

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA - BOUMERDES

FACULTE DES HYDROCARBURES ET DE LA CHIMIE

Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Laboratoire de Synthèse Pétrochimique



MEMOIRE

Présenté par :

Mr. AOUDJIT FARID

En vue de l'obtention du titre de

MAGISTER EN CHIMIE APPLIQUEE

Option : Adsorbants et Catalyseurs

Thème

**Synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels
et aérogels à base de molybdène et de tungstène et
leur application dans l'isomérisation des
paraffines C₅ - C₆**

Soutenu le 15 Janvier 2008 devant le jury :

Dr. H. KADI	Professeur (UMMTO)	Président
Dr. A. BOUCENNA	Professeur (UMBB)	Rapporteur
Dr. H. MIMOUN	Maitre de Conférences (UMBB)	Examineur
Dr. A. GHERBI	Maitre de Conférences (UMBB)	Examineur
Dr. S. TEZKRATT.	Maitre de Conférences (UMMTO)	Examineur

Promotion 2008

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon promoteur le *Professeur Boucenna Ali* pour avoir suivi et dirigé ce travail. Je tiens aussi à le remercier pour sa disponibilité, son aide, ses suggestions, sa patience et ses encouragements qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont tout particulièrement à Monsieur *Mimoun. H* et Monsieur *Ben Tahar* pour leurs disponibilités, leurs soutiens et leurs conseils qui ont toujours été très précieux.

Je suis tout particulièrement reconnaissant à Monsieur le président de jury de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Egalement, mes remerciements les plus vifs aux membres de jury pour avoir accepté de juger notre travail.

Enfin je remercie toute personne ayant participé à la réalisation de ce travail de près ou de loin.

Mes vifs remerciements aux membres de ma famille en reconnaissance de leurs affections et de leurs soutiens.

Liste des figures :

Figure -1- : Marché mondial des catalyseurs

Figure -2- : Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène.

Figure -3- : Etapes de formation des gels

Figure -4- : Evolution de la viscosité d'un gel au cours de la transition sol-gel

Figure -5- : Interface liquide – vapeur pour un pore cylindrique.

Figure - 6-: Formation d'un xérogel

Figure -7- : Formation d'un aérogel.

Figure -8 -: Structure interne d'un aérogel

Figure -9- : Structure cristallographique de WO_3

Figure -10-: Structure cristallographique de MoO_3

Figure -11-: Structure cristallographique MoO_2

Figure -12- : Structure cristallographique WO_2

Figure-13- : Isomérisation du 2-méthylpentane en 3-méthylpentane par déplacement de liaison

Figure-14- : Isomérisation du 2-méthylpentane en 3-méthylpentane selon un mécanisme cyclique

Figure -15- : Mécanisme d'isomérisation bifonctionnelle

Figure -16- : Etapes de préparation des xérogels

Figure -17- : Etapes de préparation des aérogels

Figure -18- : Diffractogrammes des catalyseurs

Figure -19- : Spectres infrarouge des catalyseurs

Figure -20- : Adsorption-désorption de

Figure -21- : Comparaison des surfaces spécifiques des 3 séries de catalyseurs

Figure -22- : Comparaison des volumes poreux des 3 séries de catalyseurs

Figure -23- : Comparaison des acidités des 3 séries de catalyseurs

Figure -24- : Photons MEB des catalyseurs

Figure -25- : Schéma expérimental de l'installation

Liste des tableaux :

- Tableau -1-** : Conditions opératoires de la réaction d'isomérisation des paraffines
- Tableau -2-** : Caractéristiques cinétiques de la réaction d'isomérisation des alcanes
- Tableau -3-** : Volumes des solutions utilisés pour les catalyseurs monométalliques
- Tableau -4-** : Volumes des solutions utilisés pour les catalyseurs bimétalliques
- Tableau -5-** : Désignation des catalyseurs préparés
- Tableau -6-** : Résultats d'analyse fluorescence X des catalyseurs
- Tableau -7-** : Surfaces spécifiques obtenues par BET
- Tableau -8-** : Surfaces spécifiques obtenues par l'adsorption sélective
- Tableau -9-** : Volumes des pores
- Tableau -10-** : Rayons moyens des pores
- Tableau -11-** : Acidités des catalyseurs
- Tableau -12-** : Caractéristiques de la charge
- Tableau -13-** : Résultat d'analyse chromatographique de la charge
- Tableau -14-** : Résultats d'analyses chromatographique des produits obtenus
- Tableau -15-** : Rendements des réactions

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Partie 1 : Etude bibliographique	
Chapitre I : Catalyse et catalyseurs	
Introduction.....	3
I. 1. Catalyse	3
I. 2. Catalyseurs	4
I. 3. Catalyse hétérogène dans l'industrie	4
I. 4. Classifications des catalyseurs solides	5
I. 5. Description qualitative de l'acte catalytique	6
I. 5. 1. Diffusion des réactifs et des produits... ..	7
I. 5. 2. Adsorption des réactifs	7
I. 5. 3. Désorption des produits	8
Chapitre II : Préparation des catalyseurs par le procédé sol-gel	
Introduction	9
II. 1. Procédé sol-gel	9
II. 2. Etapes de préparation des catalyseurs par le procédé sol-gel	10
II. 2. 1. Préparation des gels	10
II. 2. 1. 1. Obtention du sol	11
II. 2. 1. 2. Transition sol- gel	12
II. 2. 1. 3. Vieillissement	13
II. 2. 2. Séchage	13
II. 2. 2. 1. Séchage évaporatif	14
II. 2. 2. 2. Séchage supercritique	16
II. 2. 3. Calcination	18
II. 2. 4. Mise en forme des catalyseurs	18

Chapitre III : Techniques de caractérisation des catalyseurs

Introduction.....	19
III. 1. Méthode BET	20
III. 2. Diffraction des rayons X	22
III. 3. Microscopie électronique à balayage	23
III. 4. Microscopie électronique à transmission	23

Chapitre IV : Catalyseurs à base de tungstène et de molybdène

Introduction.....	24
IV. 1. Structures des oxydes de tungstène et de molybdène massiques	24
IV. 2. Structures des oxydes de tungstène et de molybdène supportés	27
IV.3.Propriétés catalytiques des oxydes de tungstène et de molybdène massiques	28
IV. 4. Propriétés catalytiques des catalyseurs à base d'oxydes de tungstène et de molybdène supportés	29
IV.5.Isomérisation des paraffines sur des catalyseurs à base d'oxydes de tungstène et de molybdène	30

Chapitre V : Procédé d'isomérisation catalytique

Introduction	31
V. 1. Aspect thermodynamique	31
V. 2. Catalyseurs.....	31
V.3. Conditions opératoires	32
V. 4. Charges.....	33
V. 5. Mécanismes réactionnel	33
V. 5. 1. Mécanisme monofonctionnelle métallique	33
V. 5. 2. Mécanisme monofonctionnelle acide	34
V. 5. 3. Mécanisme bifonctionnelle.....	36
V. 5. 4. Détermination de la contribution de chacun des mécanismes ...	37
V. 2. Influence des activités acides et hydro-déshydrogénantes.....	38

Partie 2 : Partie expérimentale

Chapitre I : Préparation des catalyseurs

Introduction.....	40
I. 1. Description des étapes de préparation des catalyseurs	40
I. 1. 1. Préparation des xérogels	
I. 1. 1. 1. Préparation des gels	42
I. 1. 1. 2. Activation	43
I. 1. 1. 3. Lavage	43
I. 1. 1. 4. Séchage	43
I. 1. 1. 5. Calcination	43
I. 1. 2. Préparation des aérogels	44
I. 1. 2. 1. Préparation des sols	46
I. 1. 2. 2. Evaporation spontanée des sols	46
I. 1. 2. 3. Lavage	46
I. 1. 2. 4. Calcination	46

Chapitre II : Caractérisation physicochimique des catalyseurs

Introduction.....	49
II. 1. Analyse de la composition élémentaire par fluorescence x	50
II. 2. Diffraction des rayons x	52
II. 3. Spectroscopie infrarouge	53
II. 4. Surface spécifique	56
II. 5. Volume et rayon moyen des pores	61
II. 6. Acidité	65
II. 7. Analyse par microscopie électronique à balayage	68

Chapitre III : Test catalytique

Introduction	70
III. 2.Charge	70
III. 3.Conditions opératoires	71
III. 4.Dispositif expérimental	72
III. 5.Analyse des produits obtenus par chromatographie	74

Conclusion générale	78
Références bibliographiques Annexes	

Introduction générale

La détérioration du milieu naturel par une pollution sans cesse croissante qui est due aux rejets gazeux des véhicules a fait l'objet d'une réglementation de plus en plus sévère visant à réduire ces derniers par l'introduction de nouvelles spécifications aux carburants.

Ces nouvelles normes environnementales prohibent définitivement les additifs au plomb qui provoquent des effets néfastes sur la santé et empoisonnent de surcroît les pots catalytiques des véhicules, ainsi que ces normes limitent la teneur des aromatiques et des oléfines dans la composition des carburants.

Face à cette tendance, l'isomérisation catalytique des paraffines constitue une alternative pour produire des essences à hauts indices d'octane et qui respectent ces normes. L'isomérisation des alcanes à chaîne linéaire présentant un faible indice d'octane et qui se montrent très propices au cliquetés, permet d'obtenir des alcanes multibranchés, à indice d'octane beaucoup plus élevé.

Industriellement le catalyseur utilisé dans ce procédé est le platine sur alumine chloré, cependant ce dernier est très sensible aux poisons et présentent des problèmes de corrosion, de ce fait le développement de nouveaux catalyseurs d'isomérisation révèle une grande importance.

Une des méthodes de préparation des catalyseurs est la méthode sol-gel. Cette voie de synthèse s'effectue en solution et à des températures plus basses que les autres procédés. Elle a l'avantage de produire un mélange homogène d'oxydes mixtes de plus, permet de préparer des matériaux de texture poreuse bien dispersés.

Dans ce contexte, notre travail se focalise sur deux parties :

❖ **Première partie :**

Présente une recherche bibliographique, dans laquelle nous présenterons un certain nombre d'éléments bibliographiques. Elle est divisée en cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre nous présentons l'intérêt industriel des catalyseurs hétérogènes, la classification des catalyseurs solides et la description quantitative de l'acte catalytique en catalyse hétérogène.
- Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode de préparation des catalyseurs par le procédé sol-gel, ainsi que les avantages de cette voie de synthèse.
- Le troisième chapitre présente une brève description des différentes méthodes utilisées pour la caractérisation des catalyseurs.
- Le quatrième chapitre détaille la structure des oxydes de molybdène et de tungstène, ainsi que les propriétés catalytiques des catalyseurs à base de molybdène et de tungstène.
- Le Cinquième chapitre est consacré à l'étude de procédé d'isomérisation catalytique des paraffines

❖ **Deuxième partie :**

Elle est divisée en :

- Premier chapitre : Est consacré à la préparation des différents catalyseurs
- Deuxième chapitre : Est réservé à la caractérisation des catalyseurs préparés.
- Troisième chapitre : Nous présenterons les résultats catalytiques obtenus sur le procédé d'isomérisation catalytique en employons les catalyseurs préparés.

Partie théorique

Chapitre I

Catalyse et catalyseurs

Introduction :

La catalyse est une science pluridisciplinaire née au début du XIX^{ème} siècle. En 1835, J.J. Bezelius (1779 – 1848) a introduit le nom « catalyse », issu des noms grecs lysein (casser) et Kata (vers le bas). La compréhension des phénomènes catalytiques a par la suite nettement progressé avec le développement de méthodes de mesure des vitesses des réactions et avec les travaux de S.Arrhenius [1,2].

La catalyse a connu des développements considérables, la première application industrielle de la catalyse fut la synthèse de l'ammoniaque en 1910 (F.Haber, 1868 – 1934, prix Nobel en 1919) [3].

Dans le domaine pétrolier la première unité catalytique apparaît vers 1927 (Hydrogénation) puis est suivie des procédés de craquage catalytique, d'alkylation aliphatique, d'hydrotraitement et finalement de reformage catalytique (platforming, UOP, 1950) [4].

I. 1. Catalyse :

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelé catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs en présence.

On parle de catalyse hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs et les produits. Le plus souvent, il est solide alors que les réactifs sont gazeux ou liquides. Cette situation entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène :

- Le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel, donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants.
- Le catalyseur solide est moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc.).

I. 2. Catalyseur :

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Un catalyseur permet l'accélération des réactions thermodynamiquement possibles.

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun est adapté aux réactions souhaitées. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène.

I. 3. Catalyse hétérogène dans l'industrie :

Les procédés industriels font largement appel à la catalyse afin d'accélérer les vitesses des réactions au détriment de la température, Elle permet d'augmenter la rentabilité des procédés grâce à des économies de temps et d'énergie. L'utilisation d'un catalyseur solide offre en outre, l'avantage d'une séparation des produits de la réaction [5].

En termes de volumes transformés la catalyse hétérogène a la plus grande importance industrielle [5,6].

En 2000, le marché mondial des catalyseurs représentait 33 Milliards de Francs, [7] répartis selon la figure suivante :

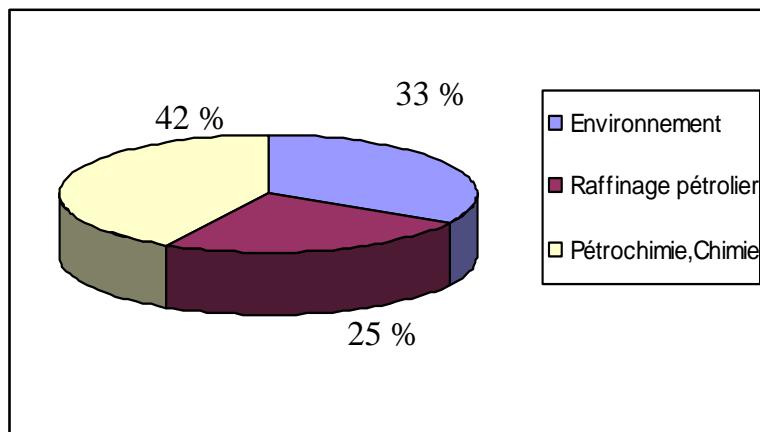


Figure - 1- : Marché mondial des catalyseurs

Parmi les grandes réactions catalytiques industrielles, on peut citer :

- dans le domaine de la pétrochimie : les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.
- En raffinage pétrolier : le reforming catalytique, craquage et isomérisation.
- En industrie minérale : synthèse de l'ammoniac, production d'hydrogène.
- En chimie polymères : polymérisation de l'éthylène, synthèse du méthanol, déshydratation.
- En environnement : catalyseurs des pots d'échappement.

I. 4. Classification des catalyseurs solides :

On distingue les catalyseurs massiques, constitués uniquement d'une phase active, des catalyseurs supportés, constitués d'une phase déposée sur un support.

Ces derniers possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion de l'agent actif.

Les agents actifs sont généralement différenciés selon trois grandes classes :

Les métaux, les oxydes et les oxydes isolants. A ces classes de catalyseurs, il est possible de faire correspondre trois grandes familles de réactions [8] :

- Métaux : Co, Ni, Ru, W...
- Oxydes (semi-conducteurs) : NiO, ZnO, MoO₃ ...
- Oxydes isolants : SiO₂ , Al₂O₃ , MgO ...

I. 5. Description qualitative de l'acte catalytique :

En catalyse hétérogène l'acte catalytique est composé de cinq étapes constitutives (Figure -2-) qui influencent de manière plus ou moins importante la vitesse globale de la transformation.

- 1- Diffusion des réactifs vers la surface active du solide.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Transformation chimique des espèces adsorbées.
- 4- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- Diffusion des produits quittant la surface vers le fluide.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physique de transfert de matière alors que les étapes 2,3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques.

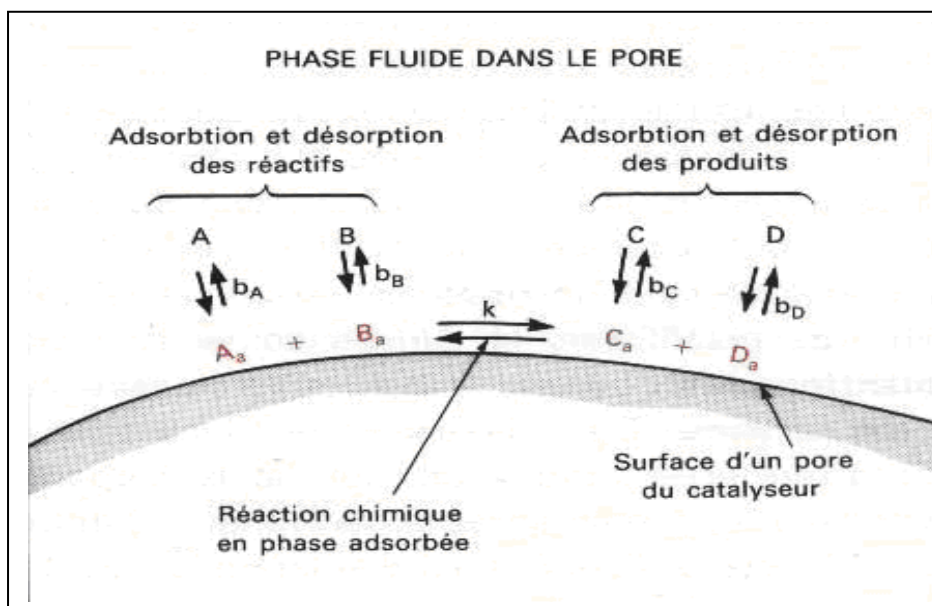


Figure - 2- : Description de l'acte catalytique en catalyse hétérogène [8].

I. 5. 1. Diffusion des réactifs et des produits :

En catalyse hétérogène le déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion (loi de Fick). La diffusion est un processus physique qui tend à égaliser les concentrations. Comme c'est au voisinage de l'interface que la concentration des molécules de réactifs est la plus faible, il s'établit donc un courant diffusionnel vers la surface du catalyseur.

La diffusion des réactifs s'opère en deux étapes :

- **Diffusion externe :**

En régime permanent le grain de catalyseur est entouré d'une couche laminaire immobile, que le réactif doit franchir pour accéder à la surface externe du grain de catalyseur. Ce film laminaire oppose donc une résistance au passage des molécules de réactifs et provoque une diminution de concentration qui est la force motrice de la diffusion.

- **Diffusion interne :**

Cette diffusion se fait à l'intérieur des pores du catalyseur, elle permet au réactif l'accès à la surface interne du solide. Elle est la diffusion la plus complexe et peut se dérouler suivant plusieurs mécanismes selon la dimension des pores du catalyseur.

Aux transferts de matière, se superposent les transferts de chaleur, c'est en effet sur la surface même du catalyseur que la chaleur est dégagée ou adsorbée selon que la réaction est exothermique ou endothermique.

I. 5. 2. Adsorption des réactifs :

Les réactifs une fois qu'ils arrivent à la surface catalytique, ils sont adsorbés, c'est à dire qu'ils réagissent avec la surface du solide catalytique suivant un processus réactionnel énergiquement plus favorable que celui impliqué dans un processus sans catalyseur.

Selon le type de forces mises en jeu au cours de l'interaction entre la surface catalytique et les molécules, il existe deux types d'adsorption :

- **Adsorption physique :**

La physisorption est une interaction physique où les forces mises en jeu sont des forces de Van der Waals du même type que celles qui assurent la cohésion du liquide. Cette adsorption se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible et une réversibilité parfaite. Les liaisons molécule surface sont de faibles énergies, en générale comprises entre 0 et 40 KJ /mol.

- **Adsorption chimique :**

La chimisorption est une interaction chimique, elle conduit à la formation entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrocovalentes.

Les atomes adsorbés à la surface du catalyseur ne restent pas figés à la surface. Si la température devient suffisante, ils activent en acquérant une certaine mobilité à la surface et, la réaction chimique ce déroule.

I. 5. 3. Désorption des produits :

L'étape de désorption des produits est considérée comme le processus inverse de l'adsorption et donc répond aux mêmes lois que l'adsorption, néanmoins il faut noter que les produits de réaction ne doivent pas être fortement adsorbés sur la surface, car s'ils occupent celle-ci, il sera difficile aux réactifs d'accéder à cette surface active, jouant ainsi le rôle de poisons. Dans le cas ou on chercherait l'obtention d'un produit intermédiaire, il faut que celui-ci se désorbe rapidement pour que les dégradations ultérieures soient minimales.

Chapitre II

Préparation des catalyseurs par Le procédé sol-gel

Introduction :

La recherche d'innovation dans la fabrication des catalyseurs demeure importante au niveau mondial [4]. La majorité des études de développement réalisées dans ce domaine sont consacrées à l'amélioration des systèmes existants.

Les principales cibles qui doivent être améliorées, la sélectivité, l'activité, la résistance mécanique et thermique, la résistance aux poisons de catalytiques.

Pour les catalyseurs métalliques supportés une bonne dispersion de la phase active sur un support présentant une surface spécifique suffisamment élevée, et de plus préserver cette dispersion dans les conditions de réaction constitue le principal objectif.

Des progrès remarquables ont été observés ces dernières années dans le domaine de la préparation des catalyseurs.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour la préparation des catalyseurs le procédé sol gel.

II. 1. Procédé sol- gel :

Le procédé sol-gel désigne une méthode de synthèse et d'élaboration de matériaux à partir de précurseurs moléculaires en solution.

L'idée de base de ce procédé consiste à gélifier une solution, on obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique comme la gélatine, et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par un traitement thermique de séchage et de calcination de gel. [9,10]

Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60, puis pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires, des céramiques, des dépôts en couche mince, des fibres, etc. [11]

Cette voie de synthèse par procédé sol-gel a été souvent utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir par rapport à la voie traditionnelle :

- ◆ permet d'obtenir des matériaux à des températures plus basses que les autres voies de synthèse. [12]

- ◆ Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées, couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- ◆ Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau. [9]

II. 2. Etapes de préparation des catalyseurs par le procédé sol-gel :

La technique sol-gel permet d'assembler grâce à des réactions chimiques se déroulant à température ambiante et en solution des molécules entre elles afin de mettre en place un squelette solide finement structuré. Il s'agit d'une agrégation qui s'opère à l'échelle nanométrique.

Les différentes étapes qui interviennent dans la préparation des catalyseurs par la méthode sol-gel sont :

- Préparation des gels
- Séchage
- Calcination

II. 2. 1. Préparation des gels

La synthèse des gels conditionne d'une manière générale les propriétés structurales du réseau solide. Le processus de formation des gels peut se décomposer en trois phases (Figure -3-):

- Obtention du sol.
- Transition sol-gel.
- Vieillissement.

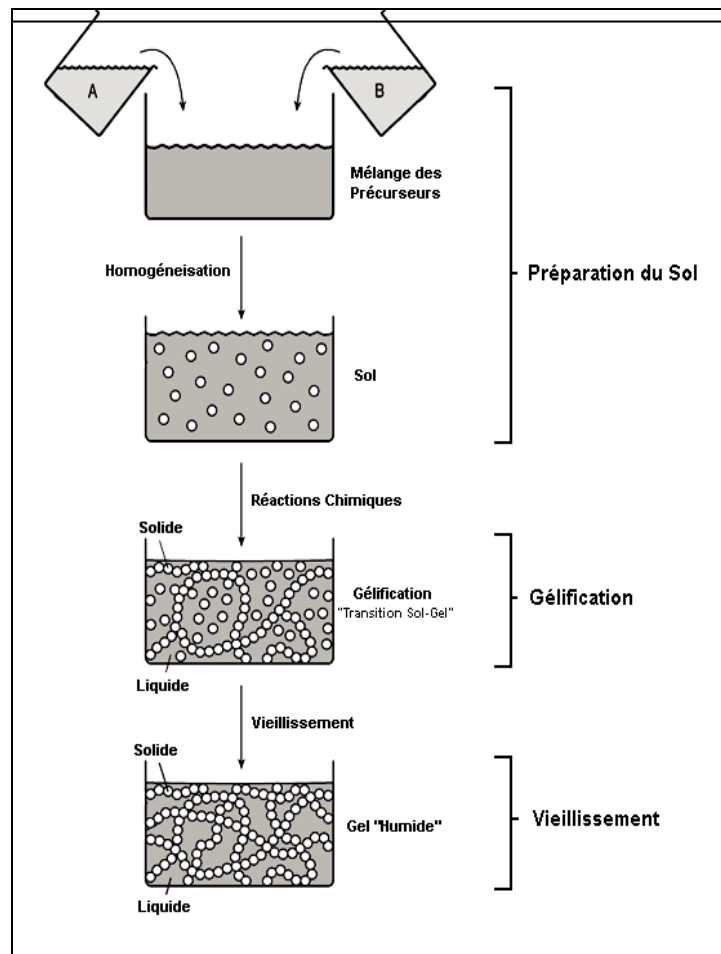


Figure -3- : Etapes de formation des gels

II. 2. 1. 1. Préparation du sol :

Cette phase consiste à mélanger et homogénéiser tous les précurseurs. Dans la synthèse de matériaux par voie sol-gel, les précurseurs utilisés sont de deux types :

- Les précurseurs inorganiques (les sels de type cations métallique) souvent le métasilicate de sodium Na_2SiO_3 .
- Les précurseurs organométalliques les plus couramment utilisés sont les alcoxydes métalliques de type $\text{M}(\text{OR})_3$.

Le sol est formé de micelles qui restent indépendantes grâce aux charges électriques, situées à leur surface et dans la solution environnante ; ces charges créent des forces de répulsion empêchant la coagulation en particules pluri micellaires. Le sol se présente sous forme d'une solution colloïdale limpide dont les micelles ont des dimensions variables. Dans le cas de silice, elles peuvent varier entre 50 et 100 Å [8].

II. 2. 1. 2. Transition sol-gel (gélification) :

La transition sol-gel correspond au passage de l'état liquide (sol) à l'état infiniment visqueux (gel). Dans le sol, les particules solides réagissent chimiquement entre elles jusqu'à la formation d'une seule entité tridimensionnelle. [13]

Le gel ainsi formé se présente sous la forme d'un réseau solide poreux en équilibre avec le liquide contenu dans ses pores. Cette transition peut être caractérisée de façon précise d'une mesure rhéologique [14]. en pratique, on considère souvent qu'elle intervient lorsque la surface du sol est figée c'est-à-dire lorsque le liquide ne s'écoule plus lors d'un retournement [15], ce qui correspond à une brusque augmentation de la viscosité. C'est à ce moment précis que l'on considère le gel comme formé, cet instant caractérise le temps de gélification.

La figure-4- représente l'évolution de la viscosité d'un gel au cours de la transition sol-gel [15].

