

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



Université M'HAMED BOUGARA -BOUMERDES-
Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie
Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

Mémoire de Magistère

Spécialité : *Génie Chimique*

Option : *Pétrochimie*

Présenté par : GOURINE Nadir

Thème

Synthèse de catalyseurs et application dans l'isomérisation des xylènes

Soutenu le : 16/11/2003

Devant le jury composé de :

Mr. HAMADA B.	Professeur	(UMBB)	Président
Mr. MASRI M. A.	Maître de conférence	(IAP Boumerdès)	Examineur
Mr. KADDOUR O.	Maître de conférence	(UMBB)	Examineur
Mr. HAMMOUDI K.	Maître de conférence	(UMBB)	Examineur
Mr. NABIËV M. N.	Professeur	(UMBB)	Rapporteur
Mme. CHEMAT Z.	Chargé de cours	(U. BLIDA)	Corapporteur.

Boumerdès 2003

Remerciement

Ce travail a été effectué dans le *Laboratoire de Synthèse en Pétrochimie (LSP)* de l'Université *M'hamed Bougara* à Boumerdès.

Je tiens à remercier monsieur le professeur M. N. NABIËV mon encadreur pour sa patience et son dévouement pour la réalisation des expériences ainsi que l'attention qu'il a accordé pour l'enrichissement de ce travail et l'explication rationnelle et scientifique des résultats d'expériences menés.

Je tiens aussi à remercier le professeur B. HAMADA en lui exprimant toute ma reconnaissance pour m'avoir donné l'occasion de travailler dans son laboratoire et pour tous les moyens qu'il a pu mettre à ma disposition ainsi que son encouragement afin que je puisse réaliser ce travail, et je lui remercie d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie les membres du jury messieurs : M. A. MASRI Maître de conférence et chef de département Génie Chimique à l'IAP « Institut Algérien du Pétrole », O. KADDOUR Maître de conférence et chef de département de Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques à la Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie « Univ. De Boumerdès » à et spécialement monsieur K. HAMMOUDI Maître de conférence au même établissement ; d'avoir accepté de participer à l'évaluation de ce modeste travail.

Je remercie également le Président Directeur Général de CETIM (Boumerdès) pour les analyses gratuites de RX.

J'assure ma profonde reconnaissance à Michel GUISET professeur à l'Université de Poitiers en France pour avoir pris le temps et la peine de m'envoyer quelques articles scientifiques concernant mon sujet et dont il était l'auteur. Encore une fois merci.

J'assure ma profonde reconnaissance à B. HALIFA enseignant à l'Université de Laghouat pour les analyses aux rayons X, à B. SAÏDAAT enseignant au même établissement pour les analyses de chromatographies, à Z. CHEMAT pour son suivi et sa correction du manuscrit, ainsi que son frère pour le complément des analyses CPG.

Enfin, ma gratitude va à mes parents et à mon frère KAMAL pour son aide pratique et son soutien moral, et à tous mes amis qui ont contribué de près ou de loin pour l'achèvement de ce mémoire.

Résumé

Les xylènes sont obtenus à partir du processus reforming catalytique et le procédé de pyrolyse ; la fraction C_8 aromatique issue de la distillation du reformat contient les xylènes dans leur mélange à l'équilibre thermodynamique (o-xylène $\approx 25\%$, m-xylène $\approx 50\%$ et le p-xylène $\approx 25\%$) et l'éthylbenzène en quantité plus élevée qu'à l'équilibre (10% à 40% au lieu de 7%). L'ortho-xylène et surtout le p-xylène sont des substances de base essentielles pour l'industrie de chimie organique et, spécialement pour l'obtention des plastifiants, résines, fibres et films polyesters ; le m-xylène l'isomère qui est produit en grande quantité n'offre pas un grand intérêt et il est plus souvent converti en o-xylène et en p-xylène. L'isomérisation des xylènes (et des triméthylbenzènes) est une réaction bien connue de la catalyse acide. Cette réaction se produit par un mécanisme monomoléculaire impliquant comme étape cinétiquement limitante l'isomérisation par sauts de méthyle d'ions benzénium intermédiaires. Ceci explique que, en absence de limitations diffusionnelles, un schéma successif serait observé. Par ailleurs, les vitesses d'isomérisation du méta-xylène en ortho et en para-xylène sont très voisines. Toutefois, l'isomérisation des xylènes peut également se produire par un mécanisme bimoléculaire impliquant des réactions successives de transméthylation. L'existence de ce mécanisme a été récemment démontrée en phase gaz. Ce mécanisme permet l'isomérisation directe des isomères ortho et para ; de plus, la transformation du méta-xylène en ortho-xylène est plus rapide (environ 4 fois) que son isomérisation en para-xylène. La première étape du mécanisme est la dismutation du xylène en triméthylbenzènes et toluène. Les triméthylbenzènes, beaucoup plus réactifs que le toluène et que le xylène, réagissent sur ce dernier (transalkylation) avec formation des isomères du xylène et régénération de triméthylbenzènes.

Le présent travail vise à synthétiser une série de catalyseurs (zéolithe NaX, catalyseur à base de nickel et à base de cobalt), et l'étude de la réaction de l'isomérisation du m-xylène pur en phase vapeur sur ces derniers. Une caractérisation de ces catalyseurs a été faite à savoir la surface spécifique, le rayon moyen des pores, l'acidité de surface et enfin par une analyse aux Rayons X. Les catalyseurs à base de nickel et de cobalt n'ont aucun effet pour la réaction de l'isomérisation du m-xylène. Après avoir procédé à un échange ionique avec les ions ammonium de la zéolithe NaX et ceci dans le but d'accéder à la forme protonée de ce catalyseur on a pu obtenir une transformation du méta-xylène en ortho- et en para-xylène. Une optimisation concernant le rendement de cette réaction en fonction de la température et la vitesse spatiale a été menée et enfin une étude cinétique a été réalisée.

Mots Clés

Catalyseur, Synthèse, Isomères de xylènes (méta, ortho et para), Isomérisation, Caractérisation, Optimisation, Cinétique.

Catalysts synthesis and their application for xylenes isomerization

Abstract

Xylenes are produced by catalytic reforming and pyrolysis of gasoline; the C₈ aromatic cuts coming from distillation of reformates contain xylenes in their equilibrium mixture (o-xylene ≈ 25%, m-xylene ≈ 50% and p-xylene ≈ 25%) and ethylbenzene in higher quantity than at equilibrium (10% to 40% instead of 7%). The ortho-xylene and above all para-xylene are basic substances essential in organic chemical industry especially for manufacture of plastifiants, resines, fibres and polyester films ; meta-xylene is isomer produced in greatest quantity does not offer a very great interest and is most often converted into ortho- and para-xylenes. Xylene isomerization (and trimethylbenzenes) is a well-known reaction of acid catalysis ; this reaction occurs mainly through methyl shift in benzenium ions intermediates. It should be emphasized that a consecutive scheme of xylene isomerization is typical for intramolecular mechanism only. An other mechanism is the intermolecular, involving successively xylene disproportionation followed by transalkylation between the trimethylbenzene and reactant xylene molecules produced. This mechanism allows a direct transformation of ortho and para isomers. In addition, the transformation of m-xylene into o-xylene is more rapid (approximately 4 times) than its isomerization into p-xylene.

