUES .....	69
IV.3 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....	70
IV.4 PREPARATION DE CATALYSEUR IMPREGNE AVEC DU PLATINE .....	71
IV.5 ETUDE COMPARATIVE DES CATALYSEURS .....	71
IV.5.1 Détermination du taux de conversion total.....	71
IV.5.2 Détermination de l'indice d'octane par chromatographie gazeuse.....	72
IV.5.3 Résultats et discussions.....	72
IV.5.3.1 Hydro-conversion du n-nonane.....	72
IV.5.3.2 Le taux de conversion total .....	74
IV.5.3.3 Indice d'octane NO .....	74
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	77
V CONCLUSION.....	78
ANNEXE I : Spectres infrarouge .....	80
ANNEXE II : Résultats de la DRX .....	82
ANNEXE III : Types d'isothermes d'adsorption et de désorption.....	84
ANNEXE IV : Méthodes de calcul.....	86
ANNEXE V : Indice d'octane.....	87

## Notations

Al<sub>13</sub> : polymère aluminique.

Mont : montmorillonite

Mont-Na : montmorillonite homoionique sodique.

Mont-Al, Al-Pilc : montmorillonite-polymère aluminique, argile à pilier d'aluminium.

d : distance basale.

DRX : la diffraction des rayons X.

S : surface spécifique (m<sup>2</sup>/g).

V<sub>p</sub> : Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g)..

S<sub>μp</sub> : surface microporeuse (m<sup>2</sup>/g)..

r : rayon des pores .

α : taux de conversion totale .

NO : indice d'octane .

## I-INTRODUCTION GENERALE :

Pour répondre à la demande sans cesse croissante en produits légers et notamment des essences de bonne qualité, il est nécessaire de procéder à la transformation des coupes moyennes et lourdes, tels que le gasoil et le fuel oil et même les résidus atmosphériques en produits légers et en essence. Des procédés de transformation importants ont été développés dans ce sens il s'agit entre autres du craquage catalytique.

Les silice-alumines naturelles ou synthétiques sont devenues les catalyseurs les plus utilisés dans l'industrie. Il nous a semblé utile d'étudier la possibilité d'obtenir ce type de catalyseurs à partir de matières premières disponibles dans notre pays : la bentonite. Parmi les gisements les plus intéressants, on peut citer ceux de Maghnia, de Mostaganem et de Saida.

L'intérêt accordé à l'étude des argiles par de nombreux chercheurs se justifie par l'importance de la surface qu'elles développent par la présence de charges électriques sur cette surface et par l'échangeabilité des cations qui est liée aux propriétés de gonflement de ces minéraux.

Les récents travaux de valorisation de ce matériau (ayant cette propriété gonflante) révèlent la possibilité de lui faire subir des transformations au niveau de sa structure cristalline. Il s'agit notamment, de fixation d'éléments chimiques par échange d'ions, d'augmentation de la distance basale par intercalation de cations ainsi que de l'amélioration de la surface spécifique et de la porosité.

L'objet de cette recherche est d'étudier l'amélioration possible des performances de catalyseurs à base d'argiles pontées par des polycations d'aluminium.

- Le premier chapitre présente des généralités sur les argiles, sur les propriétés physico-chimiques de la bentonite ainsi que sur sa structure cristalline.
- Le deuxième chapitre met en relief l'analyse bibliographique faite sur les argiles à piliers ; sur leurs structures ainsi que sur les différentes méthodes d'intercalations.
- La partie expérimentale consiste dans un premier temps en la préparation des différents échantillons catalytiques à partir de la montmorillonite par pontage simple, puis dans un deuxième temps en la caractérisation physico-chimique par différentes méthodes telles que : la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X (DRX), la fluorescence X, la mesure d'acidité et la mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T.

L'ensemble des résultats obtenus nous permettra de sélectionner les meilleurs échantillons afin de les tester dans des réactions d'hydrocraquage catalytique.



## Généralités sur les Argiles

### I GENERALITES SUR LES ARGILES

#### I.1 LES ARGILES EN TANT QUE ROCHES

Les argiles désignent des roches sans cristaux visibles, donc constituées de particules très fines, et aux propriétés mécaniques particulières. En présence d'eau, les argiles ont un contact collant, absorbent l'humidité et deviennent alors plastiques (malléables). La finesse de leurs cristaux impose des méthodes d'études spécifiques, en laboratoire.

Cette particularité sert aussi de base pour une définition plus rigoureuse de leurs éventuelles applications.

#### I.2 LES ARGILES EN TANT QUE MINERAUX

##### **1) Aspect microscopique**

L'examen de roches argileuses au microscope montre que la plupart des minéraux sont des paillettes silicatées. En général, plus petites que les micas, mais apparentées à ceux-ci, physiquement et optiquement. On définit donc les argiles en tant que famille minérale appartenant aux phyllosilicates. Ainsi, on parle de "minéraux argileux", ou phyllites. Au microscope optique, on distingue:

- ✓ la kaolinite, en petits feuillets hexagonaux s'empilant parfois en boudins,
- ✓ le chlorite, de couleur verte caractéristique,
- ✓ l'attapulgite et sépiolite en fibres.

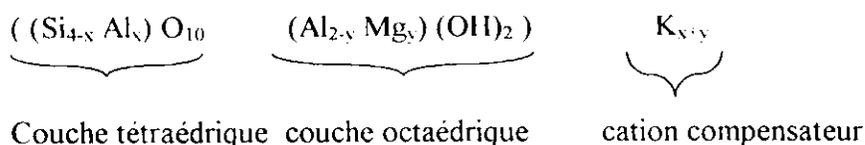
##### **2) Constitution générale des minéraux argileux**

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés, se présentant en très petits cristaux (quelques micromètres) et dont la structure est caractérisée par la superposition de feuillets composés de couches tétraédriques (tétraèdre d'atomes d'oxygène avec un atome de silice au centre) et de couches octaédriques (octaèdre d'atomes d'oxygène avec un atome d'aluminium au centre).



Les couches d'octaèdres et de tétraèdres s'accolent selon des plans, par mise en commun d'atome d'oxygène et d'ions hydroxyles, d'où la structure en feuillets séparés par des espaces interfoliaires.

En raison d'éventuelles substitutions partielles de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans les tétraèdres et de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , dans les octaèdres, il peut en résulter des déficits de charges positives. Ces déficits sont alors compensés par l'insertion de cations ou d'eau dans les espaces interfoliaires. Il en découle une formule générale conventionnelle des minéraux argileux, du type:



### I.3 CLASSIFICATION SCHEMATIQUE DES MINERAUX ARGILEUX:

Les critères de classification des minéraux argileux sont basés essentiellement sur des notions structurelles.

La classification actuellement retenue est celle adoptée successivement par Brindley [1], Brown[2], Caillere et Henin [3] et Millo[4].

#### **1) Critères de classification:**

Les minéraux argileux peuvent être classés selon :

- a) le nombre de feuillets,
- b) les substitutions atomiques,
- c) l'espacement des feuillets.

##### a) nombre de feuillets:

On distingue trois types d'accolement:

- une couche d'octaèdres (Oc) et 1 couche de tétraèdres (Te): phyllites 1/1 ou Te.Oc.
- une couche d'octaèdres, insérée entre deux couches de tétraèdres: phyllites 2/1 ou Te.Oc.Te.
- un feuillet de type 2/1 avec une couche d'octaèdres supplémentaire, isolée dans l'espace interfoliaire: phyllites 2/1/1 ou Te.Oc.Te.Oc.

##### b) Substitutions atomique:

Dans une même famille, les minéraux se distinguent par les substitutions pouvant avoir lieu. La principale d'entre elles met en œuvre le Mg et l'Al. Les notions de dioctaédrie et de trioctaédrie ont conduit à une classification plus détaillée des minéraux phyllitiques. On dira qu'un minéral



est dioctaédrique si deux sites octaédriques sur trois sont occupés par  $Al^{+3}$  ou autre métal trivalent. Il sera tri octaédrique si trois sites octaédriques sur trois sont occupés par  $Mg^{+2}$  ou un autre métal divalent.

c) Espacement des feuillets:

Selon les minéraux et les constituants qui se logent dans les espaces interfoliaires, ceux-ci peuvent présenter des largeurs différentes.

## 2) Description des grandes catégories

Selon la disposition du nombre de couches tétraédriques et octaédriques et la distance interfoliaire, on peut classer les argiles en plusieurs familles :

- Kaolinite : C'est une phyllite 1/1 sans substitution. Le feuillet est neutre. La distance de surface d'un feuillet à celle du feuillet suivant est de 0,7 nm (7 Å), sa formule est:  $Si_2 Al_2 O_5 (OH)_4$  ou  $Si_4 Al_4 O_{10} (OH)_8$ .
- Illites: phyllites 2/1, avec des substitutions foliaires, compensées électriquement par des ions de Potassium en position interfoliaire. L'équidistance moléculaire est de 1 nm. La formule générale:  $(Si_{4-x} Al_x)(Al, M1, M2)_2 O_{10} (OH)_2 K$ . La glauconite est le pôle ferrique de l'illite.
- Smectites: (anciennement montmorillonites): le modèle est le même que celui des illites, mais avec une moindre organisation dans l'empilement des feuillets: Chaque feuillet est tourné dans son plan par rapport au précédent. Ce désordre et la faible charge des feuillets facilitent leur écartement. Dans cet espace peuvent se loger divers cations, de l'eau et des molécules organiques d'encombrement divers, d'où une équidistance réticulaire variant de 1 à 1,8 nm, ainsi qu'une grande variété de minéraux de cette famille.
- Chlorites : leur structure est, là encore, semblable à celle des illites et des smectites, mais l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'hydroxydes de nature variée. Cette couche octaédrique supplémentaire est stable, et l'équidistance réticulaire est fixe et est de 1,4 nm.
- Minéraux argileux interstratifiés: dans ces minéraux sont alternés les feuillets avec des espaces interfoliaires de largeurs différentes, déterminables seulement si cette alternance est régulière. Ces minéraux sont les étapes de transformation d'un minéral argileux à l'autre.
- Minéraux en lattes, sépiolite et attapulgite: ils sont composés, non pas de feuillets, mais de rubans à trois couches accolés en quinconce. La couche octaédrique comprend 8 cations (Mg) pour la sépiolite et 5 pour l'attapulgite (Mg, Al, Fe).

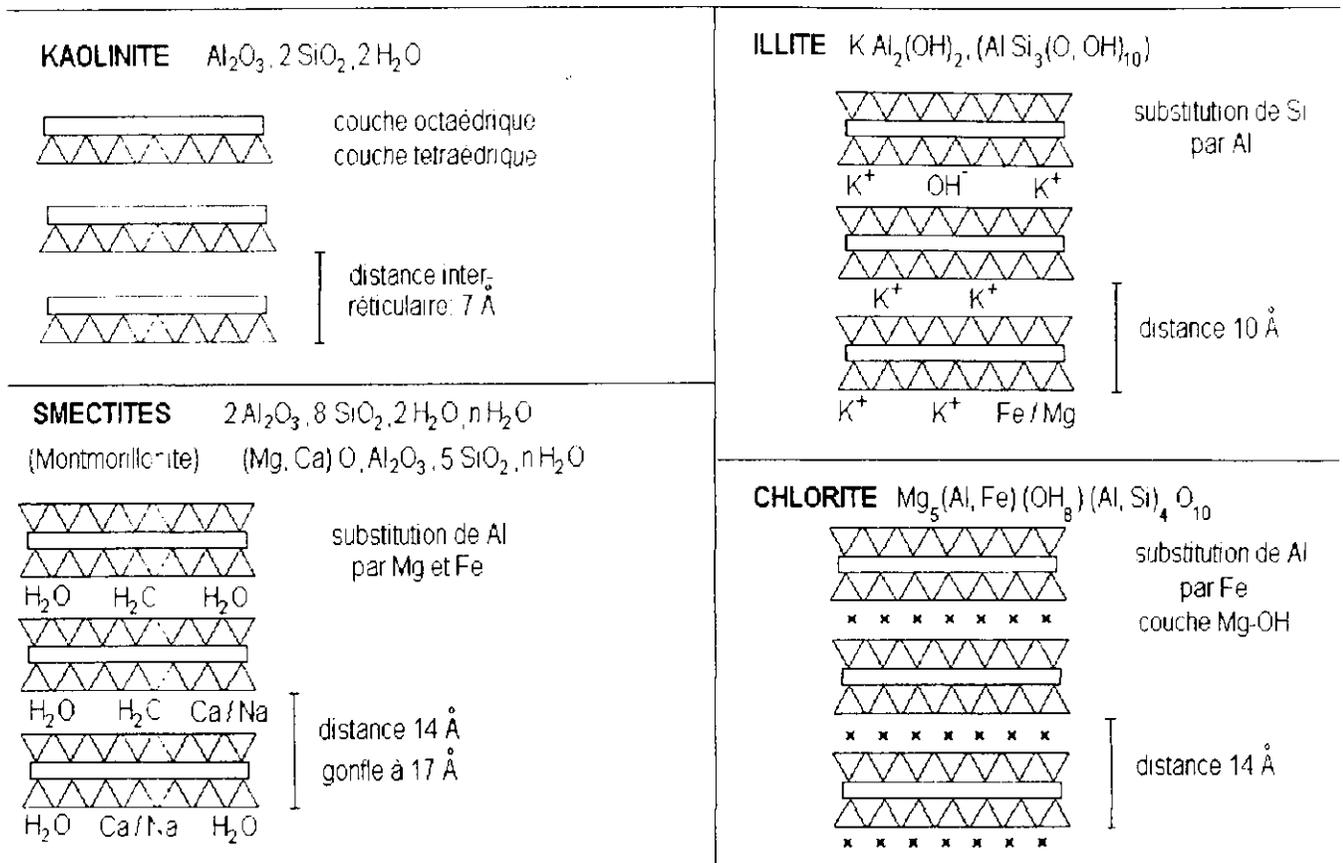


Figure 1 : Structure des minéraux argileux [6]

#### 1.4 FAMILLE DE LA MONTMORILLONITE : Bentonite :

Les bentonites sont par définition des matériaux argileux essentiellement composés de smectites (montmorillonite faisant partie du groupe des smectites). Ces minéraux cristallisés et très finement divisés se définissent, chimiquement comme étant des phyllosilicates hydratés d'aluminium, ils sont constitués par la superposition de feuillet élémentaires et contiennent le plus souvent des cations échangeables, principalement  $Ca^{2+}$  ou  $Na^+$ .

De ce fait il existe trois grands types de bentonites qui sont commercialisées :

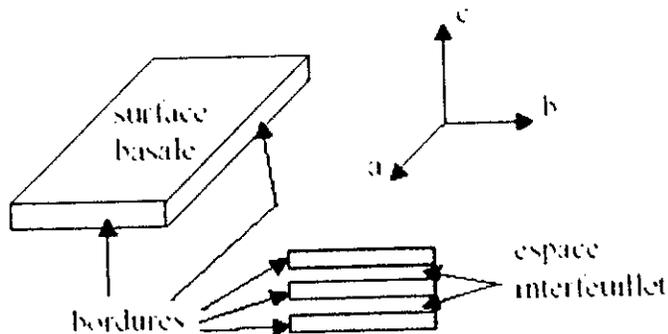
- \*Bentonites calciques naturelles ;
- \*Bentonites sodiques naturelles (Wyoming-U.S.A)
- \*Bentonites sodiques artificielles obtenues par échange des ions  $Ca^{2+}$  des bentonites calciques naturelles par des ions  $Na^+$  grâce à un ajout de  $Na_2CO_3$ .

Les bentonites sont utilisées comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liants dans le domaine du génie civil, comme boue de forage, et en tant que catalyseurs ou échangeurs d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.

**I.4.1 Composition et structure de la bentonite :**

Le rapport moléculaire des oxydes de silicium et d'aluminium représente un indice caractéristique des montmorillonites, il est compris entre 3 et 4.

La bentonite est constituée d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure du type "jeu de cartes" (Figure 12).

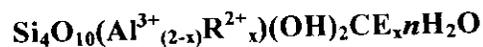


**Figure 2 :** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

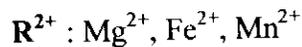
Les feuillets de bentonite sont constitués d'une couche octaédrique (essentiellement aluminium ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique (structure dite Te.Oc.Te. ou 2:1). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuille associé est d'environ 14 Å. Cependant, ces minéraux argileux ont la capacité de gonfler en présence d'eau, comme nous le verrons plus loin, cette épaisseur est alors susceptible d'augmenter.

Une représentation schématique de la structure des couches tétraédriques et octaédriques, ainsi que de leur empilement, est donnée respectivement par les figures 3, 4, 5.

En considérant une demi maille, la formule générale de la montmorillonite est la suivante :



Avec :



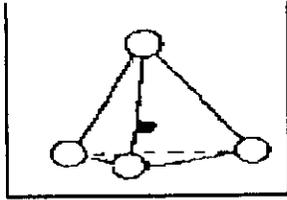
$x$  : charge du feuillet



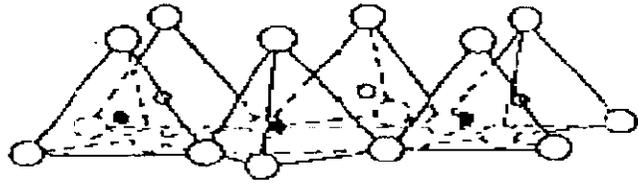
Cette formule a été décrite par DAMOUR et SALVETAT en 1847.



tétraèdre silicium-oxygène

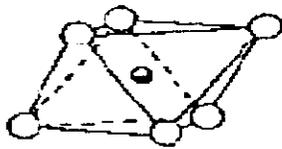


couche tétraédrique

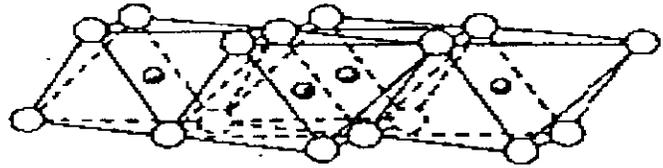


○ ○ oxygène      ● silicium

octaèdre aluminium-oxygène



couche octaédrique



○ ○ oxygène      ● aluminium, magnésium

**Figure 3 :** Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que de leur agencement en couches.

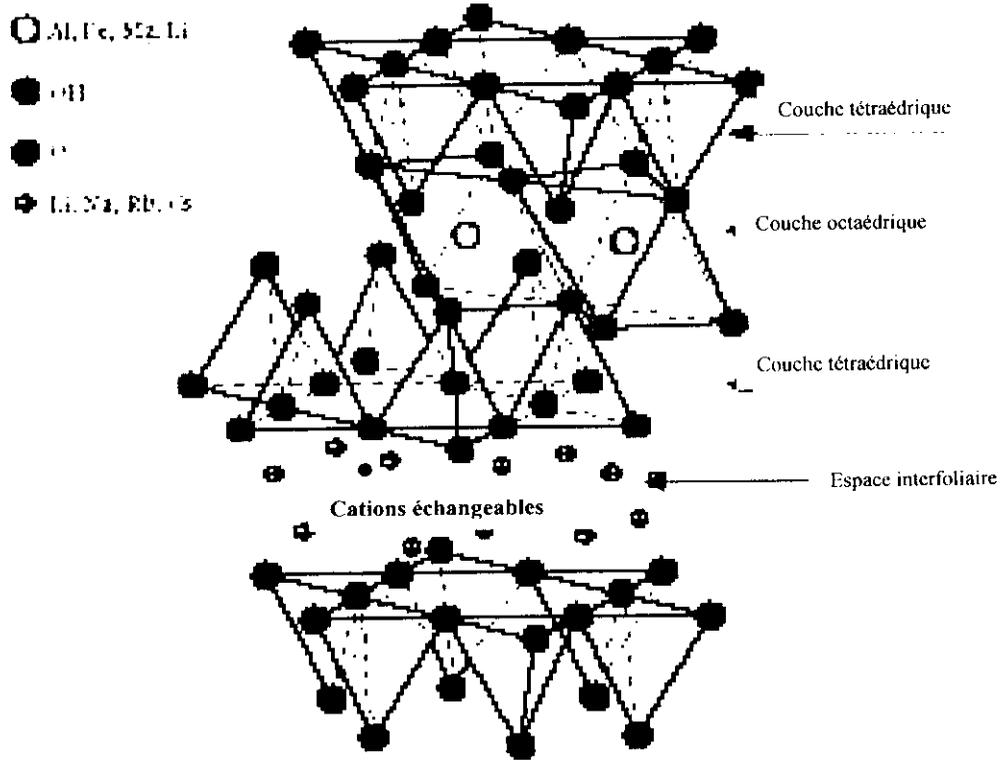


Figure 4 : Association des feuillets Te-Oc-Te et de l'espace interfoliaire.

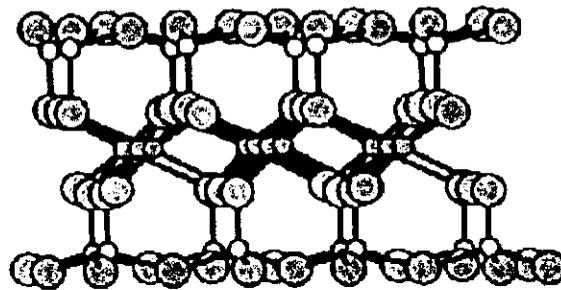
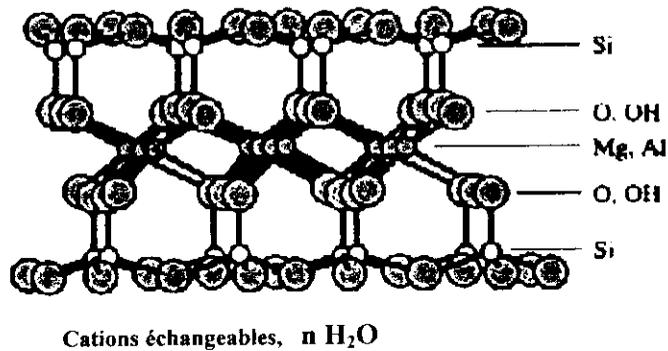


Figure 5 : Structure générale de la montmorillonite



### 1.4.2 Propriétés de la bentonite :

La bentonite est une roche tendre, friable, présentant un aspect gras, très onctueux au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teintée de bleu.

Elle a un pouvoir gonflant considérable, 3 à 30 fois son volume initial, alors que ses propriétés colloïdales (gel et suspensions) la mettent en pôle position dans l'industrie pétrolière, notamment dans la préparation des émulsions d'asphaltes et des catalyseurs.

Parmi les principales propriétés chimiques de la bentonite, on peut citer :

- ✓ son pouvoir gonflant exceptionnel et sa colloïdabilité
- ✓ la capacité d'échange des cations.
- ✓ son affinité adsorptionnelle aux liquides polaires.

#### • Gonflement:

Le gonflement des argiles est directement lié aux teneurs en eau et aux énergies d'hydratation des feuillets [5]. Les particules d'argiles sont constituées d'empilement de feuillets élémentaires. Ces feuillets possèdent un espace interfoliaire occupé par deux ou plusieurs couches moléculaires d'eau. La plus grande partie des ions compensateurs se situent dans cet espace. 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'écarter les feuillets les uns des autres. Ce processus est appelé gonflement des argiles. L'écartement des feuillets peut être aussi provoqué par l'insertion de molécules organiques ou de cations.

Les propriétés des molécules d'eau adsorbées dans l'espace interlamellaire de la montmorillonite ont retenu l'attention de nombreux expérimentateurs car, tant du point de vue de la structure que du point de vue des propriétés du minéral et nature des cations échangeables, l'intercalation d'une ou plusieurs couches de molécules joue un rôle important.

Selon **FRIPIAT**[7], les études structurales de **MERING** montrent que la montmorillonite sodique forme d'abord un hydrate à une couche et ensuite, aux humidités relatives plus élevées, un hydrate à deux couches, par contre, la montmorillonite calcique forme un hydrate à deux couches sans passer par le » stade de l'hydrate à une couche. Ces différences sont dues à la nature du cation compensant la charge du minéral.

Généralement on classe ces eaux en deux grandes familles :



- ✓ L'eau libre (interlamellaire) extraite par évaporation à 100°C aux conditions atmosphériques.
- ✓ L'eau liée qui se subdivise en :
  - 1-Eau d'adsorption liée au réseau cristallin et présentant des lacunes du réseau, elle peut être éliminée par chauffage entre 120 et 140°C.
  - 2-Eau de constitution formée par les groupements OH intégrés dans les compositions chimiques du composé.

• **Capacité d'échange cationique des bentonites (CEC) :**

La capacité (ou pouvoir d'échange) d'un échangeur est la masse des ions susceptibles d'être fixés par unité de volume (ou de masse) de cet échangeur. La notion de la capacité d'échange cationique présente de multiples intérêts :

- la caractérisation des colloïdes du sol
- la détermination du pouvoir de rétention cationique des sols
- l'application dans le calcul des doses et des fréquences des apports d'engrais

La montmorillonite, comme d'autres argiles, est capable d'échanger, suivant la nature ionique du milieu où elle est mise en suspension, les cations venus saturer les déficiences de charges dues aux substitutions des ions  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans son réseau cristallin.

La capacité d'échange cationique (CEC) est définie comme étant le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de 100g de minéral calciné (Loeber 1992).

Dans le cas des smectites la capacité d'échange théorique dépend donc de la charge  $x$  du feuillet (Loeber1992), la valeur de  $x$  est comprise entre 0,29 et 0,6.

Dans l'intervalle 0,45 à 0,6 ; une partie des cations n'est pas échangeable, la rétention d'eau diminue quand la charge augmente ( $<0,45$ ) et devient constante pour une charge des feuillets supérieure à 0,6.

La faible charge des feuillets d'une part, et le rayon relativement grand des cations hydratés d'autre part, facilitent la possibilité d'échange par d'autres cations, l'adsorption des cations augmente avec leur charge et leur masse atomique (loeber1992).



Il existe trois facteurs principaux permettant l'échange cationique :

- Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins de structure d'alumino-silicate sont rompues, ce qui provoque une augmentation de charge libre.
- La possibilité d'échange des cations à haute valence par des cations de plus faible valence en liaisons des charges libres
- Les groupements hydroxyls existant sur les surfaces des argiles et entre les feuillets peuvent être remplacés par d'autres cations (possibilité d'échange entre les feuillets < possibilité d'échange à la surface).

A titre indicatif, les CEC de quelques argiles sont résumées par le **tableau 1** :

**Tableau 1:** Valeurs de la CEC de quelques argiles.

Type d'argile	CEC en mg/100g (GRIMM [8])
<i>kaolinites</i>	3-15
<i>illites</i>	10-40
<i>chlorites</i>	30-60
<i>smectites</i>	80-120

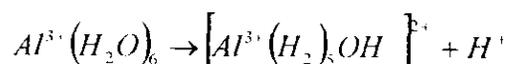
• **Acidité des argiles :**

L'origine de cette acidité serait du même type que celle présentée par les silices alumines et les alumines. En effet, la spectroscopie infrarouge a montré l'existence de sites de Bronsted et de Lewis.

**Acidité de Bronsted :**

Un acide, au sens de Bronsted, s'identifie à une substance susceptible de libérer un proton . Dans les argiles, les trois sources essentielles de protons sont:

- a) *les groupes silanols(-SiOH) ;*
- b) *les cations acides* qui neutralisent les charges négatives du réseau, tel que  $Al^{3+}$ , et qui s'hydrolysent comme suit:



- c) *l'eau adsorbée*

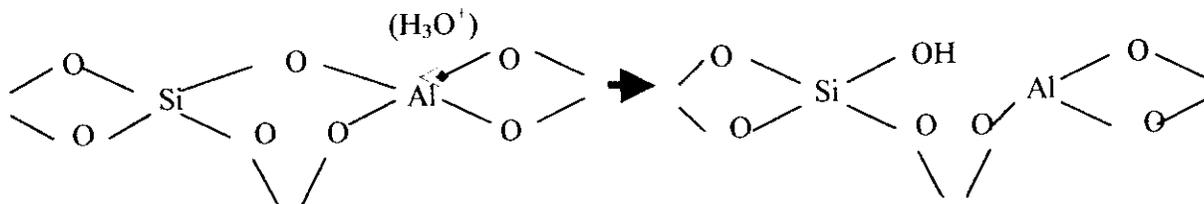
**Acidité de Lewis :**

Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons. Sur la surface d'une argile, il est possible qu'un cation  $Al^{3+}$  perde sa coordination tétraédrique par élimination d'un atome d'oxygène superficiel et expose donc une orbitale libre, susceptible d'accepter la paire d'électrons.