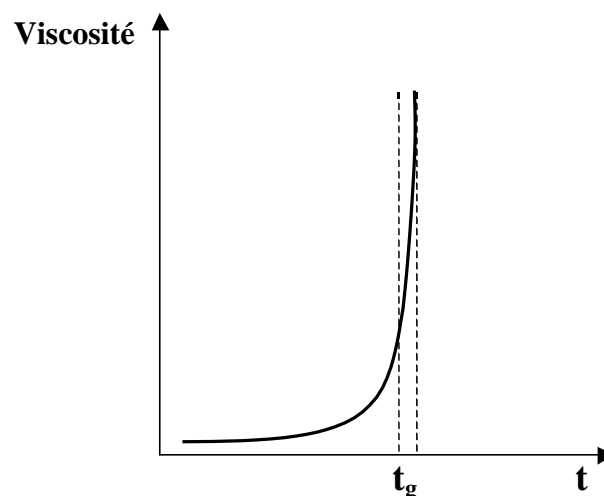


Figure 4 : Evolution de la viscosité d'un gel au cours de la transition sol-gel.

II. 2. 1. 3. Vieillissement :

La dernière phase de processus d'obtention des gels correspond au vieillissement du gel, A ce stade malgré l'aspect visuel figé du système, les réactions chimiques ne sont pas terminées, et le réseau continu à évoluer car le gel contient encore une fraction non négligeable de groupements réactifs [16], et les chaînes sont encore flexibles. Le rétrécissement volumique du gel résultant de la poursuite des réactions est appelé synérèse, ce rétrécissement volumique du gel entraîne par conséquent une densification du réseau suite a l'augmentation de son degré de réticulation [11]. La synérèse conduit également à l'expulsion d'une partie du solvant présent dans les pores. Le retrait observé pendant cette étape est d'autant plus important que la taille des pores est petite [11].

II. 2. 2. Séchage :

L'opération de séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de la remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Lors du séchage des gels il y a deux facteurs qui rendent cette étape délicate :

- La présence de pores de dimensions nanométriques.
- La faible quantité de matière solide rend les propriétés mécaniques des gels très faibles.

L'essentiel lors du séchage d'un gel est de réduire du minimum les modifications dimensionnelles afin de ne pas altérer le réseau solide, différents modes de séchage sont possibles, les deux principaux sont :

- Séchage évaporatif qui donne un xérogel.
- Séchage supercritique qui donne un aérogel.

II. 2. 2. 1. Séchage évaporatif :

II. 2. 2. 1. 1. Principe :

Au cours de ce séchage, le solvant s'évapore du gel à partir de la surface. Rapidement, le liquide recouvrant les pores disparaît et à son tour celui contenu dans les pores commence à s'évaporer. En effet, lors de l'évaporation du solvant interstitiel, une interface liquide-vapeur apparaît au niveau de la surface d'évaporation, on peut illustrer cette interface pour un pore idéal de géométrie cylindrique où le ménisque devient hémisphérique (Figure-5-) [17]. Cette interface génère des tensions capillaires qui s'exercent sur le réseau solide. Ces tensions sont données par l'équation de Laplace-Young :

La tension capillaire « P_c » exercée par le ménisque d'interface sur le réseau solide est fonction de la tension de surface du liquide « γ_{lv} » ($N.m^{-1}$) et du rayon de courbure du ménisque R_c (m)

$$P_c = \frac{-2 \gamma_{lv}}{R_c}$$

La contrainte devient maximale lorsque le rayon de courbure R_c est minimale, il est relié au rayon du pore r (m) par la relation suivante :

$$R_c = \frac{r}{\cos \Theta}$$

$$P_c = \frac{-2 \gamma_{lv} \cos \Theta}{r}$$

γ_{lv} : Tension de surface du liquide ($N.m^{-2}$)

P_c : Rayon de courbure (ménisque) (m)

r : Rayon de pore (m)

Θ : **Angle** de contact solide-liquide (red)

Le résultat des tensions capillaires qui s'exercent sur le gel au cours de ce séchage c'est la densification et la fracturation du réseau solide [18]. Le séchage s'accompagne d'une contraction de la charpente du gel.

Le gel obtenu dans ces conditions est appelé xérogel (Figure-6-).

Le moyen employé pour diminuer les forces capillaires consiste à abaisser l'énergie interfaciale du ménisque [19].

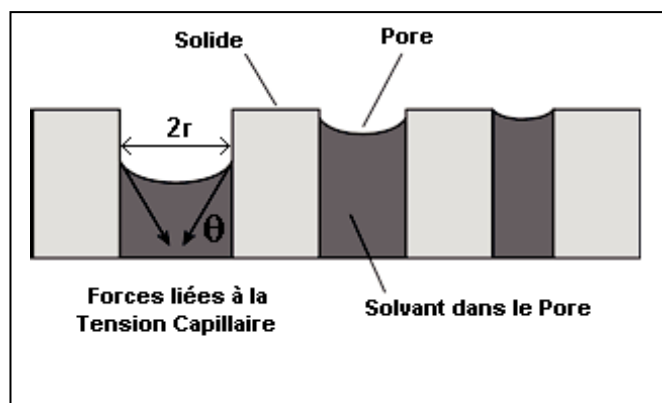


Figure -5- : Interface liquide – vapeur pour un pore cylindrique. [17]

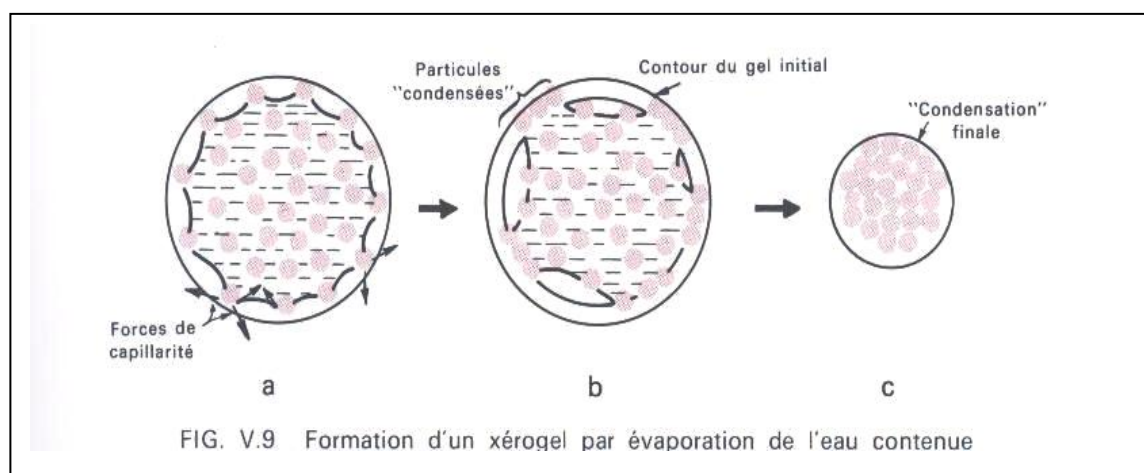


Figure- 6- : Formation d'un xérogel [4]

II. 2. 2. 1. Séchage supercritique :

Principe

Le principe de séchage supercritique a été exposé initialement par Kistler [20]. il consiste à annuler les tensions capillaires résultant de l'apparition du ménisque liquide-vapeur en opérant le séchage dans un milieu monophasique aux conditions supercritiques du solvant [21 ,22] en effet, lors de l'augmentation de la température et pression, la tension superficielle décroît et s'annule lorsqu'il y a apparition du milieu monophasique typique de l'état supercritique.

En fonction des fluides, les conditions supercritiques sont plus au moins difficiles à atteindre. Les solvants ont des températures critiques élevées (généralement supérieures à 200 c), une alternative à ce procédé a été développée, elle consiste à réaliser un séchage supercritique dit indirect, à l'aide d'un solvant différent de celui utilisé pour la synthèse des gels et qui possède une température critique plus modérée [23].

Plusieurs solvants présentant des conditions supercritiques modérées sont utilisés, parmi ces solvants, le CO_2 (dioxyde de carbone) qui d'une part possède un point critique facilement accessible ($T_c = 31,1 \text{ °C}$ et $P_c = 7,4 \text{ MP}$) et d'autre part, est un bon solvant, aprotique et polaire, capable de solubiliser la plupart des solvants organiques [24].

Lors de ce type de séchage la charpente solide ne subit que très peu de modifications, le produit obtenu, très poreux, très aéré, est appelé aérogel. (Figure-4-)

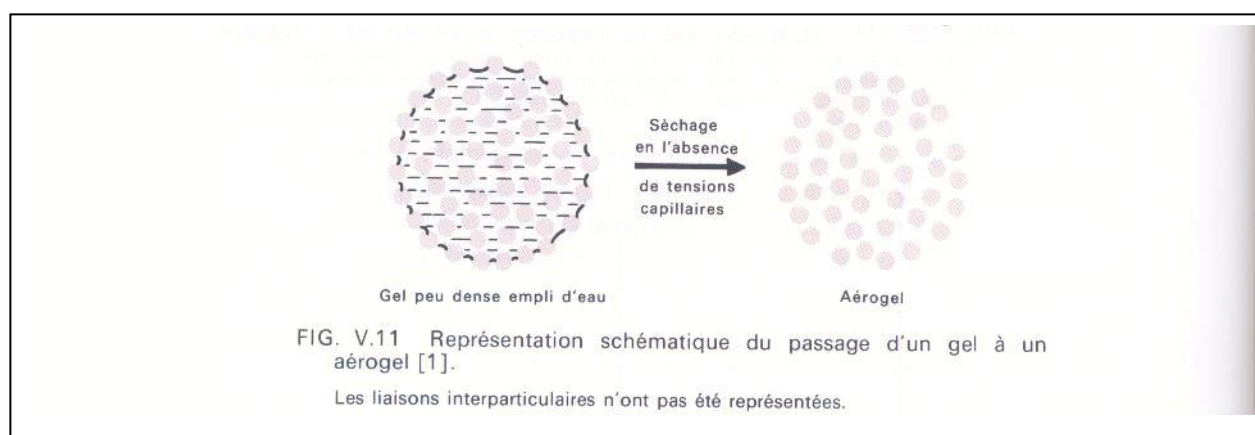


Figure -7- : Formation d'un aérogel. [4]

❖ Aérogels :

Le terme aérogel vient à l'origine de S. S. Kistler, il fut le premier à élaborer cette classe de matériaux au début des années 1930 [25]. Les premiers aérogels ainsi élaborés furent les aérogels de silice, par la suite, le procédé a été étendu à de très nombreux autres systèmes chimiques (tels que l'alumine, la cellulose, le polyéthane...)

Les aérogels sont généralement des matériaux ultra poreux avec des densités très faibles peut varier entre 0,003 et 0,9 g/cm [26, 27.28]. Les aérogels présentent réseau une géométrie fractale [29]. La taille des pores varie généralement entre 2 et 100 nm avec des tailles moyennes des agrégats solides variant entre 5 et 50 nm (Figure-8-) [30].

Paradoxalement à cette porosité très élevée, les aérogels sont peu perméables en raison de la structure très tortueuse du réseau solide [24]. Leur structure très fine leur procure une surface spécifique très élevée pouvant dépasser les 1000 m/g [31].

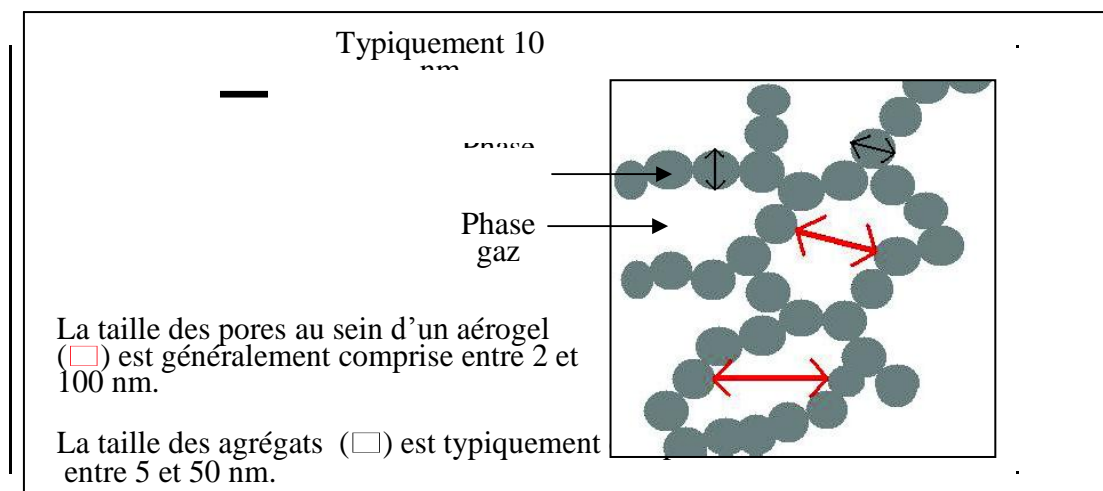


Figure -8 - : Structure interne d'un aérogel [31]

II. 2. 3. Calcination :

La calcination est l'opération qui confère au catalyseur sa morphologie externe. Elle peut se situer suivant les cas avant ou après l'opération de mise en forme. Si la calcination ne bouleverse pas la texture de catalyseur, elle peut présider la mise en forme, si elle engendre des bouleversements texturaux importants, sera en dernier.

Les objectifs visés durant l'opération de calcination sont :

- Obtention d'une structure bien déterminée pour les agents actifs ou le support.
- Ajustement parallèle de la texture, c'est-à-dire de la surface et du volume poreux.
- Obtention d'une bonne résistance mécanique.

II. 2. 2. Mise en forme des catalyseurs :

Selon le type de procédé catalytique envisagé, il est nécessaire d'imposer au catalyseur une morphologie externe : forme et granulométrie.

Les catalyseurs solides peuvent être rangés en trois grandes catégories [4] :

1- Catalyseurs en granules (échelle 0.5 à 10mm) constitués de billes, d'extrudés ou de pastilles et spécialement adaptés aux technologies en lit fixe (les technologies en lit mobile utilisent essentiellement des catalyseurs en billes, reformage catalytique).

2- Catalyseurs en microbilles (50 à 100 μm) adaptés aux technologies en lit fluide (craquage catalytique) .

3- Catalyseurs en petites particules (1 à 30 μm) mis en œuvre en suspension dans une phase liquide inerte aux conditions réactionnelles (hydrogénations).

Chapitre III

Techniques de caractérisation des catalyseurs

Introduction :

L'intérêt principal des caractérisations physicochimiques est de connaître les spécificités intrinsèques d'un solide catalytique notamment l'évolution de la phase active au cours de la réaction. L'interprétation des performances catalytiques nécessite donc une bonne connaissance de ces propriétés.

Toutefois, l'établissement de corrélation entre les propriétés physicochimiques et les performances d'un catalyseur demande l'utilisation de techniques de caractérisations in situ permettant de se rapprocher des conditions de la réaction.

Les catalyseurs solides de par la diversité de leur composition et de leur structure ainsi que les différents traitements nécessaires pour les rendre actifs, présentent un défi majeur pour les techniques de caractérisation.

Parmi les différentes techniques de caractérisation qui peuvent être utilisées on peut citer :

- Fluorescence X
- Méthode BET (Brunnauer-Emmet-Taller)
- Diffraction des rayons X
- Spectroscopie Infrarouge
- Microscopie électronique à balayage (MEB)
- Microscopie électronique à transmission (MET)

III. 1. Méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) :

La méthode la plus courante pour déterminer l'aire spécifique des catalyseurs est la méthode BET, le principe de la méthode est basé sur le phénomène de l'adsorption physique d'un gaz à basse température voisine du point d'ébullition de ce gaz.

La détermination de la quantité de gaz adsorbé nécessaire pour recouvrir la surface de l'échantillon à analyser, avec une couche monomoléculaire, permet de calculer sa surface spécifique.

La quantité de gaz adsorbé, à température constante, est fonction de la pression relative de ce gaz.

Le modèle d'adsorption BET est décrit par l'équation suivante :

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

P : pression de gaz

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbant.

V : Volume du gaz adsorbé par gramme de solide.

V_m Volume de gaz nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorbat par gramme de solide.

C : Constante décrivant les interactions adsorbant – adsorbat.

Le tracé de la droite $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction de $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ permet d'accéder à la valeur du volume (V_m) de la monocouche, qui est égal à l'inverse de la pente, la valeur de V_m et directement proportionnelle à la surface spécifique.

$$S = \frac{\sigma N V_m}{V_M}$$

σ : surface occupée par une molécule d'adsorbat

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$).

V_m : Volume de la monocouche par gramme de solide.

V_M : volume molaire de l'adsorbant.

Détermination de l'état de dispersion des agents actifs :

A la différence des catalyseurs massiques, pour les catalyseurs supportés, il est plus intéressant de rapporter l'activité du catalyseur à la surface active, c'est-à-dire au nombre de molécules ou d'atomes d'agents actifs qui sont accessibles aux réactifs plutôt qu'à la surface spécifique

La surface active des catalyseurs supportés peut être mesurée par chimisorption. La méthode consiste à chimisorber sur les atomes ou molécules d'agents actif une molécule susceptible de donner lieu à une réaction complète aboutissant à la formation d'une « monocouche », la mesure de la quantité adsorbée donne accès à la surface active, et par voie de conséquence à la dispersion de l'agent actif.

$$N_s = \frac{V}{V_M} N_A n$$

V : Volume de gaz chimisorbé sur une monocouche

V_m : Volume molaire

N_A : Nombre d'Avogadro

n : Stoechiométrie de la réaction de chimisorption

La stoechiométrie de la réaction, n , dépend du métal, du gaz, de T et de P . les métaux de transition ayant la propriété de pouvoir chimisorber l'hydrogène, c'est souvent ce dernier gaz qui est utilisé.

III.2. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons x est un outil très performant et universel pour identifier la nature des phases cristallisées présents dans le catalyseur et permet même d'évaluer la taille moyenne des cristallites. Cette méthode doit être considérée comme une méthode de routine.

La diffraction des rayons x consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons x ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon. Le rayonnement pénètre dans le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions des radiations dans toutes les directions. les radiations émises vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

De manière générale, la taille des différents cristallites constituant un matériau peut être déterminée par la relation de Debye – Sherrer

$$d_{hkl} = K \lambda / b \cos\Theta$$

d_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction [hkl] en nm .

K : constante de Scherrer.

λ : longueur d'onde du rayonnement incident, en nm

b : largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction .

Θ : angle de diffraction de Bragg.

La valeur de constante de Scherrer (K) est fixée à 0.9 lorsque b est considérée comme la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Cette équation ne permet pas de calculer la taille de petites particules ($5 < \text{nm}$).

III. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides et de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées.

Cette technique repose sur l'analyse des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon à l'aide d'un canon à électrons soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 KV. L'origine de ces électrons est la couche superficielle de l'échantillon à étudier.

III. 4. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est un instrument particulièrement important pour l'étude structurale locale des matériaux, à l'échelle de quelques nanomètres en basse résolution et à l'échelle de quelques angströms en haute résolution. Elle permet de mettre en évidence la micromorphologie des solides étudiés, la présence des défauts cristallins, de déformation de phases amorphes etc. .

L'intérêt de cette technique d'analyse est qu'elle permet de recueillir un grand nombre d'informations sur l'échantillon, comme sa morphologie (tailles et formes des cristaux porosité) et l'identification de sa structure cristalline.

Chapitre IV

Catalyseurs à base de Molybdène et de tungstène

Introduction :

Les catalyseurs à base de molybdène et de tungstène sont très utilisés dans de nombreuses réactions et en particulier dans les réactions d'isomérisation des alcanes [32].

IV. 1. Structures des oxydes de tungstène et de molybdène massiques :

▪ Oxyde de tungstène :

Le trioxyde de tungstène (WO_3) est un oxyde stable à l'air. Sa structure cristallographique est de type ReO_3 , légèrement déformée (Figure-9-) [33].

Les octaèdres WO_6 sont empilés en chaînes et reliés entre eux par les sommets (Figure-9-).

Selon la température, le WO_3 adopte 4 variétés allotropiques [34] :

- Monoclinique à température ambiante
- Orthorhombique si la température est supérieure à 330°C
- Quadratique pour des températures $\geq 710^\circ\text{C}$
- Cubique pour des températures $\geq 900^\circ\text{C}$

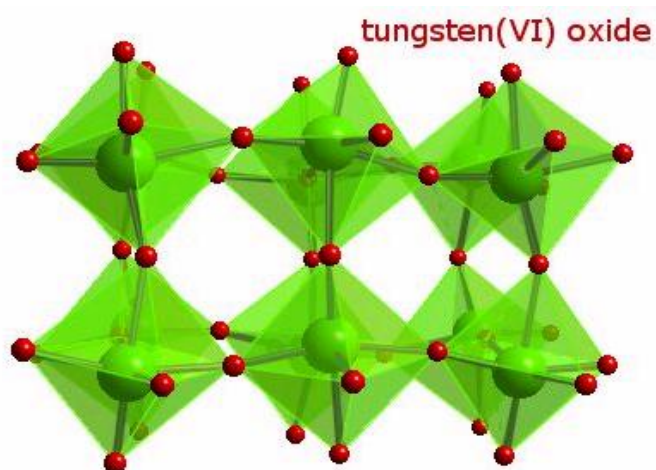


Figure-9- : Structure cristallographique de WO_3

En effet, plusieurs sous oxydes peuvent se former à partir du trioxyde de tungstène massique lorsqu'il est soumis à un traitement réducteur [35].

Deux grandes familles de sous oxydes de formule générale W_nO_{3n-1} et W_nO_{3n-2} (n le nombre d'octaèdres séparant les plans de cisaillement) sont mise en évidence. La structure de ces sous oxydes dérive de celle de ReO_3 , dans cette nouvelle structure les octaèdres sont reliés entre eux par les arêtes au lieu des sommets [36].

▪ **Oxyde de molybdène:**

Le trioxyde de molybdène (MoO_3) possède une structure en couches (Figure-10-) chaque couche peut être décrite par un empilement de chaînes d'octaèdres à deux niveaux [36].

Tous les octaèdres de la couche sont reliés par leurs sommets. les couches adjacentes sont liées entre elles par des forces de Van Der Waals [37, 38].

La réduction du trioxyde de molybdène conduit aux sous oxydes de molybdènes de formule Mo_nO_{n-2} . Cette structure est constituée d'octaèdres reliés entre eux par leurs arêtes

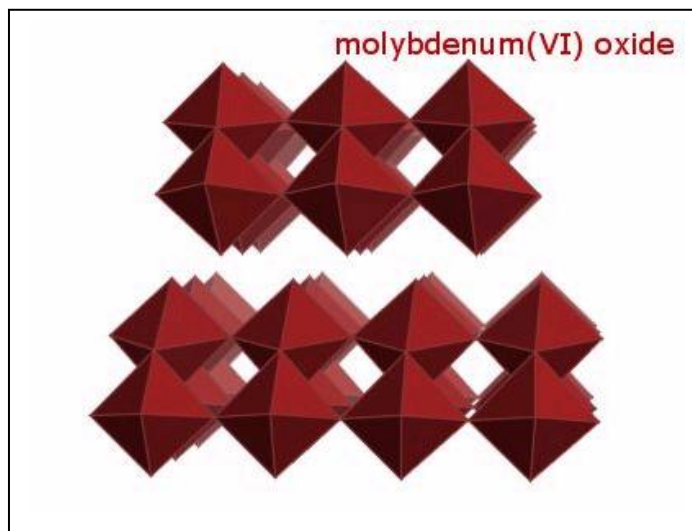


Figure -10- : Structure cristallographique de MoO_3

▪ **Dioxydes de molybdène et de tungstène :**

Les dioxydes de molybdène (MoO_2) et de tungstène (WO_2) possèdent la même structure cristalline du type rutile déformée (Figure-11- et -12-) [32].

Les cations M^{4+} (M : Mo, W) sont dans un environnement octaédrique. Les octaèdres sont reliés entre eux par la mise en commun d'arêtes

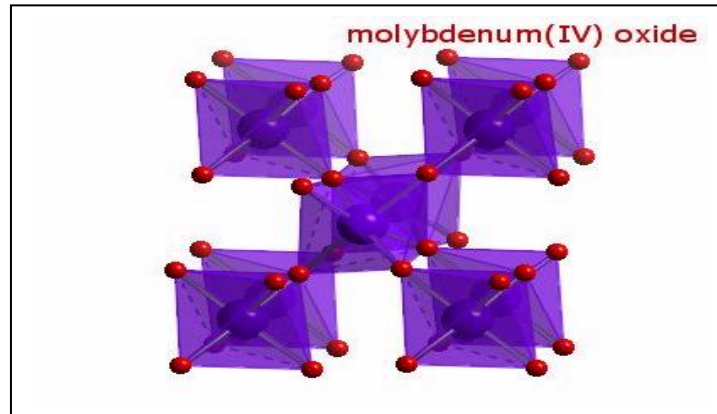


Figure -11- : Structure cristallographique de MoO_2

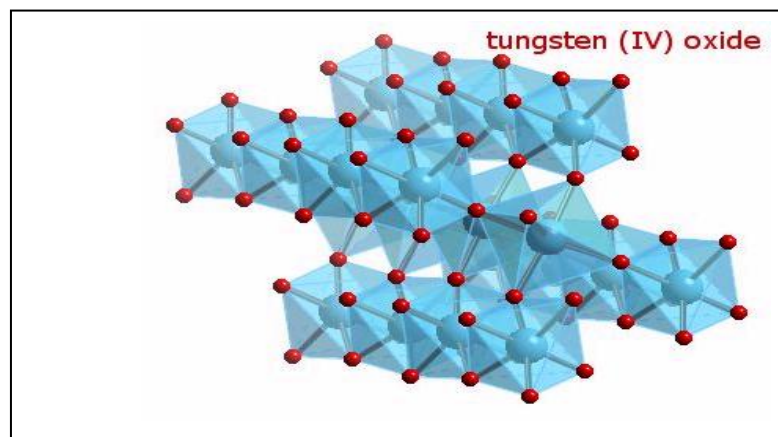


Figure -12- : Structure cristallographique de WO_2

IV. 2. Structures des oxydes de molybdène et de tungstène supportés :

De nombreuses études ont été réalisées sur les systèmes catalytiques à base d'oxyde de molybdène et de tungstène déposé sur différents supports (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , MgO ...) [39, 40].

Ces études sont orientées à l'étude de la structure des espèces métalliques déposées à la surface du catalyseur. Ces espèces constituent la phase catalytiquement active du solide catalytique.

La structure des espèces de surface dépend essentiellement de la teneur en métal et de la nature de support :

A faible teneur en métal, tous les auteurs s'accordent pour conclure [32], que le métal est bien dispersé sur le support et existe sous forme d'espèces bien dispersées. Pour une teneur donnée en métal, le taux de dispersion dépend de la nature du support.