The aim of the present work is to synthesis a serial of catalysts (NaX zeolite, nickel based catalyst and cobalt based catalyst), and the study of gas phase m-xylene isomerization on these catalysts. These ones were characterized by determining the surface area, the average pores radius, the acidic surface area and finally by X Rays analysis. Nickel and cobalt based catalysts have no effect on the m-xylene transformation reaction. After proceeding to ions exchange of NaX zeolite with ammonium ions in order to get its acidic form, a transformation of m-xylene to ortho and para-xylene has occurred. The yield of this reaction was optimized as a function of temperature and catalyst space velocity. And finally a kinetic study was carried out for this reaction.

Key words

Catalyst, Synthesis, Isomers of xylenes (meta, ortho and para), Isomerization, Characterization, Optimization, Kinetics.

تصنيع محفزات (وسائط التفاعل) وتطبيقاتها على تماكب الاكسيلين (ثنائي مثيل بنزين)

ملخص

ان مصدر الاكسيلين هو طريقة اعادة التشكيل (الريفورمينغ) الوسيطى (الحفزى) والتكسير البخارى (البيروليز) لقطافة النافطا. القطافة الحلقية (العطرية) الناتجة عن تقطير الريفورما تتكون من خليط متوازن تيرموديناميكيا (اورتو-اكسيلين $\approx 25\%$ ميتا-اكسيلين $\approx 50\%$ والبارا-اكسيلين $\approx 25\%$) والاثيل بنزين بقدر اكبر مما هو عليه عند التوازن (10% الى 40% عوضا عن 7%). ان الاورتو-اكسيلين وخصوصا البارا-اكسيلين يعتبران من المواد الاساسية المهمة بالنسبة للصناعات المتعلقة بالكيمياء العضوية وخصوصا من اجل الحصول على اللدائن والراتنج (الريزين) والالياف وافلام البولي استر(متعدد الاستر). ان المي-اكسيلين وهو المماكب المنتج بكمية كبيرة لا يمكن استغلاله في استعمالات كثيرة لذا فانه في الغالب يحول الى الاورتو والبارا-اكسيلين. ان تماكب الاكسيلين (وثلاثي مثيل بنزين) هو تفاعل معروف جدا بالنسبة للحفز الحمضى. ويتم ذلك عبر الية احادية الجزيء والتي تستلزم كمرحلة حركية حدية قفز الشاردة الوسيطة ميثيل بنزينيوم وهذا ما يفسر امكانية ملاحظة رسم مخطط تمثيلي تتابعي في حالة الانتشار المقيد. بالاضافة الى ان سرعتي تماكب المي-اكسيلين نحو الاورتو والبارا-اكسيلين جد متقاربتين. زيادة عن ذلك كله، فان تفاعل تماكب الاكسيلين يمكن حدوثه عبر الية ثنائي الجزيئات التي تستلزم تتابع العديد من التفاعلات الخاصة بالعكس الميثيلي. كينونة هذه الالية في الحالة الغازية قد تم برهنتها حديثا. هذه الالية تمكننا من مماكبة مباشرة بين المماكبات : الاورتو والبارا، وزيادة عن ذلك فان تفاعل تحويل المي-اكسيلين الى الاورتو-اكسيلين اسرع بكثير (حوالي 4 مرات) من مماكبته الى البارا-اكسيلين. المرحلة الاولى لهذه الالية هي تفاعل التغيير التوازني المتعكس للاكسيلين نحو ثلاثي ميثيل بنزين والتولوين. جزيئات ثلاثي ميثيل بنزين اكثر قابلية للتفاعل مقارنة بالتولوين والاكسيلين تتفاعل مع هذا الاخير (تفاعل عكس الميثيل) لنحصل في النهاية على مماكبات الاكسيلين واعداد تشكيل جزيئات ثلاثي ميثيل بنزين.

نهدف في عملنا هذا الى تصنيع سلسلة من المحفزات (الزبوليت NaX، محفز ذو قاعدة نيكل ومحفز ذو قاعدة كوبالت) ثم الى دراسة تفاعل تماكب المي-اكسيلين باستخدام هذه المحفزات في الحالة الغازية. قمنا ايضا بتخصيص هذه المحفزات عن طريق تحديد المساحة النوعية، نصف القطر المتوسط للمسامات، حموضة المساحة واخيرا التحليل بواسطة الاشعة السينية (اشعة اكس). المحفزات ذو قاعدة نيكل وكوبالت ليس لها اي دور في تفاعل تماكب المي-اكسيلين. بعد القيام باستبدال شاردي للزبوليت NaX مع شوارد الامونيوم لكي نفرضي الى الصيغة الحامضية لهذا المحفز تمكنا من الحصول على تفاعل تحويل المي-اكسيلين الى خليط الاورتو والبارا-اكسيلين. لذا قمنا بعملية التقدير الامثل لمردود هذا التفاعل بدلالة الحرارة والسرعة الفضائية. وفي الاخير قمنا بدراسة حركية التفاعل.

كلمات مفاتيح

محفز، (منشط، وسيط)، تصنيع، مماكبات الاكسيلين (مي-اكسيلين، اورتو و بارا)، تماكب، تخصيص، التقدير الامثل، حركية.

Problématique

L'o-xylène et surtout le p-xylène sont des substances de base essentielles pour l'industrie de chimie organique et, spécialement pour l'obtention des plastifiants, résines, fibres et films polyesters ; le m-xylène l'isomère qui est produit en grande quantité (environ 40%) n'offre pas un grand intérêt et il doit être converti en o-xylène et en p-xylène.

Le présent travail vise à synthétiser une série de catalyseurs (zéolithe NaX, catalyseur à base de nickel et à base de cobalt), et l'étude de la possibilité de la réaction d'isomérisation du m-xylène pur en phase vapeur sur ces derniers. Une caractérisation de ces catalyseurs a été faite à savoir la surface spécifique, le rayon moyen des pores, l'acidité de surface et enfin par une analyse aux Rayons X. Les catalyseurs à base de nickel et de cobalt n'ont aucun effet pour la réaction de l'isomérisation du m-xylène. Après avoir procédé à un échange ionique avec les ions ammonium de la zéolithe NaX et ceci dans le but d'accéder à la forme protonée de ce catalyseur on a pu obtenir une transformation du méta-xylène en ortho- et en para-xylène. Une optimisation concernant le rendement de cette réaction en fonction de la température et la vitesse spatiale a été menée et enfin une étude cinétique a été réalisée.