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

**Interaction entre les sites de Lewis et les sites de Bronsted :**

Il faut noter que les silico-alumines utilisées comme catalyseurs dans le cracking ont en général, une teneur en :  $Al_2O_3 / Al_2O_3 + SiO_2$  comprise entre 13 et 25%. Il faut distinguer le « cœur » qui comprend des atomes d'aluminium et de silicium en coordination tétraédrique de la « gangue » extérieure qui renferme des complexes aluminiques polynucléiques vraisemblablement de faible poids moléculaire, ou des cations  $Al(H_2O)_6^{3+}$ , pour autant que le prétraitement thermique n'ait pas amené leur déshydroxylation. De même, en surface existent des groupements silanols. Ces groupements superficiels qui fonctionnent comme des acides de Bronsted se modifient par traitement à température croissante. Parallèlement, les molécules d'eau d'hydratation, sources de protons, sont déplacées. Il est vraisemblable qu'au cours du traitement thermique, des ions  $H_3O^+$ , dont l'existence éphémère sur la surface a déjà été soulignée, attaquent des liens Si-O-Al du cœur de la façon suivante :



Remarquons au passage que la saturation des charges négatives du cœur par un ion monovalent inhiberait fortement cette transformation.

L'aluminium qualifiée de trigonal ou de tétraédrique peut fonctionner comme site de Lewis tandis que le groupe silanol peut livrer un proton à une base suffisamment forte pour le capter, et donc jouer le rôle de site de Bronsted.



A température plus élevée (supérieure à 600-700 °C), la mobilité des éléments du réseau devient suffisamment élevée pour que des modifications structurales plus profondes se produisent, ce qui conduit non seulement à l'évacuation progressive des hydroxyles restant mais aussi au frittage et à l'altération des propriétés catalytiques.

### **I.5 ACTIVATION DE LA BENTONITE**

L'affinité adsorptionnelle des supports (argiles) à l'état brut est faible. Pour améliorer leur capacité adsorptionnelle ; on procède à des activations différentes.

#### **I.5.1 Activation thermique**

Cette activation permet d'augmenter le pouvoir adsorbant grâce à la libération des sites actifs occupés par l'eau d'adsorption. Le chauffage de la bentonite à une température de 105°C entraîne l'élimination de l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure, une augmentation de la température jusqu'à 500°C provoque le départ de l'eau de constitution et l'élimination de carbonate de calcium qui se décompose en chaux et gaz carbonique, ce qui provoque la transformation des pores (surface spécifique) et par conséquent sa capacité adsorptionnelle.

#### **I.5.2 Activation acide**

Ce mécanisme d'activation a fait l'objet de nombreuses études, et plusieurs hypothèses ont été faites pour pouvoir expliquer ce mécanisme à savoir :

- l'élimination de certaines impuretés telles que le calcaire, feldspath ... etc.
- le remplacement des cations échangeables ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ... etc.) par les cations  $\text{H}^+$  de l'acide (exemple : le passage de la bentonite-Na à la bentonite -H).
- le changement de l'aluminium par l'hydrogène.
- le développement de pores après dissolution uniforme du réseau, de façon à ce qu'il y ait exactement un atome de silicium pour un atome d'aluminium.

Cette activation se fait généralement par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique.

#### **I.5.3 Activation par échange de cations**

La bentonite a la capacité d'adsorber certains cations et de les retenir dans les conditions d'échange.

Ils existent trois facteurs principaux qui favorisent l'échange de cations :



- ✓ Les liaisons entre les différentes molécules se trouvant aux bords et aux coins des structures d'aluminosilicates sont rompues, ce qui fait augmenter la proportion de charges libres.
- ✓ La possibilité d'échanger des cations de haute valence par des cations de plus faible valence en laissant des charges libres. Ces remplacements mènent à une structure non équilibrée et donnent lieu à de nouveaux échanges.
- ✓ L'existence de groupes hydroxyls sur les surfaces des argiles et entre les feuillets qui fait qu'ils peuvent être parfaitement remplacés par d'autres cations de ce fait, la possibilité d'échange à la surface est plus grande qu'entre les feuillets, la faible distance entre les feuillets ne permet pas la pénétration de cations de grande taille.

**BIBLIOGRAPHIE**

- 1- G.W. BRINDLEY. X ray identification of clay minerals, Min.Soc.Creat Britain monograph, Londre, 345, 1951.
- 2- G.BROWN . X ray identification and cristal structures of clay minerals. Min.Soc, London, 54, 1961.
- 3- S.CAILLERE et S.HENIN. Minéralogies des argiles : I. structure et propriétés physicochimiques, édition Masson, 355, Paris, 1982.
- 4- G.MILLOT. Géologies des argiles. Edition Masson, 499, 1954.
- 5- Y.TARDY, P.LESNIAK, J.DUPLY et R.PROST, Bull.Mineral, 103, 217, 1980.
- 6- R .MOREL. Les sols cultivés. Lavoisier, Paris, 1996.
- 7- J. J.FRIPIAT, J. CHAUSSION & JELLI A, Chimie physique des phénomènes de surfaces. Application aux oxydes et aux silicates, *Ed Masson et Cie*, 1971.
- 8- R.E. GRIMM .Clay Mineralogy Mac Graw Hill, Edition New York, 33, 1963.

**AUTRES REFERENCES :**

- G.MILLOT: article "argiles et minéraux argileux" de l'Encyclopedia Universalis.
- M. THIRY & M. AUDEBERT. Les argiles plastiques de Provins: sédimentation et ressource naturelle. Biologie - géologie, APBG, 1, 1996.
- ENCYCLOPEDIA UNIVERSALIS: articles "argiles", "poteries", "céramiques" et "céramiques industrielles", 1995.
- T.MACKENZIE & L.R.KUMP. Clay Mineral, 270, 586-587, 1995.
- P.COUSSOT. La Science, 240, 62-67, 1997.



## Les argiles à piliers

### II LES ARGILES A PILIERS

#### II.1 DEFINITION

Les argiles à piliers sont une nouvelle génération de matériaux micro poreux qui jouent un rôle fondamental en géologie sédimentaire et en agriculture. La technologie humaine a mis à profil les propriétés de ces minéraux dans des domaines aussi divers que la papeterie, les céramiques, les forages pétroliers, la biochimie, ainsi que dans la pétrochimie (craquage, alkylation...).

**Barrer et coll [1]** ont défini l'intercalation comme étant l'insertion d'une espèce étrangère (atome, molécule ou ion) dans la région de couche intercalaire d'un solide stratifié avec la conservation de la structure [2]. Le matériau obtenu s'appelle composé intercalé. L'intercalation est vérifiée par le modèle de diffraction des rayons X, qui doit clairement montrer une augmentation de l'espacement entre les couches adjacentes, c'est à dire une augmentation de l'espacement basale.

Cette « espèce étrangère » appelée agent pontant est un composé, qui peut être intercalé entre les couches adjacentes du composé stratifié. Il maintient l'espacement entre les couches adjacentes lors de l'élimination du solvant, et induit une structure (expérimentalement observable) de pore entre les couches.

Les ions alkyl ammonium sont les premières espèces utilisées comme piliers (agent pontant). Actuellement différents cations tels que les polyoxocations d'aluminium, zirconium, titane et chrome sont également utilisés.

*La taille, la charge et la nature de l'agent d'intercalation, peuvent influencer sur la capacité d'échange cationique de l'argile précurseur ainsi que sur les propriétés adsorbantes.*

Les zéolites présentent une ouverture de pores maximal de  $9\text{Å}$  par contre les argiles peuvent aller au delà de  $20\text{Å}$ .

L'importance considérable de ces matériaux est due à un ensemble de propriétés très particulières :

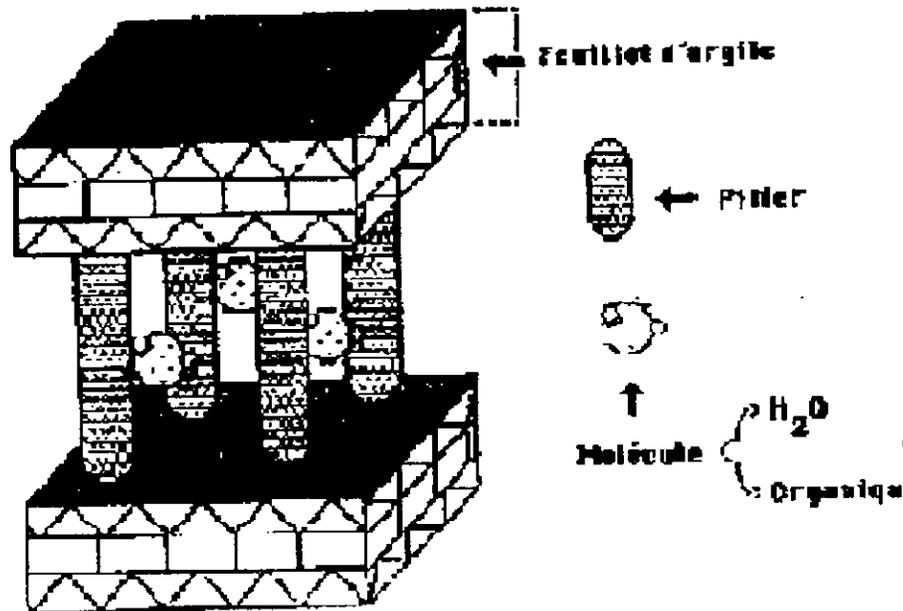
- capacité de dispersion et de formation des colloïdes ;
- Capacité d'échange cationique (CEC) et anionique (CEA) ;
- Adsorption de corps organiques et minéraux ;



- Gonflement parfois très important.

Ces solides sont obtenus par échange de cations compensateurs de charge par un polymère cationique inorganique suivi d'une calcination pour transformer le polymère en oxyde.

Les feuillets unitaires sont alors écartés et la structure est maintenue « ouverte » ce qui crée un système poreux, ce type de système peut être assimilé à un tamis moléculaire dont la structure est composée de feuillets unitaires parallèles liés entre eux par les espèces cationiques oligomériques ou polymériques, comme le montre le schéma suivant :



**Figure 6 :** Représentation schématique de la structure caractéristique de l'argile à piliers

Les cations communément utilisés sont les polyhydroxydes, qui après désydroxylation ou calcination, se transforment en micro particules d'oxydes qui agissent comme des supports pour empêcher les feuillets de se refermer (**figure 7**). C'est pour cette raison qu'on les assimile à des « piliers ».

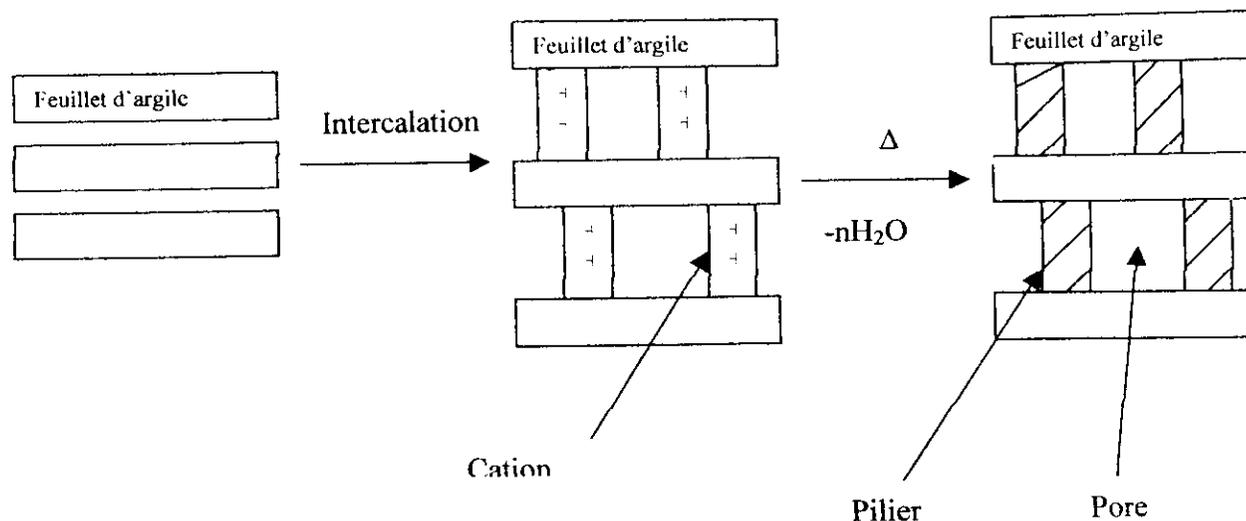


Figure 7 : Modèle d'argile à piliers

## II.2 LES TRAVAUX REALISES SUR LES ARGILES A PILIERS

Les argiles pontées ont été décrites comme une nouvelle génération de matériaux microporeux [3];[4]. Depuis la première étude faite par Vaughan et coll [5], de nombreuses études sur les argiles pontées sont apparues dans la littérature, ces solides sont obtenus en échangeant les cations originaux de la couche intercalaire de smectites par des polyoxocations.

Les principales espèces pontantes citées dans la littérature sont les composés de polymères d'Aluminium [6]; [7]; [8]) ; de Fer [9]; [10] ; de Zirconium [11] ; de Nickel [12] ; de Chrome [13]; [14] et le Titane [15].

Les comparaisons de quelques propriétés par Gil et Massinon [16] sont présentées dans le tableau suivant:

**Tableau 2 : Résultats obtenus dans la littérature de quelques espèces pontantes.**

Espèces pontantes	Espacement basale d (Å°)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Aluminium (Al)	17-19	200-350
Zirconium (Zr)	16-24	180-290
Titane (Ti)	17-28	225-330

Ces valeurs restent variables selon la nature des espèces à intercaler et des conditions de préparation.



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

1. l'augmentation de l'espace basale et aussi l'amélioration des propriétés microporeuses, en employant diverses espèces intercalantes.
2. l'amélioration des propriétés acide-base du solide dûe à la nature des piliers produits.
3. l'incorporation de nouveaux atomes capables de produire 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 [17]. Les espèces mixtes qui ont été typiquement employées sont principalement les couples Aluminium-Gallium [18]; Aluminium-Zirconium [19]; Aluminium-Fer [20]; Aluminium-Silicium [21; 22] et Aluminium-Chrome [23].

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 ont été préparées en échangeant les cations dans des argiles ou dans des argiles pontées, l'un ou l'autre avant ou après le pontage [24; 25].

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. Carrado et coll [26]; Skoularikis et coll [27] 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 conclu que la stabilité est liée à la méthode de synthèse.

Lee et coll [28] ont aussi 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 « décore » préférentiellement la surface des piliers d'oxyde d'Aluminium.

Vaughan [29], Shabtai et Fijal [30] ont étudié la possibilité de préparer des piliers multimétalliques 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 [31], Platine, Rhenium [32], Nickel [33], Cuivre [34]; Palladium [35]; Molybdène [36]; Vanadium [37; 38] et Argent [39] ont été incorporés dans les argiles à piliers.

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 cracking catalytique à lit fluidisé [40; 41].



### II.3 METHODES D'INTERCALATION

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 la solvataion des cations interfoliaires) qui augmente le volume de la maille par un échange des ions initiaux de l'argile par des cations de grande taille organique ou minéraux.

Dans la plupart des travaux réalisés, les argiles sodiques ont été les plus utilisées car elles sont facilement échangeables avec d'autres espèces cationiques.

Les premiers composés utilisés pour l'obtention des argiles à piliers sont les dérivés hydroxyliques [42]. Par ailleurs, l'utilisation de composés organométalliques qui par calcination produisent des oxydes métalliques est de plus en plus mise en oeuvre.

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 [43].
- La méthode de formation « ex-situ » dans laquelle l'oligomère du complexe métallique est obtenu puis échangé avec la suspension argileuse.

Le pontage des argiles entraîne dans l'immédiat une augmentation de la distance interfoliaire et une augmentation de la surface spécifique du matériau résultant.

Le pontage affecte les propriétés suivantes :

- 1- la capacité d'échange cationique qui est fortement réduite car les cations introduits peuvent bloquer des sites d'échange [44].
- 2- Les hydroxydes intercalés peuvent créer une certaine acidité dans le système résultant [45]. Cette acidité peut être de type de Lewis ou de 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 [46].

- **Acidité de Lewis :**

Carrado et coll [47] avancent que la source principale de cette acidité provient des piliers, Yang et coll 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 déshydroxylation [48]. Dans le cas de la montmorillonite pontée à l'Al<sub>13</sub> la calcination à 500°C engendre, principalement, une forte acidité de Lewis.



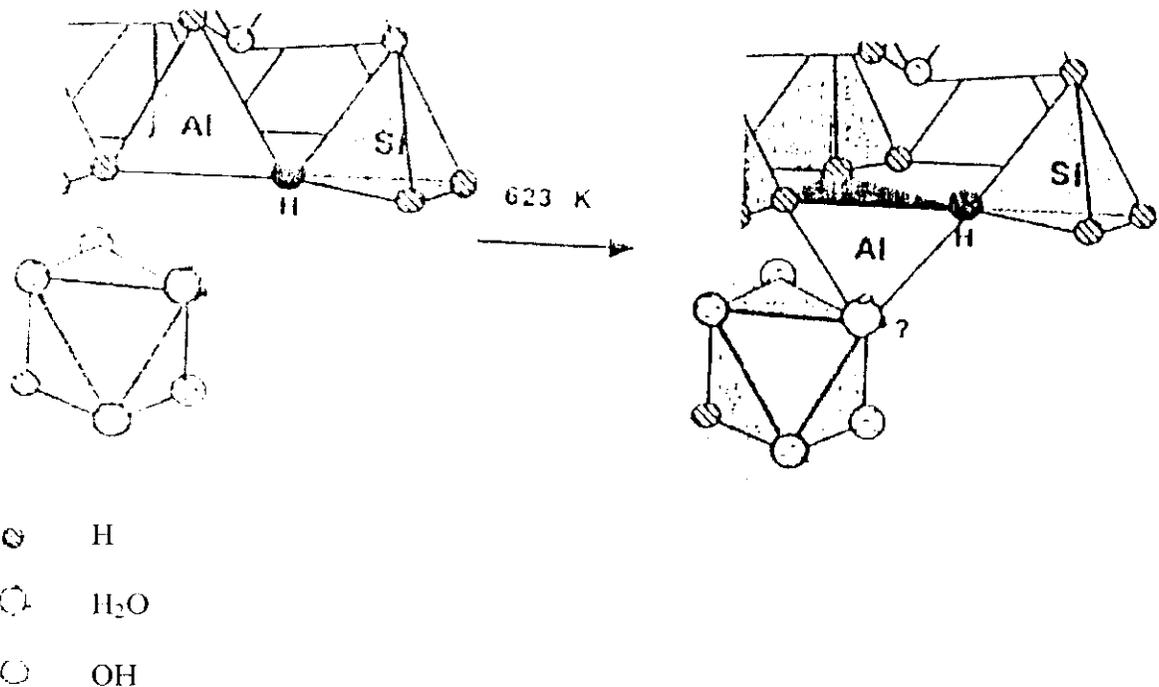
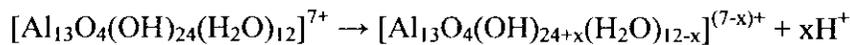
• *Acidité de Bronsted :*

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

Des études ultérieures sur ce type de piliers ont montré qu'à des températures inférieures à 200°C, nous avons une élimination possible de deux types de molécules d'eau : les molécules d'eau adsorbées et celles qui sont coordonnées aux cations d'aluminium [49]

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 [50].

Les groupements terminaux des molécules d'eau de la montmorillonite pontée à l'Al<sub>13</sub> peuvent céder leurs protons à la couche d'argile, laissant de groupement OH selon la réaction ci dessous :



**Figure 8 :** Mécanisme probable s'effectuant entre les piliers et les feuillets dans une argile.

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 9 donne un aperçu schématique de la synthèse d'une argile à piliers.

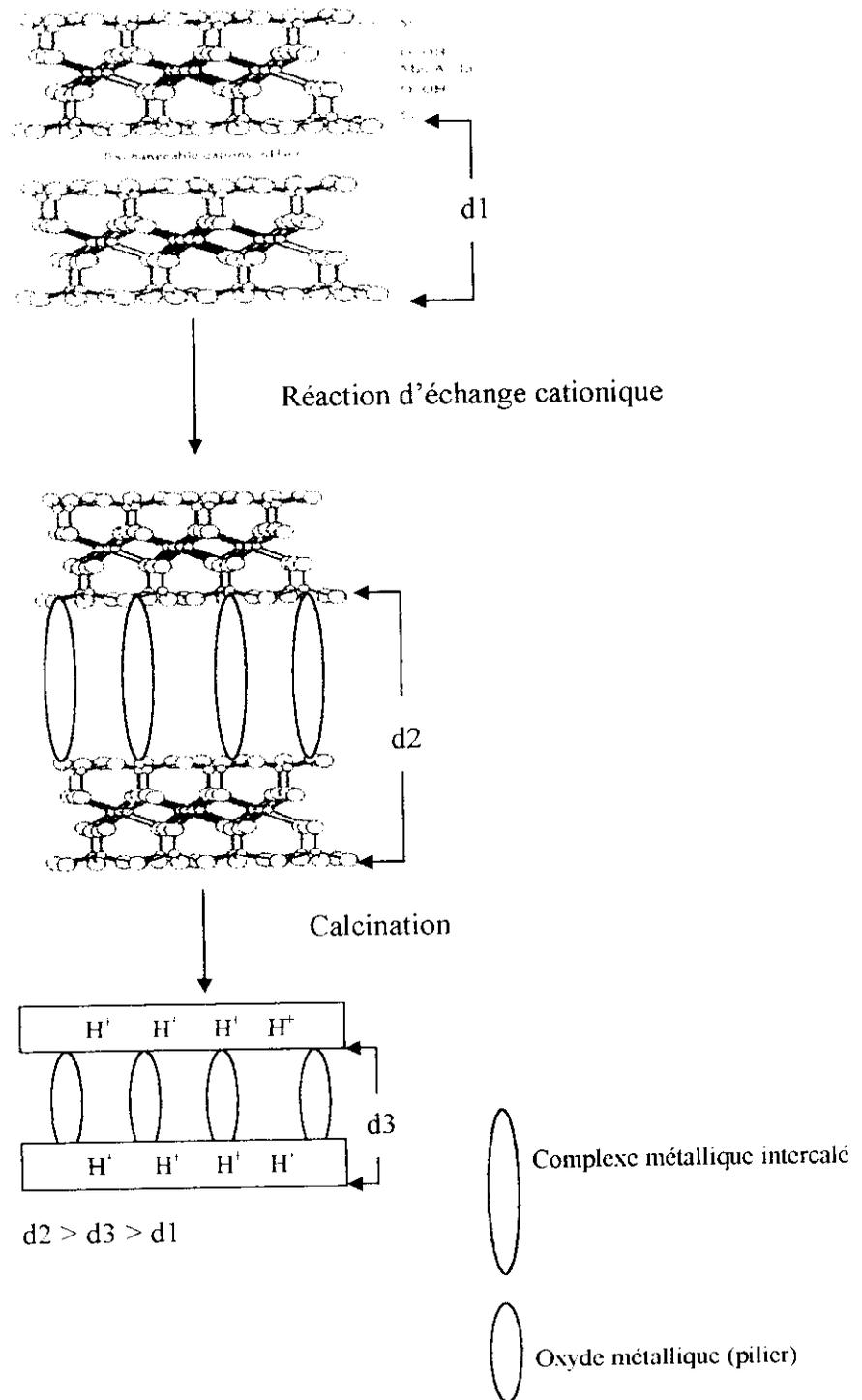


Figure 9 : Modèle schématique de la synthèse des argiles à piliers



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  $\text{OH}^-/\text{M}^+$  (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.

#### **II.4 APPLICATIONS DES ARGILES A PILIERS**

L'étude bibliographique des argiles pontées a montré que de nombreuses réactions peuvent être catalysées par cette nouvelle forme d'argile. Les bons résultats alors obtenus sont dûs 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.

Dans ce qui suit nous présentons un aperçu des réactions les plus étudiées :

##### **II.4.1 Réaction de craquage**

Les premières études pour la détermination des performances catalytiques des argiles à piliers d'aluminium concernant des coupes pétrolières ont été réalisées sur le craquage catalytique d'une fraction de gasoil [51] :

Plusieurs auteurs [52] 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 [52].

Pour surmonter ces difficultés, plusieurs directions ont été explorées. Il a été montré 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 [53]
- Un traitement après pontage avec des solutions diluées d'acide inorganique conduit à une amélioration d'acidité de Bronsted et de Lewis.

#### II.4.2 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 [54] utilisent les méthodes conventionnelles d'imprégnation pour réaliser la dispersion d'un métal sur une argile pontée par exemple, 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.

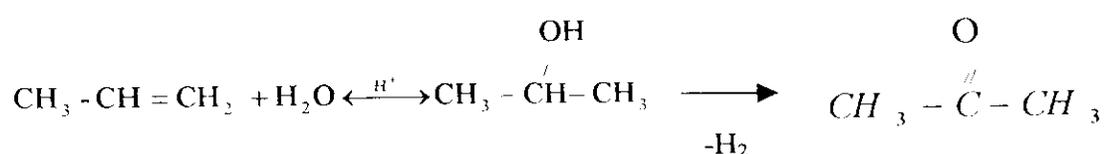
Shell [55] a breveté des montmorillonites synthétiques pontées par Al contenant du palladium pour l'hydroconversion des paraffines.

#### II.4.3 Réaction d'alkylation-déalkylation

On citera à titre d'exemple : l'alkylation du benzène et du méthanol (56) sur des argiles pontées à l'aluminium, l'alkylation du benzène avec des oléfines [57] sur des argiles pontées à l'aluminium et échangées avec du cérium et du lanthane ou encore la désalkylation du cumène [55] 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.

#### II.4.4 Réaction d'oxydation

Très peu de travaux ont été réalisés sur les réactions d'oxydation catalysées par des argiles pontées. On peut citer cependant l'oxydation du propène en propanone en présence de la bentonite pontée à l'aluminium et imprégnée au fer et ruthénium [58]. En premier lieu, on a l'hydratation du propène en isopropanol suivie de la déshydratation de l'alcool en acétone.





L'oxydation des alcools et des cycles benzyliques [59] en présence de la montmorillonite pontée au chrome a été étudiée en utilisant le TBHP ( trihydroxybuty-rophénone) comme oxydant. Ces catalyseurs se désactivent rapidement, cette désactivation étant attribuée à la dissolution du chrome.

#### **II.4.5 Autres réactions**

Les argiles pontées à l'aluminium et au zirconium ont également montré une grande sélectivité dans la déshydratation des alcools en oléfines correspondantes. On citera en particulier, la déshydratation du 2-propanol [60], du 1-butanol [61] et du 1-pentanol [62].