Pour des teneurs plus importantes en métal, l'apparition de MoO_3 , à la surface des catalyseurs est une indication que la réaction entre le support et le métal est limitée.

De nombreuses études ont été effectuées sur le catalyseur molybdène supporté sur alumine, Zingg et Coll [41] ont montré que le molybdène existe sous forme d'espèces tétraédriques lorsqu'il est en faible teneur et sous forme d'un mélange d'espèces tétraédriques et octaédriques lorsqu'il se trouve en quantité plus importante.

Le comportement différent entre les supports a été expliqué dans les travaux de Oyama et Coll [42, 43] par la différence de la force d'interaction entre le support et les espèces de surface, selon ces auteurs, l'interaction entre les espèces et le support est de nature acido-basique elle est donc d'autant plus forte lorsque le support est plus basique. En fait, la limite de dispersion du métal sur le support est déterminée par la formation d'une monocouche de molybdène bien dispersé sur toute la surface du support et toute quantité supplémentaire est convertie en MoO_3 .

IV. 3. Propriétés catalytiques des oxydes de tungstène et de molybdène massiques :

Il existe un certain parallélisme entre les propriétés catalytiques de MoO_3 et celles de WO_3 . En effet, les deux oxydes ont été souvent étudiés dans les mêmes réactions et dans des conditions similaires [32].

De nombreuses études ont été entreprises avec le tungstène et avec le molybdène, qu'ils soient sous forme oxydée, métallique ou carburée, la catalyse développée par ces systèmes peut être monofonctionnelle ou bifonctionnelle.

Le degré de réduction du métal influe sur les propriétés des catalyseurs. L'état d'oxydation n'est pas encore établi et la nature des sites actifs est encore loin d'être élucidée.

- Dans une étude sur l'isomérisation en présence de WO_3 préalablement réduit en tungstène métallique et en WO_2 , Traves [32] attribue l'activité catalytique du système à la présence simultanée de WO et de WO_2 . La réaction suit un mécanisme bifonctionnel ou WO_2 serait la phase acide.
- Inglesia et Coll [44, 45] montrent que les carbures de tungstène traités avec de l'oxygène sont très sélectifs pour l'isomérisation des hexanes et des heptanes. Ils proposent un mécanisme bifonctionnel classique, le marquage isotopique avec le deutérium, montre que la réaction se déroule via deux étapes séquentielles :
hydrogénation du n-heptane et isomérisation du l'heptène. la fonction hydro-deshydrogénante est assurée par la phase carbure et la fonction acide par l'oxyde de tungstène.
- Wanner [46] a étudié les propriétés catalytiques des oxydes du tungstène dans la réaction d'isomérisation du n-butane en fonction du degré d'oxydation du tungstène (WO_3 , WO_2 , W_2O_5) il attribue à la phase WO_2 des propriétés isomérisantes spécifiques supérieures à

celles d'autres oxydes. Néanmoins, à côté de la phase WO_2 , des sites à caractère métallique, tels que WC_x ou W sont nécessaires pour assurer l'activation de l'alcane. Le rôle de ces sites est de former, dans une première étape, l'intermédiaire oléfinique par déshydrogénation du n-butane, l'isomérisation de squelette de la molécule s'effectuant dans une seconde étape.

- Ledoux et Coll [47], montrent que les carbures de tungstène et de molybdène ayant une grande surface spécifique réagissent mieux qu'un catalyseur conventionnel au platine sur alumine en terme d'activité d'isomérisation et de craquage, par contre la sélectivité en isomères ne dépasse jamais 30 % ou la sélectivité du platine varie entre 75 et 85 %.

- Matsuda et Coll [48, 49] ont trouvé que les oxydes de molybdène réduits à 350 °C, développent une surface spécifique élevée. Les systèmes formés sont très actifs dans la réaction d'isomérisation du n-heptane qui se déroule via un mécanisme bifonctionnel.

IV. 4. Propriétés catalytiques des solides à base d'oxydes de molybdène et de tungstène supportés :

Les catalyseurs à base d'oxydes de molybdène et de tungstène, supportés sur divers supports (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2) ont été testés dans plusieurs types de réactions telles que:

- Hydrotraitement (hydrodésulfuration, hydrodézotation) [50, 51]
- Réactions d'oxydation du méthane et du méthanol. [52]
- Métathèse. [53]
- Isomérisation des hydrocarbures. [54, 55]

IV. 5. Isomérisation des alcanes par des solides à base d'oxydes de tungstène et de molybdène supporté :

- H.Al-Kandari, et Al [56] ont étudiés la réaction d'isomérisation de n-hexane sur le trioxyde de molybdène partiellement réduit et déposé sur TiO_2 , en fonction de la masse de molybdène. Ces auteurs ont rapporté que la conversion a une température de 623°C et un débit d'hydrogène de 3 – 15 bars est de l'ordre de 80 %, avec une sélectivité de 90 % en isomères mono et di branchés.
- Holl et Al [55] ont montré que les catalyseurs $\text{MoO}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$, ou le molybdène est réduit à l'état métallique (à 950°C) catalysaient la réaction d'isomérisation des hexanes selon un mécanisme par déplacement de liaison intervenir des intermédiaires métalcyclobutane.
- Guemini et coll[57] ont étudiant l'isomérisation du n-hexane sur les catalyseurs à base de $\text{Ni-WO}_x / \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ préparées par la méthode sol-gel. Ils ont montré l'influence de la teneur en tungstène sur la conversion et la sélectivité de la réaction d'isomérisation à des températures de réaction comprises entre 150 et 300°C . Ils ont concluent que l'introduction de tungstène modifié énormément l'activité des catalyseurs. Et que le catalyseur contenant 15% de nickel et 10 % de tungstène présente la conversion et la sélectivité les plus élevées (24 % de conversion et 79.2 de sélectivité en isomérisation) à une température de réaction de 250°C .
- Hino et Arata [58] ont rapportés que les catalyseurs Mo/ZnO_2 et W/ZnO_2 préparés par imprégnation et calcinés entre 800°C et 900°C sont actifs dans les réactions d'isomérisation du n-pentane et du n-hexane avec une participation non négligeable des réactions de craquage ils sont attribué cette activité à des centres WO_x .

Chapitre V

Procédé d'isomérisation

Introduction :

Le procédé d'isomérisation des paraffines consiste à transformer les normales paraffines en isoparaffines présentant des indices d'octane beaucoup plus élevés (Annexe-1-). Les isoparaffines sont utilisés pour la formulation des carburants à hauts indices d'octane. Par ailleurs, l'isobutane issue de l'isomérisation de n-butane, est utilisé dans le procédé d'alkylation.

V. 1. Aspect thermodynamique :

La réaction d'isomérisation est une réaction très faiblement exothermique ($\Delta H = -4$ à -20 kJ/mole). C'est une réaction équilibrée, qui s'effectue sans variation du nombre de moles et n'est donc pas influencée par des variations de pression.

V. 2. Catalyseurs :

Le catalyseur d'isomérisation doit posséder une acidité élevée et une activité suffisante, qui lui permette de travailler à basse température afin de favoriser la formation des isomères présentant un indice d'octane plus important [59].

Plusieurs générations de catalyseurs ont été étudiées :

- **1^{ère} Génération :**

Les premiers catalyseurs utilisés dans les procédés d'isomérisation sont les catalyseurs de FRIEDEL et CRAFTS ($AlCl_3$) qui présente une activité élevée à faible température (**80-120°C**). Ils sont cependant difficiles à mettre en œuvre, car ils sont sensibles aux impuretés présentes dans la charge.

- **2^{ème} Génération :**

Se sont des catalyseurs bifonctionnels (métal/support) et essentiellement (**Pt/Alumine**). Leur mise en œuvre a permis d'éliminer les problèmes de corrosion, de minimiser la sensibilité aux poisons et d'augmenter sensiblement leur durée de vie. Ils opèrent à haute température (**350°C - 550°C**), ce qui entraîne une limitation thermodynamique de la conversion par passe.

- **3^{ème} Génération :**

Ce sont des catalyseurs bifonctionnels métal/support (**Pt/alumine chlorée**) caractérisée par une acidité accrue permettant d'opérer à une température pratiquement équivalente à celle des catalyseurs FRIEDEL-CRAFTS.

Leurs mises en œuvre nécessitent un prétraitement de la charge. Ils sont générateurs de corrosion qui est essentiellement due à l'injection de chlore en continu dans la charge a fin de maintenir leur acidité.

- **4^{ème} Génération :**

Se sont des catalyseurs zéolitiques bifonctionnels, caractérisés par une fonction acide assurée par le support (zéolite), une fonction hydro/déshydrogénante portée par un métal noble (Pt/Pd) dispersé sur la zéolite.

Ces catalyseurs opèrent à une température moyenne (**250°C - 270°C**) en présentant l'avantage d'être très faciles à mettre en œuvre et d'être résistant aux poisons, ce qui évite le prétraitement de la charge.

Actuellement les catalyseurs de 3^{ème} et 4^{ème} génération sont les plus utilisés.

V. 3. Conditions opératoires :

Les catalyseurs de 3^{ème} et 4^{ème} générations étant intrinsèquement différents, notamment du point de vue de l'acidité, ils sont employés dans des conditions opératoires bien distinctes.

Le tableau - 1- résume les conditions opératoires pour les deux types de catalyseurs.

Tableau -1- Conditions opératoires de la réaction d'isomérisation [59].

	Pt sur alumine chlorée	Pt sur zéolithe
Température (°C)	120 – 180	250 – 270
Pression (bar)	20 – 30	15 – 30
VVH (h ⁻¹)	1 – 2	1 – 2
H ₂ / HC (mol / mol)	0.1 - 2	2 - 4

V. 4. Charge :

Le procédé d'isomérisation est relativement flexible vis-à-vis des charges utilisées. Les charges C_5 / C_6 utilisées sont issues soit de la distillation directe du pétrole brut, soit du reformage catalytique.

Dans le cas général, le point de coupe de distillation de la charge est maintenu autour de $70 - 80^\circ\text{C}$ pour éviter la présence de quantité importante de benzène, de cyclohexane et d'hydrocarbures comprenant plus de 7 atomes de carbone.

En effet la présence de ces composés dans la charge, entraîne des pertes en rendement ou en octane de l'isomérisat, c'est pourquoi les teneurs généralement admises dans les charges d'isomérisation sont :

2% pour le benzène, de **1 à 2%** pour le cyclohexane et inférieure à **2%** pour les hydrocarbures en C_{7+}

V. 5. Mécanisme d'isomérisation catalytique des alcanes :

La réaction d'isomérisation des hydrocarbures peut avoir lieu sur différents catalyseurs. Ainsi, selon la nature du catalyseur, les mécanismes réactionnels d'isomérisation changent : catalyse monofonctionnelle métallique, catalyse monofonctionnel acide et catalyse bifonctionnelle.

V. 5. 1. Mécanisme monofonctionnelle métallique :

Une fonction métallique peut catalyser des réactions de réarrangement d'hydrocarbures.

Différents réactions peuvent avoir lieu sur les métaux : réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, d'isomérisation et d'hydrogénolyse [60].

L'isomérisation d'alcanes sur les métaux peut se dérouler selon deux voies :

V. 5. 1.1 Mécanisme d'isomérisation par déplacement de liaison «bond shift» : qui correspond à un déplacement d'une liaison C-C (Figur-13-)[60].

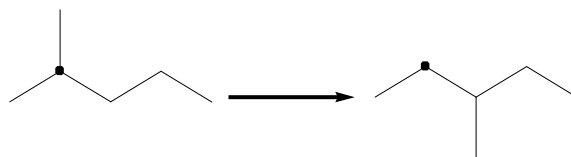


Figure-13- : Isomérisation du 2-méthylpentane en 3-méthylpentane par déplacement de liaison

V. 5. 1. 2 Mécanisme cyclique : qui implique une déshydrocyclisation d'une espèce intermédiaire cyclopentanique adsorbée suivie par l'ouverture du cycle et la désorption des produits, ainsi plusieurs isomères peuvent se former (Figure-14-)[60].

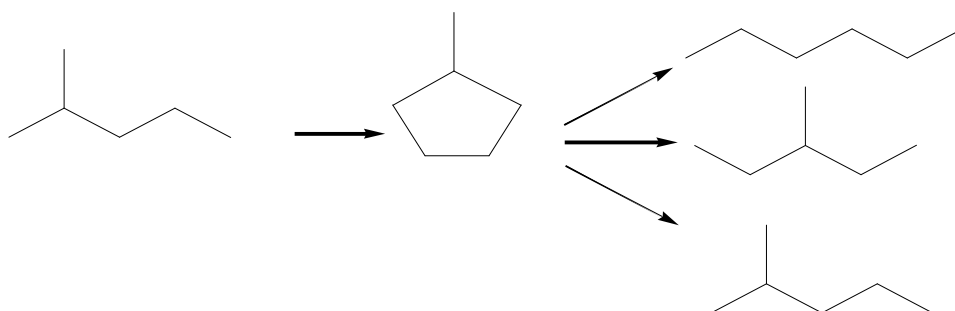


Figure-14- : Isomérisation du 2-méthylpentane en 3-méthylpentane selon un mécanisme cyclique [60]

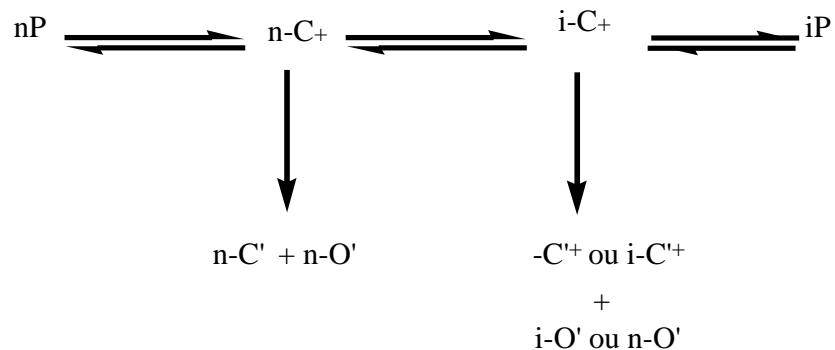
V. 5. 2. Mécanisme monofonctionnelle acide :

En présence de catalyseurs solides acides, la réaction d'isomérisation des alcanes s'effectue par l'intermédiaire d'ions carbénium.

Le mécanisme commence par la protonation d'un alcane sur le site de Bronsted, qui conduit à la formation d'un ion carbonium [61]. cette première étape nécessite une forte acidité. L'ion carbonium est ensuite déshydrogéné en un ion carbénium.

L'ion carbénium instable formé peut subir diverses transformations et notamment des réarrangements intramoléculaires : $n-C^+ \rightleftharpoons i-C^+$

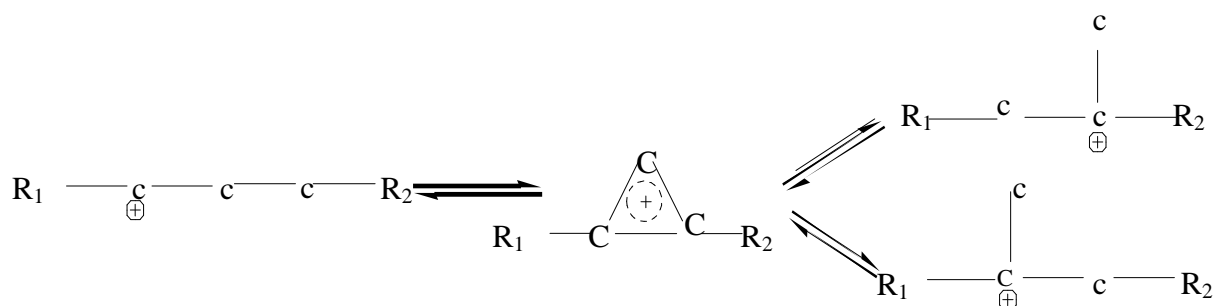
Un transfert d'hydrure aboutit simultanément à la formation d'une isoparaffine et à la régénération de l'ion carbénium nécessaire à la propagation du processus [62] $i-C^+ + n-P \rightleftharpoons n-C^+ + i-P$



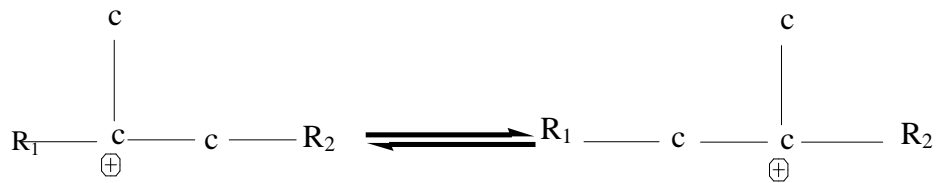
nP : n-paraffine, nC : n-carbocation, nO : n-oléfine, iP : isoparaffine, iC : isocarbocation, iO : isooléfine

Les réarrangements de squelette que peut subir l'ion carbénium ont été classés en deux catégories selon qu'ils entraînent ou pas un changement de la longueur de la chaîne hydrocarboné [63, 64] :

1- Isomérisation avec ramification ou changement de la longueur de chaîne



2- En absence de ramification, le réarrangement s'effectue par saut d'alkyl :



V. 5. 3. Catalyse bifonctionnelle:

L'isomérisation sur les catalyseurs bifonctionnels se déroule suivant un mécanisme bifonctionnel (Figure-15-). Suivant ce mécanisme, le réactif n-paraffine, est dans un premier temps adsorbé sur la fonction métallique, ou il est déshydrogéné.

L'intermédiaire oléfinique ainsi formé désorbe et migre par diffusion vers la fonction acide ou elle est protonée, formant un ion carbénium. L'ion carbénium ainsi généré va subir soit des réarrangements de squelette, soit une coupure par β -scission, selon la force du site mis en jeu [64].

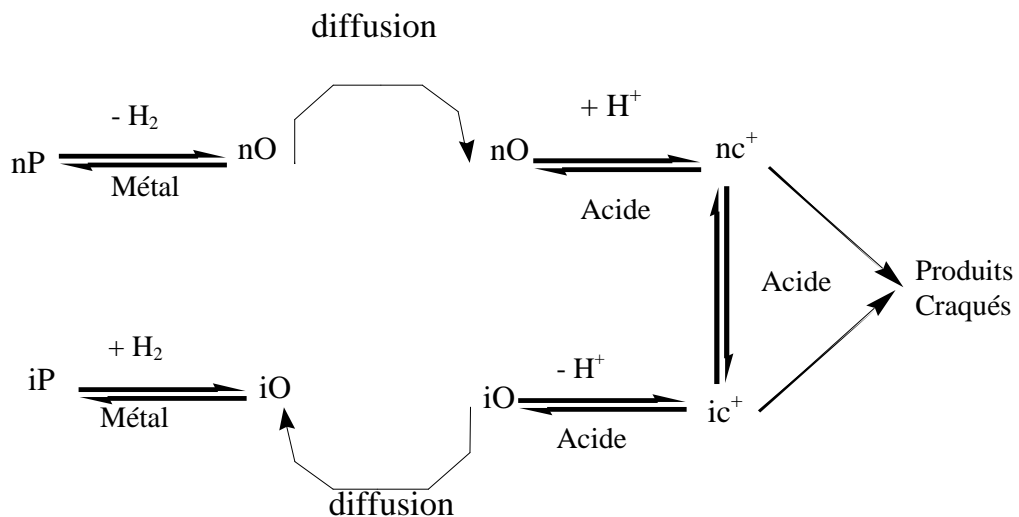


Figure-15- : Mécanisme d'isomérisation bifonctionnel

V. 6. Détermination de la contribution de chacun des mécanismes :

En présence de catalyseurs bifonctionnels (métal/acide), les trois modes d'isomérisation ; monofonctionnel acide, monofonctionnel métallique et bifonctionnel peuvent se produire. La distinction entre ces mécanismes peut être faite sur la base de données cinétiques différentes (Tableau-2-) [59].

Tableau -2- : Caractéristiques cinétiques de l'isomérisation des alcanes [59]

Catalyseur	Mécanisme	E _a (Kj /mol)	Ordres apparents	
			n-paraffine	H ₂
Alumine chlorée	Monofonctionnel Acide	42 à 50	1	0
Pt / Al ₂ O ₃	Bifonctionnelle	105 à 134	1	-0.3 à -1
Pt / silice	Monofonctionnel Métallique	230 à 293	-	-2 à 3.4

- Le mécanisme monofonctionnel acide se caractérise par des valeurs d'énergie d'activation les plus faibles (40 à 50 Kj/mol), par un ordre partiel apparent positif égal à 1 en hydrocarbure et un ordre partiel nul en hydrogène.

- Le mécanisme monofonctionnel métallique se distingue par des valeurs d'énergie d'activation élevées (230 à 295 Kj/mol) et un ordre apparent négatif en hydrogène.

- Le mécanisme bifonctionnel se distingue par des valeurs d'énergie d'activation intermédiaire (105 à 135 Kj/mol), un ordre apparent positif égal à 1 en hydrocarbure et un ordre négatif compris entre 0 et -1 en hydrogène.

V. 7. Influence des activités acides et hydrogénantes sur le comportement des catalyseurs bifonctionnels :

Les sélectivités et les vitesses des réactions élémentaires dépendent des caractéristiques des sites acides et des sites hydro-déshydrogénants mis en jeu ainsi que de la diffusion des molécules entre les différents sites.

Une étude sur le n-héptane sur un catalyseur zéolithique bifonctionnel faite par Gianetto et Guisnet [59] a montrée que l'activité, la sélectivité et la stabilité de ces catalyseurs sont gouvernées par le rapport fonction hydrogénante notée (n_p) sur fonction acide noté (n_A) et qui consiste à varier la teneur en Pt de 0.1 à 1.5 % poids sur zéolithe, et le rapport atomique de 3.9 à 35 les résultats obtenus s'expliquent comme suit :

- 1- Lorsque le rapport (n_{pt} / n_A) est élevé, le catalyseur est considéré comme un catalyseur idéal ($n_{pt} / n_A > 0.15$). la probabilité de rencontre des oléfines avec les sites acides entre deux sites métalliques est faible et par conséquent, les réactions secondaires sont défavorisées. Tous les sites acides sont alimentés en intermédiaires oléfiniques, ce qui se traduit par une activité maximale en isomérisation par site acide.
- 2- Lorsque le nombre de sites acides est forts est supérieur à celui nécessaire à la transformation des oléfines ($n_{pt} / n_A < 0.03$) ces dernières peuvent subir une ou plusieurs transformations successives avant d'arriver à un site métallique. L'activité catalytique en isomérisation et ou en craquage par site acide n'est pas maximale. Certains sites acides peuvent favoriser la formation du coke.
- 3- Pour les valeurs (n_{pt} / n_A) intermédiaires, le nombre de sites acides actifs entre deux sites hydrogénant est trop petit pour permettre la formation de produits de craquage. Tous les sites acides sont actifs et l'activité en isomérisation par site acide est maximale.

Partie expérimentale

Chapitre I

Préparation des catalyseurs

Introduction :

La méthode de préparation des catalyseurs influe sur les propriétés chimiques et physiques du catalyseur, pour préparer un catalyseur performant, il est indispensable de définir une méthode de préparation permettant de tirer le meilleur parti possible des agents actifs sélectionnés. En effet, la méthode de préparation permet d'accéder à une structure et une morphologie particulière du catalyseur.

Les principales qualités que doit concilier le procédé de fabrication d'un catalyseur sont les suivantes :

- Obtenir un catalyseur aussi actif, sélectif et stable que possible.
- Être économiquement rentable.
- Être parfaitement reproductible

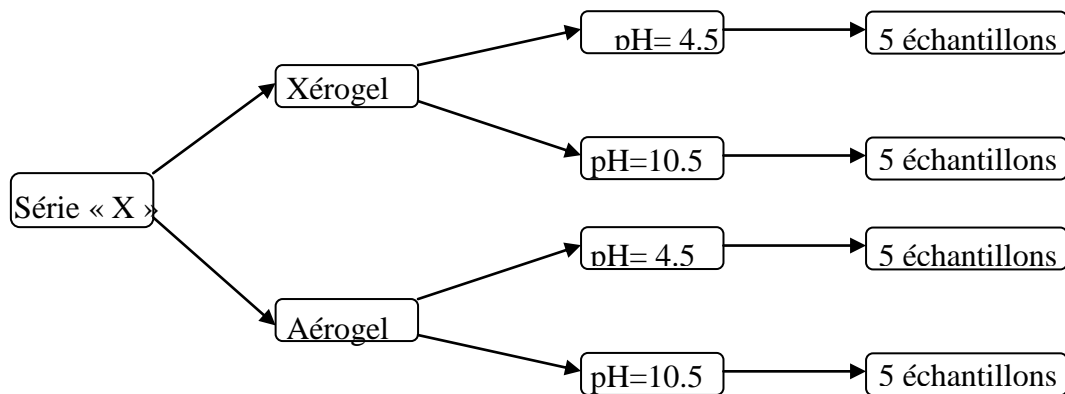
Le travail que nous avons mené au laboratoire consiste à synthétiser différents types de catalyseur en utilisant le procédé sol-gel. On a élaboré des catalyseurs à base de molybdène, de tungstène et à base des deux métaux (à partir des solutions des sels précurseur) et ceci à différents teneurs en métal et à deux pH différents l'un acide (pH = 4.5) et l'autre basique (pH = 10.5). Deux catégories de gel (xérogel et aérogel) ont été obtenues par deux méthodes de séchage.

Nous avons préparés trois séries de catalyseurs :

Série 1 : Les catalyseurs de la série « 1 » ont été préparés à base de molybdène à partir de sel précurseur $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et à différents teneurs pour chaque pH de préparation (acide et base) et pour chaque type de gel (xérogel, aérogel).

Série 2: Les catalyseurs de la série « 2 » ont été préparés à base de tungstène à partir de sel précurseur $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de la même manière que précédemment.

Série 3 : Les catalyseurs de cette série sont des catalyseurs bimétalliques préparés à base de deux métaux (Mo, W) et de la même que la série 1 et 2.