*Recherche
Bibliographique*

Introduction générale

La coupe C₈ aromatique traitée par le complexe pétrochimique provient essentiellement du reformage catalytique de naphthas lourds et, dans une moindre mesure, du vapocraquage de naphthas. Cette coupe aromatique contient les trois xylènes (pX, mX et oX) dans des proportions voisines de celles de l'équilibre thermodynamique, et l'éthylbenzène à des concentrations supérieures. Cette "essence aromatique" subit un traitement préliminaire par fractionnement et/ou par hydrogénations sélectives (surtout pour l'essence de pyrolyse). Les produits non aromatiques sont ensuite éliminés par extraction par solvant. Le benzène et le toluène purs sont obtenus par distillation. La production de benzène peut être optimisée par hydrodésalkylation du toluène. Lorsque la coupe aromatique provient d'un reformat, et si l'on souhaite produire de l'ortho-xylène (oX), ce dernier est obtenu par distillation des aromatiques en C₈ (*par superfractionnement*). Le pX est séparé ensuite par *crystallisation*, ou bien et surtout par adsorption. Le raffinat, riche en méta-xylène (mX), est enfin traité par *isomérisation catalytique* qui redonne un mélange aromatique en C₈, dans lequel la proportion des xylènes est pratiquement celle de l'équilibre thermodynamique et d'où il faut à nouveau séparer les produits recherchés. On crée de cette manière une véritable "*boucle aromatique*" qui permet en définitive d'épuiser la totalité du mX ou, le cas échéant, d'effectuer un soutirage de C₈ en mélange, pour des usages déterminés. Bien que présent en quantité minoritaire (≈20%) dans les aromatiques en C₈, le *para-xylène* connaît les applications les plus importantes puisque 70% des xylènes sont consommés sous forme de pX. Ce dernier, par l'intermédiaire du diméthyl-téréphtalates (DMT) et surtout de l'acide téréphtalique pur (PTA), est à l'origine de polyesters tels que les fibres, les résines et les films de polyéthylène-téréphtalates (PET). L'orthoxylène, présent en quantité voisine de celle du pX, constitue également un isomère relativement recherché car il conduit à l'anhydride phtalique, matière de base pour l'obtention de plastifiants. Le méta-xylène constitue l'isomère majoritaire (≈40%), mais il est de bien moindre intérêt. Il sera donc transformé par isomérisation catalytique. Enfin, l'éthylbenzène présent dans la coupe C₈ aromatique sera également traité dans l'unité d'isomérisation. La coupe à isomériser est en général constitué essentiellement de mX et d'EB. Elle peut contenir des quantités importantes d'oX lorsque, en fonction du contexte, cet isomère n'est pas séparé par distillation. Les teneurs en pX dans la charge d'isomérisation sont très faibles puisque celle-ci constitue le raffinat de l'unité de séparation du pX qui se trouve en amont. Les quantités relatives des quarts isomères en C₈ à l'équilibre thermodynamique à 400°C sont les suivantes: EB = 7 % ; pX = 23 % ; mX = 47,5 % ; oX = 22,5 % . Ces pourcentages varient assez peu avec la température. Il en résulte que la conversion du mX par passe est toujours faible et le volume du recyclage des aromatiques en C₈ non convertis, toujours important. Une valeur typique du rapport volumique (recyclage/charge fraîche) est 3.

L'isomérisation des trois xylènes entre eux se produit suivant un mécanisme monofonctionnel par l'intermédiaire de carbocations et nécessite seulement l'intervention d'une fonction acide qui est apportée aujourd'hui, pratiquement dans tous les cas, par une *zéolithe*. Tous les procédés industriels permettent d'isomériser les xylènes. La transformation de l'EB dépend, en revanche, du procédé en question. Il existe actuellement deux types :les procédés isomérisant l'EB en un mélange de C₈ aromatiques, et ceux désalkylant

l'EB en benzène. Cette caractéristique est naturellement liée à la nature du catalyseur et aux conditions de mise en œuvre. Comparée à celle des xylènes, l'isomérisation de l'EB est plus lente car plus complexe : elle fait intervenir plusieurs étapes successives comportant la *formation des naphthènes* (cycloalcanes) en C₈.

Tous les procédés utilisent des catalyseurs mis en œuvre en *lit fixe* et opérant en *phase vapeur sous pression d'hydrogène*. La coupe C₈ aromatique recueillie est recyclée dans l'unité de séparation du pX (boucle aromatique). Les procédés se classent en deux catégories selon qu'ils permettent d'isomériser les trois xylènes et l'EB, ou d'isomériser les trois xylènes seulement et de désalkyler l'EB en benzène. Les unités de séparation du pX et d'isomérisation des C₈ aromatiques sont les pièces maîtresses d'une boucle de production d'aromatiques qui comporte en outre les unités suivantes de séparation physique :

- Colonne de fractionnement des aromatiques en C₉₊ (neuf atomes de carbone ou davantage) et éventuellement de l'oX,
- Colonne de recyclage qui permet d'éliminer les produits légers formés (paraffines de C₁ à C₆, benzène, toluène).

Un complexe de production d'aromatiques pourra comporter, en plus de la boucle précédente, d'autres unités de transformations catalytiques de manière à, par exemple, maximiser la production de pX à partir soit du toluène seul (par dismutation), soit d'un mélange de toluène et d'aromatiques en C₉₊ (par transalkylation). Le procédé ISOMAR de l'UOP est utilisé pour maximiser la récupération d'un isomère particulier à partir d'un mélange d'isomères aromatiques en C₈. Ce procédé est souvent appliqué pour la récupération du pX, mais il peut être aussi utilisé pour récupérer l'oX ou le mX. *Octafinig* est un procédé de reforming de l'Éthylbenzène (EB) type isomérisation, où l'EB est converti en un mélange équilibré de xylènes. C'est un procédé d'isomérisation des xylènes avec la désalkylation de l'EB. Le processus se distingue par le système unique du catalyseur à doubles lits. L'EB est désalkylé pour obtenir le benzène au niveau du premier lit catalytique ainsi que la réaction de craquage des non-aromatiques. Alors que l'approche d'équilibre d'isomérisation des xylènes prend lieu dans le second lit. Cette brève revue des procédés de production des alkylaromatiques commercialement les plus importants : benzène, o-xylène, para-xylène, éthylbenzène, ..., démontre que ce domaine est de plus en plus réservé aux catalyseurs zéolithiques. Deux raisons principales à cela :

- Les *zéolithes se substituent très avantageusement aux catalyseurs du type Friedel Crafts* utilisés auparavant, amenant un progrès considérable du point de vue environnement.
- Leur structure poreuse permet une *orientation plus sélective des réactions* vers le produit désiré.

Une recherche industrielle très active a permis le développement des procédés originaux d'ajustement de la structure poreuse des zéolithes. Elle a, par ailleurs, initié une recherche fondamentale sur les mécanismes des réactions d'isomérisation, de transalkylation et d'alkylation permettant la démonstration du rôle essentiel que joue la structure poreuse sur l'orientation des réactions ou sur leur mécanisme. Le haut

niveau de connaissances et le dynamisme de la recherche industrielle dans ce domaine permettent encore d'espérer de nouveaux progrès.

L'isomérisation des xylènes (et des triméthylbenzènes) est une réaction bien connue de la catalyse acide. Cette réaction se produit par un *mécanisme monomoléculaire impliquant comme étape cinétiquement limitante l'isomérisation par sauts de méthyle d'ions benzénium intermédiaires*. Ceci explique que, en absence de limitations diffusionnelles, un schéma successif serait observé. Par ailleurs, les vitesses d'isomérisation du métaxylène en ortho et en paraxylène sont très voisines. Toutefois, l'isomérisation des xylènes peut également se produire par un *mécanisme bimoléculaire impliquant des réactions successives de transméthylation*. L'existence de ce mécanisme, proposé en 1969 pour rendre compte de l'isomérisation des xylènes en phase liquide sur une zéolithe HFAU, a été récemment démontrée en phase gaz. Ce mécanisme permet l'isomérisation directe des isomères ortho et para ; de plus, la transformation du méta-xylène en ortho-xylène est plus rapide (environ 4 fois) que son isomérisation en para-xylène. La première étape du mécanisme est la dismutation du xylène en triméthylbenzènes et toluène. Les triméthylbenzènes, beaucoup plus réactifs que le toluène et que le xylène, réagissent sur ce dernier (transalkylation) avec formation des isomères du xylène et régénération de triméthylbenzènes.