Des argiles pontées à l'aluminium modifiées ont été, également testées comme catalyseurs de FISHER-TROPSCH

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- 1- **R.M.BARRER, D.M.MACLOED.** Trans.Fraraday Soc.51 ,1290 ,1955
- 2- **G.ALBERT, U,CANSTANTINO.** In Comprehensive Supramolecular Chemistry, vol, 7 : solid-state supramolecular chemistry : two and three-dimensional inorganic Networks( G.Albert, T.Bein, eds.), pergamon-elsevier, Oxford1-33 ,1996.
- 3- **F.FIGUERAS.** Catal.Rev.Sci.Eng ,30,457, 1988.
- 4- **D.E.W .VAUGHAN.** ACS Symp.Ser.,368,308,1988.
- 5- **D.E.W .VAUGHAN; P.K MAHER; S,E,W.ALBER.** U.S.Patent, 3,775, 345, 1973.
- 6- **J.L. AHLRICHS.** Clays & Clay Minerals 16, 63-71,1968.
- 7- **T.B.GOH, P. M. HUANG.** Clays and Clay Mineral, 34, 37-44 ,1986.
- 8- **R.I.BARNHISEL, P.M.BERTSC.** in Minerals in Soil Environements : 2<sup>nd</sup> ed., J. B.Dixon and S.B.Weed, eds., Soil Sciences Society of America, Madison , Wisconsin, 729-788 ,1989.
- 9- **D.D.CARSTEA, M.E .HARWARD et E.G .KNOX.** Soil Sci, Soc Amer. PROC .34 ,517-521,1970.
- 10- **M.A .MARTIN-LUENGO, H.MARTINS-CARVALHO, J.LADRIERE, et P .GRANGE.** Clay Mineral, 24, 495-504, 1989.
- 11- **S.YAMANAKA , ET G.W.BRINDLEY.** Clays and Clay Mineral, 27,119-124 ,1979.
- 12- **S. YAMANAKA , G.W BRINDLEY.** Clays and Clay Mineral 26,21-24 ,1978.
- 13- **G.W. BRINDLEY, S.YAMANAKA.** Amer.Mineral, 64, 830-835 ,1979.
- 14- **R. M.CARR,** Clays & Clay Mineral 33,357-361,1985.
- 15- **A.GIL; H.L DEL CASTILLO .**Journal of molecular Cataysis A: Chemical, 107, 185-190, 1996.
- 16- **A.GIL ;A.MASSINON ;P.GRANGE .** Microporous Materials 4 , 369-378, 1995.
- 17- **D.E.W .VAUGHAN.** ACS Symp.Ser, 368, 308, 1988.
- 18- **S.M. BRADELY; R.A KYDD.** Journal of Catalysis, 141, 239, 1993.
- 19- **M.L.OCCELLI; J.T.HSU; L.G GALYA..** Journal of molecular Cataysis A : Chemical , 33, 371, 1985.
- 20- **F.BERGAYA ; N. HASSOUN; J.BARRAULT ; L.GATINEAU.** Pillars Clay Mineral, 28,109, 1993.
- 21- **G.FETTER; D.TICHIT ; L.C. DE MONORVAL; F.FIGUERAS.** Appl.Catal,126,165, 1995.
- 22- **J.P .STERTE; J.SHABATAI.** Clays and Clay Mineral, 35, 429, 1987.



- 23- **W.E .DUBBIN; D.W .TEE BOON GOH ; F.C.HAWTHORNE** .Clays and Clay Mineral., 331,336, 1994.
- 24- **K.A.CARRADO ; S.L. SUIB; N. SKOULARIKIS; R.W .COUGHLIN**. Inorg.Chem., 25, 4217, 1986.
- 25- **K.SUZUKI, ; M HORIO, ; T.MORI** Mater.Res.Bull., 23, 1711, 1988.
- 26- **K.A.CARRADO; A.KOSTAPAPAS S.L .SUIB**. Solid State Ionics, 22, 177, 1986a.
- 27- **N.D.SKOULARIKIS; R.W COUGHLIN; A.KOSTAPAPAS; K.A.CARRADO; S.L..SUIB**. Appl.Cata, 39, 61, 1988.
- 28- **W.Y.LEE; R.H.RAYTHATHA;B.J TATARCHUCK**. J.Catal, 115,159, 1989.
- 29- **D.E.W .VAUGHAN**. U.S.Patent, 4, 666-877, 1987.
- 30- **J.SHABTAI; J.FIJAL** . U.S.Patent 4,579-832,1986.
- 31- **M.LENARDA, ; R .GANZELA ; L.STORARO; A.TROVARELLI; R .ZANONI, ; J .KASPAR** . J.Mol.Catal,72,75, 1992.
- 32- **V.N.PARULEKAR; J.W HIGHTOWER**. Appl.Catal, 35, 263, 1987.
- 33- **J.T .KLOPROGGE; W.J.J .WELTERS; E. BOOY; V.H.J. DE BEER; R.A .VAN SANTEN; J.W. GEUS; J.B.H .JANSEN** .Appl.Catal.97,77, 1993.
- 34-**R,K.KUKKADAPU; L KEVAN**. J.Phys.Chem. 92, 6073, 1988.
- 35- **T .MATSUDA ; T .FUSE ; E.E .KIKUCHI** . J.Catal,106, 38, 1987.
- 36- **M.B .LOGAN ; R.F.HOWE; R.P.COONEY**.J.Mol.Catal.74,285, 1992.
- 37- **O.BRADDELL ; R.C.BARKLIE; D.H DOFF**. Clay Mineral. ,25, 15, 1990.
- 38- **M.L.OCCALI; J,M.DOMINGUEZ; H .ECKERT**. J.Catal.141,510, 1993.
- 39- **D.R.BROWWN,; V.LUCA, ; L.KEVAN**.J.Chem.soc ; Faraday Trans, 87, 2749, 1991.
- 40- **M.L.OCCALI** .Physicochemical properties of pillared clays.In Studies In Surface Science and Catalysis ;Kaliaguine, S,Eds Elsevier :Amsterdam,The netherlands,1988.
- 41- **D.TICHIT, ; F.FAJULA; F.FIGUERAS ; C.GUEGUEN, ; J .BOUSQUET**. ACS Symp.Ser..375,237, 1988.
- 42- **N.LAHAV; U.SHANI; J .SHABTAI**. Clays and Clay Mineral, 26, 107-115, 1978.
- 43- **P.CHRISTIANS; J.WANG ; T.PINNAVAIA**. J.Inorg.Chem , 24, 1222-1227, 1985.
- 44- **R.C.TURNER; J.E.BRYDON** . Soil Sci, 100,176-181, 1965.
- 45- **J.S.CLARCK**, Soil Sci, 98 ,302-306,1964.
- 46-**M.R.SUN KOUS, S.MENDIOROZ; V.MUÑOZ**. clays and clay minerals, 48, 5, 528-536,2000.
- 47- **CARRADO; K.A.HAYATSU; R.BOTTO; R.E,WINANS**. Clays and Clay Minerals, 38,250-256 ,1990.



- 48- **R.ISSADI ; C.E.CHITOUR** . Comportement catalytique du palladium associé à des supports acides : utilisation de la montmorillonite pontée à l'aluminium et au zirconium comme supports thèse de doctorat, ENP, février 2001.
- 49-**S.A.ZUBKOV, L.M.KUSTOV,V.B.KAZANSKY,G.FETTER,D.TICHIT ; F.FIGURAS** S.clays and clay minerals, 42, 4,421-427,1994.
- 50-**F.FIGUERAS**. CATAL.REV. SCI. ENG., 30, 3, 457-499,1988.
- 51- **M.S.TZOU ;T.J.PINNAVAIA**.Catal.Today, 2, 243, 1988.
- 52- **S.YAMANAKA ,S.DOI ,S.SAKO ,M.HATTARIA**. Mat.Res.Bull 19, 16, 1984.
- 53- **R .MOKAYA; W.J.JONES**. J.Catal ; 135, 76, 1995.
- 54- **G.FETTER ,G.HEREDIA ,L.A.VELAZQUEZ ,A.M.MAUBERT.P.BOSH** . Applied catalysis A :Général 162 , 41-45, 1997.
- 55-**R.GREGORY et D.J.WESTLAKE** ; brevet européen 83970.1983
- 56-**M.SYCHEV ,T.SHUBINA ,M .ROZWADOWSKI ,A.P.B.SOMMEN ,V.H.J.DEBEER ,R.A. VANSANTE**, 37, 187-200, 2000.
- 57- **D.ZHAO ;G.WANG ,Y.YANG ,X.GUO ,Q.WANG**. Clays and Clay Mineral, 41, 3, 317-327, 1993.
- 58- **A.GIL ,G.GUIER ,P.GRANGE ,M.MONTES** .Journal of physical chemistry 99, 1, 301-312, 1995.
- 59- **I.KIRICSI,A.MOLNAR,IO.PALINKO,A.FUDALA,JB.NAGY,LC,DUFOUR (ED),A.RELLER (ED),MS.WHITTINGHAN(ED)**. Solide state ionics, 101-103, 2, 793-797, 1997.
- 60- **T.BAKAS ,A.MOUKARIKA ,V.PARAEFTYMIU ; A.LADAVOS** .Clay and Clays and Minerals 42 ,5, 634-642, 1994.
- 61- **WE.DURBIN ,D.W.TEE.BOON GOH ; OS. CARSON ; FC.HAWTHOME** .Clays and Clay Minerals.42 (5)(1994)634-642.
- 62- **Y.YANG ,D.ZHAO ,X.GUO**; Clays and Clay Minerals.15, 1, 58-66, 1995.

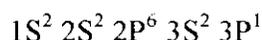
### III. MONTMORILLONITE INTERCALEE AVEC DES PILIERS D'ALUMINIUM

#### III.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons les méthodes expérimentales utilisées. Ainsi nous avons procédé à l'intercalation de la montmorillonite par un polycation d'aluminium. Dans une première étape nous présentons les propriétés ainsi qu'un aperçu bibliographique sur le pontage par ce type de polycation.

##### a) L'aluminium :

L'aluminium constitue un fort pourcentage de la croûte terrestre (8,1%) en tant que composé ordinaire d'une large variété de minéraux et d'argiles. Sa structure électronique à l'état fondamental est la suivante :



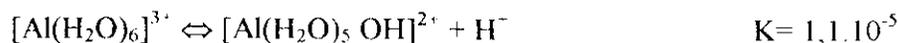
Les trois électrons de la couche périphérique passent à  $3S^1 3P^2$  à l'état excité, l'aluminium aura tendance à perdre ces trois électrons pour devenir  $Al^{3+}$  (valence ionique égale à trois).

L'atome a un rayon métallique de  $1,43 \text{ \AA}$ , un rayon covalent de  $1,18 \text{ \AA}$  et un rayon ionique de  $0,51 \text{ \AA}$ , ce qui montre que l'ion  $Al^{3+}$  a un fort pouvoir polarisant, compte tenu de sa charge élevée [1].

En absence d'eau, cet élément peut former des liaisons de covalence grâce aux trois électrons passant à l'état hybride  $SP^2$  et accepter un doublet dans  $Al_2Cl_6$  par exemple ( $SP^3$ ).

Le nombre d'hydratation de cet élément est égal à six, son ion est hexahydraté  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  car il peut accepter en solution aqueuse six doublets.

Les solutions aqueuses des sels d'aluminium sont acides par suite de l'hydrolyse de  $Al^{3+}$ . L'intense champ électrique de cet ion relativement petit et fortement chargé semble attirer les électrons des molécules d'eau avoisinantes et les rend donneurs de protons.

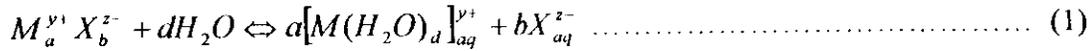


la valeur de K montre que  $Al^{3+}$  est un acide qui a la même force que  $CH_3COOH$ .

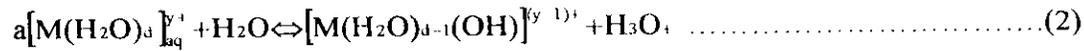
Les ions solubilisés, à partir des sels d'aluminium et d'autres composés aluminés, s'hydrolysent rapidement et forment plusieurs espèces hydroxy-aluminiques, dont certaines sont beaucoup plus complexes en solution.

**b) Réactions du cation  $Al^{+++}$  :**

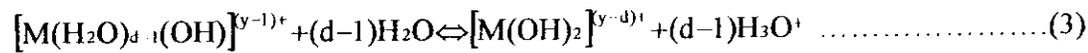
La dissolution du sel dans l'eau est caractérisée par son intense champ électrique qui facilite la perte de protons des molécules d'eau avoisinantes. Le processus peut être schématisé par la réaction suivante :



Les solutions aqueuse de ces sels ont un pH acide.



La réaction (1) peut se propager jusqu'à ce que toute les molécules d'eau en coordination avec le cation Al aient perdu leurs protons.



L'avancement de la réaction (2) peut être interrompu par les interactions entre les cations partiellement hydrolysés, ce qui peut conduire à leur agrégation

**c) Le complexe montmorillonite-aluminium :**

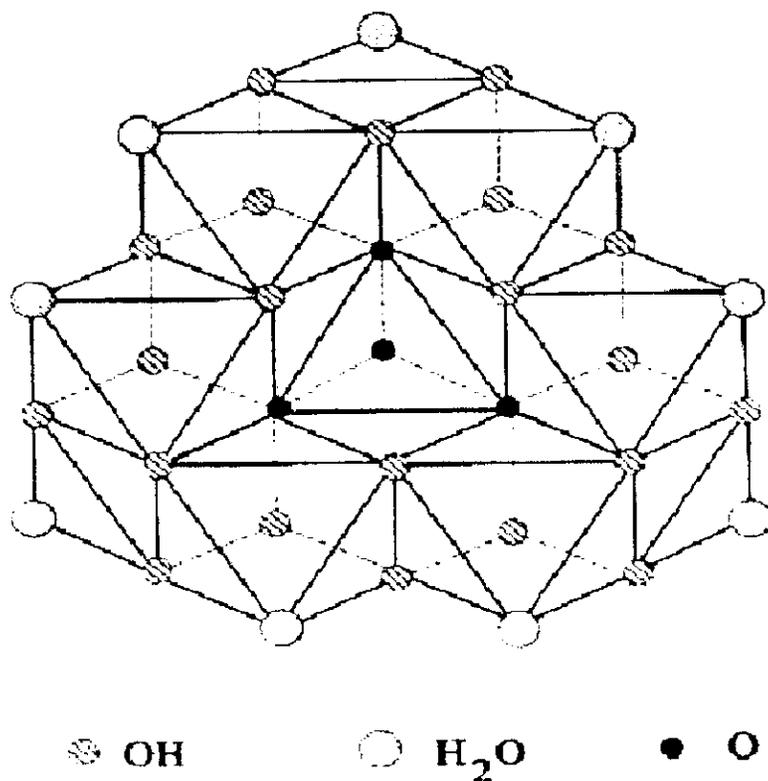
Des procédés variés ont été utilisés antérieurement pour préparer ce complexe. On peut classer les méthodes de préparation en trois catégories :

- a. Addition d'une base NaOH sur une solution de sel métallique qui permet d'avoir un rapport molaire OH/Al bien défini. L'intercalation est réalisée en titrant une suspension de la montmorillonite Na, bien dispersée par la solution d'aluminium obtenue précédemment.
- b. La base NaOH et la solution de sel peuvent être additionnées goutte à goutte, avec une agitation violente sur une suspension de la montmorillonite-Na dispersée.
- c. La solution de sel peut être additionnée initialement sur la suspension montmorillonite -Na et le système est subséquentiellement titré par la base.

L'hydrolyse et la polymérisation des ions proches de la surface des argiles constituent un problème très complexe. En effet, les monomères initiaux et les polymères courts peuvent diffuser à l'intérieur de l'espace interfoliaire, alors que l'hydrolyse n'est pas encore achevée et continue toujours sa réaction [2].

Les méthodes (b) et (c) ne permettent pas la formation des polymères et l'hydrolyse proprement dite à cause de la présence des argiles. Ces dernières peuvent, en effet jouer le rôle d'inhibiteurs de formation.

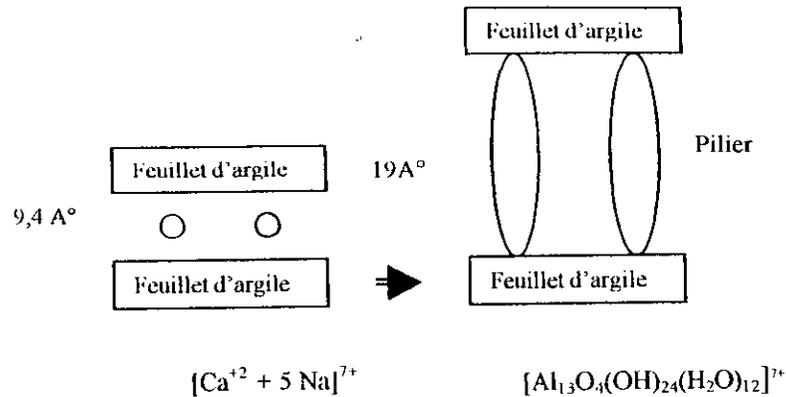
Parmi les cations étudiés jusqu'à présent, l'aluminium demeure le mieux connu, JOHANSSON (1960) a défini son polymère comme étant  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ , sa structure est représentée dans la figure 10.



**NB :** Les treize atomes d'Aluminium sont inclus d'une façon équi répartie dans la structure .

**Figure 10 :** Structure de l'agent pontant  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  ( maille unitaire).

Quant aux autres cations, les formules de piliers demeurent encore à l'état d'hypothèses. Le polymère  $Al_{13}$  possède un diamètre de  $9\text{Å}$ , Vaughan et col (1979) [3] ont schématisé l'opération d'intercalation selon la figure suivante (figure 11):



**Figure 11:** Schéma de formation d'une smectite pontée (Vaughan et col, 1979).

### III.2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE :

RICH et MU JU SHENG [4] SLAUGHIER et coll [5] ont intercalé des piliers dans la montmorillonite au moyen d'oxydes d'aluminium de rapport molaire OH/Al compris entre 0 et 1,35, ces auteurs ont constaté une diminution de la capacité d'échange cationique en fonction de la quantité d'aluminium fixée. Ils attribuent cela à la présence des polymères  $[Al(OH)]$  plutôt qu'à la présence de  $Al(OH)_3$  solide interfoliaire.

PA HO HSU et coll [6] montrent que les emplacements d'échange des cations ne semblent pas homogènes dans leurs force de rétention des polymères alumineux, cette force peut être minimale auquel cas, les polymères d'aluminium ne sont que légèrement tenus, ou bien, très importante avec formation de complexes argileux pontés thermiquement stables.

Lorsqu'une quantité importante d'argile est traitée avec une petite quantité de solution d'aluminium, les polymères ne sont tenus en priorité que dans les positions de forte affinité. Ces polymères sont difficiles à extraire avec des solutions de sels neutres et ne se transforment pas en  $Al(OH)_3$  cristallin avec le temps, par contre, lorsqu'une petite quantité de montmorillonite est traitée avec une quantité importante de solution, les sites d'échange sont totalement occupés par des polymères. Une partie d'entre eux est facile à extraire avec des solutions de sels neutres et se transforment, avec le temps, en  $Al(OH)_3$ .

Selon ces auteurs les ions aluminium présents dans l'espace interlamellaire sont difficilement éliminés (extraction avec une solution de NaCl (1M)). Ils interprètent ce phénomène par deux mécanismes que nous citons ci-après :

1-une partie des ions aluminium est précipitée sous forme de  $Al(OH)_3$  insoluble et est donc difficilement échangeable avec les ions de NaCl.

2- les sites d'échange de cette montmorillonite ne sont pas homogènes dans leur force de fixation de l'aluminium dans l'espace interlamellaire.

BROWN et NEWMAN [7] ont étudié la quantité d'aluminium susceptible d'être fixée après l'insertion. Selon ces auteurs, lorsque le rapport molaire OH/Al de la solution hydroxy-aluminique augmente, la quantité de l'aluminium échangeable diminue.

Dans les études précédentes les distances basales obtenues ne dépassaient pas  $15 \text{ \AA}$  après chauffage. C'est à partir de l'année 1978 que certains auteurs ont trouvé des équidistances plus importantes :

KODAMAS et coll (1988) [8]aturent la montmorillonite avec les polymères hydroxaluminiques préparés en 18 heures. Ils font varier le temps de contact en saturant les smectites par des traitements répétés (quatre à dix fois) par les solutions polymériques. Ils obtiennent des équidistances allant jusqu'à  $28 \text{ \AA}$ .

PLEE, FRIPIAT et CATINAU [9] intercalent la montmorillonite (Wyoming) et la beidellite par les polymères hydroxy-aluminiques. Ils constatent que l'équidistance augmente avec le nombre de dialyse.

Plusieurs travaux ont été effectués dans ce domaine nous citons : L'équipe catalyse du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles qui s'intéresse, depuis plusieurs années d'une part à la valorisation des bentonites algériennes (Maghnia et Mostaganem), en étudiant l'évolution de leurs propriétés physico-chimiques après activation par différentes méthodes telles que: l'activation thermique, l'activation acide, l'échange cationique ou encore le pontage par des polycations d'aluminium et d'autre part à l'application des matériaux résultant de ces activations, essentiellement dans la réaction de craquage catalytique des coupes pétrolières.

La première étude dans ce domaine a été réalisée au laboratoire de valorisation des énergies fossiles par BENNIKOUS et CHITOUR dès 1985 [10]. Les molécules modèles utilisées alors sont l'isooctane et le n-hexane. Ils ont pu montrer que le pontage de la bentonite algérienne par l'aluminium conduit à un matériau de bonne stabilité thermique avec une bonne activité dans le cracking catalytique.

La bentonite activée thermiquement, par attaque acide et par échange cationique (par le Ni et Pt) a été étudiée en tant que catalyseur par DEMRI et CHITOUR [11] dans la réaction de reformage du n-heptane. Les performances catalytiques de ces catalyseurs ont été comparées à celles d'un catalyseur industriel (R11 de L'UOP). Ces auteurs montrent, en

particulier, que la bentonite activée à l'acide sulfurique présente des propriétés catalytiques similaires au catalyseur industriel pendant la première heure de fonctionnement ensuite celles ci tendent à diminuer rapidement. Les catalyseurs échangés au nickel et au platine sont de type bifonctionnel mais avec des vitesses de réactions nettement plus faibles que celles du catalyseur industriel.

MANA et CHITOUR [12] ont étudié l'activation de la bentonite par l'acide chlorhydrique dans la réaction de craquage du gas-oil issu de la distillation du pétrole de Hassi Messaoud. Ce type de catalyseur a posé le problème de désactivation rapide. Toujours dans le craquage de gas-oil, KERRI et CHITOUR [13] ont montré qu'un mélange constitué de 30% de bentonite et de 70% de Kieselguhr activé par échange avec du Ni donne un rendement en essence de l'ordre de 59% avec un indice d'octane égale à 98 et un taux de gaz et de coke faible.

SELMi et CHITOUR [14] ont préparé des catalyseurs à base de bentonite et de Kieselguhr avec le même rapport massique que celui de KERRI et CHITOUR (30/70). Ces catalyseurs sont d'abord activés à l'acide chlorhydrique puis imprégnés aux sels précurseurs de Nickel, de fer et de chrome. Les tests de craquage catalytique ont montré que le produit de cracking du gas-oil était très riche en aromatiques.

ISSADI et CHITOUR [15] ont intercalé la montmorillonite par l'aluminium. Ils ont montré que l'activation acide de l'argile avant le pontage a un effet bénéfique sur la distance basale, sur la surface spécifique et de l'acidité.

Une autre application sur la bentonite algérienne telle que l'adsorption de micropolluants a été réalisée par l'équipe de recherche dirigée par le professeur KHELLAF de l'université de Blida. Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi:

- HOUARI et coll [16] ont synthétisé une montmorillonite pontée mixtement par l'aluminium et le bromure de cetyl triméthylammonium (CTAC). Cette montmorillonite a été testée dans l'adsorption des chlorophénols.
- ZOUIGHIR et coll [17] ont aussi synthétisé une montmorillonite de même type que précédemment mais son application s'est située dans l'adsorption des matières organiques contenues dans l'acide phosphorique de Annaba.
- KHALLAF, BOURAS et PERRICHON [18] ont étudié les argiles pontées par une solution de polychlorure d'aluminium et par un mélange de deux solutions de polychlorure d'aluminium et de cetyl triméthyl ammonium de bromure (CTAB) (un surfactant cationique).

### III.3 PREPARATION DES MATERIAUX DE BASE

#### III.3.1 Purification de la bentonite et préparation de la montmorillonite sodique

L'argile utilisée pour notre étude est connue sous le nom commercial de « bentonite » et provient d'un gisement du nord ouest algérien (région de Maghnia), cette argile a été dispersée dans de l'eau distillée pendant plus d'un mois, ce qui permet d'avoir un gonflement maximum des feuillets d'argile.

La première étape consiste à débarrasser la bentonite des impuretés cristallines (tel que le quartz) et de remplacer tous les cations échangeables de nature diverse par des cations tous identiques (bentonite homoionique sodique) c'est à dire substitution des divers cations par le sodium ( $\text{Na}^+$ ) afin de récupérer la fraction montmorillonite (inférieure à  $2 \mu\text{m}$ ).

L'argile a été échangée au sodium pour faciliter l'échange avec le complexe hydroxy-aluminique.

Pour cela on disperse 400 g de bentonite dans 3 litres d'eau distillée[19], nous maintenons le mélange sous agitation mécanique pendant 3 à 4 heures jusqu'à homogénéisation complète de la suspension, une fois cette étape achevée, on laisse décanter ; les eaux surnageantes sont pipetées et remplacées par le même volume d'une solution de NaCl (1N) et on reprend de nouveau l'agitation pendant 3 à 4 heures, nous soumettons ensuite cette suspension à une décantation et une élimination des surnageants, ce traitement est répété 5 fois afin d'assurer un échange ionique complet des cations échangeables dans la bentonite. L'élimination des sels résiduels se fait par des lavages successifs à l'eau distillée. 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 une grande vitesse (3000 tours / min) pendant une durée de 15 à 20 min, l'excès de sels est alors éliminé par centrifugation, car ces derniers deviennent de plus en plus difficiles à éliminer lorsque leurs concentrations dans la suspension diminuent.

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 de 2 litres et gardées à température ambiante. La fraction inférieure à  $2 \mu\text{m}$  est obtenue par siphonnage des 10 premiers centimètres, huit heures après son introduction dans les éprouvettes. Nous réagissons, après chaque prélèvement la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que nécessaire jusqu'à épuisement de la fraction montmorillonite.

La montmorillonite ainsi obtenue est centrifugée, puis séchée dans une étuve à  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant sept jours (jusqu'à poids constant).

Le mode opératoire de préparation de la montmorillonite sodique (Mont-Na) est schématisé par l'organigramme illustré par la figure qui suit.

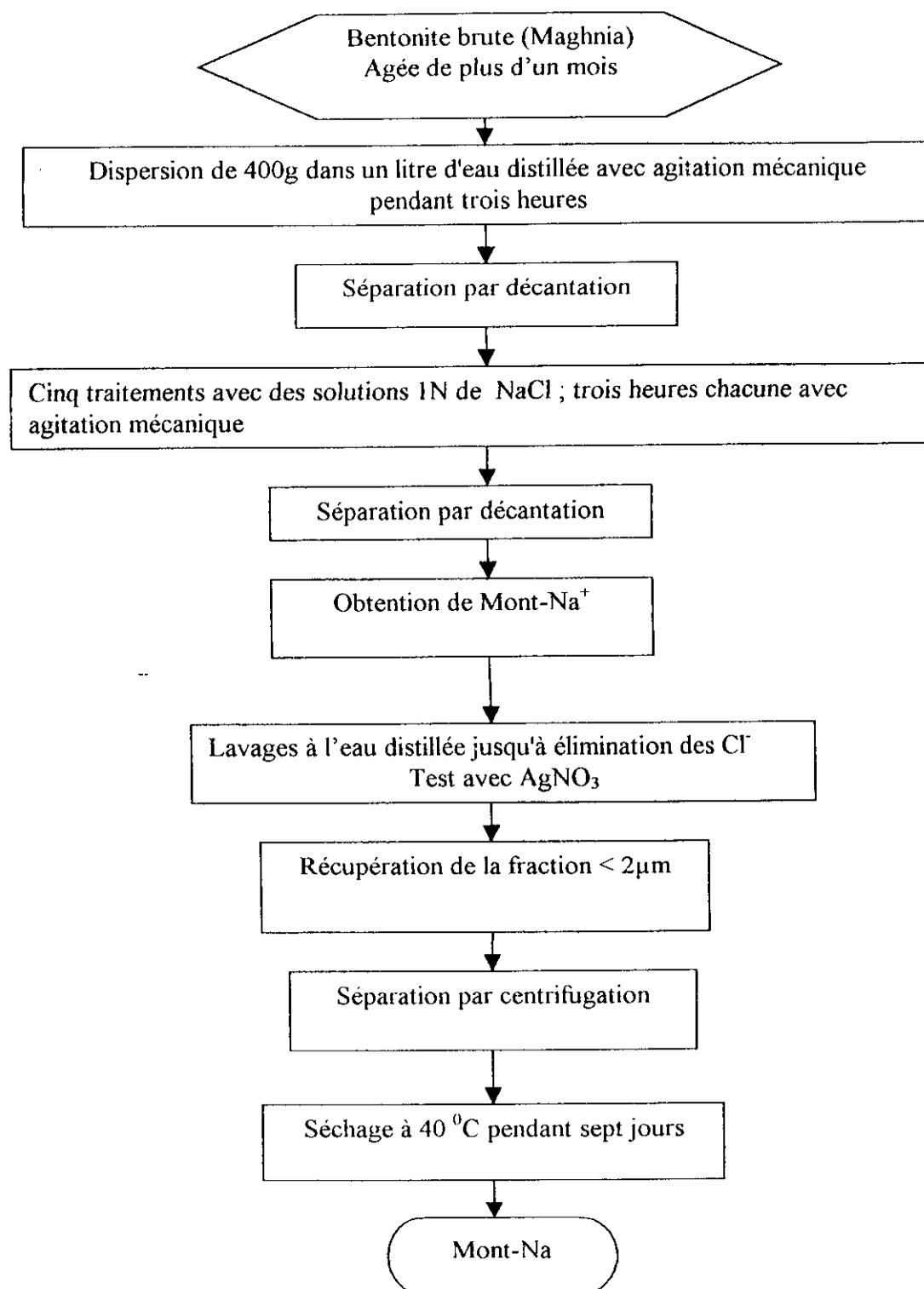


Figure 12 : Mode opératoire de préparation de la montmorillonite sodique

### III.3.1 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 et ce en ajoutant une solution de soude (NaOH) 0,25M, la concentration finale en aluminium égale à 0,1 M. La soude est ajoutée à l'aide d'une pompe péristaltique dont le débit est fixé à 1,5ml/ min jusqu'à obtention d'un rapport OH/Al<sup>3+</sup> bien défini (1,3 ; 1,8 ; 2 et 2,2 ). Le mélange se fait sous une forte agitation pour éviter la suralcalinité locale qui peut favoriser la formation indésirable d'hydroxyde d'aluminium solide Al(OH)<sub>3</sub>.