X : 1, 2 ou 3

I. 1. Description des étapes de préparation :

I. 1. 1. Préparation des xérogels :

Le cheminement suivi pour l'élaboration des xérogels est illustré dans la figure (16), et qui englobe les étapes suivantes:

- Préparation des gels.
- Activation
- Lavage
- Séchage
- Calcination

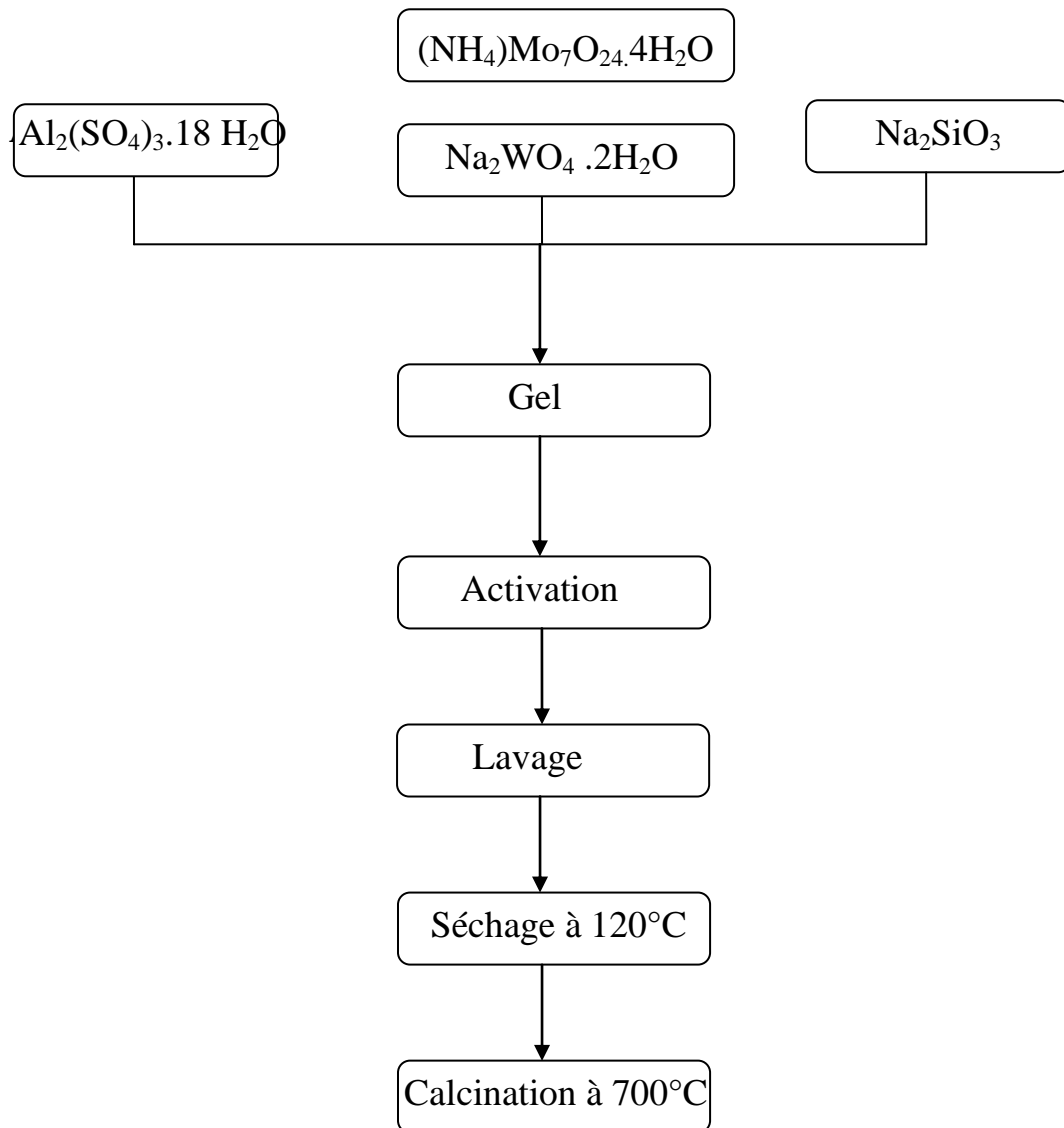


Figure-16- : Etapes de préparation des xérogels

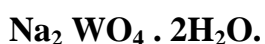
I. 1. 1. 1. Préparation des gels :

Deux types de gels ont été préparés, l'un en milieu acide (pH = 4.5) et l'autre en milieu basique (pH = 10.5).

Les gels acides ont été préparés par mélange des quantités requises de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), d'une solution heptamolybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ préalablement acidifiée par de l'acide sulfurique, au mélange obtenu, sous agitation intense, une solution de silicate de sodium (Na_2SiO_3) avec un rapport $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 2$ a été ajoutée. Le gel obtenu présente un pH = 4.5.

Alors que pour obtenir un gel basique la solution de sulfate d'aluminium et la solution heptamolybdate d'ammonium ont été ajoutées à la solution de silicate de sodium. Le gel obtenu présente un pH= 10.5

Les gels de la série 2 ont été préparés de la même manière que la série 1, tandis que la solution précurseur de métal utilisée est le tungstate de sodium :



Pour la série 3 on a utilisés les deux solutions $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2 \text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, La méthode de préparation est la même que la série 1 et 2.

Dans les tableaux suivant sont reportés les volumes des solutions utilisées, la méthode de calcul (Annexe-2-).

Tableau -3- : Volumes (ml) des solutions utilisées pour les Catalyseurs monométalliques

Echantillon	1		2		3		4		5	
Sel de métal pH=2 , C=20 g/l	5		10		15		20		25	
$\text{Na}_2 \text{SiO}_3$ pH=11.6	25		25		25		25		25	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ pH=0.8,C=100g/l	pH=4.5 15	pH=10.5 10	pH=4.5 15	pH=10.5 10	pH=4.5 15	pH=10.5 10	pH=4.5 15	pH=10.5 10	pH=4.5 15	pH=10.5 10

Tableau -4- : Volumes (ml) des solutions utilisées pour les Catalyseurs bimétalliques

Echantillon	1		2		3		4	
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2.5		3		12		12.5	
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.5		12		3		12.5	
Na_2SiO_3 pH=11.6	2.5		25		25		25	
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ pH=0.8, C=100 g/l	pH=4.5 15	pH=10..5 10	pH=4.5 15	pH=10..5 10	pH=4.5 15	pH=10..5 10	pH=4.5 15	pH=10..5 10

I. 1. 1. 2. Activation:

Après mûrissement des gels, on a procédé à l'activation des gels. Cette opération consiste à faire l'échange des cations Na^+ par les ions ammonium, en traitant les gels obtenus avec la solution de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 20 g/l.

L'activation chimique a été effectuée dans un bain marie à une température comprise entre 60 et 80 °C. Cette opération a été répétée plusieurs fois.

I. 1. 1. 3. Lavage :

Les échantillons élaborés ont été avec l'eau distillée à une température de 60 ÷ 80 °C. L'élimination totale des ions indésirables a été vérifiée par des solutions de AgNO_3 et BaCl_2

I. 1. 1. 4. Séchage:

Dans le but d'obtenir des xérogels on a fait appel à un séchage classique dans une étuve à une température de 110 ÷ 120 °C pendant 6h.

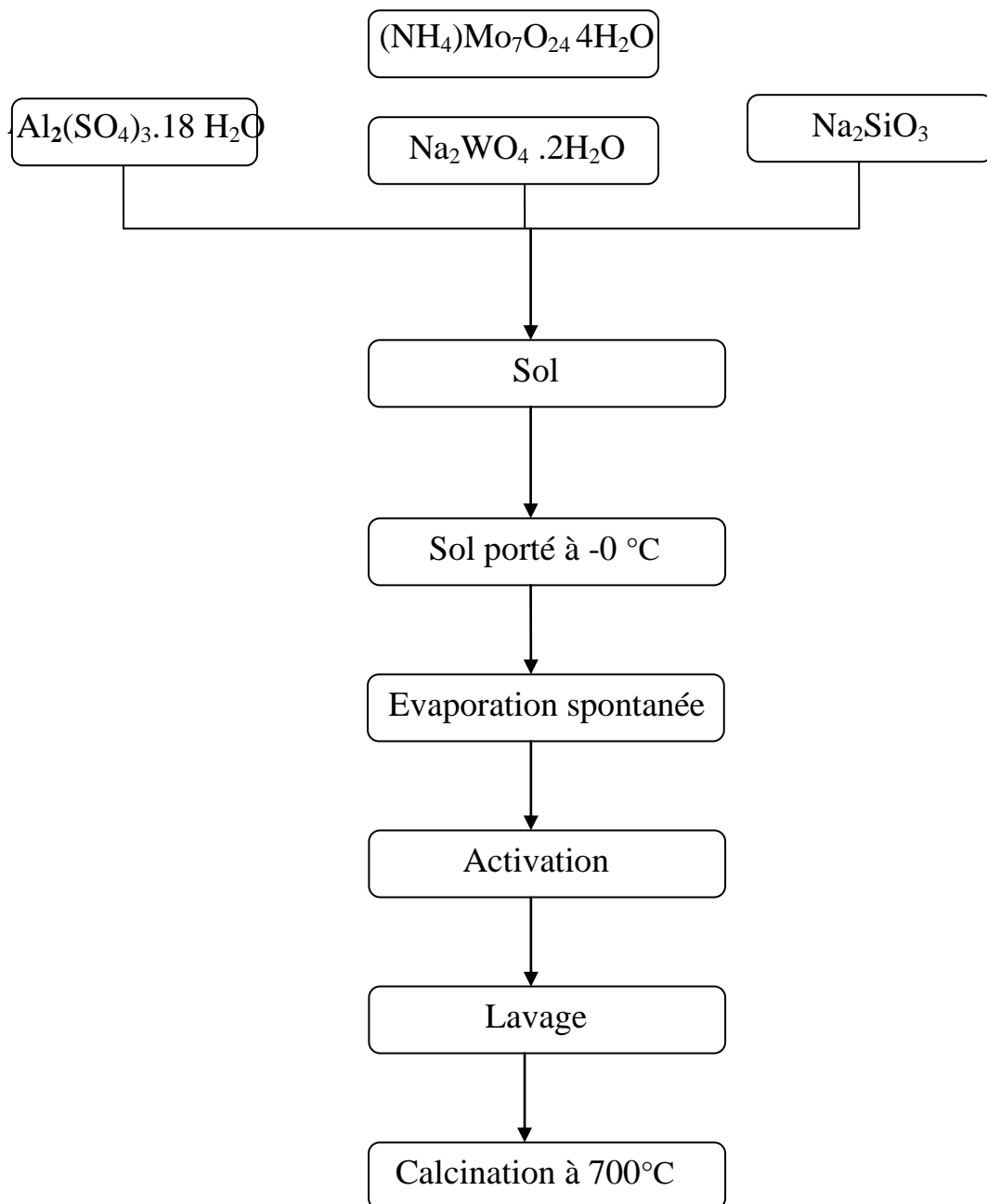
I. 1. 1. 5. Calcination :

La calcination a été effectuée dans un four à moufle classique à une température de l'ordre de 700°C, pendant 4 heures.

I. 1. 2. Préparation des Aérogels :

Le cheminement suivi pour l'élaboration des aérogels est illustré dans la figure (17), et qui englobe les étapes suivantes:

- Préparation des sols
- Evaporation spontanée des sols
- Activation
- Lavage
- Calcination

**Figure-17- : Etapes de préparation des Aérogels**

I. 1. 2. 1. Préparation des sols :

Deux types de sols ont été préparés, l'un en milieu acide (pH = 4.5) et l'autre en milieu basique (pH = 10.5).

Les sols acides ont été préparés par mélange des quantités requises de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), d'une solution de sel du métal préalablement acidifiée par de l'acide sulfurique, au mélange obtenu, sous agitation intense, une solution de silicate de sodium (Na_2SiO_3) avec un rapport $\text{Na}_2\text{O} / \text{SiO}_2 = 2$ a été ajoutée.

Les sols obtenus ont été portés à une température de 0°C afin d'augmenter le volume d'eau (solvant) contenu dans le sol.

I. 1. 2. 2. Evaporation spontanée des sols :

Les sols après avoir ont été refroidis, sont verser sur une plaque en inox qui est chauffée à une température de 700°C .

Les opérations d'activation, lavage et calcination sont les mêmes que dans le cas de préparation des xérogels.

Tableau -5- : Désignation des catalyseurs préparés

Catalyseur	Echantillon	pH	Xérogels	Aérogels
Mo-Al-Si	1	4.5	MoX1A	MoA1A
		10.5	MoX1B	MoA1B
	2	4.5	MoX2A	MoA2A
		10.5	MoX2B	MoA2A
	3	4.5	MoX3A	MoA3A
		10.5	MoX3B	MoA3B
	4	4.5	MoX4A	MoA4A
		10.5	MoX4B	MoA4B
	5	4.5	MoX5A	MoA5A
		10.5	MoX5B	MoA5B
W-Al-Si	1	4.5	WX1A	WA1A
		10.5	WX1B	WA1B
	2	4.5	WX2A	WA2A
		10.5	WX2B	WA2B
	3	4.5	WX3A	WA3A
		10.5	WX3B	WA3B
	4	4.5	WX4A	WA4A
		10.5	WX4B	WA4B
	5	4.5	WX5A	WA5A
		10.5	WX5B	WA5B
MoW-Al-Si	1	4.5	MoWX1A	MoWA1A
		10.5	MoWX1B	MoWA1B
	2	4.5	MoWX2A	MoWA2A
		10.5	MoWX2B	MoWA2B
	3	4.5	MoWX3A	MoWA3A
		10.5	MoWX3B	MoWA3B
	4	4.5	MoWX3A	MoWA4A
		10.5	MoWX3B	MoWA4B

Exemple :

- **MoX2A** Se déchiffre comme suit :

Mo : Molybdène (Nature de métal)

X : Xérogel

2 : Numéro de l'échantillon

A : Acide

Dans le cas de : **MoX2B**

B : Basique

- **MoA2B** Se déchiffre comme suit :

Mo : Molybdène

A : Aérogel

2 : Numéro de l'échantillon

B : Basique

Dans le cas de : **MoA2B**

B : Basique

Chapitre II

Caractérisation des catalyseurs

Introduction :

La compréhension des phénomènes régissant les processus chimiques en catalyse et l'interprétation des performances d'un catalyseur, passe par la connaissance, la plus exacte possible, des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs (aspect, texture et structure) les méthodes d'étude de ces caractéristiques sont multiples (méthodes physique et chimiques).

Après la synthèse des différents types de catalyseurs nous avons procédé à leurs caractérisations en utilisant les différentes techniques d'analyse à savoir :

- Fluorescence X.
- Diffraction des rayons X.
- Spectroscopie infrarouge
- Microscopie électronique à balayage
- Mesure de volume et rayon moyen des pores.
- Mesure de la surface spécifique.
- Mesure de l'acidité.

II. 1. Analyse de la composition par fluorescence X :

L'analyse chimique par fluorescence X sur poudre pastillée, des éléments constituant les catalyseurs ayant subi les différents traitements thermiques, a conduit aux résultats portés dans le tableau -6-.

Tableau -6.a- : Composition des xérogels

Catalyseur	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MoO ₃	WO ₃
MoX1A	8.237	89.262	0.321	2.180	-
MoX2A	8.029	87.766	0.251	3.954	-
MoX3A	7.857	85.735	0.236	6.172	-
MoX4A	7.613	83.423	0.151	8.813	-
MoX5A	7.234	81.209	0.331	11.226	-
MoX1B	6.327	91.172	0.197	2.214	-
MoX2B	6.474	89.321	0.231	4.108	-
MoX3B	7.813	85.779	0.512	6.163	-
MoX4B	6.042	84.994	0.165	8.979	-
MoX5B	7.652	80.791	0.336	11.299	-
WX1A	8.310	89.528	0.168	-	1.994
WX2A	8.661	87.410	0.097	-	3.832
WX3A	7.704	85.960	0.217	-	6.119
WX4A	7.991	82.755	0.311	-	8.943
WX5A	8.009	81.482	0.192	-	10.317
WX1B	8.142	89.509	0.219	-	2.132
WX2B	8.320	87.754	0.329	-	3.597
WX3B	7.726	85.543	0.199	-	6.532
WX4B	8.111	83.868	0.279	-	7.742
WX5B	7.941	80.029	0.341	-	11.423
Mo-WX1A	8.113	89.309	0.268	1.217	1.093
Mo-WX2A	7.962	86.284	0.163	1.275	4.316
Mo-WX3A	8.007	86.415	0.285	4.129	1.164
Mo-WX4A	8.312	82.577	0.311	4.412	4.3879
Mo-WX1B	7.862	89.459	0.192	1.273	1.214
Mo-WX2B	7.916	86.279	0.206	1.312	4.287
Mo-WX3B	8.291	86.079	0.211	4.210	1.209
Mo-WX4B	7.664	83.590	0.102	4.301	4.343

Tableau -6.b- : Composition des aérogels

Catalyseur	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MoO ₃	WO ₃
MoA1A	8.259	89.27	0.278	2.193	-
MoA2A	8.394	87.375	0.273	3.958	-
MoA3A	8.014	85.564	0.197	6.225	-
MoA4A	7.731	83.369	0.136	8.764	-
MoA5A	7.643	81.182	0.278	10.897	-
MoA1B	6.572	91.028	0.213	2.187	-
MoA2B	6.632	88.990	0.211	4.167	-
MoA3B	8.097	85.351	0.321	6.231	-
MoA4B	6.321	84.758	0.109	8.812	-
MoA5B	7.853	80.657	0.311	11.179	-
WA1A	8.421	89.517	0.184	-	1.878
WA2A	8.517	87.534	0.137	-	3.812
WA3A	7.632	85.821	0.310	-	6.237
WA4A	8.139	82.553	0.274	-	9.034
WA5A	8.126	81.534	0.241	-	10.099
WA1B	7.847	89.758	0.176	-	2.219
WA2B	8.206	87.767	0.224	-	3.803
WA3B	7.962	85.456	0.231	-	6.351
WA4B	8.193	84.002	0.232	-	7.573
WA5B	8.407	80.320	0.097	-	11.176
Mo-WA1A	8.110	89.110	0.179	1.297	1.304
Mo-WA2A	8.317	85.981	0.214	1.315	4.284
Mo-WA3A	8.206	86.071	0.210	4.197	1.205
Mo-WA4A	7.846	82.686	0.394	4.483	4.591
Mo-WA1B	8.313	88.994	0.234	1.248	1.211
Mo-WA2B	7.781	86.420	0.245	1.270	4.198
Mo-WA3B	8.110	86.256	0.211	4.310	1.113
Mo-WA4B	7.946	83.420	0.201	4.263	4.170

II. 2. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est un outil performant pour identifier la nature des phases cristallines présentes dans le catalyseur. Elle permet également d'évaluer la taille moyenne des cristallites.

Les diffractogrammes obtenus sont donnés dans la figure-18- et en annexe-3 -

D'après les diffractogrammes obtenus, nous constatons que tous les catalyseurs préparés sont amorphes. Cela pourrait s'expliquer par la teneur élevée de la silice dans la composition du catalyseur [65]. On peut aussi attribuer ce résultat à la température de calcination (700°C) qui n'est pas trop élevée.

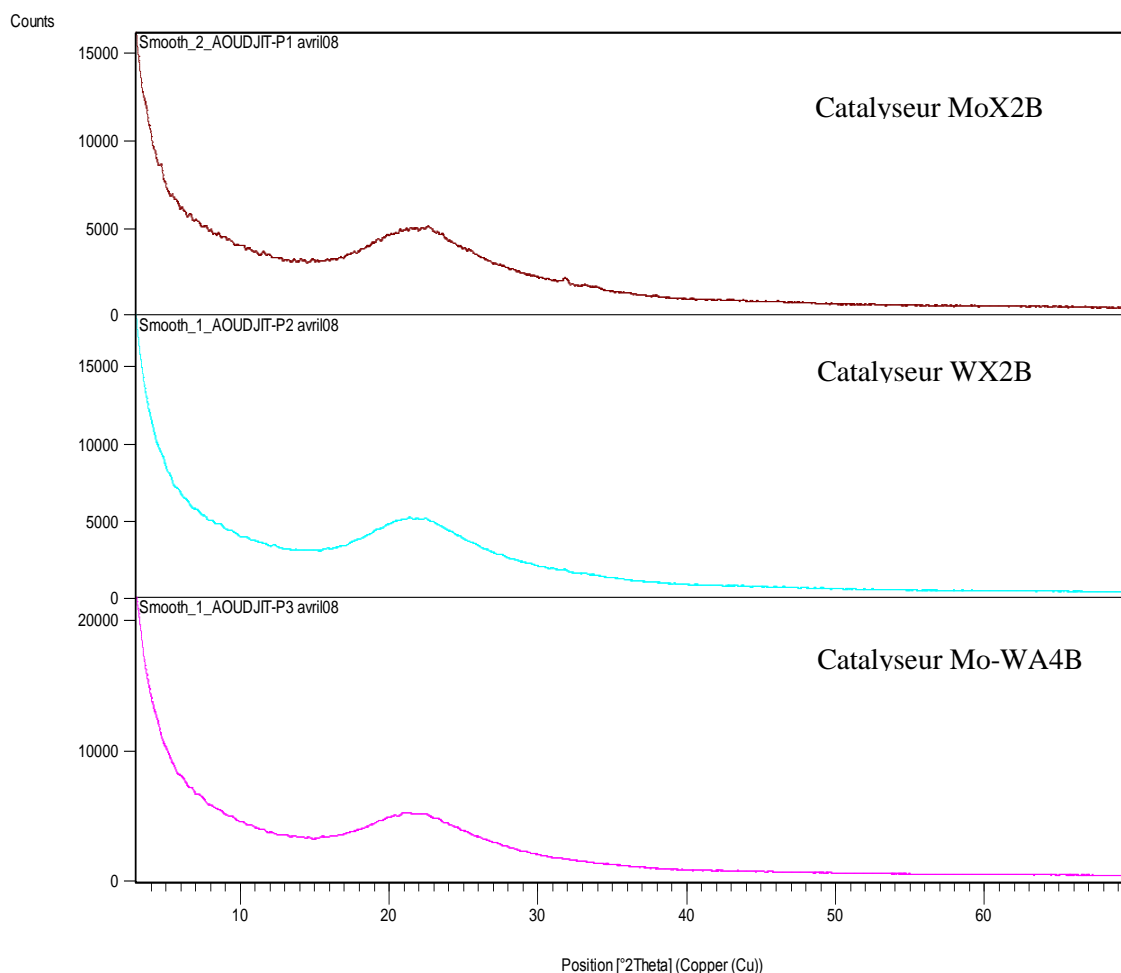


Figure -18- : Diffractogrammes des catalyseurs

II. 3. Analyse par spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est une méthode spectrale couramment utilisée en catalyse, cette technique s'avère très performante pour la détermination des groupes fonctionnels d'un matériau.

L'analyse par spectroscopie infrarouge des catalyseurs préparés a permis de mettre en évidence les différents modes de vibrations des liaisons dans la structure de ces catalyseurs.

Les spectres IR des échantillons analysés sont représentés dans les figures -19a, 19b, 19c et 19d et les autres spectres sont portés en annexe -4-

D'après les résultats obtenus nous remarquons dans un premier temps, que les spectres ont la même allure générale et les bandes caractéristiques observées sont :

3400 – 3500 Cm^{-1} : Une large bande qui est attribuée aux groupements hydroxyles O-H [66]

1630 – 1620 Cm^{-1} : Attribuée à la vibration de la molécule d'eau.

1060 – 1050 Cm^{-1} : Caractérise l'élongation de la vibration de la liaison Si-O-Al et Al-O-OH [67].

795 - 790 Cm^{-1} : Dénote l'élongation de la liaison Si-O [68, 69]

500 – 450 Cm^{-1} : Caractérise les bandes des oxydes métalliques [70].