L'importance de l'isomérisation bimoléculaire et le nombre d'étapes 2 qui interviennent dans cette isomérisation dépendent de l'acidité et de la porosité du catalyseur. Ainsi le mécanisme bimoléculaire sera favorisé sur les catalyseurs :

- présentant des *pores* suffisamment larges pour que la formation des intermédiaires de la transméthylation ne soit pas stériquement limitée, mais toutefois suffisamment étroits pour que cette réaction soit favorisée par confinement par rapport à l'isomérisation monomoléculaire ;
- n'ayant que des *sites protoniques* faibles, les sites forts provoquant la transformation rapide des intermédiaires de la transméthylation en produits secondaires lourds responsables de la désactivation (coke).

Toutes ces conditions sont réunies pour certaines zéolithes à larges pores (en particulier zéolithes HFAU désaluminées) et pour les aluminosilicates mésoporeux du type MCM-41 récemment découverts par Mobil. Dans le cas de ces derniers tamis moléculaires à canaux monodimensionnels très longs, l'isomérisation peut être totalement bimoléculaire. En revanche, ce mécanisme ne joue aucun rôle avec les zéolithes de taille de pores intermédiaires telle que la zéolithe HMF1 (zéolithe HZSM-5, une MFI avec des protons en position d'échange), la taille des intersections de canaux (où sont situés les sites acides protoniques) étant inférieure à celle des intermédiaires bimoléculaires de la dismutation des xylènes ou de la transalkylation xylènes-triméthylbenzènes. Par ailleurs ces zéolithes ayant des pores de taille très voisine de celles des molécules de xylènes, l'isomérisation monomoléculaire est limitée par la diffusion. Ceci se traduit notamment, par une transformation directe apparente des isomères ortho en para et par la formation privilégiée de l'isomère le plus petit (le para-xylène) lors de l'isomérisation du méta-xylène. Ceci ne présente toutefois qu'un intérêt limité dans les procédés d'isomérisation des xylènes car ces derniers opèrent au voisinage de l'équilibre thermodynamique.

Théorie Générale sur la Catalyse hétérogène et les Catalyseurs solides

Introduction

La catalyse hétérogène ou catalyse de contact vise à réaliser une transformation des réactifs liquides ou, le plus souvent, gazeux, en employant un catalyseur solide. Le processus chimique se déroule à l'interface solide-fluide, grâce à une adsorption des réactifs à la surface solide. Cette adsorption met en jeu des sites spécifiques, capables de contracter avec les réactifs des liaisons chimiques plus ou moins fortes. Les espèces adsorbées ainsi formées conduisent, si le catalyseur est bien choisi, à la réaction désirée (principe de Sabatier). L'insaturation des atomes ou des ions superficiels du solide joue un rôle fondamental.

La première étape dans l'élaboration d'un catalyseur est souvent l'obtention d'un oxyde à texture développée. Un tel solide peut constituer une phase active, telle la silice-alumine. Le plus souvent, il servira de support sur lequel on fixera ensuite une phase active. L'obtention d'un oxyde divisé implique d'abord une étape de précipitation en phase aqueuse ; le contrôle de cette étape et des suivantes permet de maîtriser la structure et, dans une certaine mesure, la texture du solide recherché. Schématiquement, on distingue plusieurs types de processus, suivant la nature, amorphe ou cristallisée, du produit recherché.

Les zéolithes, aluminosilicates parfaitement cristallisés, souvent synthétisées sous la forme sodique, doivent être échangés par les protons (H-MFI, H-MOR, ...etc.) pour être utilisées comme catalyseurs acides ; ces derniers ont remplacé les acides amorphes solides et les catalyseurs de type Friedel Crafts laissant place au développement des processus préservant l'environnement et la nature.

Le choix des zéolithes avec des dimensions de pores large (comme la mordenite) ou intermédiaire (comme la MFI), et les modifications qu'ils doivent subir pour être sélectives ; dépend assez largement du produit désiré, de la même façon que les caractéristiques du système poreux déterminent assez largement le type des transformations et même le mécanisme réactionnel.

I.1 Catalyse hétérogène

• Description de l'acte catalytique [1]

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer une transformation chimique thermodynamiquement possible. Les composés initiaux et les produits de réaction constituent une phase gazeuse ou liquide, et le catalyseur solide se trouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le système réactionnel peut évoluer suivant plusieurs voies thermodynamiquement permises, le catalyseur accélère sélectivement l'une des voies. Il a donc un effet d'orientation sur l'évolution du système. Comme il ne figure pas dans l'équation stœchiométrique de la réaction qu'il accélère, il ne peut modifier ses caractéristiques thermodynamiques, notamment son ΔG° , variation d'enthalpie libre standard, il ne modifie donc pas la position des équilibres qu'il aide à réaliser [1].

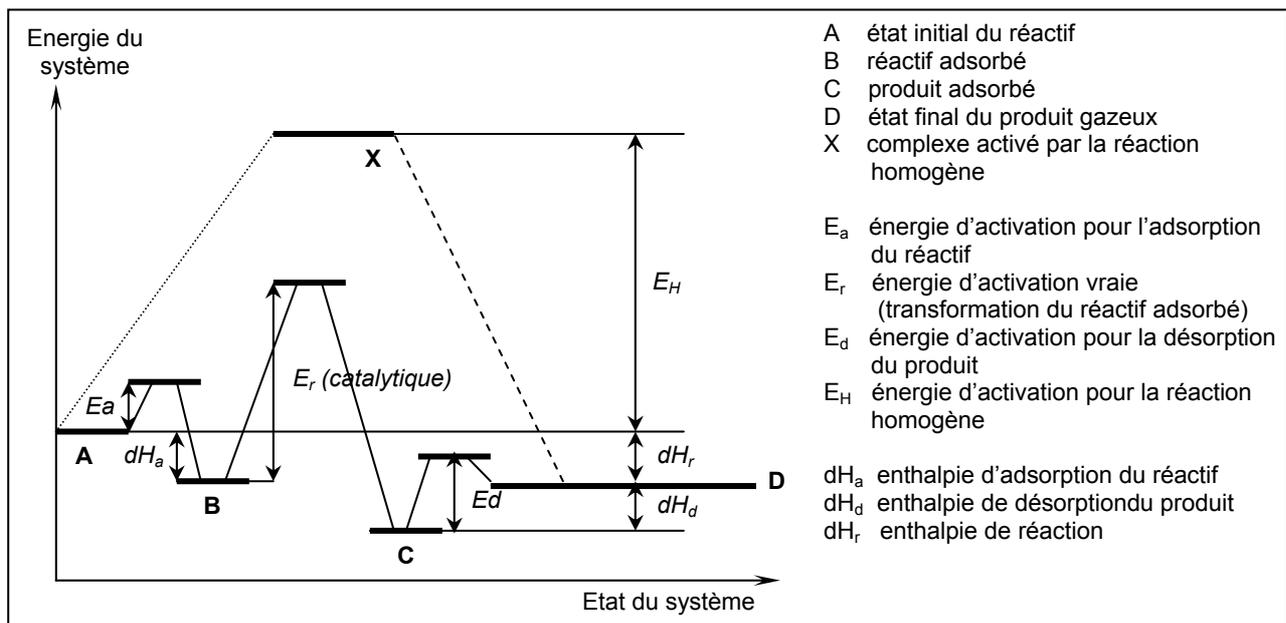


Fig. I.1 Evolution de l'enthalpie d'un système réactionnel exothermique [1].