L'opération s'est déroulée 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 13).

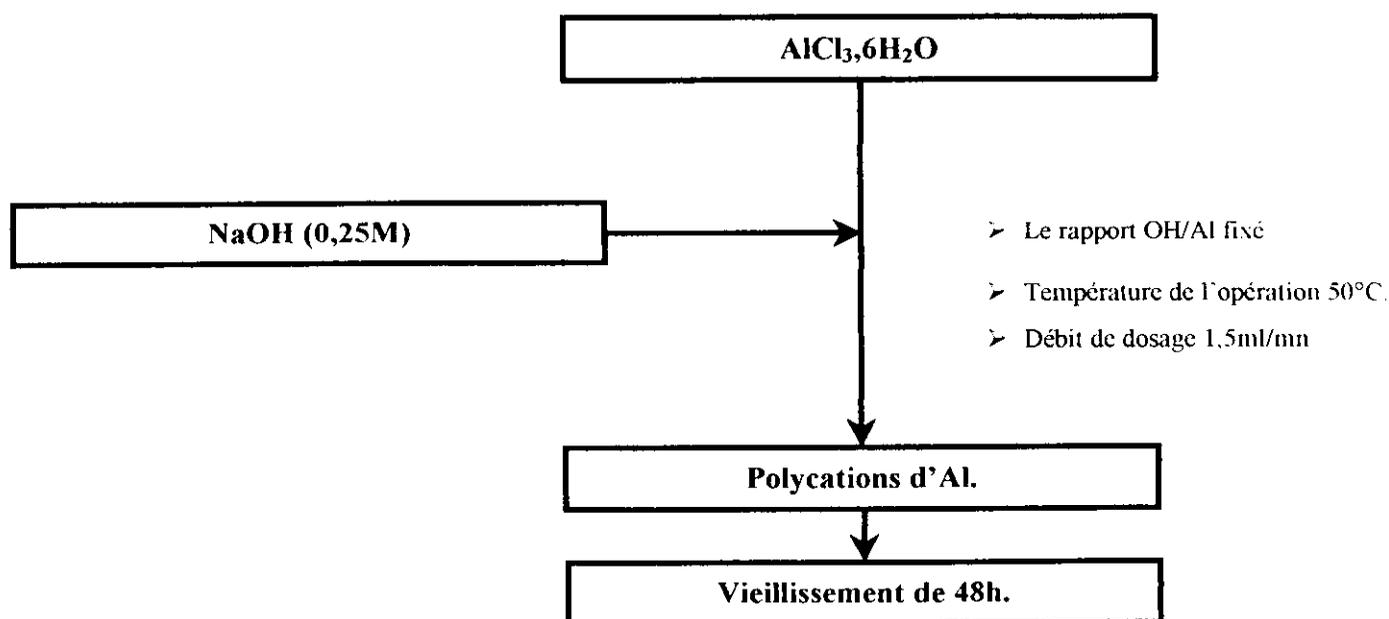


Figure 13 : Protocole de préparation de la solution intercalante.

### III.3.3 Protocole d'intercalation

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. Le mélange est laissé sous agitation à une température T= 60°C . Il est ensuite centrifugé, lavé jusqu'à élimination totale des ions

chlorures en excès, introduits par la solution de chlorure d'aluminium, il est ensuite séché à 80°C pendant une nuit et calciné à 550°C pendant 4 heures.

Les différentes étapes de synthèse de l'argile pontée ( Mont-Al) sont schématisées sur le diagramme illustré par la figure 14 .

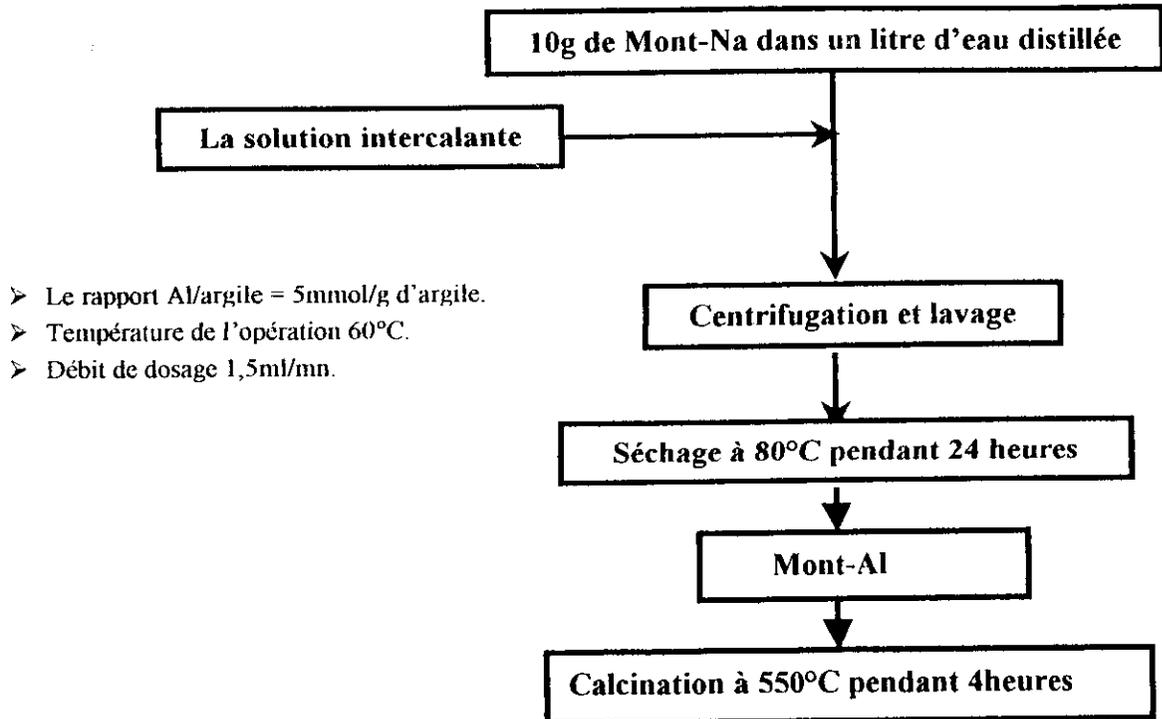


Figure 14 : Préparation de la Mont-Al

### III.4 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

#### III.4.1 Introduction

L'explication des performances d'un catalyseur nécessite l'étude des caractéristiques physico-chimiques du solide.

Dans notre étude, nous avons procédé aux analyses suivantes :

- ✓ une analyse minéralogique.
- ✓ une analyse par spectrophotométrie infrarouge qui permet d'obtenir des informations sur les structures moléculaires de solide.
- ✓ une analyse chimique élémentaire permettant d'avoir la composition des catalyseurs.
- ✓ des analyses permettant de préciser la morphologie interne des particules qui composent le catalyseur.

### III.4.2 Propriétés de la bentonite brute

#### III.4.2.1 Analyse minéralogique

Cette analyse permet de déterminer les différentes propriétés de la bentonite brute à savoir la masse volumique, la colloïdalité, le pouvoir d'adsorption, le pH ainsi que la composition. Notons que les mêmes analyses ont été faites également pour l'échantillon Mont-Al (OH/Al=2,2) à titre de comparaison.

#### **a) Mesure de la masse volumique[20], :**

La densité d'un corps solide homogène ou liquide est le rapport de la masse volumique de ce corps à la masse volumique d'un corps de référence, les conditions opératoires (pression, température...) peuvent être différentes pour deux corps. La densité du corps de référence (en général l'eau) se réfère au rapport de la masse volumique d'un échantillon d'eau à la température T(°C) à sa valeur maximale qui est atteinte à la température très proche de 4°C.

#### **❖ Mode opératoire :**

Dans un pycnomètre de volume  $V_t$ , on introduit une masse connue  $m$  de bentonite broyée et séchée à 100°C jusqu'à poids constant; le vide existant entre les particules est comblé par le benzène ou le toluène qui ont la propriété de ne pas mouiller la bentonite.

Nous calculons la masse volumique de la manière suivante:

$$\rho = \frac{m_p}{V_t - V_1} = \frac{m_p}{V_t - \frac{m_1}{\rho_1}}$$

Où  $m_p$  : masse de bentonite.

$V_t$  : volume de pycnomètre.

$m_1$  : masse du toluène.

$\rho_1$  : masse volumique du toluène.

La masse volumique apparente est calculée comme suit :

$$\rho_a = \frac{P_e}{V_e} = \frac{\text{poids de la bentonite}}{\text{sa volume occupé dans une éprouvette}}$$

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

**Tableau 3 : Masse volumique des différents échantillons.**

L'échantillon	La masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Bentonite brute	2,2
Bentonite pontée (OH/Al=2,2)	1,2

La masse volumique de la bentonite brute est plus élevée, elle diminue avec la complexité de traitement du support ; cette diminution est due à l'élimination des impuretés ayant des masses volumiques élevées et à l'homogénéité des supports préalablement traités.

### b) La colloïdalité [21]:

La colloïdalité des argiles est une propriété importante dans les processus d'adsorption des polycations. Cette propriété est liée aux charges électriques négatives développées à leur surface dans le cas d'une suspension aqueuse. En outre, les argiles sont réputées pour la finesse de leur granulométrie, elles présentent des propriétés colloïdales intéressantes. Dans ce cas leur état demeure favorable pour subir certaines transformations au niveau structural.

#### ❖ Mode opératoire :

Un échantillon est passé au tamis de 0,2mm, séché à l'étuve à une température de 110°C jusqu'à poids constant. La première des opérations à effectuer est la mise en suspension de 4g de poudre d'argile sèche dans 100ml d'eau et de 0,2g d'oxyde de magnésium.

La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24h (délai déterminé dans les travaux précédents), la colloïdalité (C) est déterminée par la formule suivante :

$$C = 100 - V$$

Avec C : colloïdalité en %

100 : volume d'eau en ml.

V : volume de l'eau restant après décantation en ml.

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4 :

**Tableau 4 :** Colloïdalité des masses catalytiques.

échantillon	Brut	Ponté
C (%)	5	19

L'argile pontée a une colloïdalité beaucoup plus importante que celle de l'échantillon brut, ce qui montre que la colloïdalité est fonction de la structure interne, de la disposition des feuillets et de leur écartement.

### **c) Pouvoir d'absorption**

La méthode classique utilisée est basée sur la détermination de la quantité de bleu de méthylène absorbée par 1g de bentonite [22].

#### **❖ produits utilisés:**

- Acide sulfurique à 0,5N.
- Bleu de méthylène concentré à 3g/l.
- 0,30g de bentonite tamisée (avec un tamis de 0.1mm) et séchée à 105-110°C jusqu'à poids constant.

#### **❖ Mode opératoire :**

Dans une fiole de 300ml, on porte à ébullition durant 2 à 3mn le mélange de bentonite et de 25ml d'eau. Après refroidissement de la suspension on ajoute 1ml d'acide sulfurique. Le contenu de la fiole est alors agité puis titré avec une solution de bleu de méthylène.

#### **❖ Technique de dosage :**

Toutes les 20 secondes, on verse 1ml de bleu de méthylène, on agite puis à l'aide d'une fine baguette on fait tomber une goutte de la suspension sur du papier filtre ( disque bleu).

L'indice d'un excès de colorant libre, fera ressortir autour de la tache sombre de la goutte, une auréole bleue.

On agite alors, durant 2mn le contenu de la fiole, puis on laisse tomber de nouveau une goutte de la suspension sur le papier. Le titrage est terminé si l'auréole bleue autour de la goutte ne disparaît pas au bout de deux minutes.

## ❖ Calcul de l'indice d'absorption

L'indice d'absorption (A) de la bentonite exprimé en mg/g s'obtient par application de la formule suivante :

$$A = \frac{CV}{m}$$

C : concentration de la solution du bleu de méthylène ( $\text{g.l}^{-1}$ )

V : volume de la solution du bleu de méthylène utilisé pour titrage (ml)

m : poids de la bentonite (g).

**Tableau 5 : Pouvoir d'absorption des échantillons.**

échantillon	brut	Ponté
Pouvoir d'absorption	91	135

D'après les valeurs obtenues, on remarque bien que le pouvoir d'absorption de l'argile brute est assez faible par rapport à celui de l'argile pontée. Ceci est dû probablement à la présence d'impuretés, on peut penser que plus la porosité et la surface spécifique, sont développées, plus le pouvoir d'absorption et d'adsorption seront grands.

**d) Le pH :**

Le pH des échantillons en suspension est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type Thermo Orion modèle 410. Les valeurs sont données dans le tableau 6.

**Tableau 6 : Le pH des échantillons**

échantillon	brut	ponté
Valeur du pH	6,86	5,02

On remarque d'après le tableau ci dessous que le pH diminue ; ce qui indique que le pontage des argiles favorise une augmentation de l'acidité ce qui est en accord avec les résultats précédentes .

**e) Composition de la bentonite brute :**

La fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire de choix en minéralogie. Elle conduit à l'identification et au dosage de la plupart des éléments présents dans un échantillon.

La méthode est basée sur l'irradiation de l'échantillon par faisceau de rayonnement X primaire. L'analyse des rayonnements X secondaires caractéristiques, émis par l'échantillon renseigne sur la composition de ce dernier [23].

Nos échantillons sont analysés à l'aide de cette technique avec un spectromètre à fluorescence X de marque Siemens, type SRS 303. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau 7.

**Tableau 7 : Constitutions chimique de la bentonite brute de Maghnia :**

SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	TiO <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO(%)	MgO(%)	Na <sub>2</sub> O(%)	K <sub>2</sub> O(%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	MnO(%)	PAF(%)
59,81	18,61	<0,05	2,50	2,00	4,77	0,72	0,83	<0,05	0,34	9,90

L'analyse montre une teneur élevée en silice et alumine avec un rapport de SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 3,2. et une teneur moyenne en oxyde de fer, en alcalins et en alcalino-terreux, ce sont ces derniers éléments chimiques qui permettent les échanges cationiques.

Les silico-alumines utilisées comme catalyseurs dans le cracking des hydrocarbures, ont en général une teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> compris entre 13 et 25 % [6]. D'après les résultats obtenus, la bentonite utilisée possède une teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> d'environ 23.67, ce qui permet leur utilisation dans ce domaine.

La bentonite utilisée sera classée dans la catégorie des bentonites calciques. Nous reviendrons dans le prochain paragraphe sur l'évolution de la composition chimique pour les bentonites préparées.

### III.4.3 Purification de la bentonite brute

Pour mieux évaluer le processus de purification, nous avons procédé à plusieurs analyses de l'échantillon purifié (Mont-Na). Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la bentonite brute. Les méthodes d'analyses telles que : la diffraction des rayons X, la spectroscopie IR à transformée de Fourier ainsi que la fluorescence X sont utilisées.

#### III.4.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge

L'échantillon à analyser est mélangé avec du KBr dans un rapport de 1% puis transformé en pastille. La substance à étudier est traversée par une radiation électromagnétique, les absorptions résultantes sont analysées en fonction de la longueur d'onde.

L'analyse de nos échantillons est effectuée à l'aide d'un appareil infrarouge de type NICOLET, MAGHNA IR560 (E.S.P).

#### Résultats et discussion :

Les figures 15,16 représentent les spectres obtenus entre 500-4000  $\text{cm}^{-1}$  des bentonites brute et purifiée.

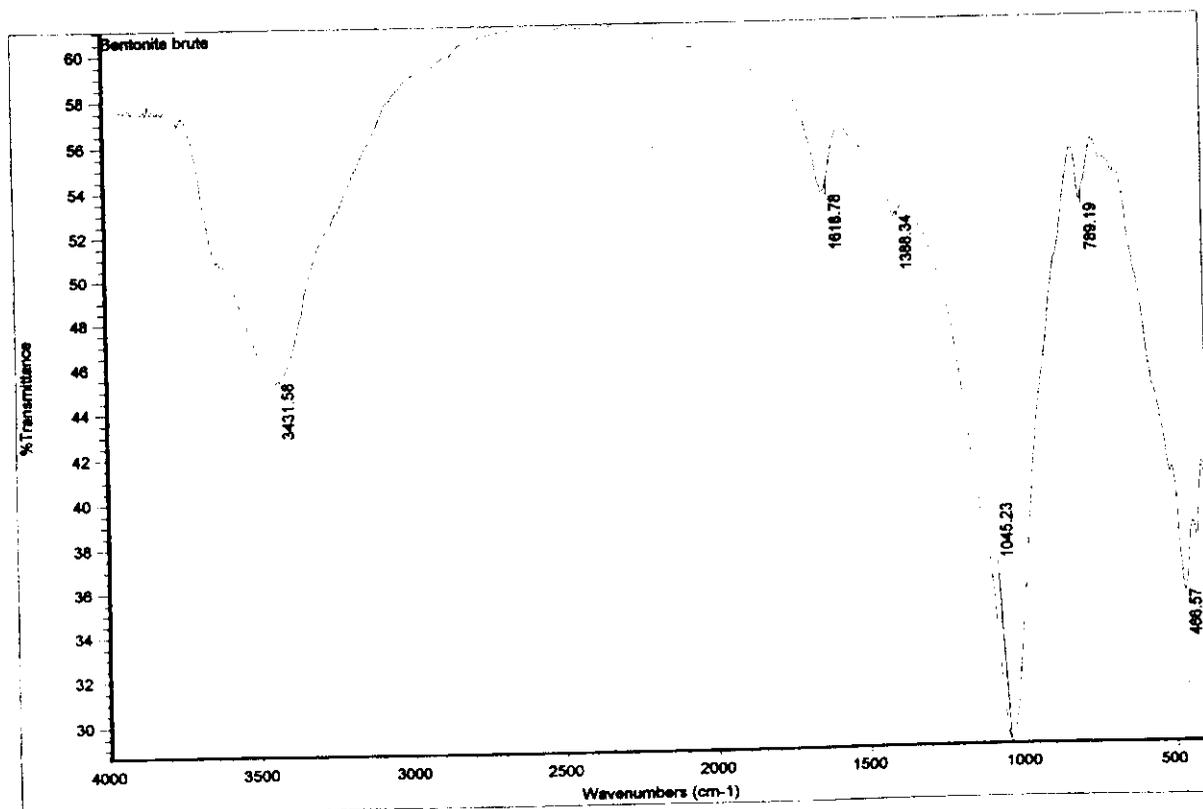


Figure 15 : Spectre infrarouge de la bentonite brute.

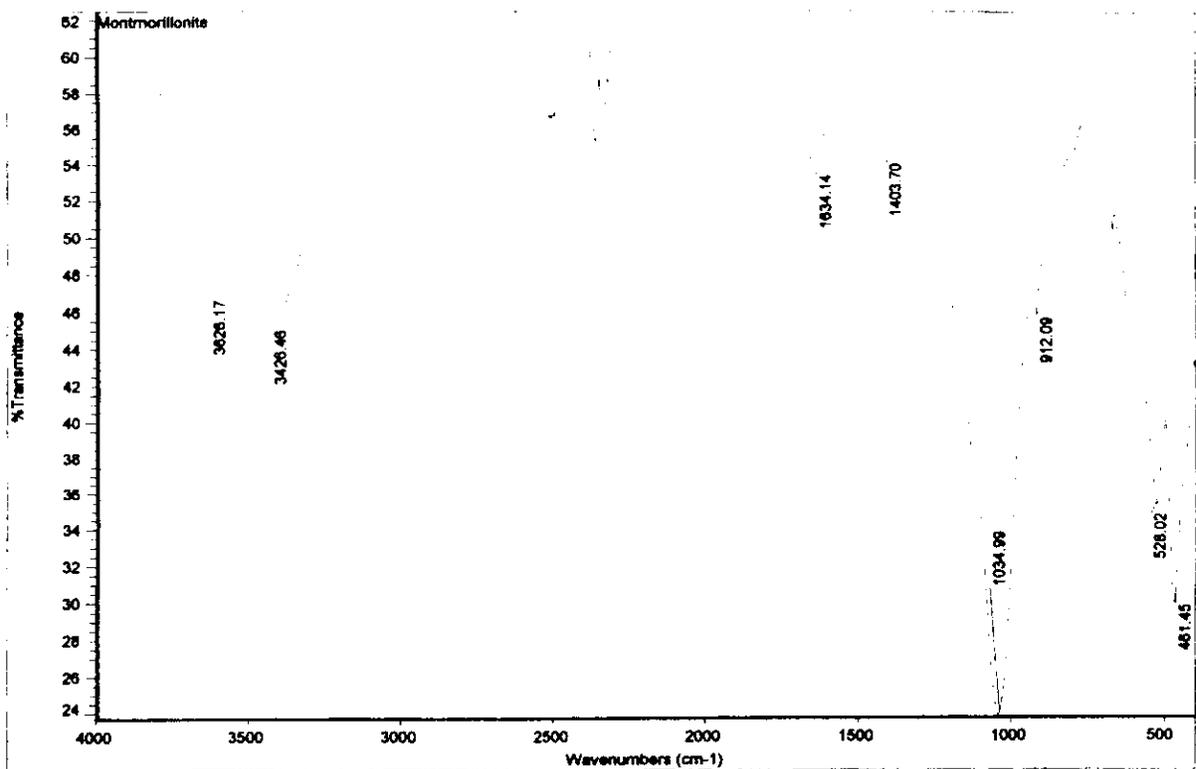


Figure 16 : Spectre infrarouge de la Mont-Na.

D'une façon générale, on observe sur ces spectres les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse avec des modifications dont celles liées aux impuretés cristallines.

#### a) bandes d'absorption relatives à la phase argileuse

##### *Groupement OH :*

Les spectres IR montrent deux bandes d'absorption situées entre  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$  et  $3200-3800\text{ cm}^{-1}$  ; la première bande représente les vibrations de déformation du groupement OH de l'eau de constitution et les vibrations de liaisons de l'eau absorbée, la deuxième bande s'étale entre  $3200$  et  $3800\text{ cm}^{-1}$  fait apparaître un pic avec deux épaulement à  $3626$  et  $3426\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des montmorillonites [24].

##### *Liaison Si-O :*

Les spectres IR de l'argile brute représentent une bande d'absorption intense entre  $900-1200$  centrée aux environs de  $1045\text{ cm}^{-1}$  . Dans la Mont-Na, cette bande apparaît au voisinage de  $1100\text{ cm}^{-1}$  [25], le déplacement vers les basses fréquences dans notre cas ( $1034\text{ cm}^{-1}$  ) est dû à la présence de sites tétraédriques d'ions trivalents  $\text{Al}^{+3}$  substitués par le silicium.

Les spectres IR de l'argile purifiée (Mont-Na) font apparaître deux bandes à 528 et 461  $\text{cm}^{-1}$  caractérisant respectivement les vibrations de déformation de Si-O-Al<sup>VI</sup> (528  $\text{cm}^{-1}$ ) et Si-O-Mg<sup>VI</sup> (461  $\text{cm}^{-1}$ ) en position octaédrique.

*Groupements M<sup>VI</sup>-OH où M=Al, Mg, Fe,...*

Dans le cas de la montmorillonite, les vibrations Al-OH sont représentées par un pic à 920  $\text{cm}^{-1}$ , le partage du groupement OH entre Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux alentours de 815 et 915  $\text{cm}^{-1}$ , on remarque bien le déplacement de cette bande vers 912  $\text{cm}^{-1}$ .

Les vibrations Mg-O et Mg-OH [26] apparaissent entre 530 et 560  $\text{cm}^{-1}$ , elles sont difficiles à mettre en évidence car elles sont masquées par celles de Si-O.

#### **b) bandes caractéristiques des impuretés cristallines :**

Les bandes caractéristiques des impuretés, telle que la silice libre cristallisée (quartz), apparaissent à 1320-818  $\text{cm}^{-1}$  et 790-675  $\text{cm}^{-1}$  [27]. La bande observée à 789  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée au quartz. La bande la plus intense s'étale de 900 à 1200  $\text{cm}^{-1}$  mais elle est difficilement mise en évidence car elle se trouve masquée par la bande de liaison Si-O.

### **III.4.3.2 Diffraction des rayons X**

C'est une technique largement utilisée pour la détermination de l'espacement basale entre les feuillets.

Elle a pris ses débuts en 1912 quand Van Laue et ses collaborateurs Friedrich et Knipping ont obtenu le premier diagramme de diffraction des rayons X pour un cristal. La technique des rayons X a vite évolué et un an plus tard W.L. Bragg a pu déterminer les premières structures cristallines simples.

Le principe de la production des rayons X consiste à bombarder par des électrons une cible métallique. Cela nécessite un vide et une haute tension pour accélérer les électrons projectiles. Quand les rayons X tombent sur le cristal et sachant que ce dernier subit un mouvement de rotation autour d'un axe, il y aura donc des positions de réflexion pour des orientations bien définies.

L'analyse mathématique aboutit à la loi dite de Bragg qui s'exprime par :

$$2 d \sin\theta = n \lambda$$

Où d est la distance inter-réticulaire.

n : un nombre entier.

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement ( $\text{Å}^\circ$ ).

$\theta$  : l'angle de diffraction exprimé en degrés.

Nos échantillons ont été analysés au niveau de CRD/ Boumerdés, avec une appareil de type PHILIPS spectrometer X-ray PW 1480.

Les résultats de cette analyse sont présentés par les figures 17 ; 18.

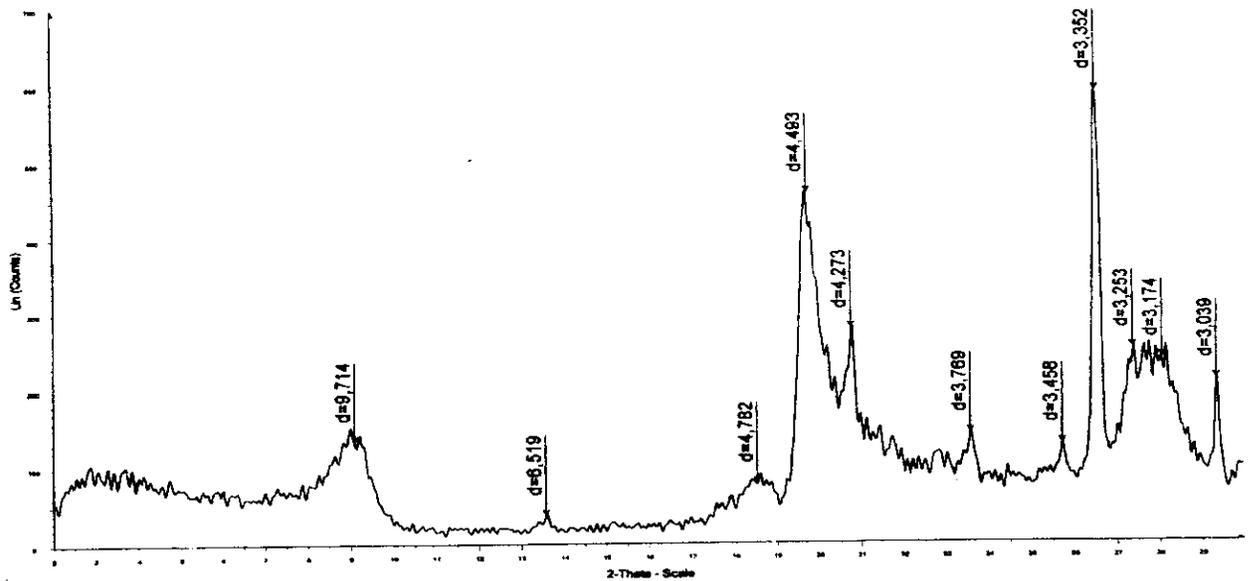


Figure 17 : Diffractogramme de la bentonite brute.