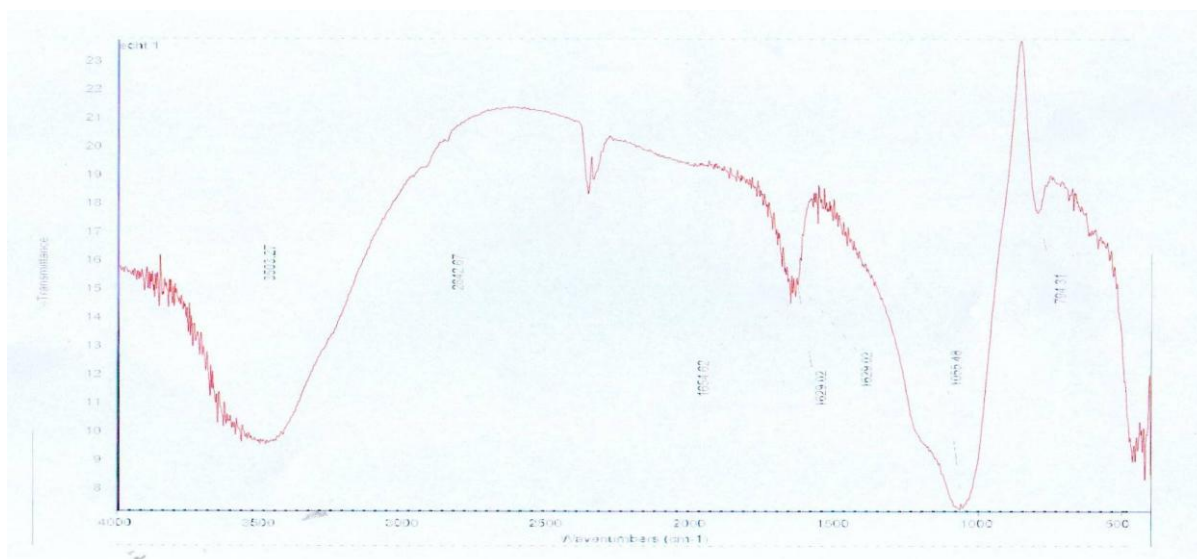


Figure -19-a- : Spectres infrarouge du catalyseur MoX2B

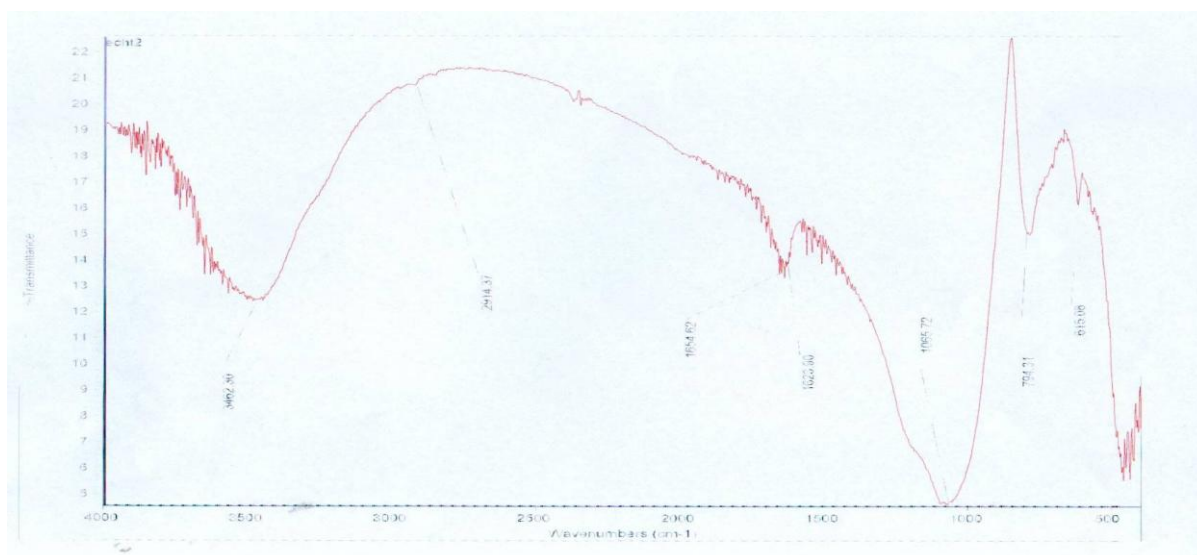


Figure -19-b- : Spectres infrarouge du catalyseur WX2B

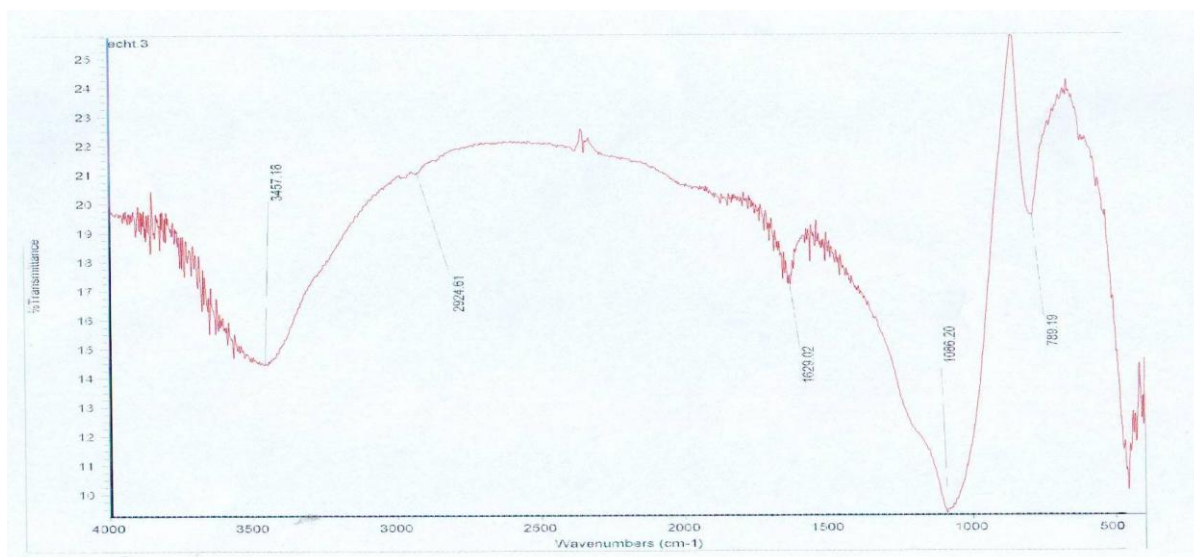


Figure -19-c- : Spectres infrarouge du catalyseur Mo-A4B

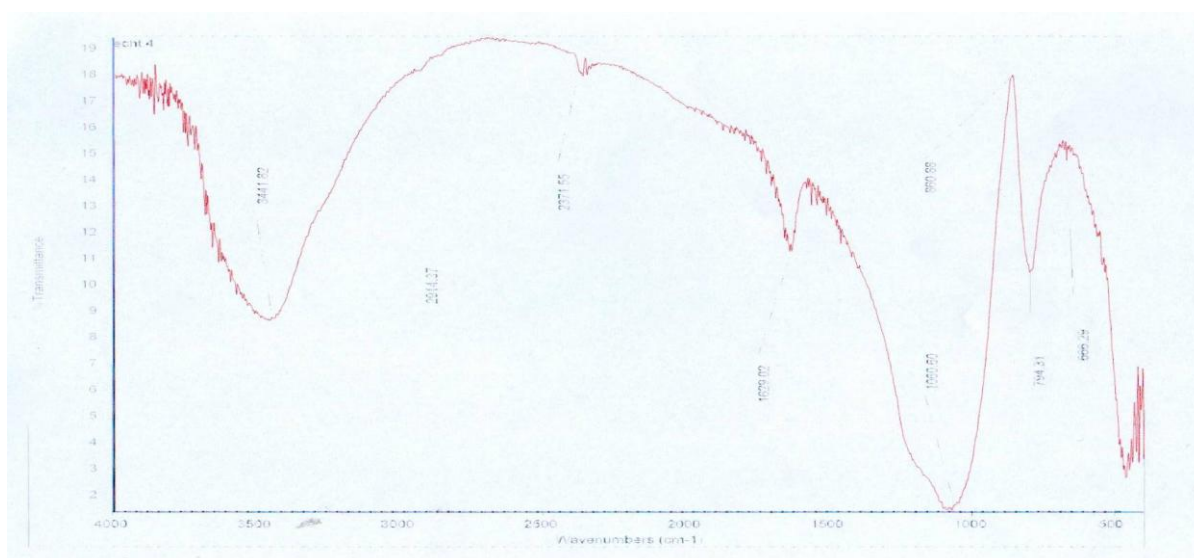


Figure -19-d- : Spectres infrarouge du catalyseur Mo-WX4B

II. 4. Détermination de la surface spécifique :

La surface spécifique des catalyseurs (WA1B et WA3B) a été déterminée par la méthode BET (Annexe -5-) et ainsi leurs volumes poreux.

La surface spécifique des autres catalyseurs a été déterminée par la méthode d'absorption sélective [71] (Annexe- 6-).

Les résultats obtenus par B.E.T sont portés dans le tableau -7-

Tableau-7 - : Surfaces spécifiques déterminées par BET

	WA1B	WA3B
Surface spécifique (m ² /g)	510.665	530.976
Volume poreux (cc/g)	2.4327	2.3496

Les isothermes d'adsorption-désorption obtenus sont représentées sur les figures -20a-et -20b-

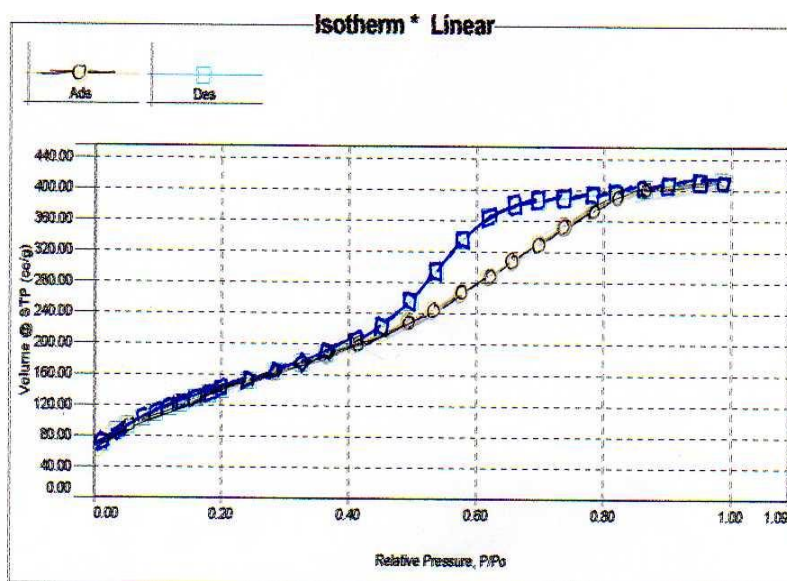


Figure -20-a- : catalyseur WA4B

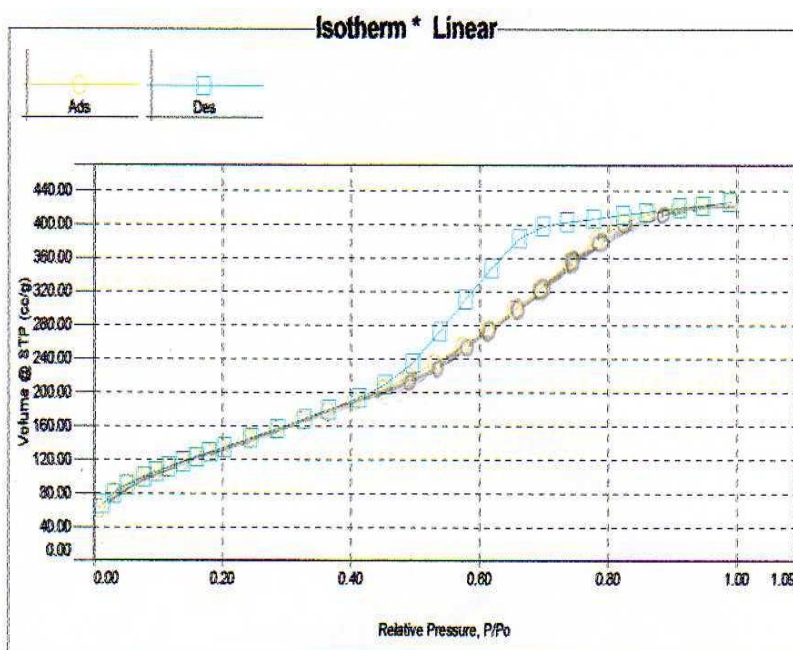


Figure -20-b- : du catalyseur WA1B

Surfaces spécifiques déterminées par la méthode d'absorption sélective :**Tableau -8-a- :** Surfaces spécifique (m^2/g) des catalyseurs de la série « 1 »

Echantillon		1	2	3	4	5
Xérogels	pH = 4.5	269.289	260.000	245.176	227.441	195.412
	pH = 10.5	274.161	265.153	255.878	231.080	208.302
Aérogels	pH = 4.5	411.600	400.000	388.600	372.113	348.438
	pH = 10.5	436.000	423.000	411.000	397.356	376.324

Tableau -8-b- : Surfaces spécifique (m^2/g) des catalyseurs de la série « 2 »

Echantillon		1	2	3	4	5
Xérogels	pH = 4.5	272.653	266.330	259.567	237.107	215.000
	pH = 10.5	318.000	275.541	258.051	250.000	209.671
Aérogels	pH = 4.5	532.478	507.179	491.661	473.269	467.369
	pH = 10.5	601.981	592.000	544.914	532.328	518.444

Tableau -8-c- : Surfaces spécifique (m^2/g) des catalyseurs de la série « 3 »

Echantillon		1	2	3	4
Xérogels	pH = 4.5	279.032	270.333	261.471	245.669
	pH = 10.5	282.664	277.147	262.334	257.991
Aérogels	pH = 4.5	560.114	551.356	509.358	492.328
	pH = 10.5	644.691	631.498	618.000	582.035

- **Comparaison des surfaces spécifiques des 3 séries**

Figure-21-a - : Surfaces spécifique des
Xérogels pH=4.5

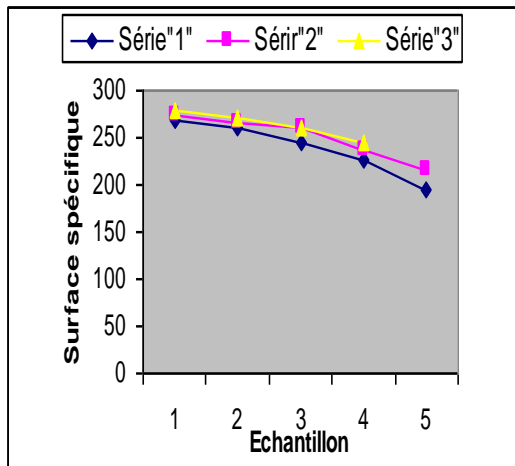


Figure-21-b - : Surfaces spécifique des
Xérogels pH=10.5

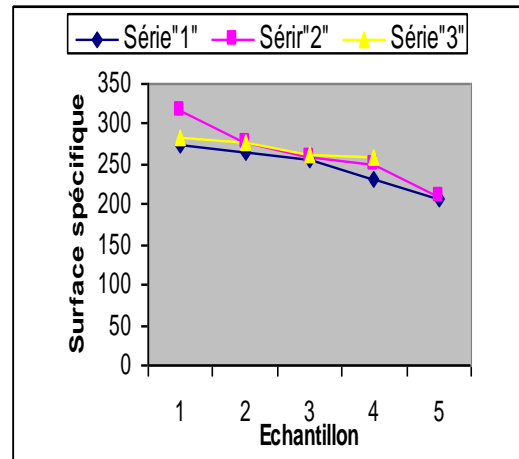


Figure-21-c - : Surfaces spécifique des
Aérogels pH=4.5

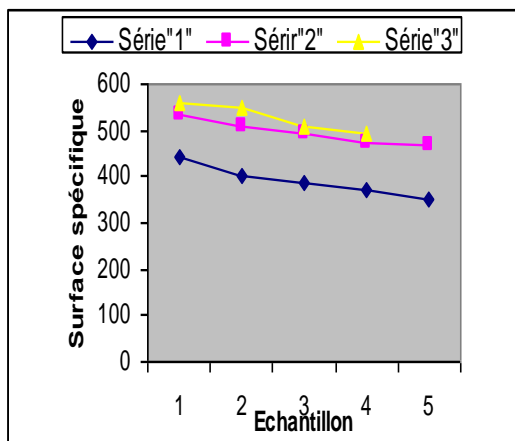
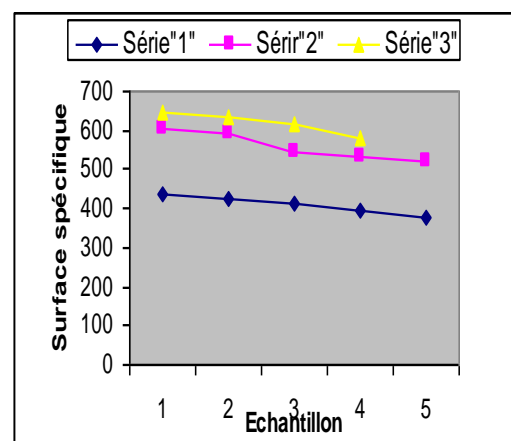


Figure-21-d - : Surfaces spécifique des
Aérogels pH = 10.5



Interprétation des résultats :

- Nous constatons d'après les résultats obtenus que les surfaces spécifiques obtenues en milieu basique (pH= 10.5) sont relativement élevées par rapport à celles obtenues en milieu acide (pH= 4.5), ce résultat a été expliqué par I.M.KOLESNIKOV et coll [67] par les vitesses relatives des réactions d'hydrolyse et de condensation lors de la gélification.

En milieu acide la vitesse de condensation est très lente par rapport à celle de l'hydrolyse, par conséquent le gel formé sera peu ramifié et l'oxyde résultant aura une faible surface spécifique.

- Nous remarquons que la surface spécifique des catalyseurs est inversement proportionnelle à la quantité du métal dans la composition des catalyseurs augmente. Ce fait pourrait être interprété par la formation d'espèces molybdates octaédriques (ou tungstates octaédriques dans le cas de tungstène) celles-ci pourraient conduire à un blocage des micropores justifiant ainsi la diminution de la surface spécifique [72,73].

- Nous constatons que les xérogels présentent des surfaces spécifiques inférieures à celles des aérogels. La surface spécifique exceptionnellement élevée des aérogels témoigne, que le gel initial est resté pratiquement intacte (figeage de la structure du gel lors de l'évaporation du solvant), car le gel initial présente généralement une surface spécifique élevée allant jusqu'à $2000\text{m}^2/\text{g}$ [74].

II. 5. Volumes moyens des pores :

Le volume total des pores a été déterminé par la méthode qui se base sur l'absorption des vapeurs de benzène sur un solide poreux (Annexe-6-).

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-dessus :

Tableau -9-a- : Volumes des pores (cm^3/g) des catalyseurs de la série « 1 »

Echantillon		1	2	3	4	5
Xérogels	pH = 4.5	0.280	0.271	0.221	0.197	0.172
	pH = 10.5	0.283	0.274	0.254	0.213	0.200
Aérogels	pH = 4.5	0.534	0.521	0.482	0.482	0.431
	pH = 10.5	0.578	0.561	0.549	0.517	0.497

Tableau -9-b- : Volumes des pores (cm^3/g) des catalyseurs de la série « 2 »

Echantillon		1	2	3	4	5
Xérogels	pH = 4.5	0.295	0.281	0.264	0.237	0.208
	pH = 10.5	0.303	0.300	0.291	0.271	0.254
Aérogels	pH = 4.5	0.573	0.557	0.531	0.512	0.463
	pH = 10.5	0.632	0.621	0.603	0.562	0.549

Tableau -9-c- : Volume des pores (cm^3/g) des catalyseurs de la série « 3 »

Echantillon		1	2	3	4
Xérogels	pH = 4.5	0.321	0.312	0.285	0.267
	pH = 10.5	0.302	0.323	0.289	0.269
Aérogels	pH = 4.5	0.591	0.582	0.553	0.509
	pH = 10.5	0.617	0.601	0.601	0.572

II. 6. Rayons moyens des pores :

Les résultats des rayons moyens des pores obtenus sont reportés dans les tableaux ci-dessus :

Tableau -10-a- : Rayons des pores (A°) des catalyseurs de la série « 1 »

Echantillon		1	2	3	4	5
Xérogels	pH = 4.5	20.795	20.846	18.027	17.322	17.631
	pH = 10.5	20.644	20.667	19.853	18.485	19.230
Aérogels	PH = 4.5	25.947	26.05	25.373	25.913	24.770
	pH = 10.5	26.513	26.524	26.715	26.045	26.436

Tableau -10-b- : Rayons des pores (A°) des catalyseurs de la série « 2 »

Echantillon		1	2	3	4	5
Xérogels	pH = 4.5	21.691	21.127	20.386	22.869	23.627
	pH = 10.5	19.056	21.818	21.680	21.680	24.306
Aérogels	pH = 4.5	21.541	21.960	21.649	21.649	20.043
	pH = 10.5	21.031	20.979	21.127	21.127	21.196

Tableau -10-c- : Rayons des pores (A°) des catalyseurs de la série « 3 »

Echantillon		1	2	3	4
Xérogels	pH = 4.5	23.010	23.111	21.839	21.795
	pH = 10.5	21.418	23.321	22.061	20.933
Aérogels	pH = 4.5	21.107	21.125	21.728	20.691
	pH = 10.5	19.161	19.049	19.223	19.656

- Comparaison des volumes des pores des 3 séries

Figure-22-a - : Volumes des pores des
Xérogels pH=4.5

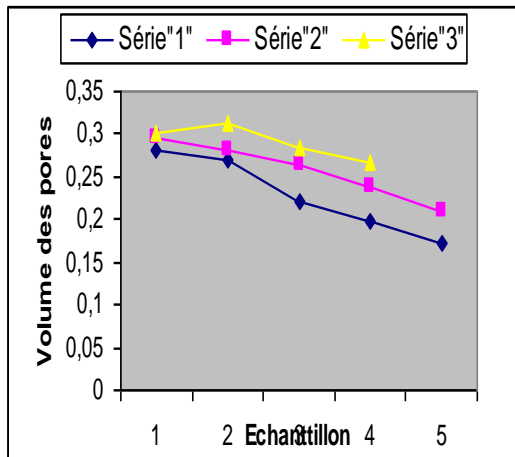


Figure-22-b - : Volumes des pores des
Xérogels pH=10.5

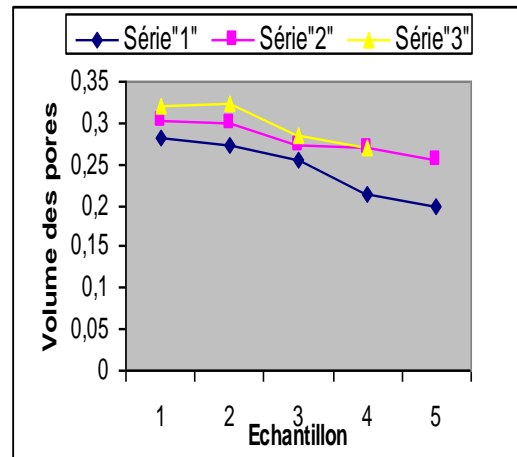


Figure-22-c - : Volumes des pores des
Aérogels pH=4.5

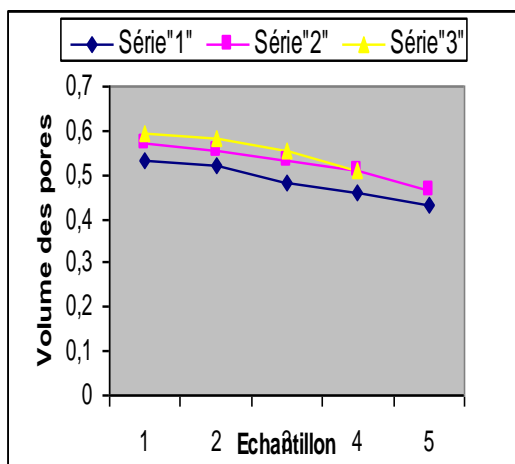
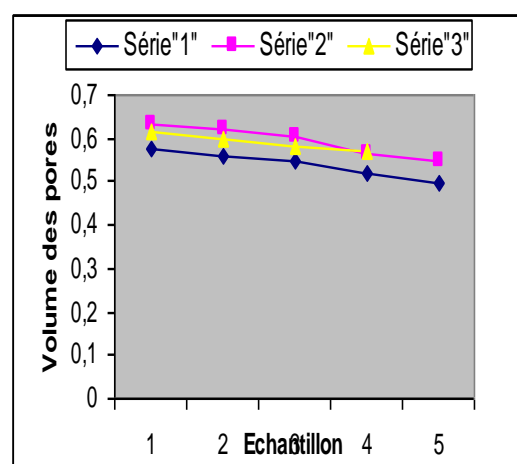


Figure-22-d - : Volumes des pores des
Aérogels pH = 10.5



Interprétation des résultats :

- Les résultats obtenus montrent que le volume poreux des échantillons varie avec le pH de préparation. En effet, les catalyseurs préparés à pH = 10.5 présentent des volumes poreux relativement supérieurs à ceux obtenus à pH=4.5, ce résultat est lié probablement à l'organisation micellaire des particules colloïdales lors de la préparation des sols et à la charge des particules dans les deux milieux de synthèse.

- Nous constatons que l'augmentation de la teneur en métal entraîne une diminution de volume poreux, on peut attribuer ce résultat à la formation d'espèces de molybdates (tungstates) octaédriques, qui pourraient conduire au blocage des micropores [72,73].

II. 7. Mesure de l'acidité des catalyseurs :

L'acidité des catalyseurs préparés, a été déterminée par titré des échantillons en suspension benzénique par le n-butylamine à la température ambiante (Annexe-6-).

Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux ci-dessus :

Tableau -11-a- : Acidités (meq g/g) des catalyseurs de la série « 1 »

Echantillon		1	2	3	4	5
Xérogels	pH = 4.5	2.762	2.724	2.656	2.408	2.223
	pH = 10.5	2.717	2.683	2.659	2.324	2.141
Aérogels	pH = 4.5	2.956	2.913	2.734	2.542	2.227
	pH = 10.5	2.900	2.854	2.653	2.510	1.981

Tableau -11-b- : Acidités (meqg/g) des catalyseurs de la série « 2 »

Echantillon		1	2	3	4	5
Xérogels	pH = 4.5	3.112	3.101	2.920	2.817	2.723
	pH = 10.5	3.09	2.87	2.640	2.678	2.610
Aérogels	pH = 4.5	4.013	3.715	3.709	3.495	3.258
	pH = 10.5	3.858	3.459	3.579	3.455	3.258

Tableau -11-c- : Acidités (meqg/g) des catalyseurs de la série « 3 »

Echantillon		1	2	3	4
Xérogels	pH = 4.5	3.790	3.380	3.110	2.850
	pH = 10.5	3.851	3.139	2.953	2.714
Aérogels	pH = 4.5	4.251	4.119	3.873	3.601
	pH = 10.5	4.201	3.992	3.685	3.382

- Comparaison des acidités des 3 séries

Figure-23-a - : Acidité des Xérogels

pH=4.5

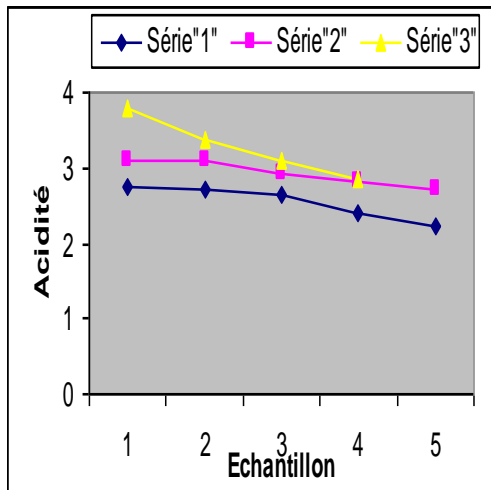


Figure-23-b - : Acidité des Xérogels

pH=10.5

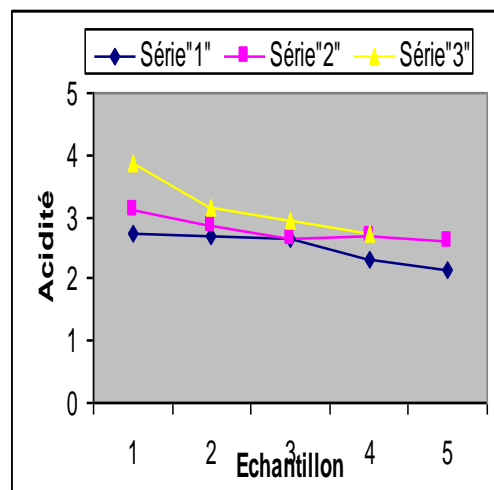


Figure-23-c - : Acidité Aérogels

pH=4.5

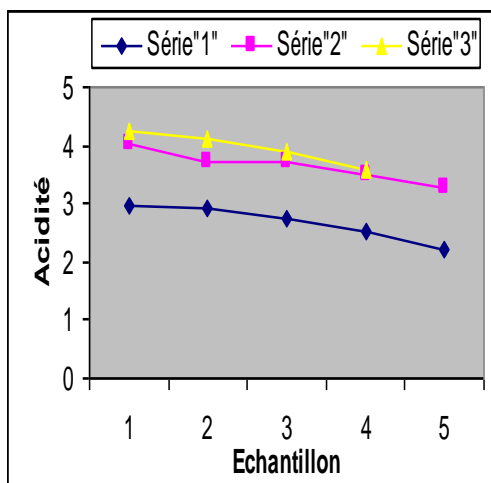
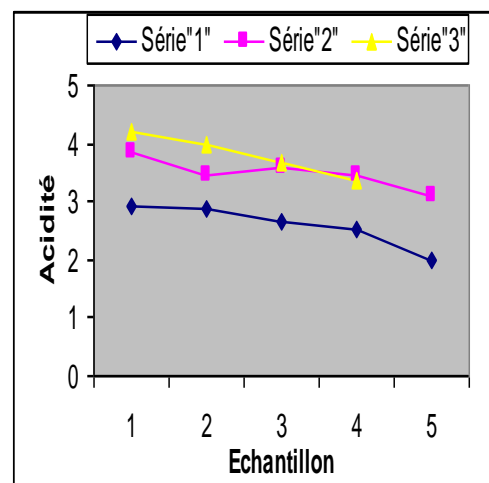


Figure-23-d - : Acidité des Aérogels

pH=10.5



Interprétation des résultats :

D'après les résultats obtenus, il ressort que les catalyseurs préparés développent des acidités pratiquement similaires, cela probablement est du à:

- La constance de la température de calcination (700°C)
- Le développement structurale (tétraédrique ou octaédrique) des éléments et leurs disposition dans la masse catalytique.
- L'acidité est due également à la nature et les propriétés des éléments (Mo et W).