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide-fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivi d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorbé du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes :

- 1- transfert des réactifs vers la surface du solide ;
- 2- adsorption des réactifs sur le catalyseur ;
- 3- interaction entre réactifs adsorbés à la surface ;
- 4- désorption des produits de la surface catalytique ;
- 5- transfère des produits quittant le catalyseur.

Les étapes 2, 3 et 4 sont de nature chimique, alors que les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière.

Considérons une quantité élémentaire de catalyseur en régime permanent. A chaque instant, c'est le même nombre de molécules qui est impliqué dans chacune des étapes du cycle. Par conséquent, tout les étapes se déroulent à la même vitesse, qui est celle du processus global. Selon le cas, c'est l'une ou l'autre des étapes qui limitent la vitesse. La loi de vitesse expérimentale permet en principe de cerner l'étape limitante.

Souvent c'est l'étape chimique 3 qui est limitante (par abus de langage, on la nomme étape *lente*). Le renouvellement des molécules au voisinage immédiat de la surface est assuré sans délai par les étapes de transfert, et la concentration des molécules est la même à toute distance de la surface. L'énergie d'activation est alors celle de l'étape 3.

Mais parfois les étapes *chimiques* sont plus efficaces que les étapes de transfert. Au voisinage immédiat de la surface, il y a donc appauvrissement en molécules de départ et enrichissement en produits formés. Il apparaît autour du catalyseur un gradient de concentration pour chacun des réactifs et des produits. On observe alors une limitation diffusionnelle, qui se traduit par une valeur très faible de l'énergie d'activation mesurée.

Il est à souligné qu'il n'existe qu'un petit nombre de catalyseurs capables d'effectuer dans des conditions optimales une réaction donnée. Le catalyseur réel adapté à un procédé particulier est le plus souvent un solide complexe. Il comporte une *phase active* qui, pour développer une surface maximale, est déposée sur un *support*, parfois à dose très faible s'il s'agit d'éléments coûteux comme les métaux précieux. Cependant, certains catalyseurs dits *massiques* sont uniquement constitués de phase(s) active(s). De plus, on ajoute souvent au catalyseur des éléments ou des composés *promoteurs*, qui ont pour effet d'améliorer son activité, sa sélectivité (chacun étant spécifique à un catalyseur et à une réaction donnée) ou sa résistance à l'empoisonnement.

Le catalyseur à utiliser pour réaliser une transformation est un solide complexe, comportant au moins une *phase active* et un *support*. Ses *caractéristiques* doivent répondre à un tout ensemble de conditions indiquées ci-après.

En premier lieu viennent les *caractéristiques chimiques*. L'*activité* du catalyseur est exprimée par la vitesse *spécifique* (par Kg), ou par la vitesse intrinsèque (par m²). Ces grandeurs ne sont caractéristiques que s'il n'y a pas de *limitation diffusionnelle*. Le catalyseur doit aussi être *sélectif* et ses propriétés doivent rester stables au cours de fonctionnement. Cependant il se désactive progressivement et il faut le régénérer périodiquement : le catalyseur doit pouvoir résister aux cycles de régénération.

Parmi les *caractéristiques physiques*, il faut citer la *texture du support* (surface spécifique, porosité) et son aptitude à maintenir une bonne dispersion de la phase active, notamment s'il s'agit de métaux qui ont une tendance au frittage.

Les *caractéristiques mécaniques* : résistance à l'encrassement, à l'attrition ou aux variations de pression, conditionnent le choix du support et de sa mise en forme. Les considérations de *prix du revient* conduisent à éviter le plus possible de recourir à des constituants rares et très chers ou à des formules catalytiques dont l'élaboration est longue et complexe.

La première étape dans l'élaboration d'un catalyseur est souvent *l'obtention d'un oxyde à texture développée*. Un tel solide peut constituer une phase active, telle la silice-alumine. Le plus souvent, il servira de support sur lequel on fixera ensuite une phase active.

L'obtention d'un oxyde divisé implique d'abord une étape de *précipitation en phase aqueuse* ; le contrôle de cette étape et des suivantes permet de maîtriser la structure et, dans une certaine mesure, la texture du solide recherché. Schématiquement, on distingue plusieurs types de processus, suivant la nature, amorphe ou cristallisée, du produit recherché.

Certaines réactions de précipitation en milieu aqueux fournissent des *gels*, amorphes ou très mal cristallisés (silice, zircone, etc.). La première étape est la formation d'un *sol*, qui est une solution colloïdale limpide dont les micelles ont des tailles allant de 5 à 100 nm. Ces micelles résultent d'une condensation tridimensionnelle de motifs tels que Si(OH)₄ ou Zr(OH)₄ et portent une charge extérieure négative qui empêche leur coagulation en particules plurimicellaires (figure I.2-a).

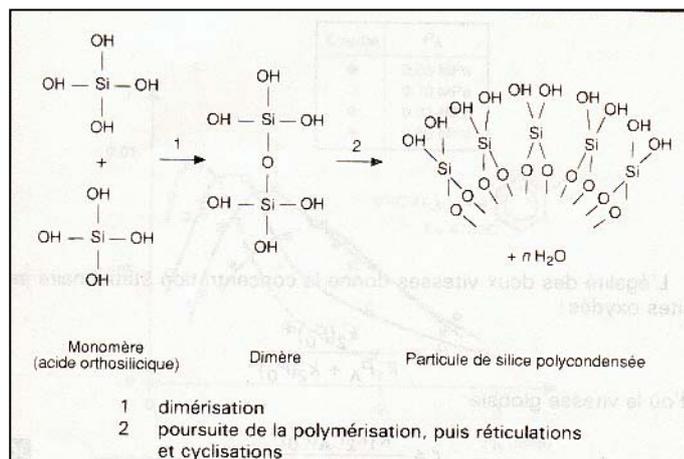


Fig. I.2-a Formation d'un sol de silice par polycondensation de l'acide silicique [1].

Par agglomération des micelles, le *sol* se transforme ensuite en un *gel*. Selon les cas, on obtient un *hydrogel*, charpente solide emprisonnant un grand nombre de molécules d'eau, ou un *floculat*, précipité gélatineux résultant de la diminution ou de l'annulation des charges micellaires (figure I.2-b). Les vitesses de gélification ou de floculation dépendent des conditions de milieu, mais, dans les deux cas, la particule élémentaire du solide a les dimensions de la micelle d'origine. On peut modifier la taille des micelles ou des agglomérats par un *mûrissement*.

L'hydrolyse d'un alkoxyde en hydroxyde métallique passe en général par cette filière *sol* \rightarrow *gel*.

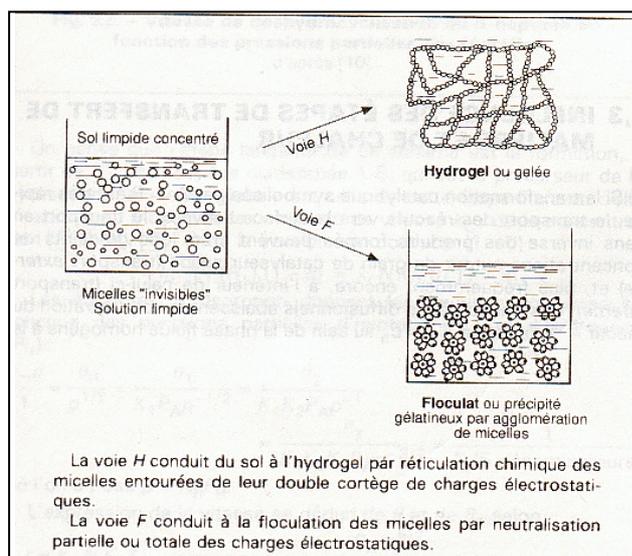


Fig. I.2-b Evolution d'un sol concentré vers un hydrogel ou un floculat [1].