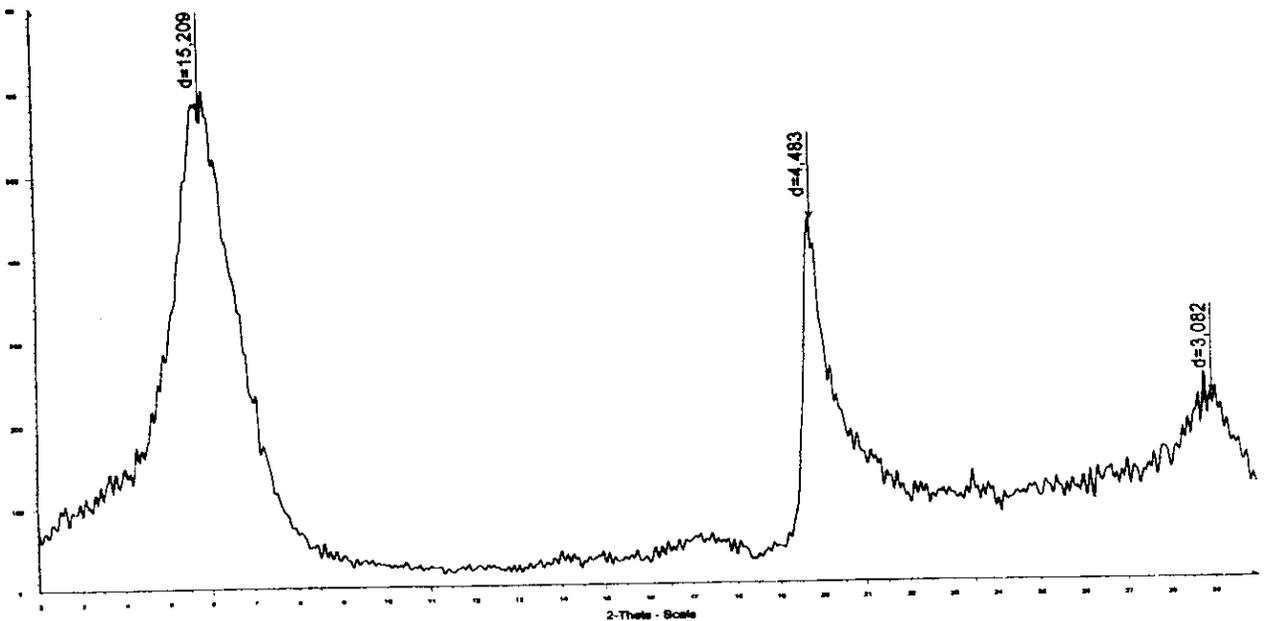


Figure 18: Diffractogramme de la Mont-Na séchée à 40°C.

On constate d'après les diffractogrammes obtenus que la bentonite brute présente plusieurs pics contre trois pour la montmorillonite sodique : de plus,

- L'échantillon brut montre la présence d'impuretés.
- Les diffractogrammes de l'argile purifiée montrent clairement l'efficacité du processus de purification, on peut noter la disparition des raies caractéristiques des impuretés cristallines, particulièrement celle de quartz à  $26,75^\circ$ . De même nous remarquons l'apparition de nouvelles raies ( $5,75^\circ$  et  $20^\circ$ ).
- On remarque que la distance basale de la bentonite brute est de  $9,71\text{Å}$  et celle de la montmorillonite sodique est de  $15,20\text{Å}$ , cette augmentation est due à l'insertion des cations  $\text{Na}^+$  entre les feuillets .
- L'espacement basal de l'argile purifiée obtenu est élevé comparativement à celui trouvé par ISSADI [26]. Ceci pourrait s'expliquer par la solvataion des ions  $\text{Na}^+$  par des molécules d'eau. GILLERY [28] rapporte que la distance basale de la montmorillonite purifiée est en relation avec l'humidité relative et ceci est en accord avec le résultat trouvé par OH-YUN KWON et coll [29] (soit un espacement de  $17,4\text{Å}$ ).

### III.4.3.3 Fluorescence X :

L'analyse de la montmorillonite sodique a été effectuée par la fluorescence X, avec le même appareillage que précédemment , les résultats sont reportés dans le tableau 8.

**Tableau 8 :** Composition chimique de la montmorillonite sodique élaborée.

%	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MnO}$	PAF	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Mont- Na	52,6	17,88	<0,05	1,91	0,37	4,12	2,69	0,23	<0,05	0,05	19,50	2,94
Bentonite brute	59,81	18,61	<0,05	2,50	2,00	4,77	0,72	0,83	<0,05	0,34	9,90	3,21

On note une diminution de la teneur en Ca et Mg, qui est dû probablement à l'augmentation de la teneur en sodium échangée, cette fixation de sodium par l'argile favorise l'échange du polymère qui conduit au processus de pontage. La concentration de sodium contenu dans la montmorillonite sodique et dans la bentonite brute est de 2,69 à 0,72%.

Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour la montmorillonite sodique est de 2,94 ; certains auteurs prennent ce rapport comme un indice caractéristique de la montmorillonite lorsqu'il varie entre 2 et 5,5 .

### **III.4.4 Pontage de la bentonite par l'aluminium**

L'objectif de cette partie est d'étudier le comportement de l'argile pontée à l'aluminium. Pour cela nous utilisons plusieurs méthodes de caractérisation : l'analyse chimique par la fluorescence des rayons X, la mesure de l'acidité globale, la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X, et les mesures texturales qui nous permettent de suivre l'évolution des surfaces spécifiques et des distributions poreuses en fonction des rapports OH/Al.

#### **III.4.4.1 Analyse chimique des échantillons**

Cette analyse a pour but de déterminer les teneurs des éléments chimiques composant nos échantillons.

Parmi les différentes méthodes d'analyse possibles, nous présentons la fluorescence X, qui a été utilisée pour l'échantillon d'argile brute.

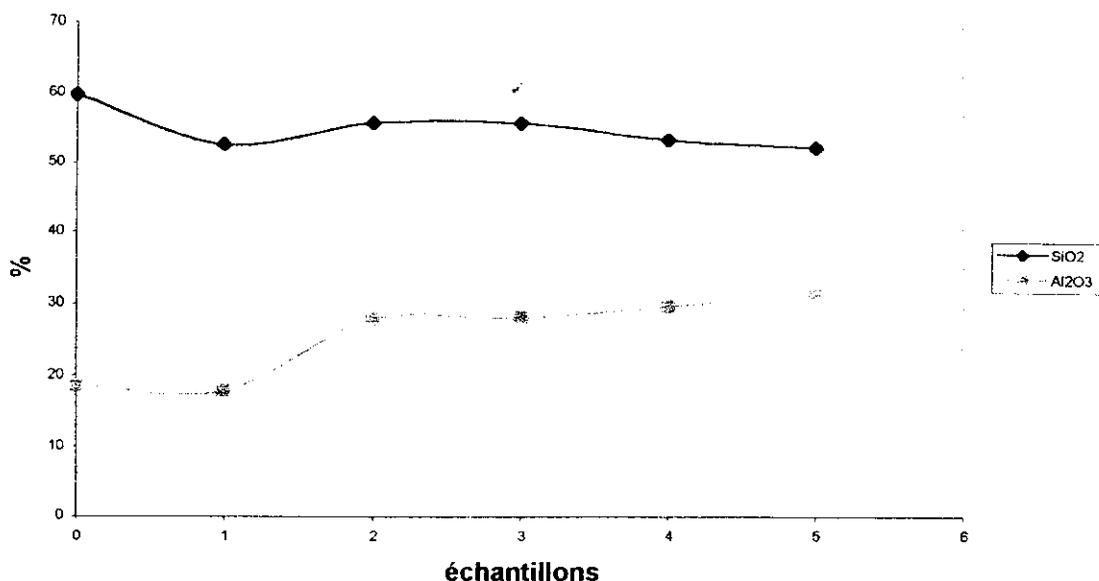
La composition chimique des échantillons calcinés, obtenue est présentée dans le tableau 9.

**Tableau 9 : Constitution chimique des échantillons.**

%	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	PAF	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
0	59,81	18,61	2,50	4,77	2,00	0,83	0,72	0,34	9,90	3,21
1	52,6	17,88	1,91	4,12	0,37	0,23	2,69	0,05	19,50	2,94
2	55,74	27,86	2,68	1,75	0,93	/	0,14	0,04	10,84	2,00
3	55,68	27,98	3,25	1,52	1,40	0,28	0,08	/	9,80	1,99
4	53,26	29,65	3,61	1,49	0,76	0,20	0,06	/	10,95	1,80
5	52,07	31,27	3,13	1,88	2,43	0,14	0,05	0,16	8,85	1,67

**0:** Bentonite brute, **1:** Mont-Na, **2:** Mont-Al (OH/Al=1,3), **3:** Mont-Al (OH/Al=1,8), **4:** Mont-Al (OH/Al=2), **5:** Mont-Al (OH/Al=2,2).

La figure 19 présente la variation de la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> en fonction des échantillons préparés .



**Figure 19** : Variation des teneurs en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  en fonction des échantillons préparés .

A partir des résultats précédents nous déduisons les points suivants:

- ↳ Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de l'argile purifiée (Mont-Na) est de 2,9, ceci est en accord avec les données de la littérature, Du Chaufour [30] admet que ce rapport varie entre 2 et 5,5. Quand le rapport est élevé ; l'acidité protonique est faible.
- ↳ La perte totale au feu de la Mont-Na est comparable à celle trouvée dans les travaux antérieurs [31] et ceci est valable pour les autres types d'argiles [32].

**Concernant le pontage de la bentonite par l'aluminium on remarque :**

- ↳ Une nette diminution de la teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport à la Mont-Na, ce qui montre bien que le sodium est facilement échangeable d'où notre choix pour la soude.
- ↳ Une augmentation de la teneur en aluminium dans nos catalyseurs pontés par rapport à la Mont-Na qui est suivie par une diminution de teneur en  $\text{Na}_2\text{O}$ , ce qui prouve également que l'aluminium a occupé les sites d'échanges.

#### III.4.4.2 Mesure de l'acidité de surface

L'acidité de surface d'un solide est un paramètre très important qui conditionne le rendement ainsi que la sélectivité de certaines réactions. Cette acidité peut également influencer la sélectivité d'adsorption de deux molécules isomères.

L'acidité de surface des différents échantillons a été calculée par la méthode de titrage par la n-butylamine qui est utilisée pour évaluer l'acidité totale.

**Détermination de l'acidité totale**

L'acidité totale (indice d'acidité  $I_A$ ) représente le nombre total de sites acides des deux types d'acidité (Bronsted et Lewis) ; sa détermination fait appel à l'affinité de ces sites à réagir avec certaines bases azotées (n-butylamine) en milieu non aqueux.

**Principe :**

L'argile ayant un caractère acide réagit avec la base ajoutée (n-butylamine), l'excès de base non neutralisée est dosé par l'acide  $\text{HClO}_4$ .

**➤ Réactifs et matériels :**

- $\text{HClO}_4$  (1N).
- n-butylamine (0.1N) préparé dans le benzène.
- Rouge de méthyle.
- Butanol.
- Microburette.
- Pipette.
- Erlein-Meyer.
- Agitateur magnétique.

**➤ Mode opératoire :**

On met 0.1g de catalyseur dans un erlein, on verse 5ml de n-butylamine 0.1N préparé dans le benzène, on ferme hermétiquement et on procède à une agitation pendant une quinzaine d'heures, ce temps est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base.

On transvase ensuite la solution dans un Erlen-meyer de 200 ml, on ajoute 5ml de butanol et quelques gouttes de rouge de méthyle, on titre ensuite à l'aide d'une microburette par une solution de  $\text{HClO}_4$  1N préparé dans du butanol, on note enfin le volume de  $\text{HClO}_4$  au virage.

**➤ Mode de calcul :**

L'indice d'acidité est calculé par l'équation suivante :

$$I_A = (N_1V_1 - N_2V_2)/m$$

$I_A$  : Indice d'acidité exprimé en milliéquivalent gramme de n-butylamine par gramme de catalyseur.

$N_1, V_1$  : normalité et volume de la base.

$N_2, V_2$  : normalité et volume de l'acide.

$m$  : masse de catalyseur.

**Résultats obtenus**

L'indice d'acidité calculé à l'aide de la formule précédente a conduit aux résultats présentés dans le tableau 10.

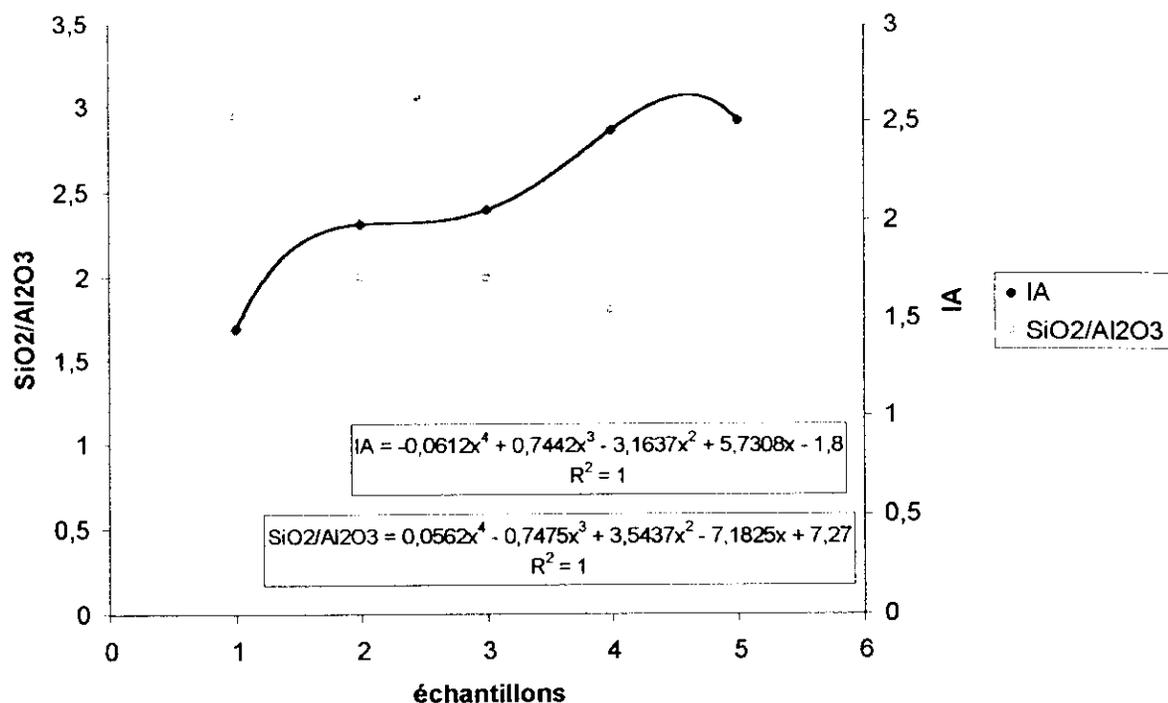
**Tableau 10 : indice d'acidité des différents échantillons.**

échantillon	Mont-Na	Mont-Al OH / Al = 1,3	Mont-Al OH / Al = 1,8	Mont-Al OH / Al = 2	Mont-Al OH / Al = 2,2
$I_A(\text{meq/g})$	1,45	1,98	2,05	2,45	2,5
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\%)$	2,94	2,00	1,99	1,80	1,67

Ces indices représentent le nombre de milliéquivalents grammes de n-butylamine adsorbé sur la surface du solide par unité de masse  $m$  de montmorillonite pontée ; il faut noter que la n-butylamine ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH}_2$ ) utilisée est une monobase forte qui peut réagir avec les deux types de sites acides par le doublet non liant d'azote comme suit :



Selon les résultats obtenus ; On remarque que l'indice d'acidité des différents échantillons augmente avec le rapport OH/Al par contre il sera plus élevé quand le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  diminue ; cette acidité provient essentiellement de la libération de protons par dissociation de l'eau résiduelle et par formation des ponts oxydes à partir des polymères hydroxydes métalliques interfoliaires lors de l'activation thermique .



**Figure 20** :Variation du rapport  $SiO_2/ Al_2O_3$  et d'indice d'acidité pour les différents échantillons.

A partir de ces courbes, il est possible de prévoir l'acidité en fonction de la composition et faire ainsi des prévisions sans faire les expériences.

#### **III.4.4.3 Spectroscopie infrarouge**

Les résultats d'analyse par la spectroscopie infrarouge des échantillons calcinés à 550°C pendant 4h sont donnés par les figures 21 pour la montmorillonite purifiée (Mont-Na) et 22 pour l'argile pontée avec un rapport  $OH/Al = 2,2$ , les autres spectres des autres échantillons sont donnés en annexe (ANNEXE I). Les spectres de la montmorillonite pontée présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de la montmorillonite purifiée, nous n'avons pas observé une grande différence.

Cette quasi similitude est dû à la présence de l'aluminium dans la structure de la montmorillonite c'est pourquoi nous avons eu recours à l'utilisation d'autres méthodes d'analyses.

**NB** : les bandes d'adsorption observées autour de  $2300 \text{ cm}^{-1}$  sont due à l'état de l'appareillage( fuite de  $CO_2$ )

Résultats et discussions :

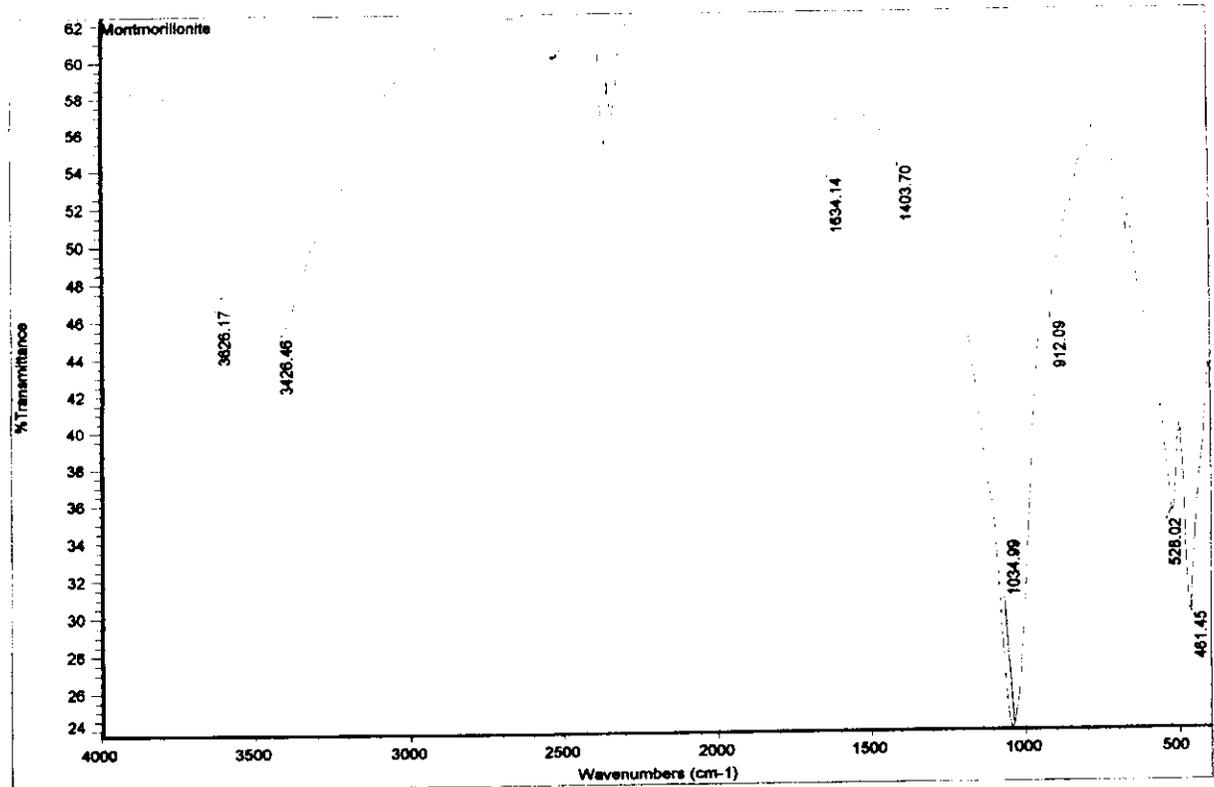


Figure 21 : Spectre infrarouge de la Mont-Na.

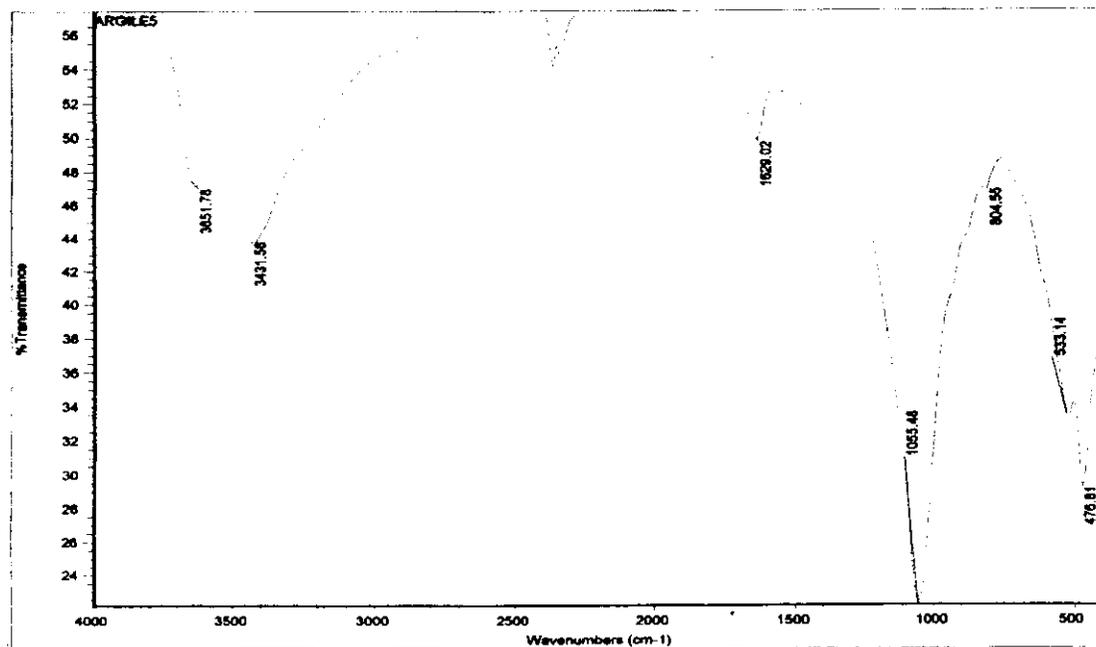


Figure 22 : Spectre infrarouge de l'argile pontée.

#### III.4.4.4 Diffraction des rayons X

Nous avons caractérisé par diffraction des rayons X les différents échantillons calcinés. L'appareil utilisé est le même que pour les précédentes manipulations.

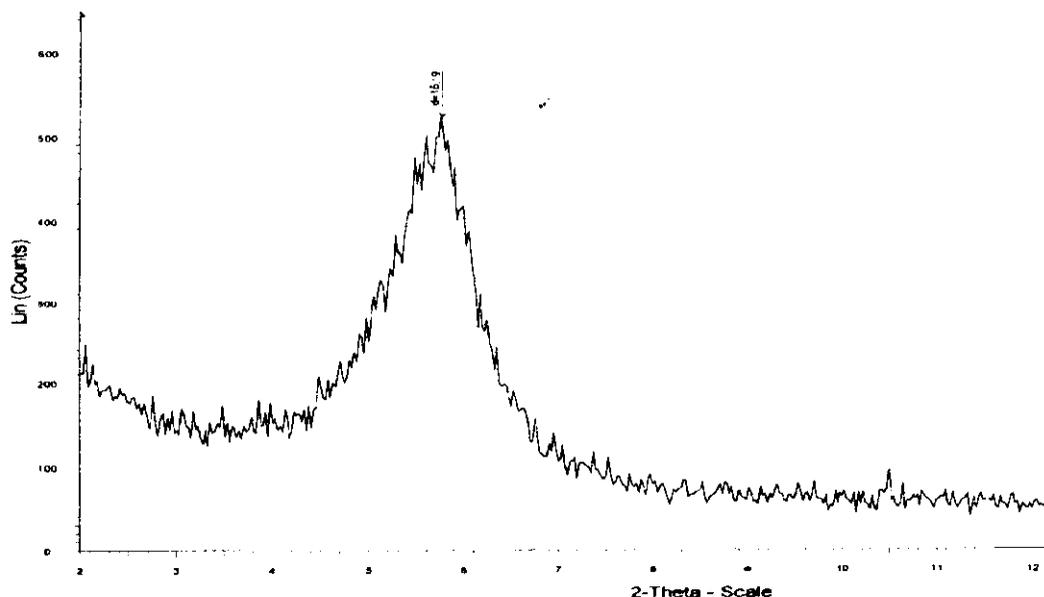
Sur la figure 23, à titre d'exemple, nous donnons le diffractogramme obtenu pour l'échantillon 2 (OH/Al=1,3) calciné à une température de 550°, les autres diffractogrammes sont donnés en ANNEXE II.

Le tableau 11 résume la variation des distances basales de la Mont-Na calcinée ainsi que celles des échantillons pontés et calcinés pour chaque rapport molaire OH/Al.

#### Résultats et discussions :

**Tableau 11 : Distances basale des échantillons calcinés.**

échantillons	Distance basale (Å°)
Bentonite brute (0)	9,71
Mont-Na séchée à 40°C	15,20
Mont-Na calcinée (1)	10,13
Mont-Al (OH/Al=1,3) (2)	16,19
Mont-Al (OH/Al=1,8) (3)	23,86
Mont-Al (OH/Al=2) (4)	25,73
Mont-Al (OH/Al=2,2) (5)	27,44



**Figure 23** : diffractogramme de la Mont-Al ( OH/Al= 1,3) calcinée.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X montrent clairement une réduction de la distance basale de l'argile purifiée (Mont-Na) après calcination. Il est connu que les Mont-Na au contact de l'eau gonflent provoquant ainsi un espacement au niveau de leurs distances basales (dans notre cas  $d = 15 \text{ \AA}$ ), la calcination de ces matériaux entraîne un infléchissement de ces distances, impliquant le retour à leurs valeurs originelles.

Les échantillons que nous avons traités par les solutions de polycations d'aluminium donnent des espacements interfoliaires importants par rapport à la Mont-Na qui présente une distance basale de  $10,13 \text{ \AA}$ .

On remarque d'après le tableau 11 que la distance basale augmente avec le rapport OH/Al, et que les échantillons synthétisés développent des ouvertures de feuillets dont les valeurs varient de  $16 \text{ \AA}$  à  $27 \text{ \AA}$  ce qui conduit à une hauteur de piliers de l'ordre de  $6,5 \text{ \AA}$  à  $17,5 \text{ \AA}$ .

On déduira d'après ces résultats que l'échantillon intercalé avec un rapport de OH/Al égale à 2,2 donne la distance basale la plus élevée pour ces conditions opératoires.

Les distances basales importantes obtenues après calcination confirment la stabilité thermique des argiles pontées à des températures supérieures à  $500^\circ\text{C}$  qui est la température de la réaction de craquage.

Afin de mieux percevoir la qualité du pontage, nous avons comparé nos résultats avec ceux obtenus par d'autres auteurs: HUNG-EN LIN et coll [33], OCCELLI et coll [34] et KODAMAS et coll [35] pour la même température de calcination.

Les résultats sont présentés par le tableau qui suit.

**Tableau 12 : Comparaison des différents résultats**

	Distance basale (A°)
Préparation Selon HUNG-EN LIN et coll	17,7
Préparation Selon OCCELLI	18,2
Préparation Selon KODAMAS et coll	28
Echantillons préparés	16,19 –27,44

D'après le tableau, nous remarquons que les résultats obtenues pour l'échantillon Mont-Al ( $OH/AL=2,2$ ) sont comparables à ceux de KODAMAS et sont nettement meilleurs que ceux obtenus par HUNG-EN LIN et OCCELLI. Nous pouvons expliquer cela par la nature de la bentonite utilisée ainsi que par la méthode de pontage mise en œuvre.