II. 8. Microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme des phases solides et l'homogénéité des échantillons.

Les zones claires des images représentent les divers groupements de matière alors que les zones sombres sont assimilées aux pores [75].

L'analyse MEB des 4 échantillons (Figure-24-) montre une morphologie caractéristique de la méthode de préparation, c'est la présence d'une surface à trous.

Les catalyseurs se présente sous forme de gros blocs hétérogènes. Ces résultats ont été également observés dans le travail de Mme Salhi [76] qui a préparé des catalyseurs par la même méthode

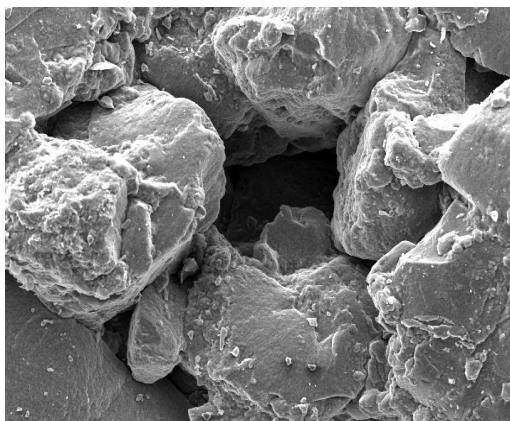


Figure -24-a- : Catalyseur MoA2B

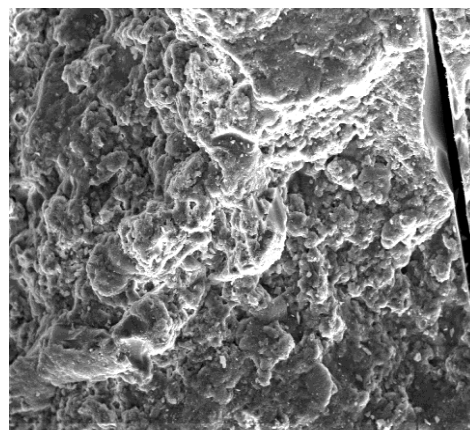


Figure -24-b- :Catalyseur WA4B

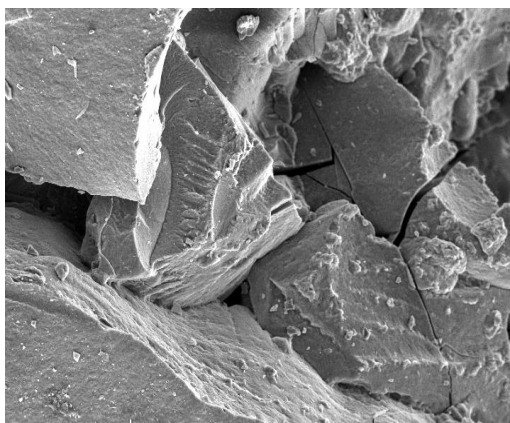


Figure -24-c- : Catalyseur MoA2B

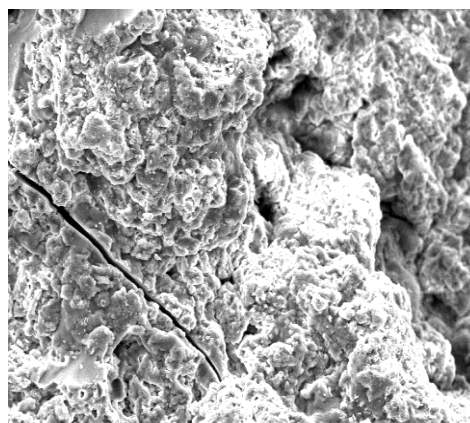


Figure -24-d- : Catalyseur MoX2B

Chapitre III

Test catalytique

Introduction :

Les testes catalytiques ont été effectués sur la réaction d'isomérisation de la fraction (C_5 , C_6) obtenue par la distillation TBP du pétrole brut.

L'isomérisation des normales paraffines a une grande importance dans l'industrie pétrolière pour améliorer l'indice d'octane des essences.

Par conséquent cette étape de notre travail consiste à tester l'efficacité des différents types de catalyseurs préparés sur la réaction d'isomérisation des paraffines (C_5 , C_6).

Les catalyseurs testés sont les suivant :

Xérogels : MoX2B , WX2B , Mo-WX2B , MoX4B , WX4B , Mo-WX4B

Aérogels : MoA2B, WA2B , Mo-WA2B , MoA4B , WA4B , Mo-WA4B

III.1. Charge :

La charge utilisée est fraction (C_5 , C_6) obtenue par la distillation TBP du pétrole brut son point de coupe de distillation est maintenu autour de $24 \div 80$ °C.

❖ Caractéristiques de la charge :

Tableau - 12- : Caractéristiques de la charge

Caractéristiques	Charge
Densité à 15°C	0.6496
Indice réfraction à 20°C (n)	1.3740
Indice d'octane NOR	64.738

❖ Analyse chromatographique de la charge :

Afin d'évaluer la composition chimique des différentes familles d'hydrocarbures de la charge, nous avons procédé à une analyse chromatographique en phase gazeuse dont les résultats sont présentés dans le tableau - 13 -.

Tableau - 13 - : Résultats d'analyse chromatographique de la charge

Famille	% poids
n paraffines	53.390
iso paraffines	32.493
Naphtènes	11.298
Aromatiques	2.668
inconnus	0.151

D'après l'analyse chromatographique on constate que la charge est riche en n-paraffines dont la grande partie est le pentane et l'hexane.

III.2. Conditions opératoires :

Les conditions opératoires choisis, a savoir : température, vitesse spéciale et pression d'hydrogène ont été inspirées de la bibliographie [4, 57] :

- Température : 250 °C
- VVH = 8 h⁻¹
- Pression d'hydrogène = 4 bar
- Masse de catalyseur : 2g
- Diamètre des grains : 0.5 mm
- Epaisseur du lit catalytique : 4 Cm

III.3. Dispositif expérimental :

Le montage réalisé (Figure -25-) comprend :

- 1- Une section d'alimentation en réactifs à l'état vapeur.
- 2- Une section réactionnelle comportant un réacteur tubulaire en quartz de type isotherme. Le chauffage est assuré par un four tubulaire, la température est mesurée par un thermocouple intégré.
- 3- Une section de récupération des produits à la sortie du réacteur, les produits de réaction sont condensés à travers les réfrigérants puis récupérés dans un ballon récepteur.

Description du procédé d'isomérisation :

La charge mise dans le ballon est chauffée graduellement, les vapeurs ainsi formées sont entraînées par un courant d'hydrogène produit par le générateur et passent par le réacteur traversant le lit catalytique porté à la température de réaction et sous une pression d'hydrogène.

Les produits formés sont refroidis et condensés dans le réfrigérant (R_1), puis recueillis dans un ballon récepteur. Les vapeurs non condensées dans (R_1) sont récupérées à l'aide des réfrigérants (R_2 , R_3), les incondensables et l'hydrogène sont évacués vers l'atmosphère.

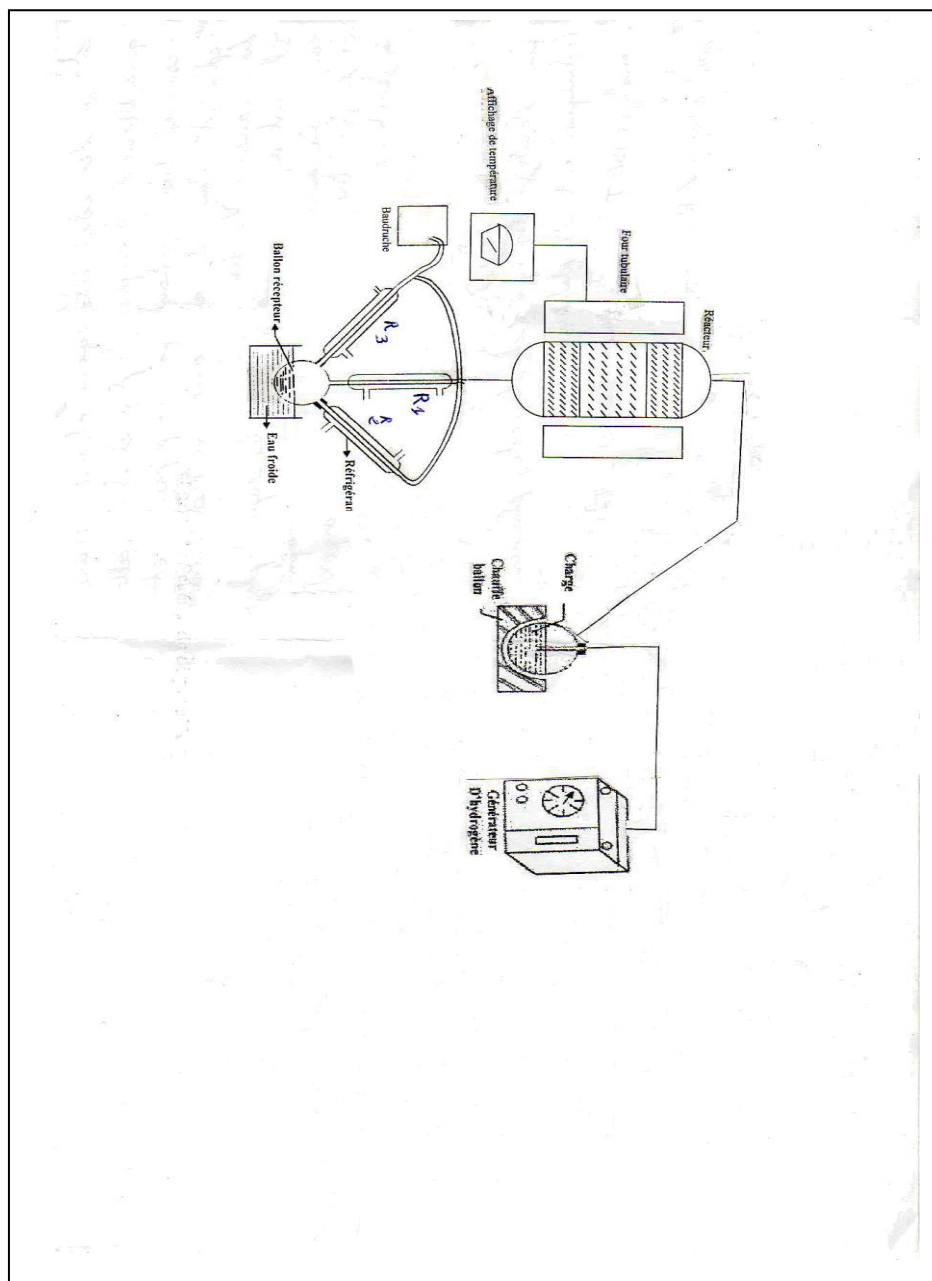


Figure -25- : Schéma expérimental de l'installation

III. 4. Analyse des produits obtenus par chromatographie:

Les analyses chromatographiques des produits obtenus sont réalisées sur un chromatographe Hewlett Packard (modèle 6890 N) (Annexe -7-). Les résultats obtenus sont reportés dans la tableau 14 l'analyse détaillé est reportée en annexe -8-

Tableau - 14 - : Résultats d'analyses chromatographiques des produits obtenus

Famille	% poids						
	Charge	MoX2B	WX2B	MoWX2B	MoA2B	WA2B	MoWA2B
n paraffines	53.390	42.413	39.780	36.912	40.893	37.391	34.391
iso paraffines	32.493	46.139	48.193	52.803	48.004	52.723	57.093
Naphtènes	11.298	9.312	8.713	8.116	9.107	9.054	7.661
Aromatiques	2.668	1.964	2.136	1.993	1.846	1.607	0.734
inconnus	0.151	0.172	1.178	0.176	0.150	0.161	0.121

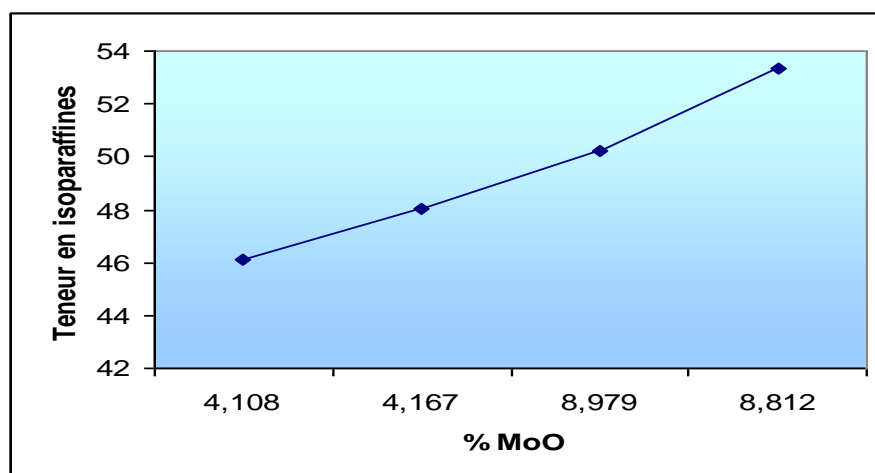
Famille	% poids						
	Charge	MoX4B	WX4B	MoWX4B	MoA4B	WA4B	MoWA4B
n paraffines	53.390	41.194	36.225	34.545	38.408	33.542	27.891
iso paraffines	32.493	50.493	54.193	57.493	53.324	57.593	63.293
Naphtènes	11.298	7.135	7.621	6.727	6.505	6.432	6.644
Aromatiques	2.668	1.006	1.782	1.083	1.632	1.932	1.559
inconnus	0.151	0.172	0.179	0.152	0.151	0.501	0.613

Rendements des réactions :**Tableau-15** - Rendements des réactions

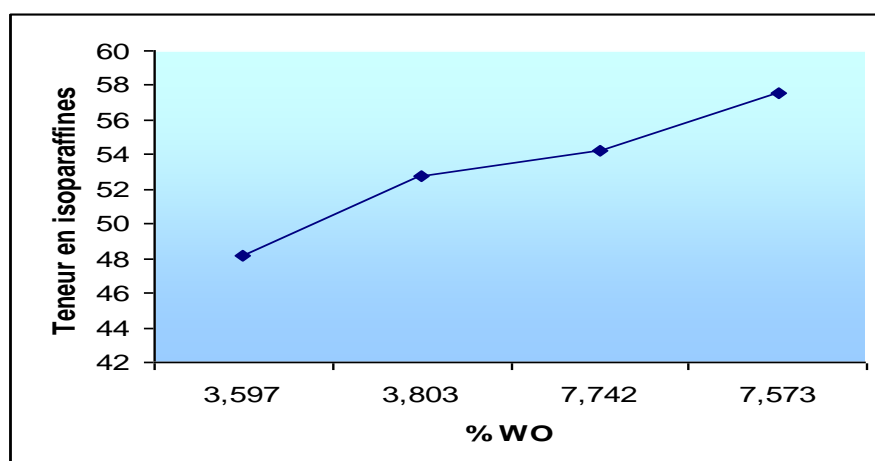
	Rendement des réactions (% Volumique)	Teneur en isoparaffines (% en Poids)
MoX2B	73	46.139
MoX4B	72	50.493
WX2B	74	48.193
WX4B	73	54.193
Mo-WX2B	75	52.803
Mo-WX4B	72	57.493
MoA2B	71	48.004
MoA4B	76	53.324
WA2B	75	52.723
WA4B	74	57.593
Mo-WA2B	76	57.093
Mo-WA2B	77	63.293

Variation de la teneur en isoparaffines en fonction de la teneur en oxyde de métal :

Série -1-

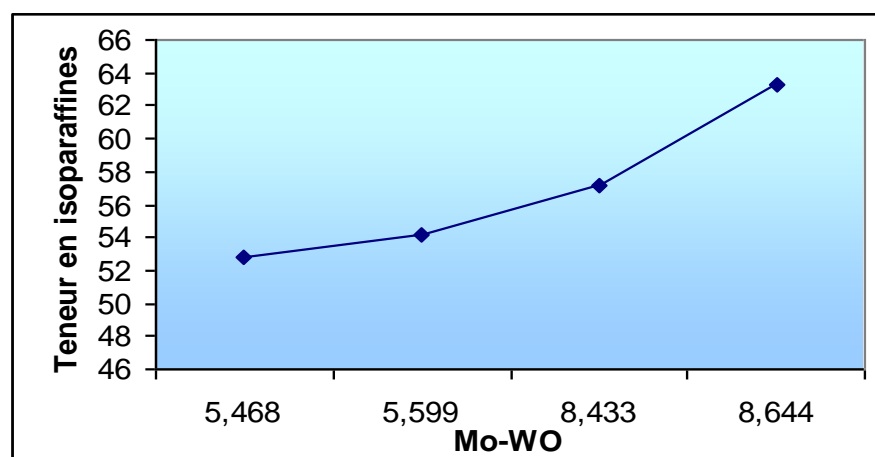


Série -2-



Série -2-

Série -3-



Interprétation des résultats :

- L'analyse chromatographique des produits obtenus montre une augmentation considérable de la teneur en isoparaffines par rapport à la charge, ce qui confirme les propriétés isomérisantes des catalyseurs préparés.
- Les catalyseurs préparés par la méthode d'aérogels ont donné des teneurs élevées en isoparaffines par rapport à ceux préparés par la méthode des xérogels, ceci est lié aux surfaces et aux acidités relativement élevées des aérogels.
- La présence simultanée de molybdène et de tungstène dans la composition de catalyseur a amélioré la teneur en isoparaffines par rapport aux catalyseurs bimétalliques, Ce résultat est probablement lié à une synergie entre les deux métaux pour la réaction d'isomérisation.
- La teneur en isoparaffines est plus élevée lorsqu'on a augmenté la quantité de métal dans la composition du catalyseur. Pour l'interprétation de ce résultat, on peut dire que l'augmentation de la quantité de métal a pour conséquence d'augmenter le rapport (sites métalliques) / (sites acides). L'augmentation de la fonction métallique, produira un accroissement des produits isomérisés, par suite de la diminution de l'écartement entre deux sites métalliques, ainsi la possibilité que les intermédiaires oléfiniques rencontrent des sites acides et soient craqués ; pendant leur migration d'un site métallique à un site acide, sera réduite [57].

Conclusion générale

La préparation des catalyseurs actifs pour les réactions d'isomérisation des paraffines (C₅ - C₆) était l'objectif de notre travail, nous nous sommes intéressés particulièrement aux catalyseurs à base de molybdène et de tungstène préparés par la méthode sol-gel.

Les catalyseurs élaborés sont caractérisés par différentes méthodes physicochimiques d'analyses dont les conclusions suivantes ont été suggérées :

- ✓ Les surfaces spécifiques des catalyseurs préparés en milieu basique sont supérieures à celles des catalyseurs préparés en milieu acide.
- ✓ Les aérogels développent des surfaces spécifiques supérieures à celles des xérogels.
- ✓ La diffraction des rayons X a permis de montrer que les catalyseurs préparés présentent des structures amorphes.
- ✓ La spectroscopie infrarouge a mis en évidence les différentes liaisons présentes dans les catalyseurs préparés.

Les tests catalytiques effectués sur la réaction d'isomérisation de la fraction (PI= 24, PF=80) ont abouti aux résultats suivants :

- ✓ Les aérogels sont nettement plus actifs que les xérogels.
- ✓ L'augmentation de la quantité du métal dans la composition du catalyseur a conduit à l'amélioration de la conversion.
- ✓ Les catalyseurs bimétalliques à base de molybdène et de tungstène sont plus actifs que les catalyseurs monométalliques.

Il ressort de ces résultats que d'une part, la méthode de préparation sol-gel permet d'obtenir des catalyseurs performants et efficaces pour le procédé d'isomérisation des paraffines (C₅ - C₆), et d'autre part, la possibilité de valoriser les fractions légères (C₅ - C₆) issues de la distillation atmosphérique du pétrole brut et de la distillation fractionnée du condensât.

Bibliographie

- [1]: G.C.BOND « General introduction to catalysis by platinum group metals »
Chemistry of the platinum group metals, Elsevier, 1991, pp 32, 59.
- [2]: A.Comte, “Birth of the catalytic concept”, catalysis letters, 2000, 67, pp 1-4
- [3]: J. Tyndall, “Development of the industrial relevance of catalysis and its
physiochemical basis”, catalysis letters, 2000, 67, pp 5-13
- [4] : P.LEPRINCE, « Procédés de transformation », Editions Technip, 1998, Paris
- [5]: Y. Chauvin, J.C.Vedrine “Table ronde: catalyses hétérogène et homogène, les
enjeux industriels » L’actualité chimique, 1996, 7, pp 58-61
- [6]: W. Heisenberg, “Industrial developments”, catalysis letters, 2000, 67, pp 65 -70
- [8]: J.F.LEPAGE, « Catalyse de contact, IFP, Recherches et témoignages », Editions
Technip, 1978, Paris
- [9]: Phalipon . J. une nouvelle voie de synthèse d’oxydes : Applications aux verres.
L’industrie céramique, 1987, n 81, n 2, p11 -18
- [10]: Pierre A. C, Introduction aux procédés sol-gel, Paris : SEPTIMA, 1992, 199
- [11]: BRINKER. C. J, SHERER.G.w, « Sol gel science: The physics and chemistry of
sol-gel processing », San diego: Academic Press, 1990, 908P
- [12]: J. Livage, Matériaux et Techniques N 6-7 (1994)
- [13] : Phalippou J, Kocon L, 2004, Elaboration des gels et des Aérogels, J2230,
Techniques de l’ingénieur, Paris.
- [14]: Ponton A., Warlus S., Griesmar P., 2002, Rheological study of the sol-gel
transition in silica alkoxides, J Colloid Interface Science, 249, 209.
- [15]: Anglaret E., Hasmy A., Jullien R., 1995, Effect of container size on gelation time:
experiments and simulations, Physical review letters 75, 4059.
- [16]: J. Zarzycki, Science of Ceramic chemical processing, Eds. L.L. Hench and
D. R. Ulrich, Wiley Interscience, 1986
- [17]: R. Caps, U. Hienemann, M. Ehrmantraut, J. Fricke, Evacuated insulation
panels filled with pyrogenic silica powders: properties and applications,
HighTemperatures-High Pressures, 32,2001, 151
- [18]: Smith D.M., Scherer G.W. and Anderson J.M., 1995, Shrinkage during drying of
silica gel, Journal of Non-Crystalline Solids 188, 191.
- [19]: Bisson A., Rigacci A., Lecomte D., Rodier E., Achard P., 2003, Drying of silica
gels to obtain aerogels: phenomenology and basic techniques, Drying
Technology 21, 593
- [20]: Kistler, S.S., 1932, Coherent Expanded aerogels, J. Phys. Chemistry 36, 52.

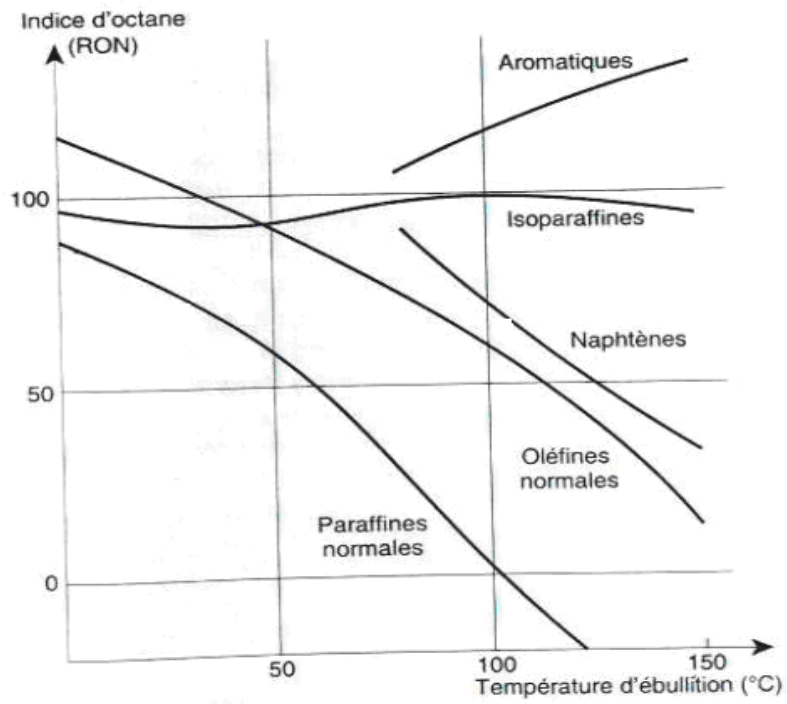
- [21]: Pajonk G.M., 1989, Drying methods preserving the textural properties of gels, *Revue de Physique appliquée* 24, C4-13 .
- [22]: Perrut M., 1999, Extraction par fluide supercritique, J 2270, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [23]: T. Woignier. Contribution à l'obtention de verres par la voie des gels, Thèse de doctorat , Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier , France, 1984
- [24]: Francis A.w ., 1954 , Ternary systems of liquid carbon dioxide, *J. Phys. Chem.* 58, 1099
- [25]: S.S.Kistler, Coherent expanded aerogels and jellies, *Nature*, 227,1931
- [26]: Hüsing N, Schubert U, 2002, Aerogels, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed. Wiley.
- [27]: Phalippou J, Kocon L, 2004, Aérogels: Aspects fondamentaux, AF 3609, Techniques de l'ingénieur, Paris.
- [28]: N. Hüsing, U. Schubert, Aerogels – Airy materials: chemistry, structure and properties, *Angewandte Chemie International Edition*, 37, 1998, 22-45.
- [29]: R. Vacher, T. Woignier, J. Phalippou, J. Pelous, E. Courtens, On the fractal structure of silica aerogels, *Proceedings of the 2nd International Symposium on Aerogels*, Montpellier, France, 1989, 127-131.
- [30]: A. Bisson, Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base de silice pour la superisolation thermique, Thèse de doctorat, Centre Energétique et Procédés, Ecole des Mines de Paris, 2004.
- [31]: C.A.M. Mulder, J.G. van Lierop, Preparation, densification and characterization of autoclave dried SiO₂ gels, in *Aerogels* : Eds. J. Fricke, Springer-verlag, New York,1986, 68
- [32]: Benadda Amel, Thèse de doctorat "Catalyseurs à base de molybdène pour le réformage des hydrocarbures" USTHB 2004
- [33]: A.Magnéli. *Acta chem .Scand.* 3(1949)88
- [34]: A.F.Wells . *Struct .Inorg.Chem.*5th edition (1986)569
- [35]: R. J. D. Tilley, *Int. J. Refractory Metals & Hard Materials* 13(1995) 93.
- [36]: G. L. Frey, A. Rothschild, J. Sloan, R. Rosentsveig, R. Popovitz-Biro, et R. Tenne, *J. Solid State Chem.* 162 (2001) 300.