Les précipités cristallisés sont constitués de particules organisées de taille variant de $1 \mu\text{m}$ à quelques dizaines de microns. La structure du produit formé dépend très précisément de la composition et du pH de la solution de départ, mais aussi de la température. Ainsi la précipitation d'une alumine en milieu basique, par action de CO_2 sur un aluminat, conduit à un hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$ avec la structure de l'hydrargillite (= gibbsite, produit stable) ou la structure de la bayerite (métastable). La précipitation d'un sel d'aluminium par l'ammoniaque se produit à un pH moins basique et fournit la boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ ou un précipité amorphe.

La formation d'un solide à partir d'une solution sursaturée se déroule en deux étapes : nucléation puis croissance des cristaux, la formation des germes est d'autant plus rapide que la sursaturation est plus

importante. La vitesse de croissance V_C des faces cristallines varie de façon plus lente. Il en résulte que, aux faibles sursaturations, la nucléation est limitante et les cristallites seront plus grosses que ceux obtenus à forte sursaturation. On peut jouer sur l'étape de nucléation par apport de germes (nucléation *hétérogène*).

Les réactions de précipitation s'accompagnent souvent de transformations hydrothermiques, qui consistent en la *dissolution partielle du solide (ou du gel) dans la solution*, puis les espèces dissoutes migrent et précipitent à nouveau pour donner un solide qui diffère du solide de départ par sa structure ou par sa texture. Ces transformations sont lentes et, en général, limitées par la vitesse de dissolution. L'opération peut être réalisée à des températures assez basses (*mûrissement*) ou supérieures à 100°C (*autoclave*).

S'il s'agit d'une opération purement *texturale*, par exemple le mûrissement d'un gel de silice, l'évolution ira dans le sens d'une augmentation de la taille des particules et, par conséquent, de la taille de pores entre ces particules. L'augmentation du rayon poreux moyen r_p se traduit par une baisse de la surface spécifique $A = 2 V_p / r_p$.

Les évolutions *structurales* peuvent transformer un composé cristallisé en un autre plus stable (exemple : boehmite → bayerite → hydrargillite). Dans les synthèses de zéolithes à partir d'un gel, on passe d'un état amorphe à un état cristallisé et la baisse d'entropie due à la réorganisation du solide doit être compensée par une forte exothermicité ($\Delta H < 0$). Malgré le passage à l'état cristallin, la surface spécifique croît de 400 à 700 m²·g⁻¹. Une fois synthétisé, le solide doit être lavé, puis filtré et séché.

Le *séchage*, réalisé à des températures allant de 100 à 200°C, élimine l'eau ou le solvant contenus dans les pores du solide, sans provoquer de modifications de structure. Cependant la texture évolue considérablement. Le séchage d'un gel rapproche les particules constitutives : leur diamètre et la surface spécifique restent inchangés. Le *xérogel* obtenu dans le procédé ordinaire a donc un volume poreux plus faible car les interstices entre les particules constituant le gel de départ ont diminué sous l'effet des pressions capillaires qui s'exercent lors de la déshydratation. On peut atténuer les modifications texturales dans le xérogel en substituant à l'eau un liquide moins tensioactif (alcool).

Les *aérogels*, obtenus par séchage à une température supérieure à la température critique de l'eau ou du solvant, conservent une porosité plus importante.

La *calcination*, effectuée à l'air et à une température supérieure à celle de tous les traitements ultérieurs, permet d'obtenir une structure bien déterminée du support et des phases actives éventuellement déposées. Elle provoque aussi un ajustement des propriétés texturales permettant d'obtenir une bonne résistance mécanique. Les *modifications structurales* intervenant lors de la calcination peuvent être une cristallisation [anatase (TiO₂), zircon (ZrO₂)] ou un changement de structure (alumine η → alumine θ → alumine α), ou encore la décomposition d'agents précurseurs de phases actives (dichlorure de platine-tétramine, molybdate d'ammonium, hydroxydes métalliques).

Les *modifications texturales* résultent principalement du frittage des petites particules en particules plus grosses. Selon la nature du xérogel de départ, et l'atmosphère de calcination, le frittage se déroule à rayon de pores constant ou à volume poreux constant. Par exemple, la calcination à l'air sec d'un xérogel de silice provoque une évolution à rayon des pores constant : les grains du xérogel se contractent alors qu'il apparaît des domaines ponctuels de cristallisation. Pour d'autres solides, tel l'hydroxyde ferrique, le frittage s'effectue à volume poreux constant : la taille des particules croît mais leur densité reste constante.

Le mode de frittage varie selon la durée, la température, les impuretés et la présence de vapeur d'eau, etc.

Lors de la calcination d'un solide *cristallisé*, tel que l'hydrargillite Al(OH)₃, la structure initiale est d'abord décomposée avec départ des molécules d'eau, ce qui crée une porosité élevée ; ensuite intervient le frittage. La *mise en forme* du solide s'opère à divers stades de l'évolution thermique. Elle peut être réalisée en même temps que le séchage par les techniques de *coagulation en gouttes (oil drop)* ou de *séchage par atomisation (spray-drying)*, ou après traitement thermique plus ou moins poussé (*pastillage, extrusion*).

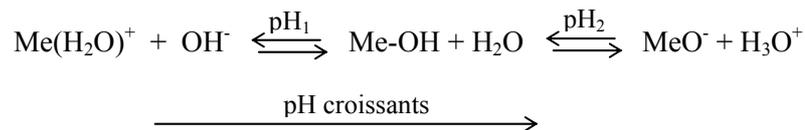
L'imprégnation d'un support par un précurseur de phase active peut être envisagée par voie sèche (méthode de dépôt chimique en phase vapeur) mais, plus généralement, on mouille le solide par une solution des sels précurseurs, puis on chasse le solvant par chauffage.

L'objectif est d'obtenir la meilleure dispersion possible de l'agent précurseur de façon que la phase active obtenue par réduction ou sulfuration ultérieure soit elle-même bien dispersée. Il est donc souhaitable de créer une interaction entre le composé actif et le support dès la phase d'imprégnation. Les techniques employées varient selon les supports.

- Dans la technique *d'imprégnation capillaire*, l'interaction obtenue est minimale. Une solution contenant un sel (nitrate de nickel, molybdate d'ammonium) ou un complexe neutre (acétylacétonate) pénètre dans les pores du solide préalablement séché. Le phénomène est très exothermique et le grain doit résister à des pressions internes considérables, opposées à celles qui s'exercent lors de la déshydratation. Le remplissage des plus petits pores n'est pas instantané ; par exemple pour des pores de 10 nm, le temps de remplissage est de l'ordre de dix minutes. Dans le mouillage avec une solution, il faut évaporer le liquide en excès ; le dépôt est alors moins uniforme et le contrôle de la quantité déposée est moins précis.