Nous remarquons que les valeurs de la distance basale obtenus dans le cas de nos échantillons se trouvent dans l'intervalle (18-28A°) comme pour les valeurs des différents auteurs.

#### **III.4.4.5 Mesures texturales**

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

On définit la texture d'un solide par :

- ☞ La surface spécifique : c'est la surface accessible par unité de masse de catalyseur ( $m^2/g$ ).
- ☞ Le volume poreux : c'est le volume des pores accessibles par unité de masse de catalyseur ( $cm^3/g$ )
- ☞ La forme des pores : ils peuvent être cylindriques, sphériques, en fente, en forme de bouteilles d'encre...
- ☞ La répartition poreuse : c'est à dire la répartition en fonction du diamètre des pores ; des surfaces spécifiques et des volumes poreux.

**La surface spécifique**

La connaissance de la surface spécifique présente un grand intérêt en chimie-physique notamment dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides.

Une méthode couramment employée est l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption : il s'agit de la méthode de B.E.T.

**Méthode de B.E.T :**

Cette méthode a été mise en point par BRUNAUER.EMMET et TELLER ; la technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C).

cette courbe représente le volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre ; l'utilisation de l'azote vient de ce que les molécules n'ont aucune polarité et par conséquent se déplacent régulièrement comme des billes. Alors que les molécules d'eau se fixent suivant des configurations plus ou moins compliquées changeant avec la nature des cations.

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier éliminer l'eau adsorbée afin que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les minéraux comme la montmorillonite ont une surface qui varie considérablement avec l'état d'hydratation. Si le minéral est complètement déshydraté ; on ne mesure que la surface externe.

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

Les différents types d'isothermes ; d'après la classification de BRUNAUER.EMMET et TELLER [36] ainsi que les différents types d'hystérésis sont donnés en ANNEXE III.

Pour pouvoir calculer la surface spécifique ; on considère que la surface de l'adsorbant est recouverte d'une couche monomoléculaire l'équation conduisant a ce calcul est alors :

$$S = \frac{X_m}{M} N \cdot \sigma$$

$\sigma$  : la surface occupée par une molécule de fluide en A<sup>2</sup>.

$N$  : le nombre d'AVOGADRO (6.023.10<sup>23</sup>).

$X_m$  : la quantité en masse du gaz adsorbée pour avoir une monocouche.

$M$  : masse molaire de l'adsorbant.

L'équation de BET peut se mettre sous la forme :

$$\frac{P}{V}(P_0 - P) = \left[ \frac{1}{V_m C} \right] + \left[ C - \frac{1}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0}$$

en traçant  $\frac{P}{V}(P_0 - P)$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$  on obtient une droite de pente  $C - \frac{1}{V_m C}$  et l'ordonnée  $\frac{1}{V_m C}$ .

A partir de ces deux valeurs de l'ordonnée à l'origine et de la pente ; on peut déduire les valeurs de  $V_m$  et  $C$ .

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

$$S(m^2 / g) = \sigma N \cdot \frac{V_m}{V_M}$$

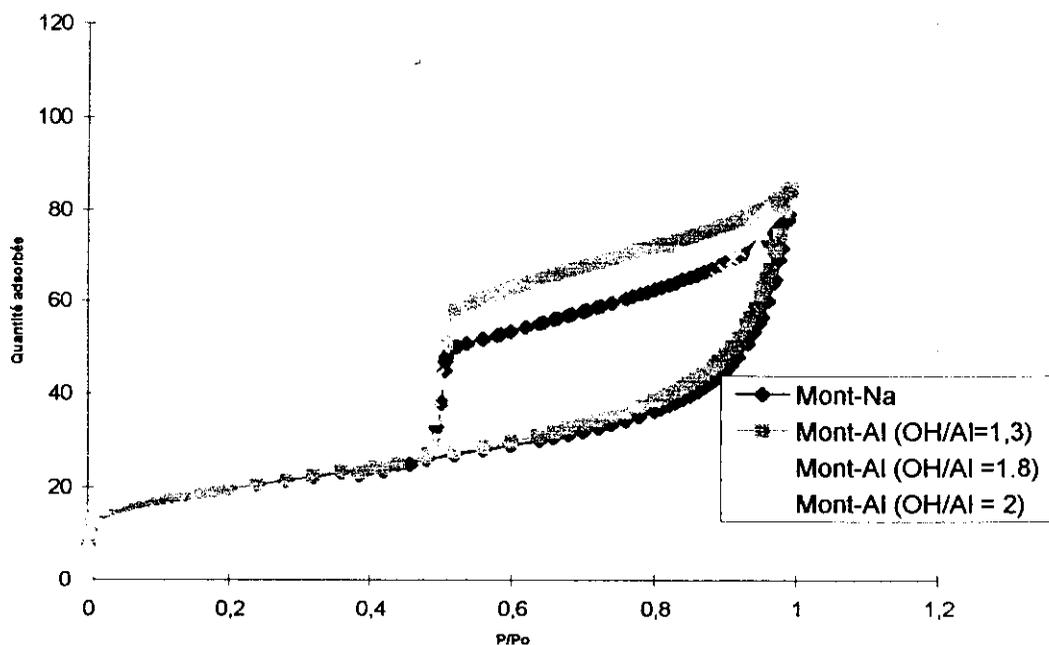
$V_M$  est le volume molaire (=22400 cm<sup>3</sup> à T.P.N).

Le domaine de validité de la transformée linéaire B.E.T est limité aux valeurs de  $\frac{P}{P_0}$  allant de 0.05 à 0.35.

### **Résultats et discussions :**

Nos échantillons ont été analysés au niveau de Centre de Recherche de Draria (CRND) avec un appareil B.E.T par physisorption d'azote à 77K.

Nous donnons en figure 24 les isothermes d'adsorption-désorption de l'argile purifiée (Mont-Na); ainsi que les isothermes des argiles pontées aux polycations d'aluminium et calcinées à 550°C. Nous n'avons pas présenté l'isotherme d'adsorption désorption de l'argile pontée (OH/Al=2,2) car celle ci n'a pas été tracée.



**Figure 24** : isothermes d'adsorption-désorption de la Mont-Na et des argiles pontées.

#### Commentaire

La figure 24 présente les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour l'échantillon Mont-Na et des échantillons d'argiles pontées. A basses pressions, les isothermes d'adsorption sont de type I selon la classification de Brunauer, Emmet et Teller [37].

On observe une adsorption rapide et élevée de l'azote pour les bas rapports  $P/P_0$ . On remarque que les échantillons présentent une boucle d'hystérésis, ce qui indique la présence des mésopores.

La forme de la boucle d'hystérésis est de type H3 selon la classification de l'IUPAC [38] ceci signifie que les particules de notre échantillons s'entassent en feuillets et ceci est typiquement le cas des argiles. De plus à une même valeur de  $(P/P_0)$  proche de 0,5; on constate pour tous les échantillons une chute brutale (vidange) importante qui suggère que ces pores sont en grande quantité et ont la même taille.

L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption des échantillons pontées avec différents rapports montrent que la capacité adsorptionnelle augmente avec le rapport OH/Al; ce que nous permet de déduire que la capacité adsorptionnelle de l'argile pontée avec un rapport OH/Al = 2,2 est la plus importante.

Nous avons reporté dans le tableau 13 les surfaces spécifiques des différents échantillons calcinés à une température de 550°C.

Tableau 13 : Surfaces spécifiques des catalyseurs préparés.

catalyseurs	Mont-Na	Mont-Al OH / Al = 1,3	Mont-Al OH / Al = 1,8	Mont-Al OH / Al = 2	Mont-Al OH / Al = 2,2
Surfaces spécifiques S (m <sup>2</sup> /g)	60,9	64,5	72,2	92,9	273,3
Distance basale d (Å°)	10.13	16.19	23.86	25.73	27.44

Ce tableau peut être schématisé par trois courbes (25, 26, 27). Ces courbes permettront de prévoir n'importe quelle surface spécifique et n'importe quelle distance basale pour n'importe quelle rapport OH/Al (courbes 25 et 27). En outre, nous pouvons aussi accéder à n'importe quelle surface spécifique par seulement la connaissance de la distance basale (courbe 26).

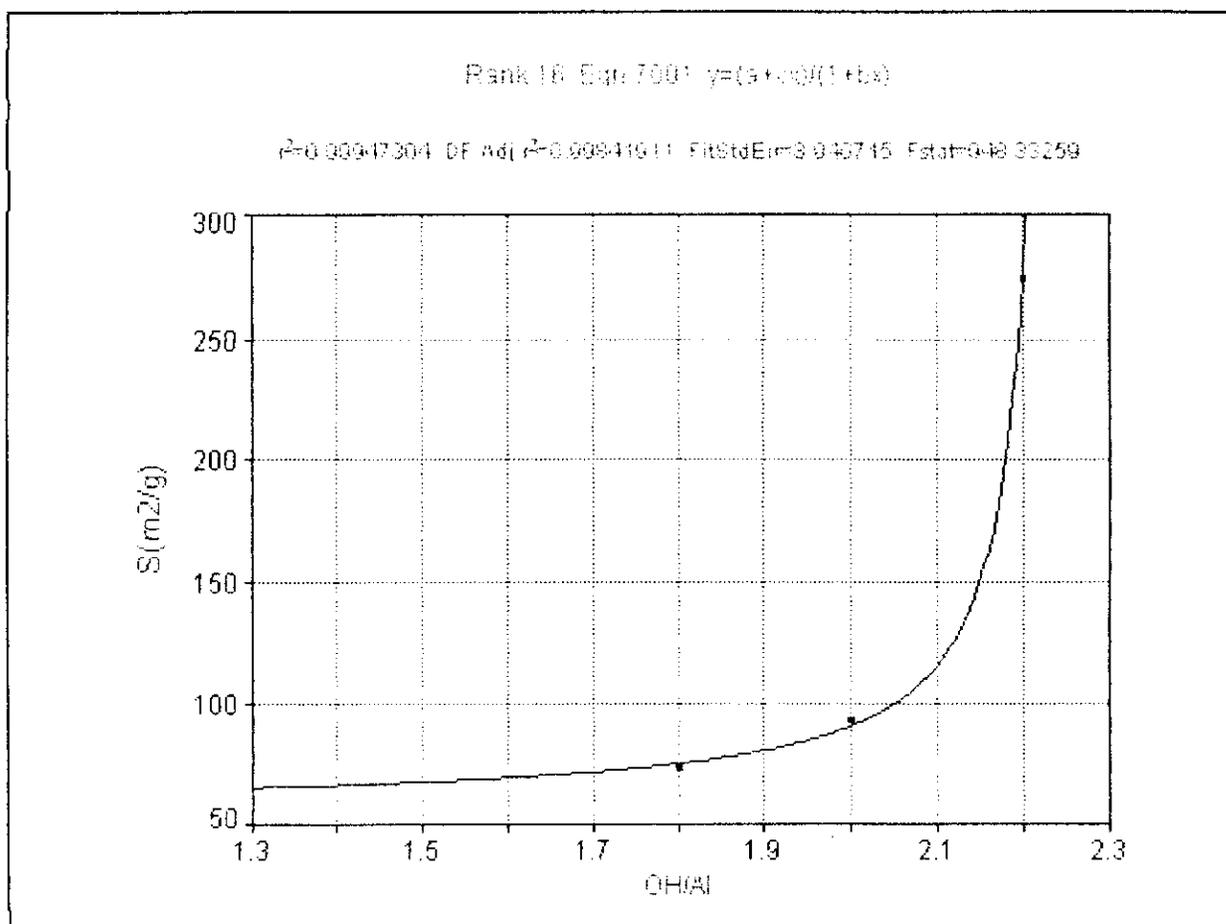


Figure 25 : Evolution de la surface spécifique en fonction du rapport OH/Al

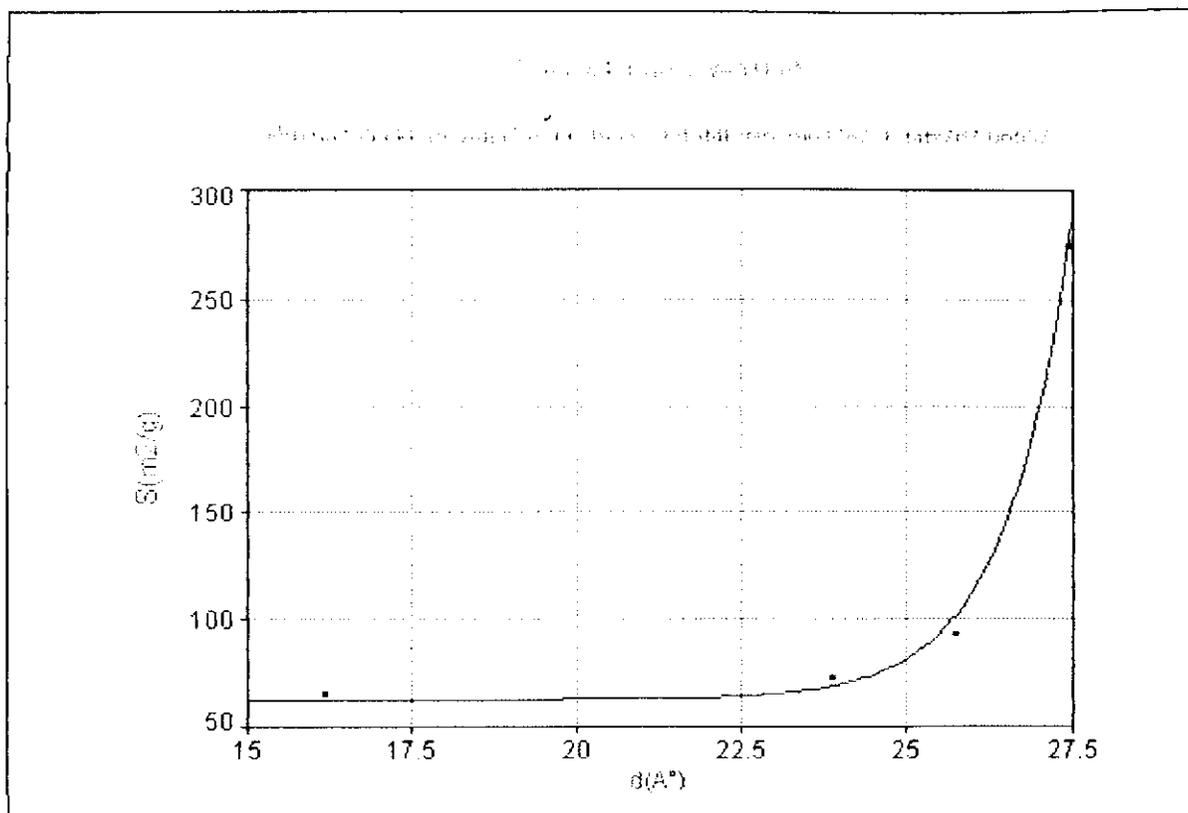


Figure 26 : Evolution de la surface spécifique en fonction de la distance basale

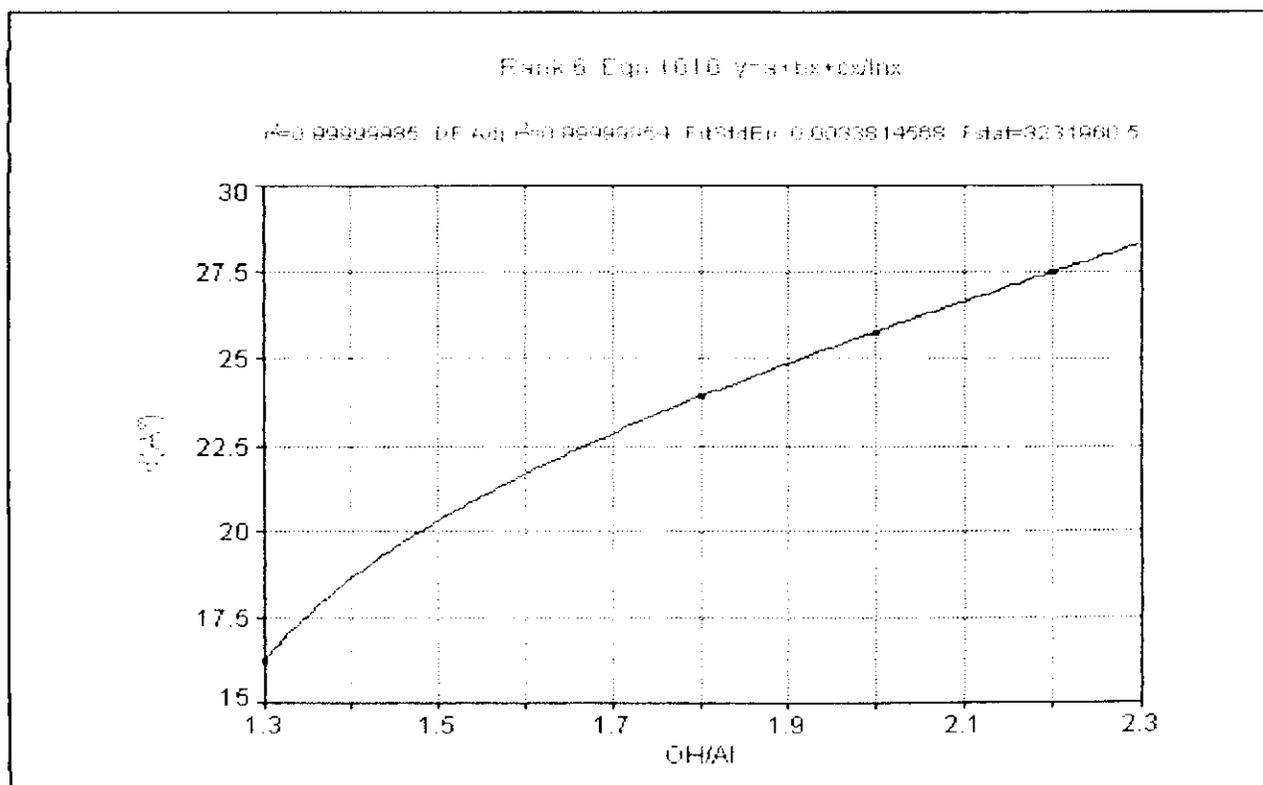


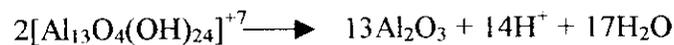
Figure 27 : Evolution de la distance basale en fonction du rapport OH /Al .

### Résultats et discussions

Les différentes matrices présentent des surfaces BET allant de 64 jusqu'à 273 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> nettement supérieures à celle de l'argile initiale purifiée (Mont-Na), indiquant par là, la réalité de l'insertion, en parfait accord avec les résultats de la diffraction des rayons X obtenus.

Les espacements basaux obtenus pour les feuillets de la montmorillonite sont confirmés. là aussi, par le développement des surfaces spécifiques.

On remarque d'après la figure 25 que la surface spécifique augmente avec le rapport OH/Al et est nettement supérieure à celle de l'argile initiale purifiée (Mont-Na) . Le rapport OH/Al (2,2) donne la surface spécifique la plus élevée. Ceci confirme un meilleur échange avec les polycations d'aluminium  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$  qui occupent les espaces interfoliaires, formant ainsi des piliers qui sont par la suite transformés après calcination en oxyde d'aluminium. Ce processus peut être expliqué par la réaction suivante :



A titre de comparaison, nous donnons dans le tableau 14 les valeurs de surface spécifique obtenues par d'autres auteurs.

**Tableau 14 : Comparaison des résultats de la surface spécifique.**

	Surfaces spécifiques (m <sup>2</sup> /g)
préparation de ZUBKOV et coll[39]	175
Préparation de OCCELLI et coll[34]	280
Echantillon ponté (OH/Al = 2,2)	273

Nous pouvons déduire d'après ces résultats que l'échantillon préparé présente une surface spécifique proche de celle de OCCELLI et coll. Elle est plus élevée que celle de ZUBKOV et coll. Il reste convenu que ces différences dans les valeurs dépendent des conditions opératoires choisies .

Le tableau 15 récapitule tous les résultats obtenus en terme de propriétés structurales pour la série d'échantillons préparés.

**Tableau 15 : Valeurs texturales caractéristiques des échantillons  
Préparés avec différents rapports**

échantillons	S(m <sup>2</sup> /g)	S <sub>μp</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mésop</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	r( A°)
2	64,5	29,7	34,8	0,1131	3,5
3	72,2	25,9	46,3	0,1350	3,7
4	92,9	34,9	58,0	0,1621	3,5
5	273,3	188,2	85,1	0,4892	3,5

2: Mont-Al (OH/Al=1,3); 3: Mont-Al (OH/Al=1,8); 4: Mont-Al (OH/Al=2);

5: Mont-Al (OH/Al=2,2).

S<sub>μp</sub> : surface des micropores.

S<sub>mésop</sub> : surface des mésopores , déterminée par différence entre la surface totale et la surface des micropores.

V<sub>p</sub> : volume total des pores déterminé par la méthode de GURVITSH [ANNEXE IV].

r : rayon moyen des pores calculé en utilisant l'équation de KELVIN [ANNEXE IV] et donc en supposant les pores cylindriques.

Exemple de calcul : dans le cas de l'échantillon (2),

$$\left. \begin{array}{l} \text{On a : } V_p = \pi r^2 h \\ S = 2\pi r h \end{array} \right\} \Rightarrow r = 2V_p/S$$

$$r = \frac{2 \times 0,1131 \times 10^{-6}}{64,5} = 3,5 \cdot 10^{-10}$$

$$r = 3,5 \text{ \AA}$$

### Commentaire

Le volume poreux total des échantillons intercalés augmente avec le rapport OH/Al ; la plus grande valeur est obtenue dans le cas du rapport OH/Al égal à 2,2 . Ceci confirme toutes nos hypothèses préalables.

Les rayons calculés par la méthode de KELVIN sont pratiquement les mêmes, ce qui explique la « régularité » conservée en fonction du traitement, seule la distance interfoliaire change, ce n'est pas la taille des pores qui change mais leur quantité.

**Références bibliographique :**

- 1- L.DOMANGE, J.FLAHAUT . Précis de chimie générale et chimie minérale, tome II.
- 2- C.I.RICH . clays and clay minerals, 16, 15-30, 1968.
- 3- M.NAWRAS HASSOUN .Silicates lamellaires pontés, synthèse, caractérisation et applications catalytiques, thèse de doctorat, Orléans, 1989.
- 4- MU JU SHENG et RICH . soil. Science. oc. proc ,1962.
- 5- M.SLAUGHIER et MILNE. clays and clay minerals, Washington, 1958.
- 6- PA HO HSU .clays and clay minerals,16, 303-311, 1964, 49. 106-115, 1968.
- 7- BROWN et NEWMAN. American Mineralogist .51. Mai-Juin, 1966.
- 8- S.SHAH et KODAMA. clays and clay minerals, 36, 397-402, 1988.
- 9- D.PLEE, FRIPIAT et CATINEAU. Clays and clay minerals, 35, 81-88,1987.
- 10- B.BENNIKOUS. Préparation d'argiles acides et à pilier de bonne stabilité thermique, application au craquage catalytique, thèse de magister sous la direction de CE.Chitour, ENP, 1985.
- 11- D.DEMRI, étude des propriétés catalytiques d'une bentonite algérienne et utilisation comme catalyseur de reforming, thèse de Magister sous la direction de CE.Chitour, ENP, 1986.
- 12- M.MANA, crackage catalytique d'une coupe pétrolière sur catalyseur acide à base de bentonite thèse de Magister sous la direction de CE.Chitour, ENP, 1991.
- 13- N.KERRI, contribution à l'élaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr appliqués au craquage catalytique du gaz oïl, thèse de Magister sous la direction de CE.Chitour, ENP, 1994.
- 14- E.SELMI, élaboration de catalyseurs à base de bentonite et de kieselguhr, application au cracking catalytique des hydrocarbures et des gasoil, thèse de Magister sous la direction de CE.Chitour. ENP, 1996.
- 15- R.ISSADI, comportement catalytique du palladium associé à des supports acides : utilisation de la montmorillonite pontée à l'aluminium et au zirconium comme supports, thèse de doctorat d'état sous la direction de CE.Chitour, février, ENP, 2001.
- 16- M.HOUARI, contribution à l'élaboration de catalyseurs à base de tuff pour le cracking catalytique de coupes lourdes, projet de fin d'étude, université de Blida ,1992.
- 17- H. ZOUIGHIR, adsorption des matières organiques de  $H_3PO_4$  par des bentonites pontées mixtement, projet fin d'étude, Université de Blida ,1992.

- 18- **H.KHALLAF, O.BOURAS et V.PERRICHON**. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials* 141-150, 1997.
- 19- **O.BOURAS**, synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite, thèse de magister, Université de Blida, 1992.
- 20- **A.BENDJAMAA**, étude des bentonites algériennes : application à la décoloration des huiles ; thèse de magister ; ENP ; 1981
- 21- **C.A.JOUENNE** –traité de céramique et matériaux minéraux .édition sept. Paris, 657, 1975.
- 22- « Méthodes physiques d'analyse » Laboratoire centrale de la SONAREM, BOUMERDES ALGER.
- 23- **B.CLAUDEL**. La catalyse au laboratoire et dans l'industrie, édition Masson, Paris, 1967.
- 24- **F.GONWAZALEZ .C.PESQUERA ;I.DENITO ;E.HERRERO ; C.PONCIO ;S.CASUSCELLI** . *Applied catalysis A*, 181, 1, 71-76, 1999.
- 25- **L.BERGAOUI, J.F.LAMBERT, H.SUQUET, M.CHE**. *J.Chim.Phy*, 92, 1486-1505, 1995
- 26- **R.ISSADI**, élaboration de nouveaux catalyseurs à base de la bentonite : déshydrogénation de l'éthylbenzène. Thèse de Magister sous la direction de N.Mesboua, 1990.ENP
- 27- **U.MINGELGRIN;L.KLIGER; M.GAL et S.SALATZMAN** .*clays ad clay minerals*, 26, 299-307, 1978
- 28- **F. H GILLERY**. *Am. Mineralog*, 44, 806, 1959.
- 29- **OH-YUN KWON, KYEONG-WON PARK et SOON-YOUNG JEONG**, *Bull. Korean Chem. Soc*, 22, 7,2001
- 30- **P.DU CHAUFOUR** « précis de pédologie » édition Masson et Cie, Paris, 1974.
- 31- **DJ ;HADJ BACHIR**. Préparation et caractérisation de catalyseur au palladium supporté sur montmorillonite pontée à l'Al<sub>13</sub>, thèse de magister, université de Blida, juillet 2001.
- 32- **F.MOHALLEBI**. Contribution à l'étude de la bentonite de Mostaganem et échange de cations Cu et Zn, thèse de magister ; E NP ; 1983.
- 33- **HUNG-EN LIN et AN-NAN KO**. *Journal of the chinese chemical society*,47,509-518,2000.
- 34- **M.L.OCCELLO et R.M.TINDWI**. *clays and clay mineral*, 31, 22,1983.
- 35- **S.SHAH et KODAMA**. *clays and clay minerals*, 36, 397-402, 1988.
- 36- **CE.CHITOUR** chimie de surface , « introduction à la catalyse » OPU Alger,1981.
- 37- **BRUNAUER.S, EMMET.P.H, et TELLER.E.Z**. *Amer.Chem.Soc*, 60, 309-319, 1938.

38- K.S.W.SING, D.H.EVERETT, R.A.W.HAUL, L.MOSCOU, R.A.PIEROTTI, J.ROUQUEROL et T.SIEMIENIEWSKA, Pure and App .Chem, 57, 603, 1985.

39- S.A.ZUBKOV, L.M.KUSTON, V.B.KAZASKY, G.FETTER, O.TICHIT et F.FIGUERAS. Clay and Clay Minerals, 42, 4, 421-427, 1994.



## IV TESTS CATALYTIQUES : Hydrocracking des n-alcane.

### IV.1 INTRODUCTION

Comme le cracking simple, l'hydrocracking convertit les fractions hydrocarbonées lourdes en des coupes plus légères hautement valorisables. Les procédés d'hydrocraquage traitent des charges variées allant des naphthas lourds à certaines coupes obtenues par distillation sous vide.

Le cracking catalytique s'opère à haute température (500°C), sous des pressions faibles et sans hydrogène, le cokage est alors important. A l'inverse, l'hydrocraquage est effectué à des températures moyennement élevées (350°C - 430°C) et sous forte pression d'hydrogène (100-200 bars).