- [37] : C. Hägg, A. Magnéli, *Arkiv. Kemi, mineral. Geol.*, A19(1994)n°2
- [38] : L. Kihlborg, *Arkiv Kemi*, 21 (1963)357.
- [39]: D. S. Kim, I. E. Wachs and K. Segawa, *J. Catal.* 149 (1994) 268.
- [40]: P. Tittarelli, A. Iannibello, et P. L. Villa, *J. Solid State Chem.* 37 (1981) 95.
- [41]: D. S. Zingg, L. E. Makovsky, R. E. Tischer, F. R. Brown, and D. M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 84, 2898 (1980).
- [42] : J.S.Lee, S. Locatelli, S.T.Oyama, M.Boudart, *J. Catal.* 125(1991)157
- [43] : J.S.Lee, S. T. Oyama, M.Boudart, *J. Catal.* 106(1987)125
- [44] : E. Iglesia, J. E. Baumgartner, F. H. Ribeiro and M. Boudart, *J. Catal.*, 131, iss.2 (1991) 523
- [45] : F. H. Ribeiro, R. A. D. Betta, M. Boudart, *J. Catal.*, 130 (1991) 86.
- [46] : C. Bigey, Thèse de doctorat, université de Strasbourg (1998)
- [47] : Marc J. Ledoux, C. Pharmhuu, J. Guille et H. Dunlop, *J. Catal.*, 134, iss.2 1992
- [48] : T. Matsuda, Y. Hirata, M. Suzuki, H. Sakagami and N. Takahashi, *Chem. Lett.*, 873 (1999).
- [49] : T. Matsuda; Y. Hirata, H. Itoh, H. Sakagami and N. Takahashi, *Microporous & Mesoporous Mat.*, 42 (2001) 337.
- [50] : J. Ramirez, I. Ruiz Ramirez, L. Cedenio, V. Harle, M. Vrial, M. Breysse, *Appl. Catal. A*, 93(1993)163
- [51] : D.K.Lee, H.T.Lee, I.C.Lee, S.K.Park, S.Y.Bae, C.H.K, S.I.Woo, *J. Catal.*, 159(1996)219
- [52] : K. Bruchman, B. Grzybowska, M. Che, J.M. Tadibouet, *Appl. Catal. A*, 96(1993)279
- [53] : J. Engelhardt, J. Goldwasser, W. K. Hall, *J. Catal.*, 76(1982)88
- [54] : R. Nakamura, D. Pioch, R.G. Bowman, and R. L. Burwell, *J. Catal.* 93(1985)388
- [55] : Y. Holl, F. Garin-Maire, P.A. Engelhard and J. Grosmangin, *Appl. Catal.* 46(1989)57
- [56]: Belatel H, Al-Kandari H, Al-Khorafi F, Katrib A., Garin F., *Appl. Catal. A: General* 275(2004)141.
- [57]: Guemini M, Rezgui Y, "Isomérisation du n-hexane sur des catalyseurs Ni-Wo_x / Al₂O₃-SiO₂ ». *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 82, February 2004
- [58]: H. Hino, K. Arata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987)1259

- [59]: M.Belloum, Thèse de doctorat. Université Piere et Marie Curie. (1990)
- [60] : Gault F.G., Adv.Catal.30(1981)1.
- [61] : Yamaguchi T., Appl.Catal.61(1990)1.
- [62] : H.Pines, « The chemistry of catalytic hydrocarbons conversion ».Acad.Press New Yourk.(1980)
- [63]: E.Blomsma, J.A.Martens, and P.A.Jacobs J.Catal.159(1996)323
- [64]: M.Daage.et F.Fajula, J.Catal, 81,394(1983)
- [65]: Dekkar Sadia- Mémoire de Magister « Synthèse et caractérisation des catalyseurs mixtes alumini-silicates et leur application dans le domaine pétrolier » Université Mouloud Memmeri Tizi-Ouzou. 2002
- [66]: J.Y.Ying .et J.B. Benziger. J. « Non-Cryst solids ». 147-148 ; 223-225(1992)
- [67]: I.M.Kolesnikov,A.V.Yuablousky, S.I.Kolesnikov, A. Busenna et M.Y.Kiljanov, « Preparation of metallo-silicate solid catalysts by sol-gel method with regulation of activity and selectivity” 6^{ème} international symposium, Vol 3, session 2 sept. 15-19 (1994)
- [68]: K. Kato. Mater Sci . 26 ; 6777-6781 (1991)
- [69]: J.Kim, Y.S.Lin.J.Memb.Sci. 139,75(1998)
- [70]: B.Delmon et G.Fromend: “Catalyst desactivation eds”. Elsevier surface and catalyst. P34 (1987)
- [71]: N.V.KELSEV. VKD. 66.07171: “ Les techniques fondamentales d’adsorption”. Edition chimie, Moscou; P 98-99.(1976).
- [72] : R. Lopez-Cordero; F.J.Gil L lambias; A. Lopez Agudo, Appl. Catal. A74 (1991) 125.
- [73] : T.N.Vu; J. Van Gestel, J.P.Gilson; C.Collet, J.P.Dath; J.C.Duchet. “Platinum tungstated Zirconia isomérisation catalysts; Part 1: Characterization of acid and metal propreties”. Journal of catalyst 231 (2005)453-467
- [74]: C.L.Glaves, C.J.Brinker; D.M.Smith; and P.J.Davis. Chemistry of materials 1989,1,1,
- [75]: B. Chevalier, J.L.Chevalier, A.Borne, Atomic Force microscope images of silica carbogel, SPIE Proceodings, Freiburg, 2255, 1994, 639-645
- [76]:Salhi. N. Thèse de doctorat “Etude de catalyseurs a structure définie a base de nickel et d’alumine actifs dans les reactions CH₄ /CO₂ » USTHB 2006

Annexes

❖ **Annexe 1** : Variation de l'indice d'octane en fonction de la température d'ébullition



Méthode de calcul de la composition des alumino-silicates :

Les réactifs utilisés sont de marque PROLABO.

$$\text{Titre} = N \cdot \frac{\text{eq(g)}}{1000} \quad (\text{g} / \text{cm}^3)$$

$$M_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 122 \text{ g.}$$

$$M_{\text{SiO}_2} = 80 \text{ g} ; d = 1.33$$

$$\text{Module} = \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2} = 2$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{\text{Prise d'essai de sel} * \text{Volume de prise d'essai} * M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{1000 * M_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\sum m_{\text{Na}_2\text{O}} + m_{\text{SiO}_2} = \frac{X_{\text{eq}} \cdot \text{g}_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} * \text{Volume de prise d'essai}}{1000}$$

$$\text{Avec: } N_{\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 7$$

❖ **Annexe3** : Diffractogrammes des catalyseurs

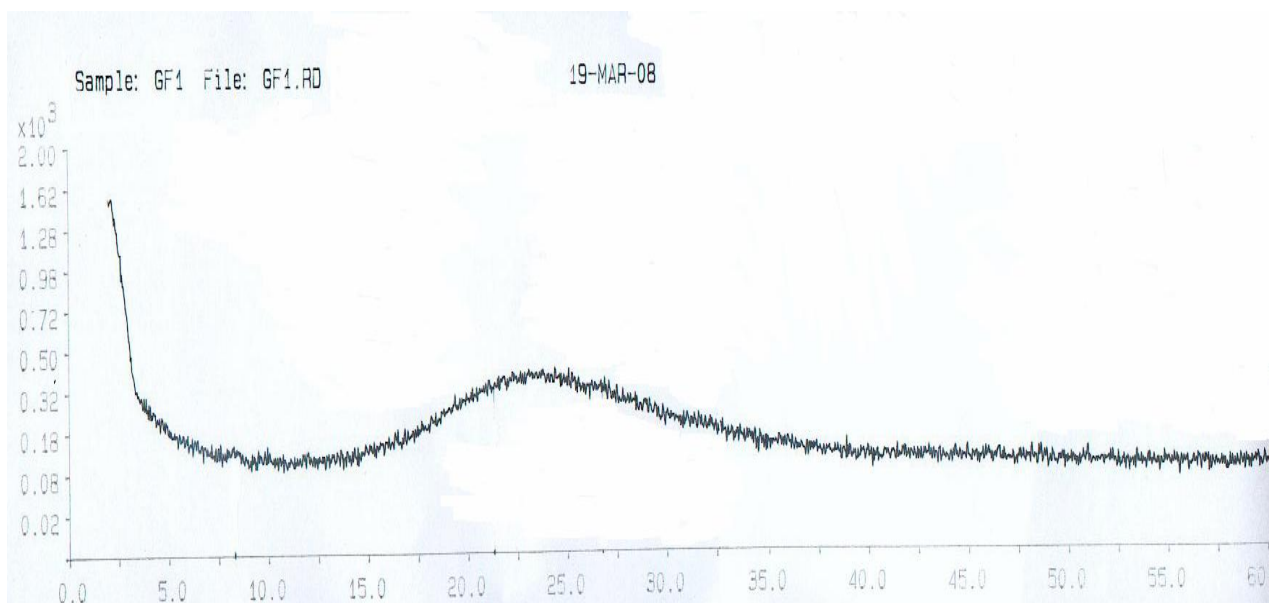


Figure -18- : Diffractogrammes des catalyseurs MoX4B

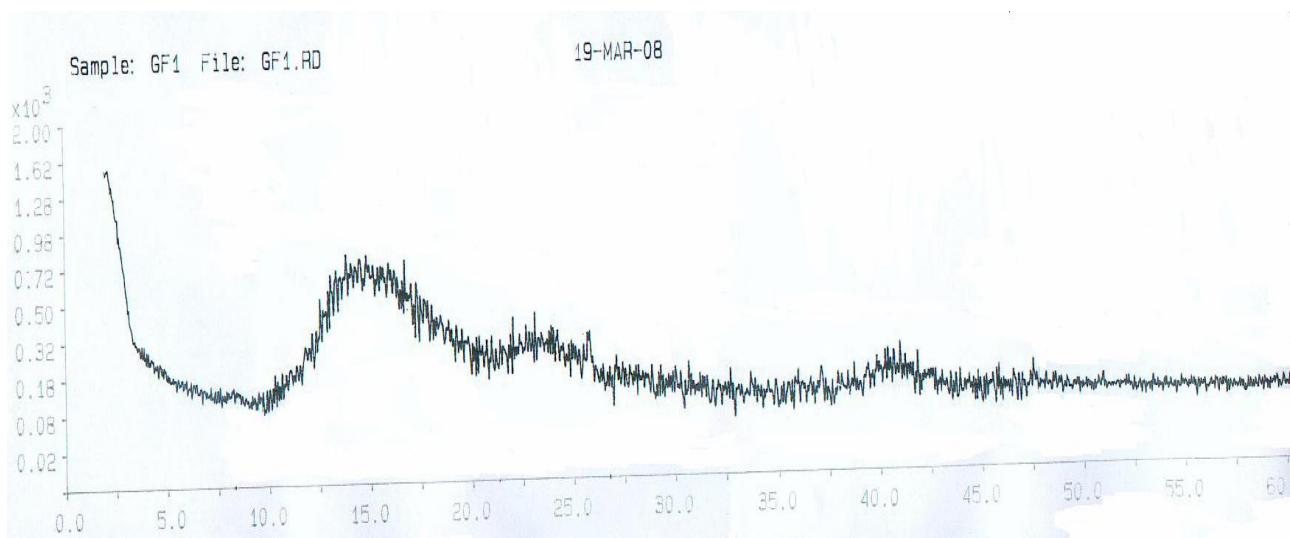


Figure -18- : Diffractogrammes des catalyseurs WA4B

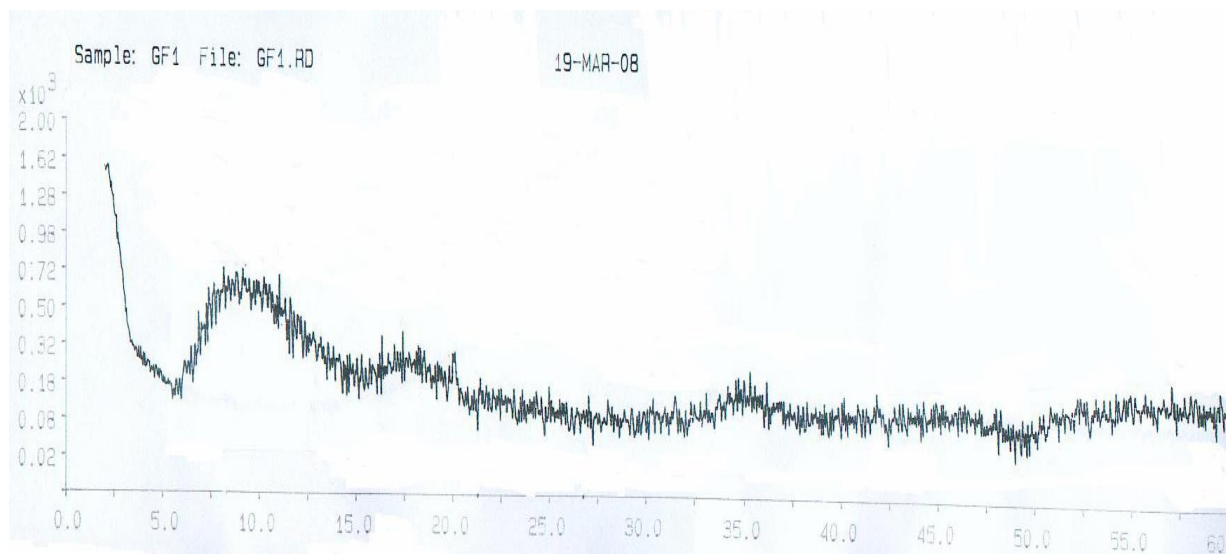


Figure -18- : Diffractogrammes des catalyseurs Mo-WX2B

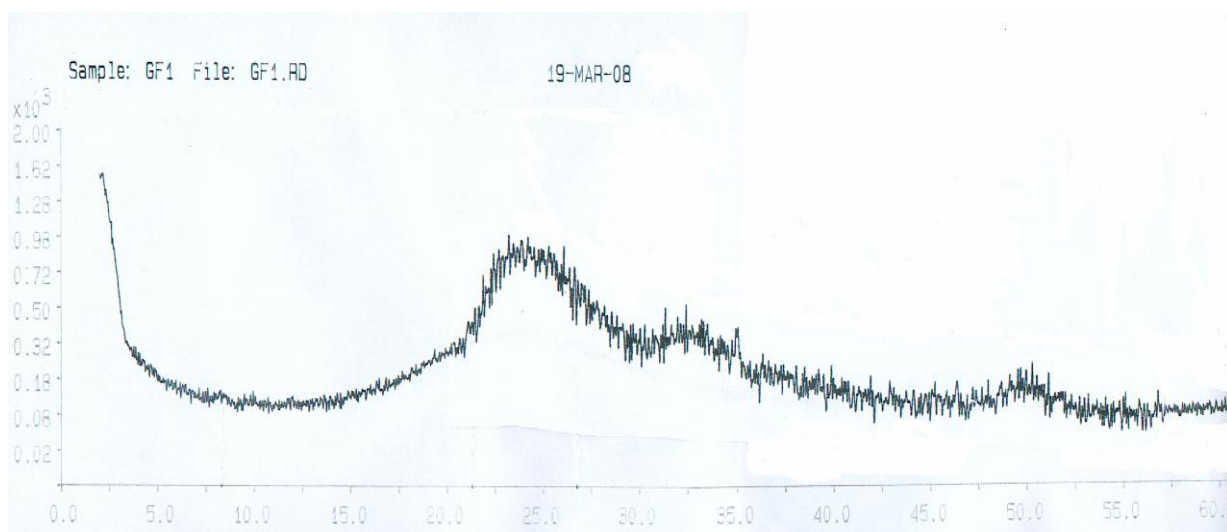


Figure -18- : Diffractogrammes des catalyseurs Mo-WA4B

❖ Annexe 4 : Spectres infrarouge des catalyseurs

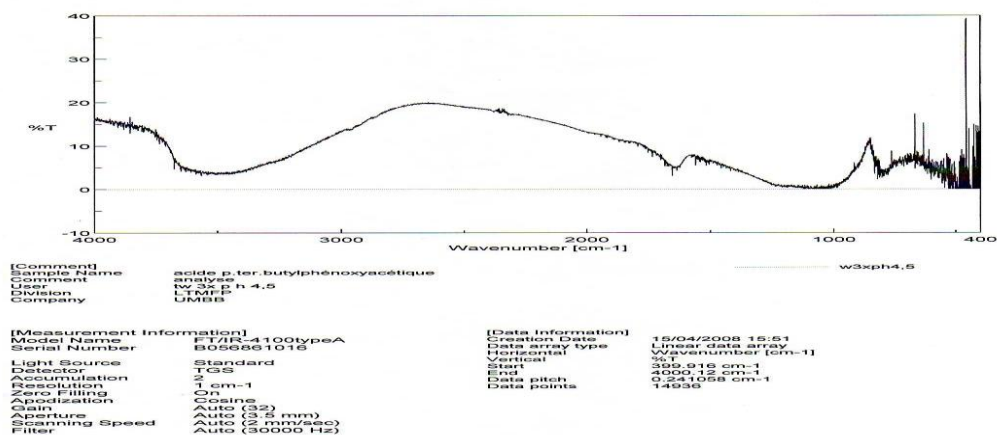


Figure -19-b- : Spectres infrarouge du catalyseur MoX4B

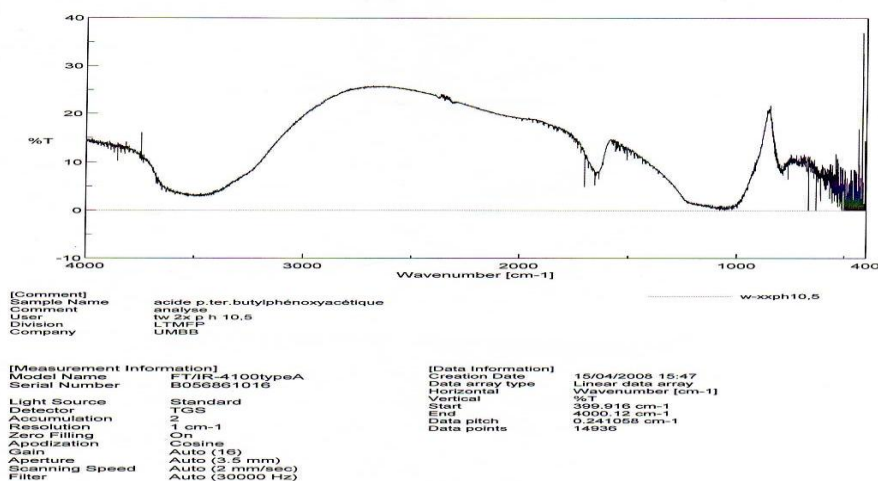


Figure -19-b- : Spectres infrarouge du catalyseur WA4B

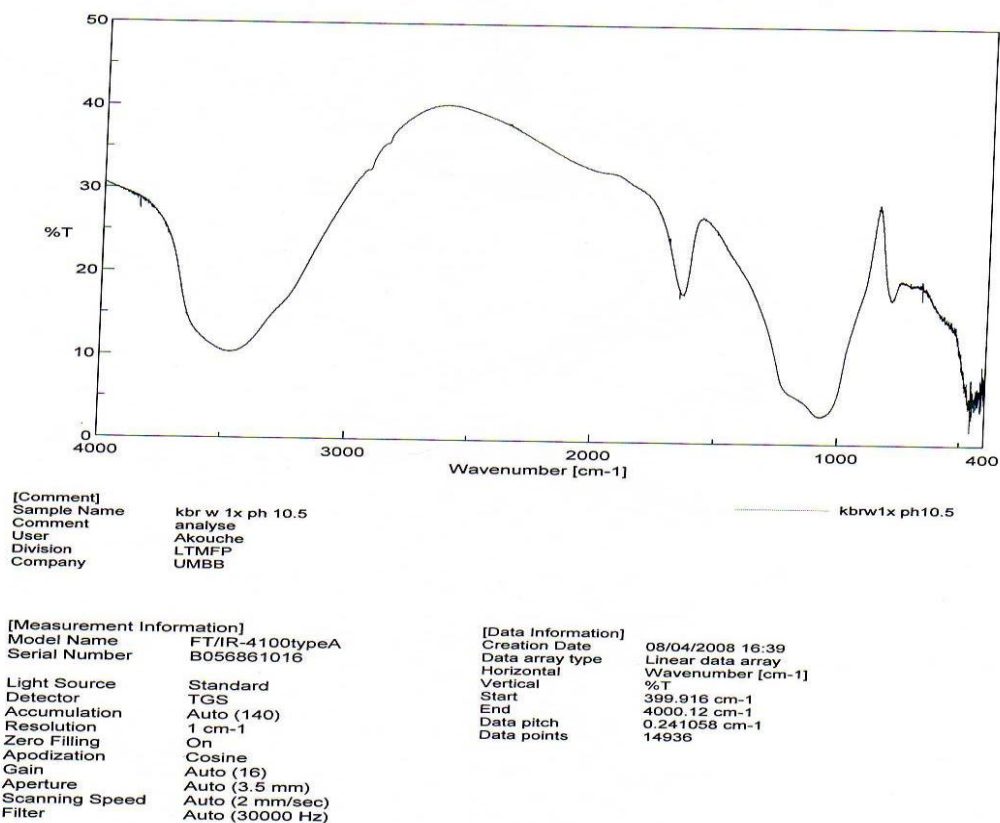


Figure -19-b- : Spectres infrarouge du catalyseur Mo-WX2B

Annexe 5 :

Résultas d'analyses de B.E.T

1- Détermination de la surface spécifique :

Principe de la méthode :

Cette méthode est basée sur l'absorption sélective d'une certaine classe d'hydrocarbures.

Dans notre cas, nous avons pris un mélange de 40% de toluène et 60% en iso-octane. Les données de la variation de la concentration des constituants du mélange après absorption, sont déterminées par la variation de l'indice de réfraction du mélange. La quantité du toluène absorbé est déterminée par la formule :

$$a_n = \frac{V (n_{D_{initial}}^{20} - n_{D_{finale}}^{20}) \varphi_t}{g \cdot 100 \cdot K \cdot (1-c) \cdot M} \quad (\text{mole/g})$$

Avec :

a_n : Quantité du toluène absorbée.

$n_{D_{20}}$: Indice de réfraction.

c : Fraction volumique du toluène, $c = 0.4$.

k : 0.001054 (coefficient de réfraction lors de la variation de 1% du toluène).

$$S = a_n N \omega_m 10^{-20}$$

g : Masse de l'absorbant.

V : Volume de la solution initial.

φ_t : Densité de toluène à 20°C°.

M : Masse molaire du toluène.

Après simplification

$$S = 47400 \left\{ \frac{V}{g} \right\} \cdot (n_{D_{initial}}^{20} - n_{D_{initial}}^{20})$$

$$\omega_m = 53 \text{ A}^{02}$$

• Mode opératoire :

Prendre la fraction 0.25 à 0.5 mm de catalyseur, le calciner à 200 C° pendant 2H. Prendre ensuite 1g de catalyseur, l'introduire dans une ampoule hermétiquement fermée et mettre dans cette même ampoule 2ml de mélange 40% toluène et 60% isooctane après avoir pris l'indice de réfraction du mélange n_D^{20} initial. L'équilibre d'adsorption s'établit après 3H.

Déterminer l'indice de réfraction du mélange après adsorption n_D^{20} initial, la quantité adsorbée est déterminée par la différence de pesée initiale et finale (2 ÷ 3 essais). On détermine ensuite la surface spécifique.

2- Volume et rayon moyen des pores :

Le volume global des pores :

$$\Sigma V = \frac{\Delta g}{g \varphi_B}$$

Par l'utilisation du dessiccateur, cette méthode est basée sur le principe de l'adsorption de vapeur de benzène. L'expérience a été relativement réalisée à pression atmosphérique pour écarter l'effet de la condensation du benzène à la surface externe du catalyseur ; on ajoute un peu de n-butanol qui possède une faible tension de vapeur.

ΣV : Volume global des pores.

Δg : Variation de la masse après évaporation du benzène.

φ_B : Densité du benzène à 20C° = 0.876 g/ml.

- **Rayon des pores :**

Il est calculé d'après la formule suivant :

$$R_{\text{moy}} = \frac{2 \sum V \cdot 10^8}{S \cdot 10^4} = \frac{2 \cdot 10^4 \sum V}{S}$$

- **Mode opératoire :**

Mettre 0.1 ÷ 0.5g de catalyseur dans un verre de montre et le passer initialement. Mettre dans le fond du dessiccateur du benzène + n-butanol et sur le support le verre de montre avec le catalyseur et fermer hermétiquement. Laisser reposer 8 à 24 H , puis repeser le verre de montre et calculer Δg , $\sum V$ puis R_{moy} plusieurs fois jusqu'à obtenir un poids constant.

3- Mesure de l'acidité de surface :

Pour caractériser nos catalyseurs, on a fait appel à la méthode de dosage.

- **Principe de la méthode :**

Les catalyseurs ayant un caractère acide, réagissent avec la n-butylamine. L'excès de base est dosé par l'acide perchlorique (HClO_4).

- **Réactifs :**

HClO_4 : 0.1 N (dans le méthanol).

N-butylamine : 0.1 N (dans le benzène).

Catalyseurs : 0.1g

Benzène.

Méthanol.

- **Mode opératoire :**

Peser environ 0.1g de catalyseur dans un tube à essai, verser 5ml de N-butylamine 0.1 N préparée dans le benzène, fermer hermétiquement et porter à agitation pendant 15H, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base et ce, à température ambiante. Transvaser les solutions dans un Erlien Mayer.

Ajouter 5 ml de méthanol et titrer à l'aide d'une micro burette par HClO_4 (0.1N) dans le méthanol ; le point équivalent est déterminé par potentiomètre.

- **Méthode de calcul :**

L'acidité de nos catalyseurs est déterminée par la relation suivant :

$$\text{IA} = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{E} \text{ (Meq/g)}$$

Avec :

IA : Indice d'acidité.