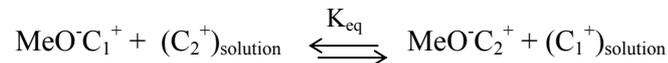
- La technique *d'imprégnation-précipitation* a été développée pour réaliser des dépôts d'hydroxyde de nickel sur des surfaces de silice. La technique repose sur le fait que, lorsque l'on ajoute une base à une solution de Ni^{2+} , le pH auquel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ précipite est abaissé si l'on met de la silice en suspension dans la solution. Les premiers germes prennent naissance sur la surface du support. L'ajout contrôlé de base provoque la croissance de la couche d'hydroxyde à la surface du support et, si les sursaturations locales sont évitées par une bonne agitation du milieu, il n'y a pas de précipitation au sein de la solution.

L'hydrolyse de l'urée à 90°C peut être employée pour provoquer l'ajout contrôlé de base. En raison de l'interaction initiale entre le précurseur au nickel partiellement hydrolysé et la surface, la phase active est mieux dispersée que dans l'imprégnation classique. Enfin, la méthode *d'échange d'ions* permet en principe de réaliser une dispersion atomique de l'agent actif qui se fixe sur des sites bien définis du support oxyde. A la surface d'un oxyde Me_mO_n mis en suspension, les groupements hydroxyles peuvent en effet, suivant le pH, subir deux types de réaction :

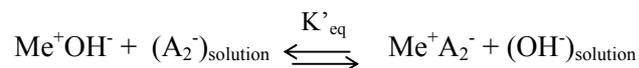


Au point de charge nulle, les sites chargés positivement et négativement sont en nombre égal et le pH est égal à $1/2 (\text{pH}_1 + \text{pH}_2)$.

Pour un pH supérieur à pH_2 , les protons de la surface peuvent s'échanger avec des cations de la solution. En général, l'échange d'un cation du support avec le cation de la solution est un processus équilibré :



De même, l'échange anionique, décrit par l'équation :



est réalisé en milieu acide. Le point de charge nulle est à $\text{pH} \approx 7$ pour l'alumine et croît si l'on élève la température. Par échange anionique, on peut fixer à l'alumine des anions molybdates ou PtCl_6^{2-} par exemple.

La *calcination*, à l'air ou sous azote, décompose le précurseur. Les cations de celui-ci perdent des ligands et se lient aux anions du support : une interaction spécifique ion-support est ainsi créée ou renforcée. Elle peut aller jusqu'à l'insertion d'une partie des ions actifs dans le support, par exemple sous forme d'aluminate. Si l'interaction ion-support est faible, la phase déposée se réorganise lors de la calcination et se regroupe en grains dont la taille croît avec la température [1].

En qualité de mesure de l'activité des catalyseurs, différents indices du processus catalytique peuvent être utilisées.

1. L'énergie d'activation des réactions catalytiques est une caractéristique de l'activation d'un catalyseur, mais il n'est pas commode de l'appliquer parce que sa valeur mesurée varie inversement avec la température.

2. On a proposé [2] de prendre la différence entre les vitesses des réactions en présence du catalyseur, (P_{cat}) et sans catalyseur (S_{cat}), en tenant compte d'une partie du volume de l'espace réactionnelle (φ_{cat}), occupé par le catalyseur et inabordable par les substances réagissantes.

$$A = P_{cat} - S_{cat}(1 - \varphi_{cat}) \quad (I.1.1)$$

où : A est l'activité du catalyseur.

Cette expression de l'activité peut être appliquée avec une force motrice du processus ΔC , suivant les formules :

$$v = \frac{dC_p}{d\tau} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dG_p}{d\tau} = K \cdot \Delta C$$

ou

$$v = \frac{dX}{d\tau} = K \cdot \Delta C$$

où : v -volume réactionnel (en processus hétéro-catalytique) ;

C_p -concentration des produits ;

G_p -nombre de moles ;

K -la constante de vitesse du processus ;

ΔC -la force motrice du processus c-à-d la différence des concentrations des produits de substances réagissantes.

3. Il est plus commode de caractériser de l'activité d'un catalyseur lors de l'augmentation de la vitesse des réactions non catalysées par la fraction entre la constante de la vitesse catalytique K_{cat} et de la constante de vitesse des réactions non catalysées K .

$$A = \frac{K_{cat}}{K} = \frac{K_{0cat} \exp[-E_{cat}/(RT)]}{K_0 \exp[-E/RT]} = \frac{K_{0cat}}{K_0} \exp[\Delta E/(RT)] \quad (I.1.2)$$

Pour les réactions catalytiques dans lesquelles la constante K_0 reste la même comme dans le cas des réactions non catalysées, ($K_{0cat} = K_0$), on a :

$$\frac{K_{cat}}{K} = \exp[\Delta E/(RT)] \quad (I.1.3)$$

Les réactions (I.1.2) et (I.1.3) peuvent être utilisées pour la comparaison des vitesses des processus catalytiques et non catalytique avec une constante de la force motrice ou simplement pour la comparaison entre les différents catalyseurs.

Dans les équations (I.1.2) et (I.1.3) la diminution de l'énergie d'activation des réactions catalytiques en comparaison avec l'énergie d'activation des réactions non catalytiques, est égale à :

$$\Delta E = E - E_{cat} \quad (I.1.4)$$

4. Pour la comparaison de l'activité d'un catalyseur dans quelques réactions à des conditions différentes, en utilise en qualité de mesure l'intensité de l'activité du processus sur le catalyseur donné, exprimé par la quantité du produit obtenu G_p , par une intervalle de temps d'une heure par unité de volume (V) du catalyseur.

$$A = \frac{G_p}{(V \tau)} \quad (I.1.5)$$

La quantité du produit peut être exprimée par unité de masse de catalyseur G_{cat} , ou par la surface active S . Enfin on obtient l'activité spécifique du catalyseur A_{sp} .

$$A = \frac{G_p}{(G_{cat} \cdot \tau)} \quad (I.1.6)$$

$$A = \frac{G_p}{(S \cdot \tau)} = \frac{G_m}{S_{sp} \cdot V \cdot \tau} \quad (I.1.7)$$

où : S_{sp} – la surface spécifique en m^2 par m^3 de catalyseur.

5. Les activités moyennes des catalyseurs sont différentes dans un processus catalytique donné avec les conditions standards prises [(C, T, P, W, τ)=constantes]. Le plus souvent ces activités sont obtenus suivant le degré de transformation X de la substance principale initiale.

L'activité catalytique est déterminée par les propriétés de tous les systèmes réagissants comprenant le catalyseur et le mélange réactionnel.

L'activité des catalyseurs pour les processus qui se déroulent dans le régime non stationnaire est déterminée en premier lieu par nature des substances réagissantes qui est une spécificité du catalyseur c-à-d que l'activité des catalyseurs dans le processus, correspond à son activité dans la réaction chimique.

Lors du déroulement du processus chimique, l'activité totale peut être fonction de plusieurs paramètres du régime technologique ainsi que les propriétés physiques du catalyseur.

$$A = f(C_{cat}, C_a, C_i, C_i', \dots, C_p, C_{pe}, T, P, S_{sp}, d_g, r_{eq}, W, M_i, M_i', \dots, M_p).$$

où : C_{cat} , C_a , C_i , C_i' , C_p , C_{pe} sont respectivement la concentration du catalyseur, de l'activité du promoteur, substance initiale, produit, produit étranger ; T, P, S_{sp} température, pression, surface spécifique ; d_g la taille moyenne des grains (diamètre) ; r_{eq} rayon équivalent des pores ; M_i , M_i' la masse moléculaire de la substance initiale et du produit.

Dans la pratique une grande partie des valeurs indépendantes qui entrent dans la dépendance fonctionnelle, restent sans changement ou elles varient très peu, ce qui n'influe pas sur l'activité du catalyseur.