En ce qui concerne les produits obtenus, le cracking catalytique ne fournit qu'une seule coupe intéressante : l'essence qui possède un bon indice d'octane, alors que les kérosènes et gasoils produits sont de mauvaise qualité. L'hydrocraquage permet d'obtenir des produits de bonne qualité, comme le kérosène et le gasoil ; par contre le naphtha produit est pauvre en structure aromatique et possède donc un indice d'octane faible mais sa forte teneur en structures naphthéniques en fait une excellente charge de reforming catalytique [1].

L'importance de la présence d'hydrogène à ce stade précis de la production est multiple:

- Augmenter l'activité catalytique;
- Travailler à plus basse température et de manière plus sélective ;
- Diminuer la formation de coke ;
- Contribuer à la formation de produits saturés et ramifiés .

Le chapitre précédent nous a permis de sélectionner le meilleur échantillon afin d'étudier les performances catalytiques dans les réactions d'hydrocraquage.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à l'hydro conversion du n-nonane en présence de catalyseur Mont-Al (OH/Al=2,2) . Les propriétés catalytiques de ce dernier seront comparées à celles de la Mont-Al(OH/Al=2,2) imprégnée en plus avec du platine (Mont-Al-Pt).



## IV.2 CONDITIONS OPERATOIRES DES TESTS CATALYTIQUES

Nous empruntons à titre d'application, les manipulations réalisées à Strasbourg dans le laboratoire du professeur GARIN par Mme HADDOUM, chargée de cours.

La réaction d'hydrocraquage du n-nonane (n -paraffines) est réalisée en phase gazeuse dans un micro-pilote conçu au LMSPC (Laboratoire de Matériaux, Surface et Procédés de Catalyse), qui est représenté par la figure 29. Le micro-pilote appelé « bâti flux » est entièrement réalisé en verre où les paramètres expérimentaux peuvent être contrôlés.

Une masse de 0,1g de catalyseur est introduite dans un réacteur en quartz muni d'un fritté (figure 28). celle ci est mise dans un four, réglé à la température souhaitée à l'aide d'un régulateur de température, la mesure de la température du catalyseur se fait à l'aide d'un thermocouple placé au niveau du lit catalytique. La réaction se fait à 400°C.

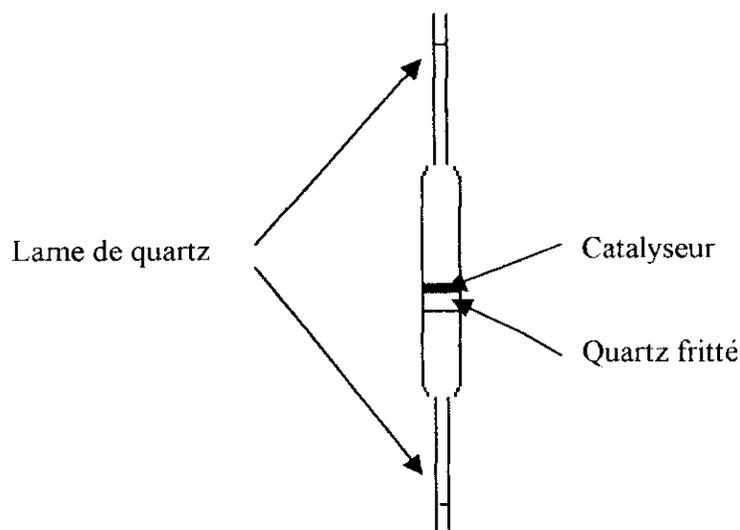
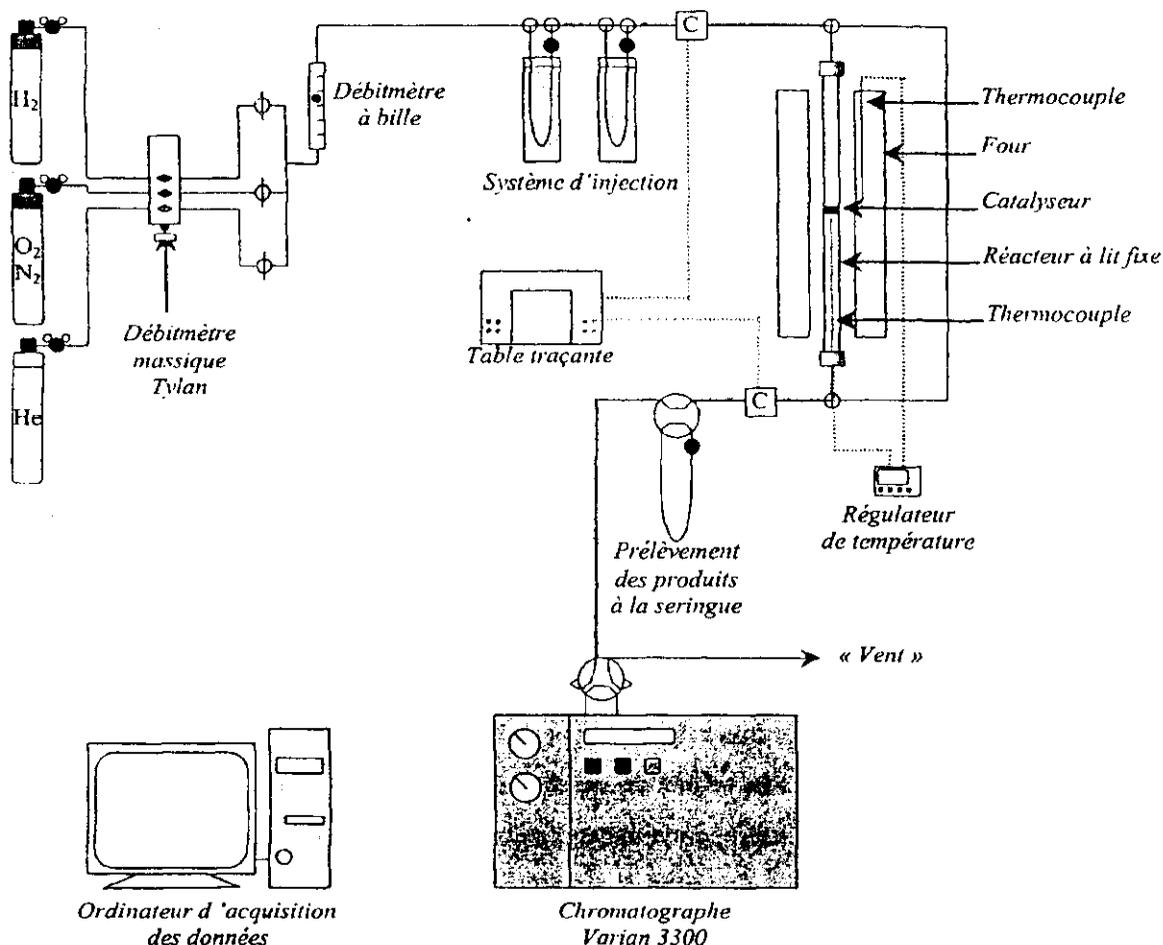


Figure 28: Schéma du réacteur en quartz

L'introduction du réactif est assuré en faisant passer le flux d' $H_2$  par un saturateur contenant l'hydrocarbure désiré ( n-nonane), la tension de vapeur de l'hydrocarbure est déterminée par la température du saturateur, cette tension de vapeur est fixée à 5,5 torr, ce qui conduit à définir la température du saturateur dans notre cas (n-nonane) cette température est de 25°C.



Les produits de la réaction sont prélevés sous forme gazeuse et sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.



**Figure 29** : schéma du micro-pilote « bâti flux » catalytique sous flux d'hydrogène ( Thèse d'état de Mme HADDOUM, en préparation) .

### IV.3 ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Les interprétations des manipulations réalisés à Strasbourg ont été faites à Alger au sein de l'équipe catalyse.

Les produits de la réaction catalytique sont séparés identifiés et quantifiés par l'utilisation de la technique de chromatographie de partage (gaz-liquide) en phase gazeuse, 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 50 m de long.

L'identification des différents pics est donnée dans le tableau 16 , les composés de sortie sont classés selon le numéro de sortie correspondant à leurs temps de rétention.



Tableau 16 : Temps de rétention relatifs des alcanes détectés en CPG VARIAN 3300.

Numéro	hydrocarbures	Abréviation	Temps de rétention relatifs au nC7	Numéro	hydrocarbures	Abréviation	Temps de rétention relatifs au nC7
1	C1	Methane	0.189	22	2,2-DMHx	2,2-diméthylhexane	1.042
2	C2	Ethane	0.203	23	2,5-DMHx	2,5-diméthylhexane	1.060
3	C3	propane	0.238	24	2,4-DMHx	2,4-diméthylhexane	1.067
4	iC4	isobutane	0.293	25	3,3-DMHx	3,3-diméthylhexane	1.088
5	nC4	butane	0.339	26	2,3-DMHx	2,3-diméthylhexane	1.128
6	2-MB	2-méthylbutane	0.511	27	2-MHP	2-méthylheptane	1.135
7	nC5	pentane	0.605	28	4-MHP	4-méthylheptane	1.143
8	2,2-DMB	2,2-diméthylbutane	0.714	29	3-MHP	3-méthylheptane	1.156
9	2,3-DMB	2,3-diméthylbutane	0.765	30	nC8	octane	1.221
10	2-MP	2-méthylpentane	0.771	31	2,2DMHp	2,2-diméthylheptane	1.281
11	3-MP	3-méthylpentane	0.795	32	2,4-DMHp	2,4-diméthylheptane	1.293
12	nC6	hexane	0.822	33	2,6-DMHp	2,6-diméthylheptane	1.311
13	2,2-DMP	2,2-diméthylpentane	0.868	34	3,5-DMHp	3,5-diméthylheptane	1.335
14	2,4-DMP	2,4-diméthylpentane	0.876	35	2,5-DMHp	2,5-diméthylheptane	1.344
15	2,2,3-TMB	2,2,3-triméthylbutane	0.891	36	3,3-DMHp	3,3-diméthylheptane	1.352
16	3,3-DMP	3,3-diméthylpentane	0.924	37	3,4-DMHp	3,4-diméthylheptane	1.382
17	2-MHx	2-méthylhexane	0.941	38	2,3-DMHp	2,3-diméthylheptane	1.412
18	2,3-DMHp	2,3-diméthylheptane	0.948	39	4-MO	4-méthyloctane	1.424
19	3-MHx	3-méthylhexane	0.958	40	2-MO	2-méthyloctane	1.434
20	3-EP	3-éthylpentane	0.977	41	3-MO	3-méthyloctane	1.465
21	nC7	heptane	1.000	42	n-C9	nonane	1.581

#### IV.4 PREPARATION DE CATALYSEUR IMPREGNE AVEC DU PLATINE

Dans cette partie du travail, une masse du platine a été incorporée. Une masse de sel de platine ( $H_2PtCl_6$ ) calculée pour obtenir une solution de  $10^{-2}M$  en platine est dissoute dans de l'eau distillée. Un volume de cette solution est calculé pour avoir un catalyseur à 1% en masse. On additionne ensuite ce volume à 0,5 g de Mont-Al. On laisse sous agitation jusqu'à la décoloration de la solution.

Après imprégnation, l'eau est évaporée lentement à l'aide d'une plaque chauffante, le séchage de l'échantillon se poursuit dans une étuve à  $120^{\circ}C$  pendant une nuit.

Le catalyseur préparé est calciné à  $400^{\circ}C$  pendant 2h avec une rampe de montée en température de  $10^{\circ}C/min$  dans un four sous air, ensuite il subira une réduction à  $400^{\circ}C$  sous flux d'hydrogène pendant 3 heures.

#### IV.5 ETUDE COMPARATIVE DES CATALYSEURS

##### IV.5.1 Détermination du taux de conversion total

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  $\alpha\%$  s'écrit :

$$\alpha\% = 100 \cdot (R_i - R_f) / R_i = 100 \times (1 - X_R)$$

$X_R$  : fraction molaire du réactif R dans le catalysât.

$X_R + X_{isom} + X_{crack} = 1$  Où  $X_{isom}$  et  $X_{crack}$  sont respectivement les fractions molaires des isomères et des produits craqués.

**IV.5.2 Détermination de l'indice d'octane par chromatographie gazeuse :**

L'indice d'octane (NO) est l'une des caractéristiques les plus importantes dans l'industrie. Il présente la capacité anti-détonante d'un carburant.

Le calcul est effectué en considérant les indices individuels ( $NO_i$ ) des constituants éluants avant le  $n-C_{12}$  (limite supérieure des essences).

Si on admet comme Nelson [2] que les indices d'octane sont pondérables alors les indices d'octane se calculent selon la formule :

$$NO = \sum x_i NO_i$$

Où  $x_i$  est le % en poids de l'hydrocarbure  $i$ .

et  $NO_i$  est l'indice d'octane de l'hydrocarbure  $i$ .

Anderson Sharkey et Walsh [3] ont donné des valeurs d'indices d'octane pour les hydrocarbures purs et pour les groupes d'hydrocarbures (ANNEXE V).

**IV.5.3 Résultats et discussions**

L'analyse quantitative des différents produits est basée sur la mesure des surfaces des pics chromatographiques, qui sont proportionnelles aux masses des produits, en supposant que le détecteur a la même sensibilité vis-à-vis de chaque produit.

**IV.5.3.1 Hydro-conversion du n-nonane**

L'hydro-conversion du n-nonane a été réalisée à 400°C, les produits formés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, l'ordre de sortie est donné dans les tableaux 19 et 20.

**Tableau 19 :** Résultats de l'hydroconversion en présence de Mont-Al-Pt

	Ordre de sortie	Hydrocarbure	$x_i$ (%)	
phase gazeuse	1	Methane	22,90	82,15%
	2	Ethane	27,79	
	3	Propane	25,29	
	4	Isobutane	1,68	
	5	Butane	4,49	
Phase liquide	6	2-méthylbutane	0,38	17,85%
	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 20 : Résultats de l'hydroconversion en présence de Mont-Al (OH / Al =2,2)calcinée.

	Ordre de sortie	Hydrocarbure	xi	
Phase gazeuse	1	Methane	1,86	22,49%
	2	Ethane	2,59	
	3	Propane	5,76	
	4	Isobutane	4,43	
	5	Butane	7,85	
Phase liquide	6	2-méthylbutane	7,04	77,51%
	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-méthylheptane	0,99	
	20	n-nonane	44,98	
	Produits	100		

En examinant les tableaux 19 et 20 nous remarquons :

- ✓ L'absence d'oléfines, d'aromatiques et de cycliques parmi les produits de réaction ceci est due à la présence de l'hydrogène.
- ✓ Dans le cas du catalyseur Mont-Al-Pt, les produits de craquages tels que le méthane, l'éthane et le propane sont majoritaires (82,15%) contre 22,49% pour l'autre catalyseur.
- ✓ Dans la cas du Mont-Al, la quasi-totalité des produits sont des isomères, liquides.

### Discussion

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 pour les deux 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.

**IV.5.3.2 Le taux de conversion total :**

Le tableau 21 suivant présente le taux de conversion total  $\alpha$  du n-nonane dans le cas des deux catalyseurs : la Mont-Al et la Mont-Al-Pt.

**Tableau 21** : taux de conversion du Mont-Al et Mont-Al-Pt.

catalyseurs	Taux de conversion ( $\alpha$ % )
Mont-Al	55
Mont-Al-Pt.	99

L'imprégnation du catalyseur avec du platine entraîne une augmentation du taux de conversion, ce qui nous permet de déduire que le pouvoir craquant quantitatif augmente aussi.

- **Taux de conversion de la phase liquide :**

Nous avons calculé les taux de conversion de la phase liquide  $\alpha_L$ , sans tenir compte de la phase gazeuse et ceci pour chaque catalyseur, les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau 22** : Taux de conversion de la phase liquide.

catalyseurs	Taux de conversion ( $\alpha_L$ % )
Mont-Al	32,5
Mont-Al-Pt.	17,4

On peut constater que le catalyseur Mont-Al donne beaucoup plus de produits de craquage dans la phase liquide qui est formée essentiellement d'isomères car le taux de conversion de la phase liquide de ce catalyseur est presque deux fois plus important que pour le catalyseur Mont-Al-Pt qui possède un taux de conversion de la phase liquide de l'ordre de 17,4% ; ce dernier a le pouvoir de former surtout des gaz par des réactions de craquage poussées suivies de réactions d'hydrogénation évitant ainsi la production d'oléfines .

**IV.5.3.3 Indice d'octane NO :**

Les indices d'octane des différentes familles d'hydrocarbures ainsi que leurs pourcentages massiques en présence des deux catalyseurs sont présentés dans les tableaux 23, 24.

**Tableau 23** : Indices d'octane des hydrocarbures en présence du catalyseur Mont-Al-Pt

Hydrocarbure	xi (%)	NO
C1	22,90	103
C2	27,79	103
C3	25,29	103
iC4	1,68	103
nC4	4,49	95
2-MB	0,38	85.5
nC5	0,67	62
3,3-DMP	12,90	85
2,2-DMHx	1,89	73
2,2DMHp	0,23	82
2,4-DMHp	0,14	82
2-MO	1,20	70
n-C9	0,43	70
Produits	100	98.79

**Tableau 24** : Indices d'octanes des hydrocarbures en présence du catalyseur Mont-Al

Hydrocarbure	xi	NO
C1	1,86	103
C2	2,59	103
C3	5,76	103
iC4	4,43	103
nC4	7,85	95
2-MB	7,04	85.5
nC5	7,14	62
2,2-DMB	1,78	92
3-MP	1,03	98
2,2-DMP	4,26	74
2,3-DMP	1,21	74
nC7	2,03	0
2,2-DMHx	0,87	73
2,5-DMHx	1,09	73
2,4-DMHx	0,42	73
3,3-DMHx	1,31	106
4-MHp	2,51	25
2,4-DMp	0,39	70
3-MO	0,99	70
n-C9	44,98	70
Produits	100	76

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 la totalité du n-nonane est transformé.

Les produits de craquage dans le cas le Mont-Al-Pt sont essentiellement issus de réactions de déméthylation (formation de C1,C2, C3 et C4).

La réaction de l'hydrocraquage pour le catalyseur Mont-Al conduit à la formation d'isomères. Nous constatons que dans le cas du catalyseur Mont-Al-Pt, les produits



d'hydrocraquage présentent un NO élevé (NO = 99) alors que dans le cas du catalyseur Mont-Al le NO n'est que de 76.

Le tableau suivant résume les valeurs des indices octane des phases liquides et gazeuse ainsi que les rendements de chaque phase.

**Tableau 25** : valeurs des indices d'octane et des rendements de chaque phase.

	Mont-Al-Pt	Mont-Al
Rendement liquide $\xi_L$	18	77
Rendement gazeuse $\xi_G$	82	23
NO <sub>L</sub> (liquide)	81	69
NO <sub>G</sub> (gaz)	102	100
NO (total)	99	76

Cependant même en ne tenant pas compte des gaz pour les deux catalyseurs, le catalyseur Mont-Al-Pt présente toujours le meilleur indice d'octane.



---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

- 1-N.CHOUDARY et D.N.SARAF, Ind.Eng.Chem, Proc.Res.Dev,14, 2,1975.
- 2- W.L.NELSON .petroleum refinery engineering, Founth edition, New York, 1958.
- 3-P.ANDERSON,CJ.M.SHARKEY,R.P.WALSH. Journal of institute of petroleum, 58, 560, 12, Mars 1972.

## CONCLUSION :

Cette recherche avait pour but principal la synthèse et la caractérisation des montmorillonites pontées. Pour cela nous avons utilisé la bentonite brute de MAGHNIA comme matière de base pour réaliser ces matériaux pontés.

Le premier résultat important auquel nous sommes arrivés est la bonne purification des échantillons préparés (Mont-Na) grâce aux divers traitements (dispersion ; lavages répétés à l'eau distillée et centrifugation) ; ce résultat est confirmé par la DRX et la spectroscopie IR qui montrent clairement la réussite du procédé de purification.

Le deuxième résultat important de cette étude est la bonne maîtrise du pontage de la montmorillonite sodique par les polymères d'aluminium car nous avons réussi en effet à synthétiser des matériaux avec des distances basales allant jusqu'à  $27\text{\AA}$  et qui sont stables même à des températures supérieures de  $500^{\circ}\text{C}$ .

Ces échantillons sont préparés en utilisant différents rapports OH/Al ; l'échantillon de rapport OH/Al égal à 2,2 présente la plus grande surface spécifique ainsi qu'une plus importante distance basale. Sur la base des résultats obtenus ; nous avons montré que le pontage était en fonction de la quantité des polymères.

Les échantillons pontés présentent des surfaces spécifiques nettement supérieures à celle de la bentonite purifiée indiquant la réalité de l'insertion des polymères.

L'intercalation du polymère d'aluminium se fait par échange cationique du sodium facilement échangeable grâce à la capacité que possède le minéral de remplacer tous ses cations compensateurs ; par l'analyse physico chimique ; nous avons constaté que la capacité d'échange cationique des matériaux intercalés est réduite à cause de l'irréversibilité du processus de pontage.

Nous avons obtenu dans le cas de la Mont-Al (OH/Al=2,2) une distance basale de même ordre de grandeur que celle de Kodamas et Col.

Du fait des propriétés physico-chimiques intéressantes présentées par le catalyseur Mont-Al (OH/Al=2,2), nous avons utilisé ce dernier comme support catalytique dans la réaction d'hydroconversion du n-nonane. Les résultats des tests catalytiques comparés à ceux obtenus avec le même catalyseur mais cette fois ci imprégné avec du platine (1% Pt) nous a permis de constater que dans le cas du catalyseur Mont-Al-Pt, les produits formés sont principalement des gaz (82,15%) au contraire du catalyseur Mont-Al. La conversion totale est largement supérieure pour le catalyseur au platine. Cependant, le taux de conversion de la phase liquide dans le cas du catalyseur Mont-Al est deux fois plus important.

Enfin, il est à noter que dans tous les cas, le catalyseur ponté, avec ajout de platine donne pour la réaction sonde considérée, le meilleur NO aussi bien globale ; qu'en ne considérant que la phase liquide.

Une suite de ce travail qui se poursuit, consiste à étudier les performances des cinq catalyseurs préparés, avec ou sans platine, à la fois pour les trois réactions sondes, avec le n-nonane ; le naphène et l'aromatique.

Ensuite il s'agira de continuer avec le meilleur catalyseur (vraisemblablement celui avec un rapport OH/Al=2,2) pour une fraction pétrolière simulée.

La dernière étape consiste à envisager des réactions de cracking de fractions pétrolières. pour approcher les conditions industrielles.

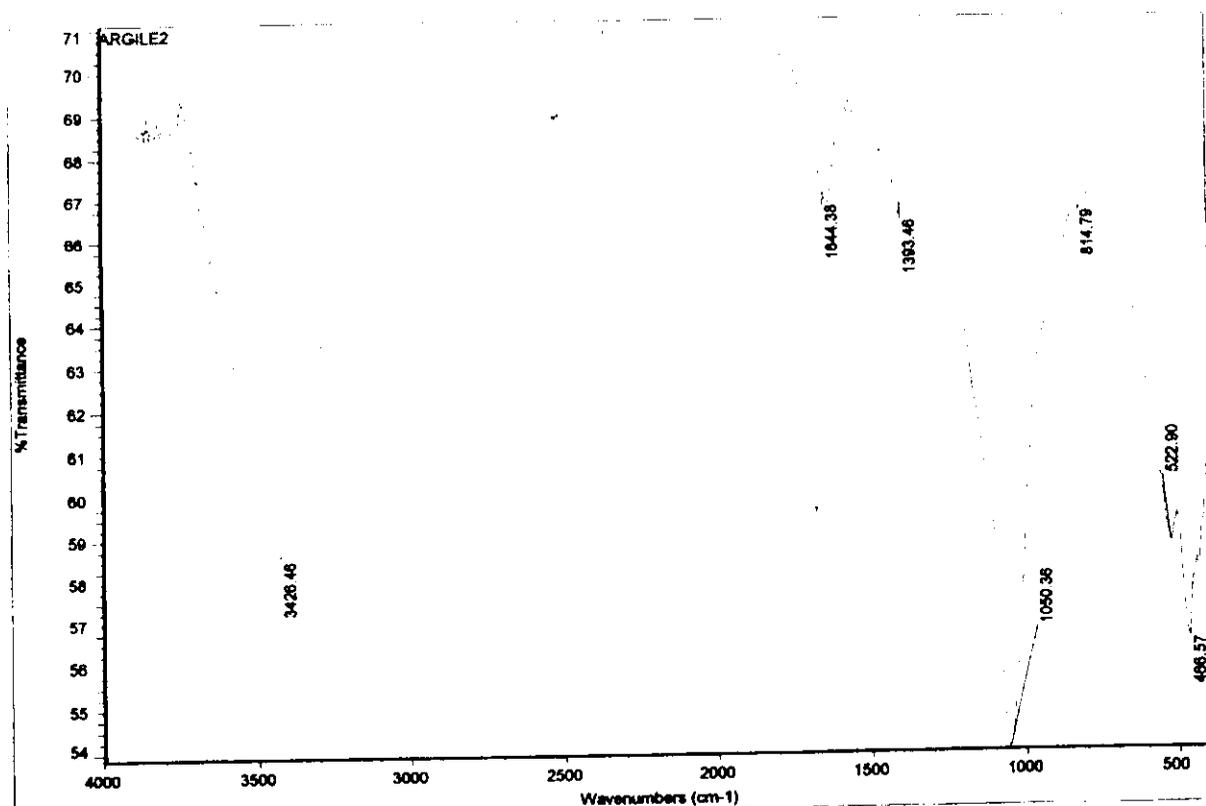


Figure I.1 : Spectre infrarouge de la Mont-Al (OH/Al=1,3).

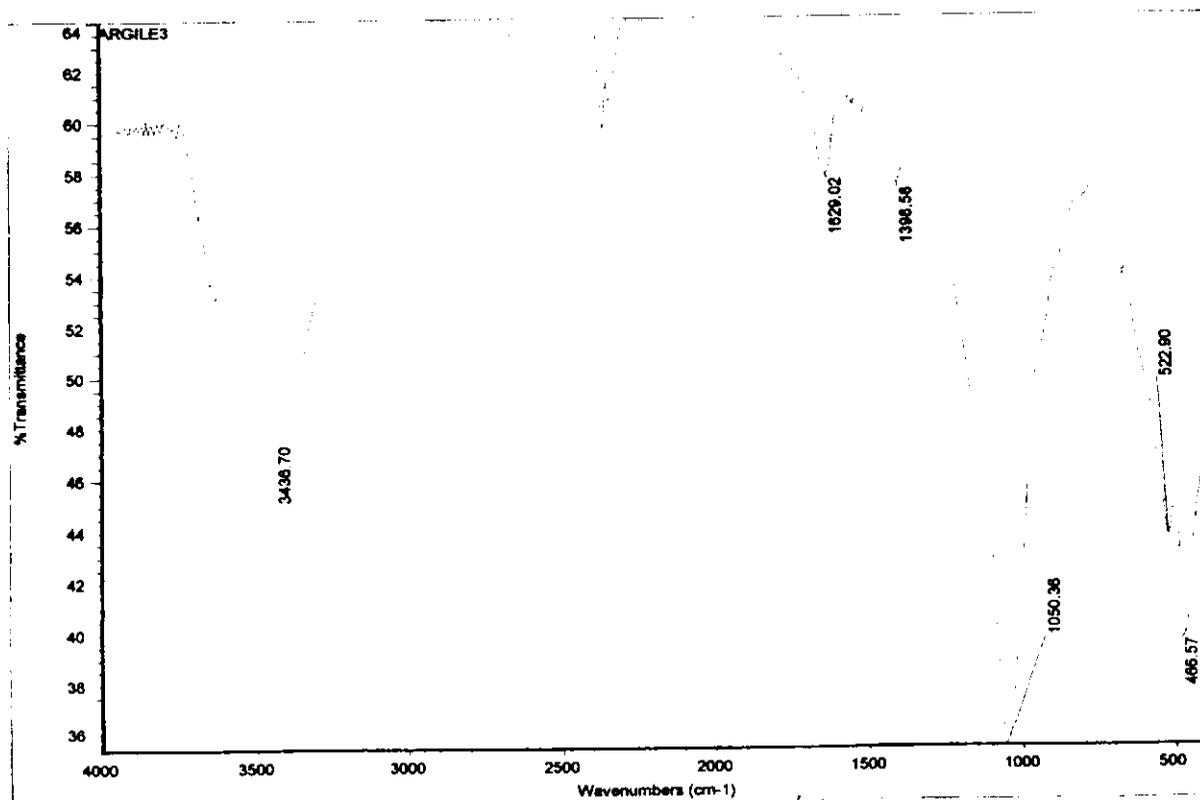


Figure I.2 : Spectre infrarouge de la Mont-Al (OH/Al=1,8).