N_1, V_1 : Volume et normalité initial de N-butylamine.

N_2, V_2 : Volume et normalité de HClO_4

E : Masse du catalyseur

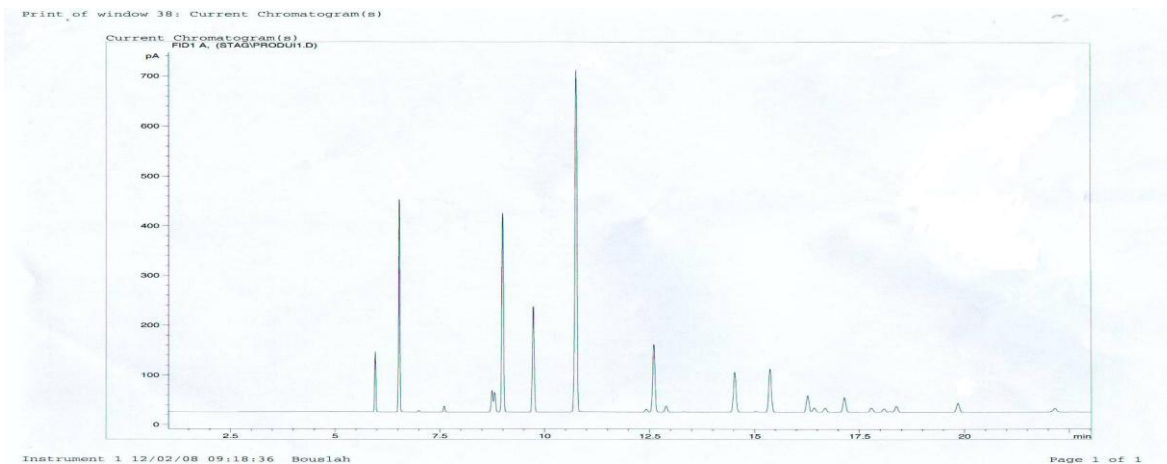
❖ **Annexe 7** : Analyse par chromatographie

Les analyses chromatographiques des produits obtenus sont réalisées sur un chromatographe Hewlett Packard (modèle 6890 N).

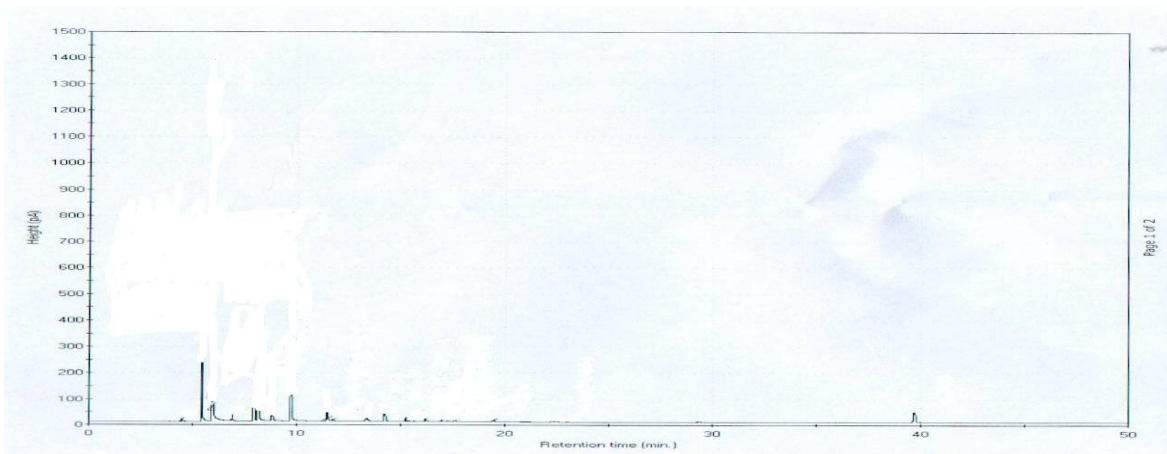
Les paramètres de l'analyse chromatographique sont les suivantes :

- **Colonne :**
 - Colonne capillaire de type HP-1 , longueur 50m et diamètre interne 0.2 mm
 - Température de la colonne : 35°C isotherme pendant 30 min
 - Programmation à raison de 2 °C /mn jusqu'à 200° isotherme finale de 5 min
 - **Gaz vecteur : Hélium**
 - Débit du gaz vecteur à l'entrée de la colonne : 0.9 ml /mn
 - Le rapport de division de l'injecteur est de 1/100.
 - Température de l'injecteur : 225°C
 - Volume injecté : 0.1µl
 - Température du détecteur : 250°C

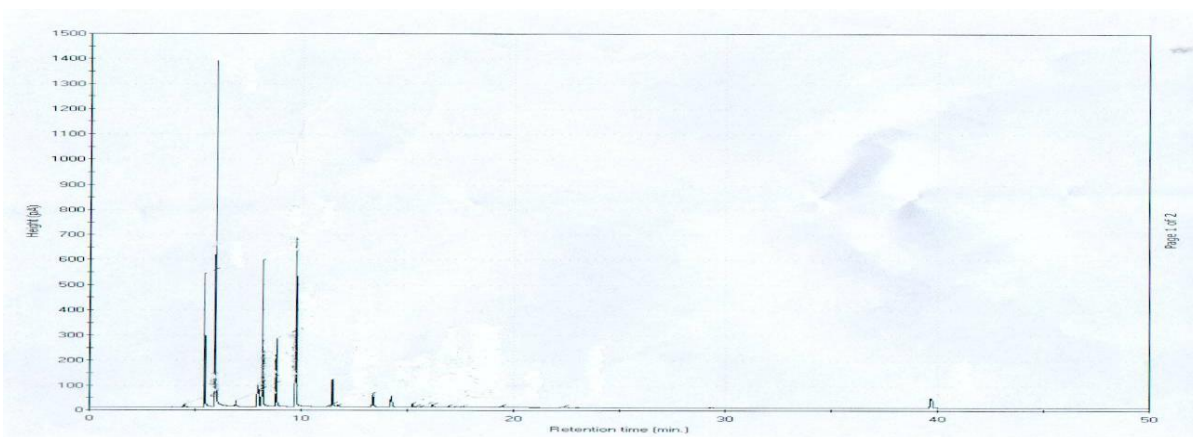
 - **Phase stationnaire : 100% méthyle silicone**
-



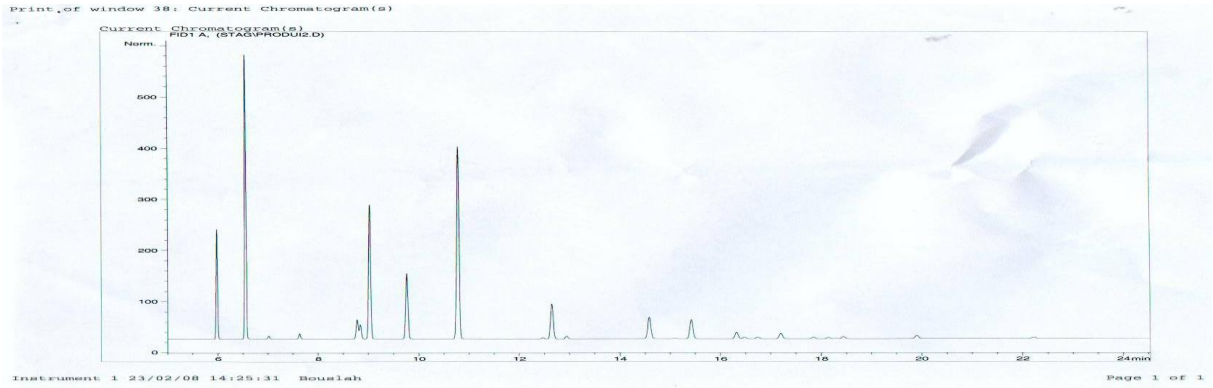
Chromatogramme de la Charge



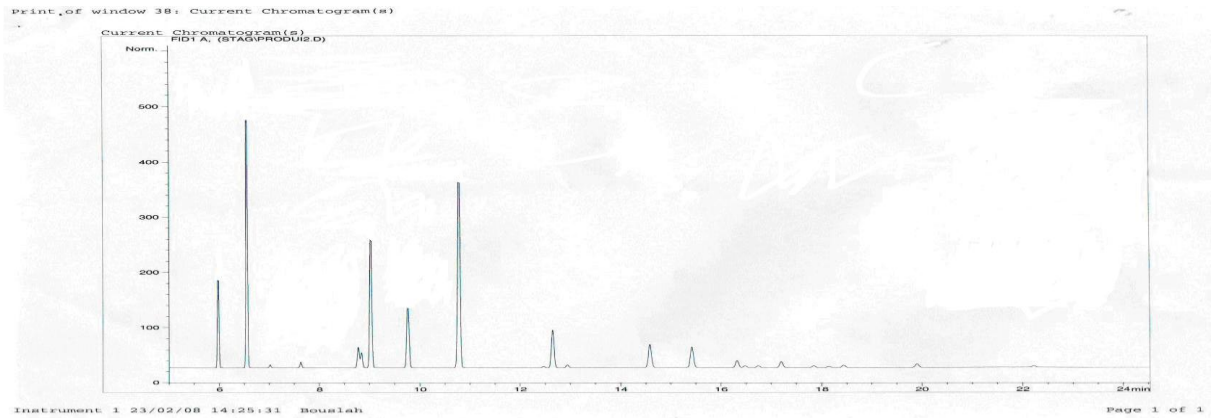
Chromatogramme de produit obtenu par MoX2B



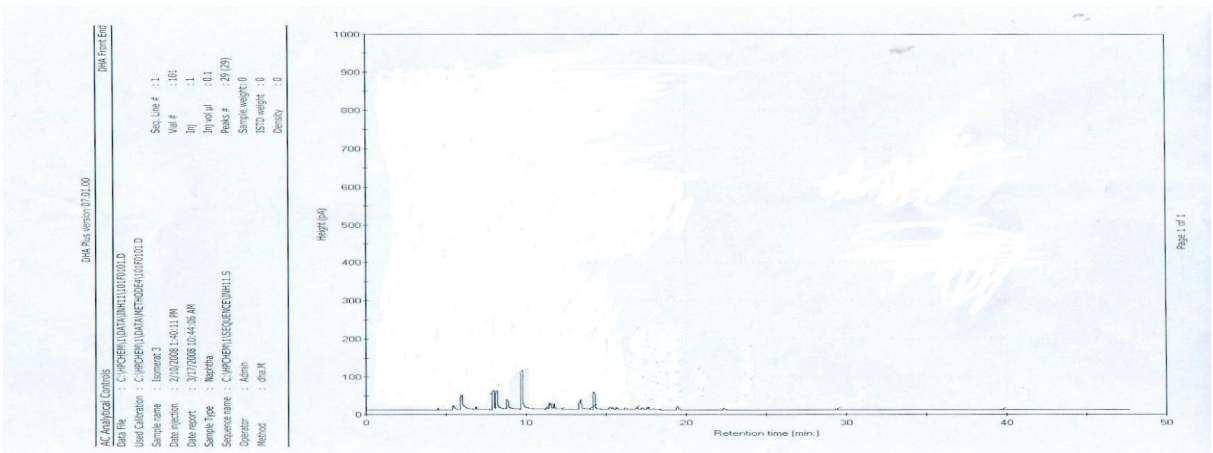
Chromatogramme de produit obtenu par WX2B



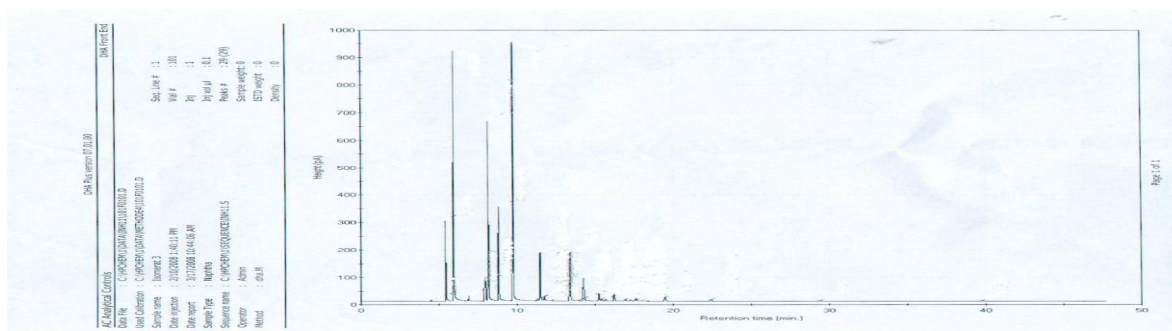
Chromatogramme de produit obtenu par Mo-WX2B



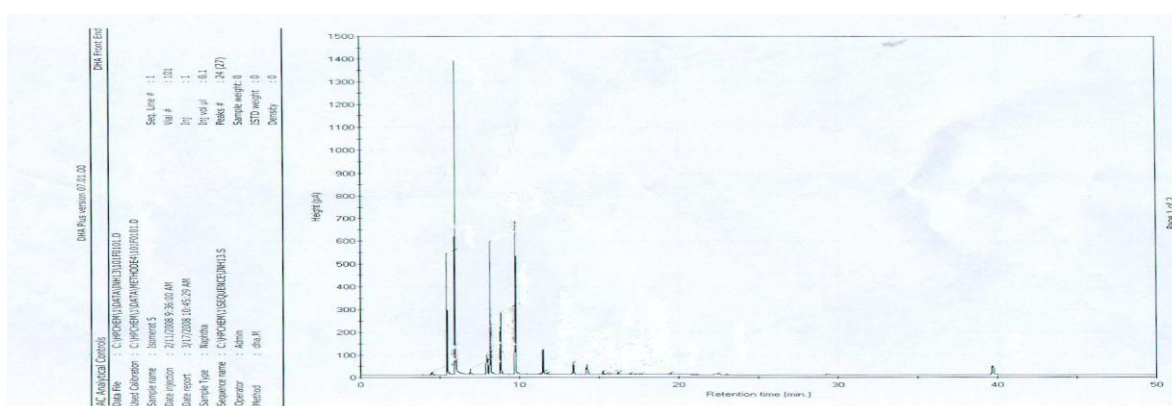
Chromatogramme de produit obtenu par Mo-WX4B



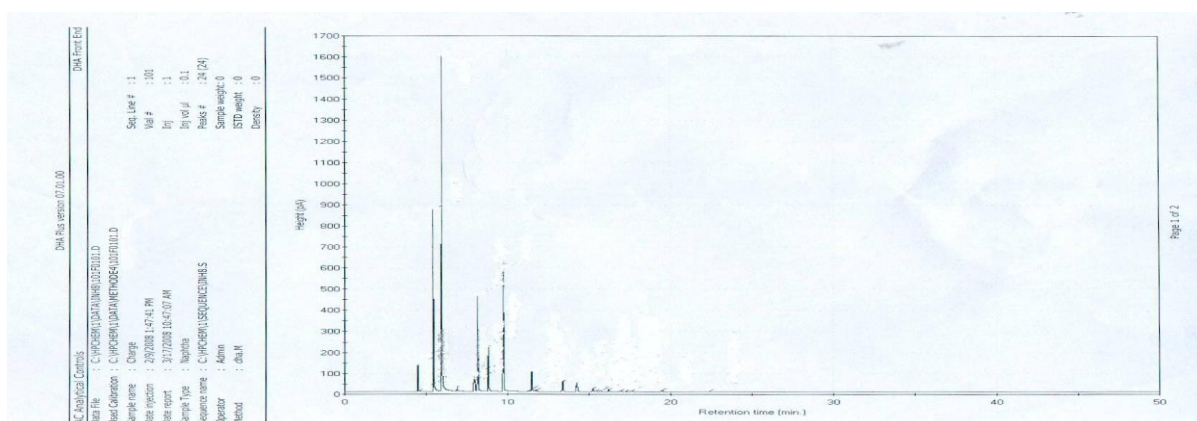
Chromatogramme de produit obtenu par MoX4B



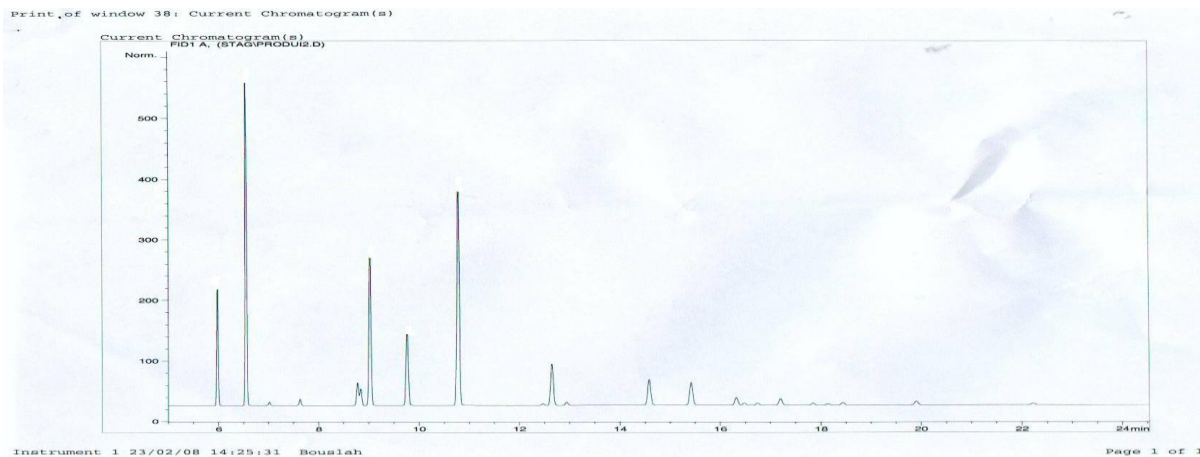
Chromatogramme de produit obtenu par WX4B



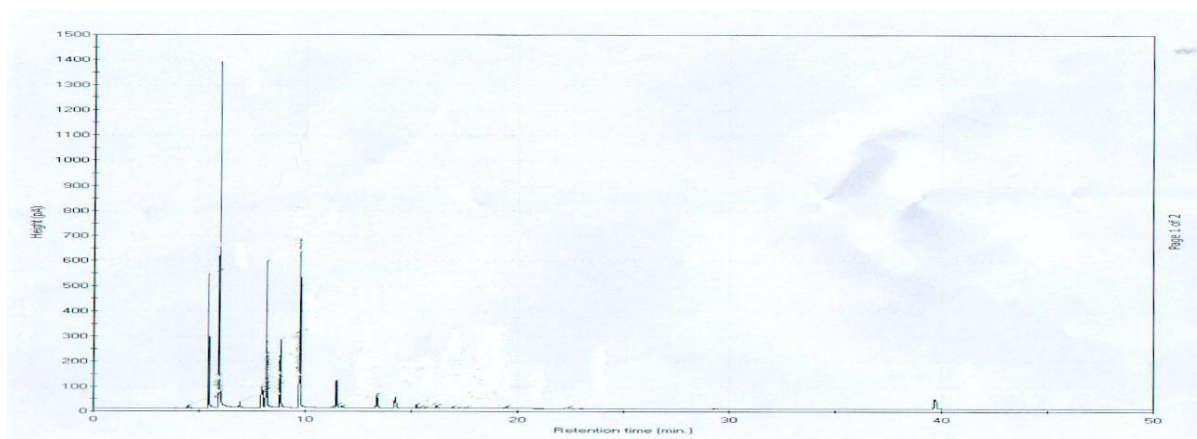
Chromatogramme de produit obtenu par MoA2B



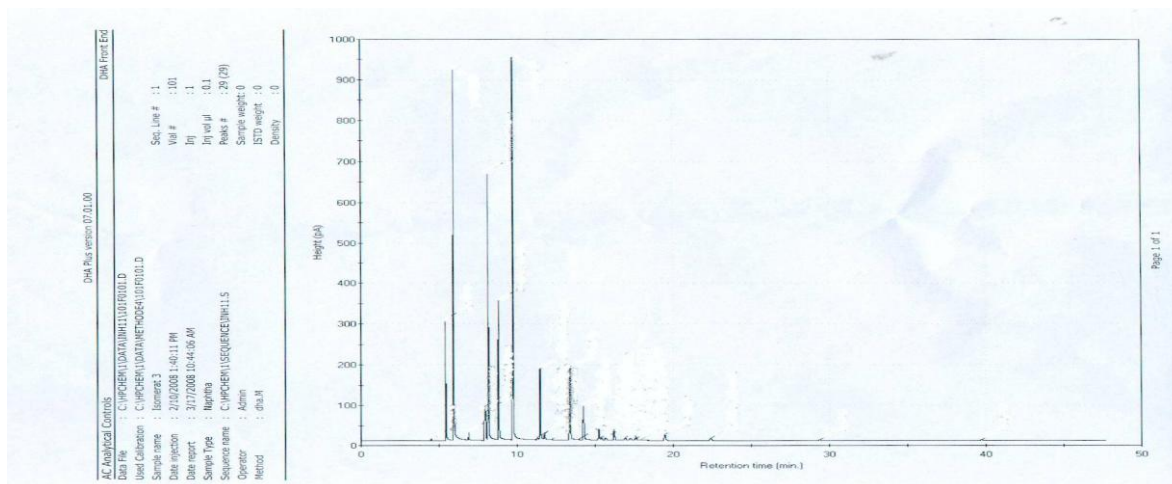
Chromatogramme de produit obtenu par WA2B



Chromatogramme de produit obtenu par MoWA2B



Chromatogramme de produit obtenu par MoA4B



Chromatogramme de produit obtenu par WA4B

Constituant	% Poids						
	Charge	MoX2B	WX2B	MoWX2B	MoA2B	WA2B	MoWA2B
n-butane	2.201	2.412	1.842	0.947	0.342	0.114	0.173
n-pentane	29.961	20.761	19.844	17.699	22.642	21.539	17.237
n-hexane	19.257	17.237	15.673	16.423	15.947	14.000	15.473
n-heptane	1.971	2.003	2.421	1.843	1.962	1.802	1.508
Isopentane	13.310	20.331	21.000	23.144	21.120	23.113	25.724
2,2-dimethylbutane	0.377	3.377	3.512	2.171	2.641	3.445	4.128
2,3-dimethylbutane	1.292	2.792	2.842	4.008	3.132	2.873	3.071
2,methylpentane	7.951	7.967	7.772	8.000	7.821	8.683	7.750
3,methylpentane	4.772	4.983	5.136	4.642	3.823	5.241	5.210
2,2-dimethylpentane	0.252	1.431	1.328	1.420	2.220	2.100	1.879
2,4-dimethylpentane	1.634	1.964	3.287	3.722	2.340	3.300	3.751
2,2,3-trimethylbutane	0.121	0.127	0.131	1.310	1.790	0.129	1.232
3,3-dimethylpentane	0.107	0.138	0.213	0.841	0.621	0.172	1.276
2,methylhexane	1.588	1.683	1.510	2.001	1.500	1.600	2.103
2,3-dimethylpentane	0.213	1.233	0.223	1.113	0.632	1.316	0.009
3,methylhexane	0.855	0.984	1.230	0.431	1.110	0.211	0.954
Cyclopentane	1.590	1.152	1.412	1.163	1.147	1.421	3.123
1,methylcyclopentane	4.655	3.142	2.837	2.823	3.123	2.836	1.512
Cyclohexane	3.503	3.671	3.186	3.008	3.654	3.721	2.954
1,1-dimethylcyclopentane	0.303	0.140	0.123	0.117	0.140	0.119	0.115
1,c-3-dimethylcyclopentane	0.353	0.321	0.353	0.352	0.324	0.123	0.350
1,T-3-dimethylcyclopentane	0.383	0.372	0.340	0.260	0.209	0.321	1.000
1,T-2-dimethylcyclopentane	0.200	0.201	0.263	0.181	0.211	0.297	0.150
1-methylcyclohexane	0.313	0.313	0.199	0.212	0.299	0.216	0.450
Benzène	1.460	1.064	1.106	1.003	1.000	1.070	0.510
toluène	1.208	0.900	1.030	0.990	0.846	0.600	0.220
inconnus	0.351	0.172	1.178	0.176	0.150	0.161	0.120

Constituant	% Poids						
	Charge	MoX4B	WX4B	MoWX4B	MoA4B	WA4B	MoWA4B
n-butane	2.201	1.137	0.984	1.078	0.229	1.234	2.214
n-pentane	29.961	19.651	18.705	16.883	17.774	15.881	12.792
n-hexane	19.257	18.300	14.213	14.472	18.108	12.999	10.238
n-heptane	1.971	2.106	2.323	2.112	3.217	3.428	2.647
Isopentane	13.310	22.781	24.189	26.217	21.612	28.107	30.274
2,2-diméthylbutane	0.377	3.610	5.037	4.623	4.912	3.517	5.216
2,3-diméthylbutane	1.292	2.644	2.860	3.623	3.012	2.764	2.664
2,méthylpentane	7.951	6.978	7.010	6.782	6.676	5.928	5.827
3,méthylpentane	4.772	4.891	4.658	5.123	5.147	5.413	5.612
2,2-diméthylpentane	0.252	1.995	2.140	1.985	2.280	2.116	2.316
2,4-diméthylpentane	1.634	2.000	2.009	3.156	3.365	3.281	4.111
2,2,3-triméthylbutane	0.121	1.954	2.350	2.221	2.321	2.321	2.603
3,3-diméthylpentane	0.107	0.954	0.872	0.642	0.651	0.741	1.014
2,méthylhexane	1.588	0.246	0.264	0.244	0.265	2.251	0.715
2,3-diméthylpentane	0.213	1.540	2.243	2.279	2.373	2.733	2.573
3,méthylhexane	0.855	0.900	0.623	0.600	0.710	0.425	0.348
Cyclopentane	1.590	0.855	1.018	0.852	0.725	0.725	1.007
1,méthylcyclopentane	4.655	2.300	2.412	2.232	2.212	2.123	2.312
Cyclohexane	3.503	2.923	2.854	2.113	2.131	2.217	2.106
1,1-diméthylcyclopentane	0.303	0.121	0.170	0.235	0.259	0.216	0.126
1,c-3-diméthylcyclopentane	0.353	0.246	0.286	0.395	0.354	0.307	0.327
1,T-3-diméthylcyclopentane	0.383	0.261	0.311	0.372	0.332	0.327	0.351
1,T-2-diméthylcyclopentane	0.200	0.183	0.256	0.212	0.221	0.218	0.184
1-méthylcyclohexane	0.313	0.246	0.314	0.316	0.271	0.299	0.231
Benzène	1.460	0.421	1.002	1.003	1.111	1.212	1.107
toluène	1.208	0.313	0.780	0.080	0.521	0.721	0.452
inconnus	0.351	1.006	0.179	0.152	0.151	0.501	0.613