# ANNEXE I : Spectres infrarouge

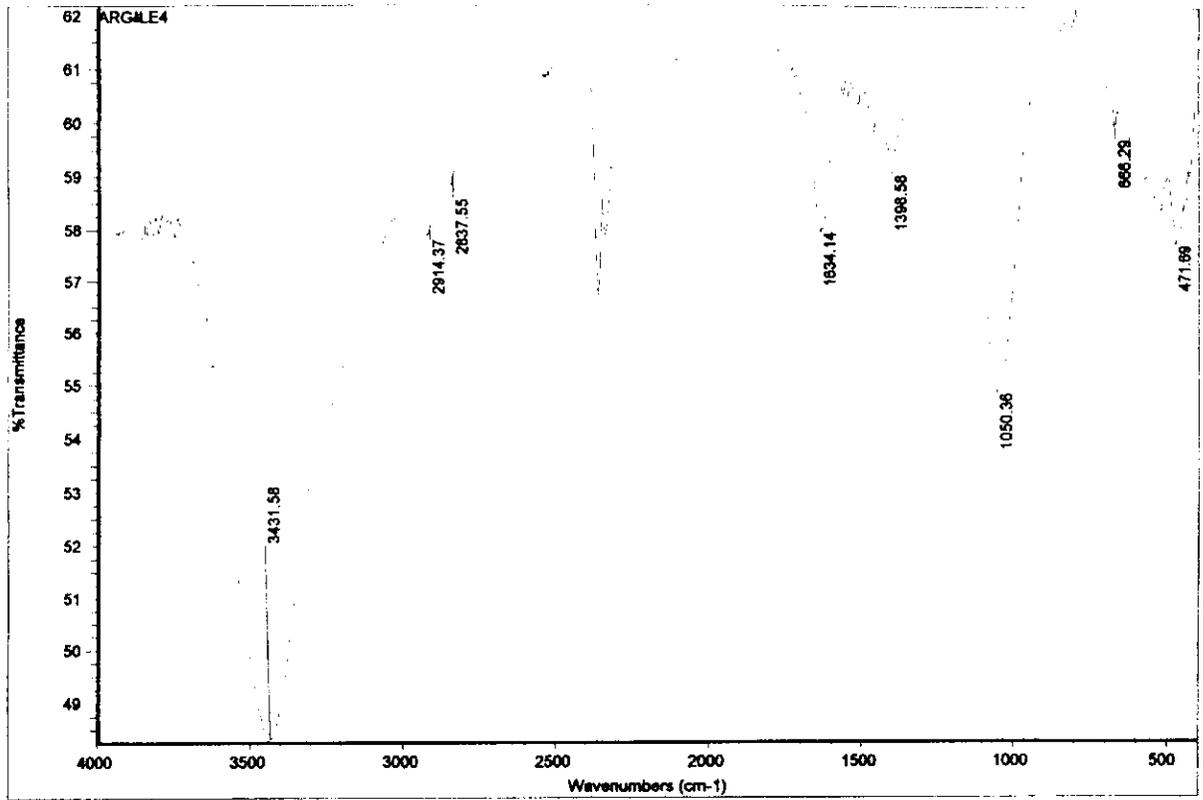


Figure I.3 : Spectre infrarouge de la Mont-Al (OH/Al=2).

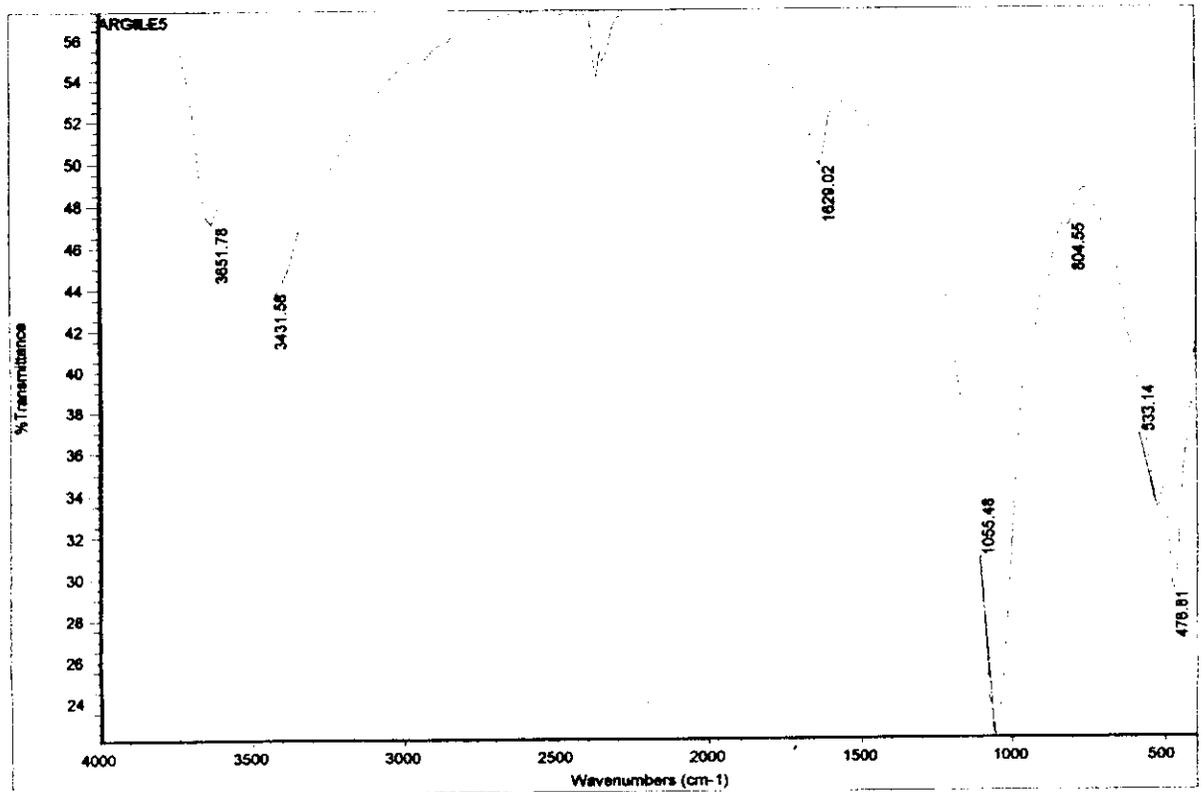


Figure I.4 : Spectre infrarouge de la Mont-Al (OH/Al=2,2).

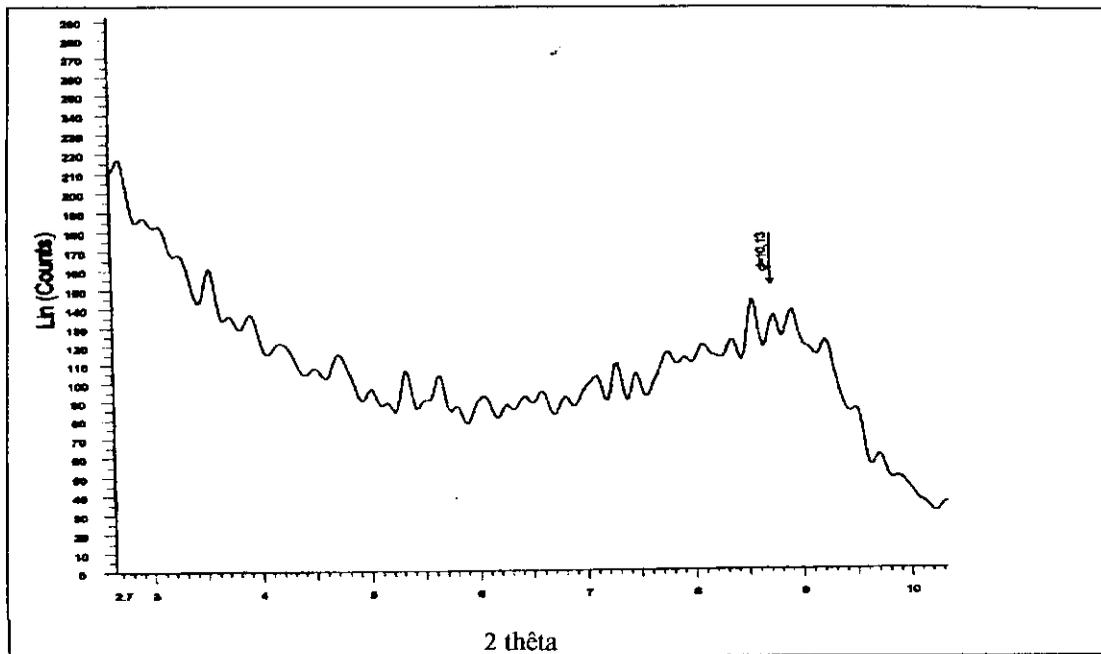


Figure II.1 : Diffractogramme de la Mont-Na calcinée.

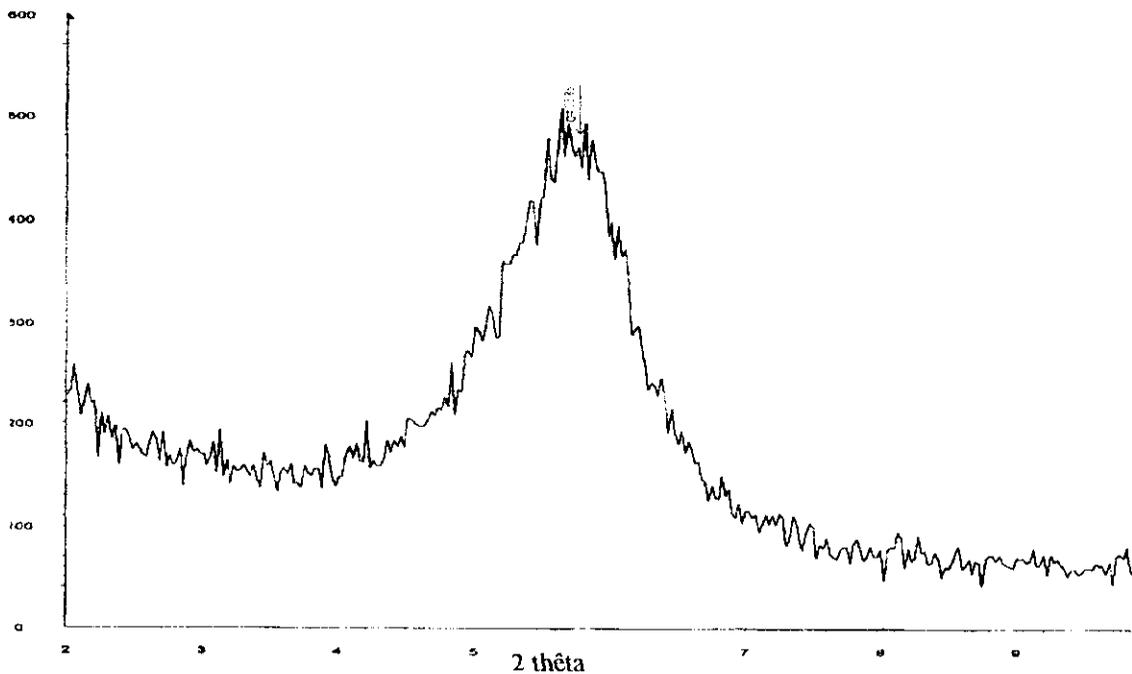


Figure II.2 : diffractogramme de la Mont-Al ( OH/Al= 1,8) calcinée.

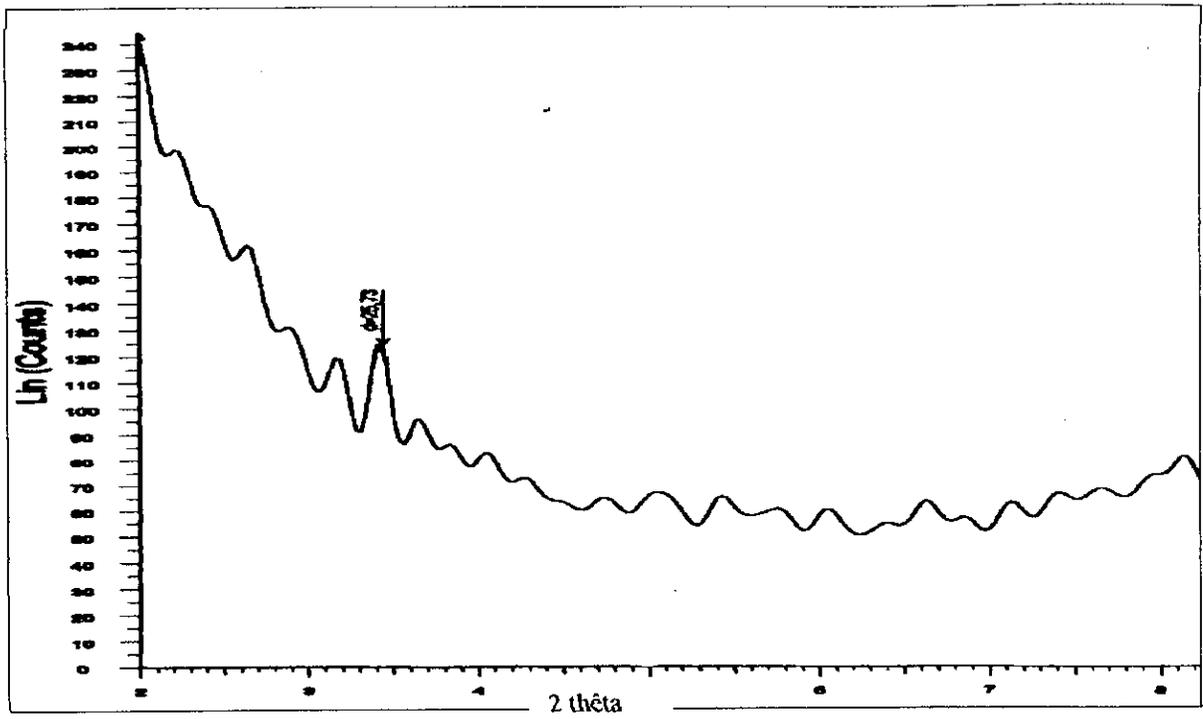


Figure II.3 : diffractogramme de la Mont-Al ( OH/Al= 2) calcinée.

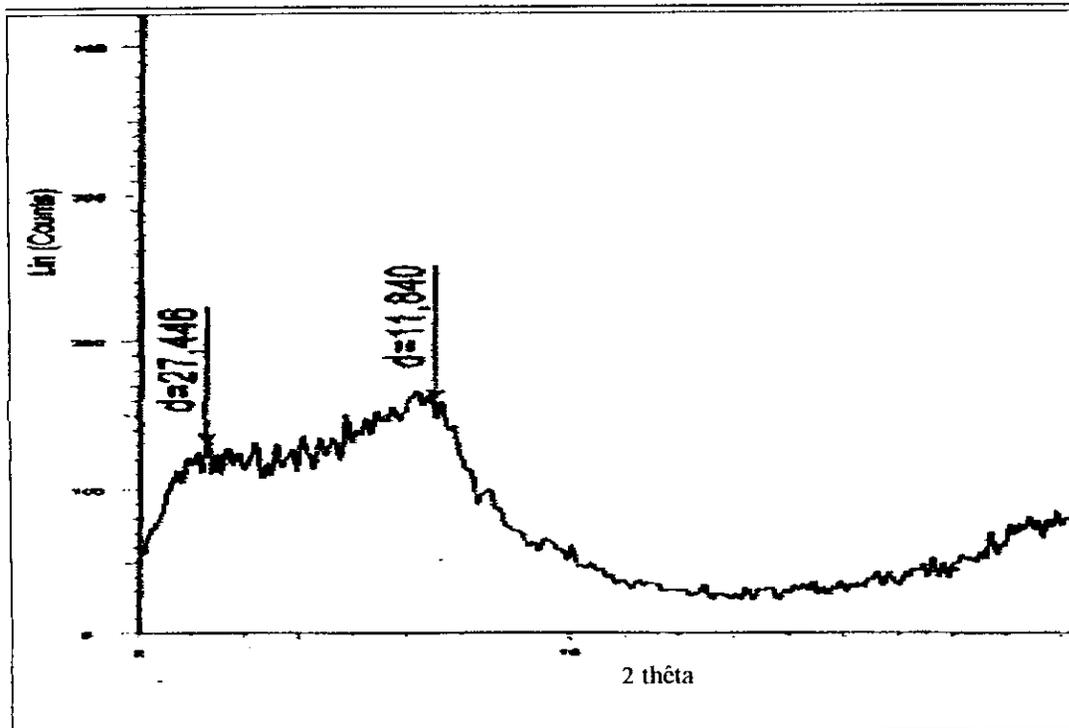
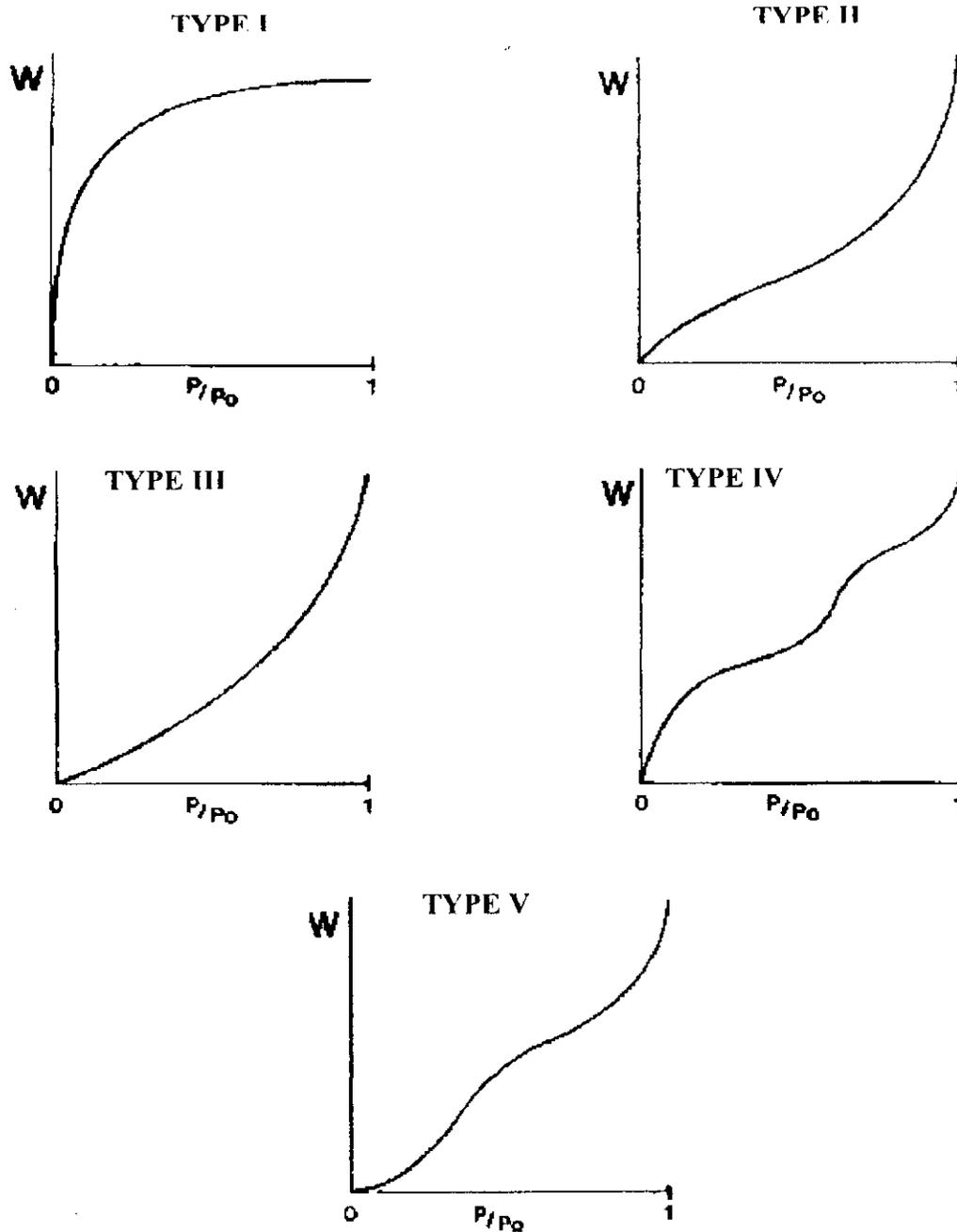


Figure II.4 : Diffractogramme de Mont-Al (OH/Al =2,2) calcinée.



**Figure III.1 :** différents types d'isothermes d'adsorption et de désorption .

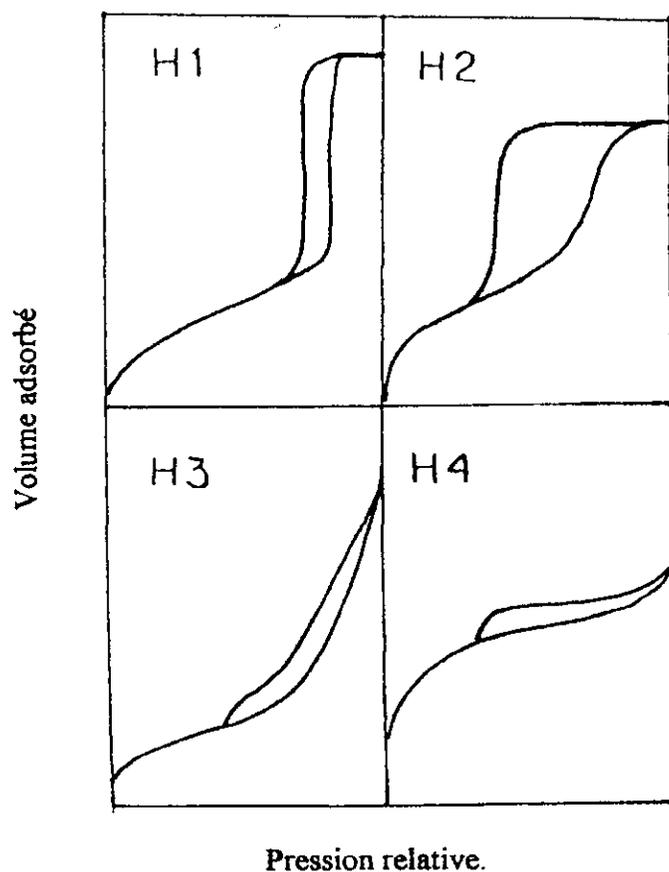
Type I : solide peut poreux ou pas poreux.

Type II : courante

Type III : assez rare ( $r > 200 \text{ \AA}$ ) .

Type IV : courante.

Type V : assez rare ( $25 < r < 200 \text{ \AA}$ ).



**Figure III.2** : les formes possibles de la boucle hystérésis.

H1 se rencontre quand il y a des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme (agglomérats) ;

H2 s'observe quand la répartition des pores est moins bien définie (en forme de Bouteilles) ;

H3 et H4 sont rencontrés quand les particules s'entassent en feuillets (micropores).

**Détermination du volume poreux total :**

Ce volume n'est autre que la quantité d'adsorbat fixée sur l'échantillon au voisinage immédiat de la pression de saturation  $P_0$ . Il est exprimé en volume d'azote liquide et permet d'évaluer le volume poreux total de l'échantillon. Il est déterminé lors des mesures de porosité après saturation de l'échantillon juste avant le début des désorptions successives, il se calcule par la méthode Gurvitch [1], comme suit :

$$V_p = 0,001546 V_a$$

Où  $V_p$  est le volume total des pores,  $V_a$  le volume adsorbé à la saturation, 0,001546 est une constante empirique.

**Détermination de rayons de pore par l'équation de KELVIN [2]:**

Soit un liquide placé dans un cylindre de rayon  $r$ , qu'il mouille parfaitement, soit  $P$  la tension de vapeur en équilibre avec le liquide au dessous du ménisque sphérique concave de rayon  $r$ .

Si  $h$  est la hauteur du liquide dans le tube, la volume du liquide est :

$$V = \pi r^2 h$$

La surface s'écrira :

$$S = 2\pi r h$$

D'où :

$$r = 2V/S$$

**Références bibliographiques :**

- 1-L.GURVITSH ; J.Phy.Chem.Soc.Rosers.47, 805, 1915.
- 2- CE. CHITOUR ; physico-chimie des surfaces , volume 2 , , édition OPU, 1992

Tableau V.1 : définition des groupes d'hydrocarbures

N° des groupes	composés
1	Components eluting before n-butane
2	<i>n</i> -Butane
3	Components between n-Butane and isopentane
4	Isopentane
5	Components eluting between isopentane and n-pentane
6	<i>n</i> -Pentane
7	Components eluting between n-Pentane and 2-methyl pentane
8	2- and 3- methyl pentane and components eluting between 2- and 3- methylpentane
9	Components eluting between 3-methylpentane and n-hexane
10	<i>n</i> -hexane
11	Components eluting between n-hexane and benzene
12	Benzene
13	Components eluting between benzene and 2-methylhexane
14	2- and 3- methylhexane and components eluting between 2- and 3- methylhexane
15	components eluting between 3-methylhexane and n-heptane
16	<i>n</i> -heptane
17	Components eluting between n-heptane and toluene
18	Toluene
19	Components eluting between toluene and 2-methylheptane
20	2- and 3-methylheptane and components eluting between 2- and 3- methylheptane
21	Components eluting between 3-methylpentane and n-octane
22	<i>n</i> -Octane
23	components eluting between n-octane and ethylbenzene
24	Ethylbenzene
25	Components eluting between ethylbenzene and p-xylene
26	<i>p</i> -xylene plus <i>m</i> -xylene
27	Components eluting between <i>m</i> -xylene and <i>o</i> -xylene
28	<i>o</i> -xylene
29	Components eluting after <i>o</i> -xylene up to and including n-nonane
30	Components eluting between n-nonane and n-decane
31	<i>n</i> -decane and components eluting after n-decane

Tableau V.2 : indice d'octane des hydrocarbures et leur densité moyenne.

N° de groupe	Principale classe des composés présents dans le groupe	Densité moyenne	Indice d'octane NO
1	C4 Isoparaffins and olefins	0,5600	103,0
2	C4 n-paraffins	0,5844	95,0
3	C4 Olefins	0,6000	85,5
4	C5 Isoparaffin	0,6248	92,3
5	C5 Olefins	0,6557	90,0
6	C5 n-paraffins	0,6312	62,0
7	C5 olefins and naphthene, C6 olefins and isoparaffins.	0,6540	92,0
8	C6 isoparaffins	0,6579	74,0
9	C6 olefins	0,6910	98,0
10	C6 n-paraffin	0,6640	25,0
11	C6 olefins and naphthene , C7 olefins and isoparaffins.	0,6780	93,0
12	C6 aromatic	0,8846	110,0
13	C6 naphthene, C7 olefins, isoparaffins and naphthene	0,6780	85,0
14	C7 n-paraffins	0,6780	47,0
15	C7 olefins, naphthenes and isoparaffins, C8 isoparaffins	0,6915	75,0
16	C7 n-paraffins	0,6835	0,0
17	C7 olefins and naphthenes, C8 isoparaffins	0,6935	73,0
18	C7 aromatic	0,8719	120,0
19	C8 isoparaffins	0,6990	106,0
20	C8 isoparaffins	0,7021	25,0
21	C7 and C8 naphthene, C9 isoparaffins	0,7101	100,0
22	C8 n-paraffins	0,7068	0,0
23	C9 olefins, C8 and C9 naphthenes, C9 isoparaffins	0,7032	82,0
24	C8 aromatic	0,8717	107,0
25	C9 naphthenes and isoparaffins	0,7000	85,0
26	C8 aromatics	0,8719	117,0
27	C9 isoparaffins and naphthenes	0,7000	0,0
28	C9 aromatics	0,8848	100,0
29	C9 naphthenes and n-paraffins	0,7217	70,0
30	C9 aromatics, C10 isoparaffins, and naphthenes.	0,8900	90,0
31	C9 and C10 aromatics, C10 and C11 isoparaffins, and naphthenes	0,8900	90,0