La concentration du catalyseur C_{cat} influe sur l'activité lors de la catalyse homogène qui correspond à la courbe(1), Figure(I.3). L'équation cinétique des réactions catalytiques $A+B+K \rightleftharpoons AB+K$, prend la forme suivante :

$$v = K C_A C_B C_{cat}^m \quad (I.1.8)$$

où : m est un coefficient qui diminue de 1 à 0 avec l'augmentation de l'excès du catalyseur.

La concentration de l'activateur lors de la catalyse hétérogène peut provoquer l'écranisation de son catalyseur qui se trouve à l'intérieur des grains de la masse contactée.

Une variation importante de la concentration des substances initiales C_i , C_i' peut amené au changement d'une étape limitante dans le processus par une autre. Elle peut aussi changer la forme de l'équation cinétique ; ainsi dans les réactions d'oxydation des mélanges organiques par l'oxygène de l'air ayant un grand excès d'oxygène, elle est proportionnelle.

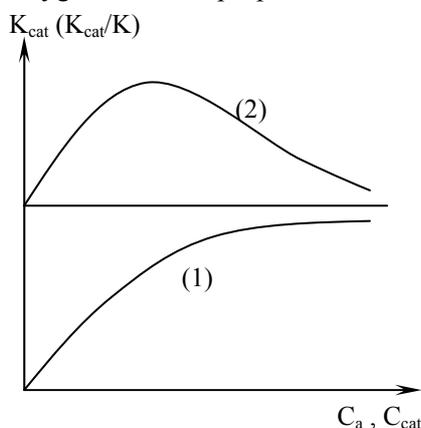


Fig. 1.3 L'influence de la concentration du catalyseur C_{cat} (2) et de l'activateur (1) sur la vitesse 1 de la réaction catalytique (K_{cat}) ou l'activité du catalyseur (K_{cat}/K) [2].

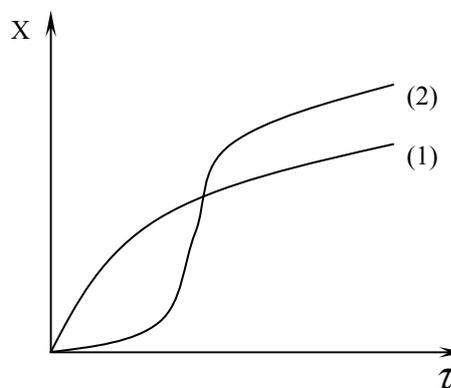


Fig. 1.4 La variation du degré de transformation de la substance initiale pendant le temps, à une température constante, pour :
1- Une réaction ordinaire
2- Réaction autocatalytique [2].

Outre cela une grande variation de la concentration peut amener à l'apparition d'un composé chimique de la substance avec le catalyseur en formant une phase cristalline séparée, qui catalytiquement ne sera pas active. Par exemple lors de l'oxydation de SO_2 en SO_3 sur l'oxyde de vanadium (catalyseur). La forte augmentation de la concentration du SO_2 amène à la formation de VOSO_4 . L'énergie d'activation de la réaction sera 2-3 fois moins grande.

L'augmentation de la concentration des produits C_p provoque souvent un blocage de la vitesse totale de la réaction, car avec cela l'équilibre d'adsorption se déplace et augmente la surface du catalyseur occupée par les produits lors de la catalyse sur des grains poreuses de catalyseur, donc l'augmentation de la concentration des produits augmente le blocage de diffusion interne et externe. Une grande augmentation de la concentration des produits pour quelques réactions provoque une toxication du contact.

Dans le processus auto-catalytique il y'a apparition des produits et l'augmentation de leurs concentrations augmente la vitesse de la réaction *figure(I.4)*.

L'augmentation de la concentration des mélanges C_m diminue toujours la vitesse de la réaction, c-à-d la contamination du catalyseur (toxication) aux contacts avec poisons.

La température du milieu provoque une grande influence sur la vitesse du processus qui se déroule soit en domaine de cinétique ; soit en domaine de diffusion.

La température en domaine de cinétique influe sur la constante de vitesse conformément à l'équation d'Arrhenius.

$$K_{cat} = K + aC_{cat}^m \quad (\text{I.1.9})$$

où : a - Coefficient de mesure de la proportionnalité ;

m - Indice de degré (il varie de 1 à 0 avec l'augmentation de la concentration ; correspondant à la *courbe 1, figure(I.3)*).

Si la constante de vitesse de réaction K_1 est connue à T_1 , dans ce cas pour le calcul de constantes K_2 à T_2 , pour une petite intervalle de température, qui correspond à l'énergie d'activation constante E , est calculée en utilisant la formule d'Arrhenius sous la forme suivante :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (\text{I.1.10})$$

La valeur de K dans le domaine de diffusion est une fonction du coefficient de diffusion. La diffusion moléculaire dépend de la température.

$$D = aT^n \quad \text{où : } n = 1,5 \text{ à } 2,2 \quad (\text{I.1.11})$$

dans le domaine de diffusion de Knudsen : $D_K = a_2 T^{0,5}$, les coefficients de mesure a_1 et a_2 sont constants.

L'augmentation de la pression en milieu gazeux influe sur l'activité de même, comme est sur l'augmentation de la concentration des réactifs. L'augmentation de la pression peut varier aussi l'ordre de la réaction. Le coefficient de diffusion moléculaire est inversement proportionnel à la pression, alors que D_K ne dépend pas de la pression.

Les caractéristiques structurales du catalyseur (S_{sp} , d_{gm} , r_e) provoque une influence de corrélation complexe (réciproquement liés) sur l'activité du catalyseur.

$$A_{cat} = a_1 S_{sp} \quad (\text{I.1.12})$$

Cependant $S_{sp} = a_2 / r_e^m$; donc $A_{cat} = a_3 / r_e^m$

lors de la diffusion de Knudsen (dans le domaine d_p diffusion interne) : $A_D = a_4 / r_e^n$
car l'augmentation de la dimension des pores accélère la diffusion.

La masse moléculaire des substances initiales M_i , M_i' et M_p a une influence déterminée sur l'activité du catalyseur dans les domaines de diffusion interne (surtout interne) et externe [2].

$$K = b_1 D ; D = \frac{b_2}{\sqrt{M}} ; \quad b_1 \text{ et } b_2 \text{ sont les coefficients de dimension.} \quad (\text{I.1.13})$$

On observe fréquemment une baisse plus ou moins rapide de l'activité ou de la sélectivité du catalyseur, par disparition ou blocage progressif des centres actifs. Si la baisse d'activité a une cause chimique :

présence d'impuretés dans les réactifs ou l'encrassement par des produits non désorbables, on peut tenter de régénérer le catalyseur. Si la désactivation est due à une évolution de la structure ou de la texture, le catalyseur doit souvent être remplacé.

Lorsqu'un catalyseur industriel travaille pendant de longues périodes à des températures excédant 500°C, le support est généralement stable, du moins en l'absence de vapeur d'eau. Mais, en atmosphère réductrice, les particules métalliques ont tendance au frittage par recristallisation lente. On constate, que la surface métallique baisse d'autant plus rapidement que la température est plus élevée et que l'activité du catalyseur diminue en même temps que la surface métallique.

Des impuretés, comme le monoxyde de carbone ou les amines contenues en faible quantité dans les réactifs, abaissent nettement l'activité catalytique des métaux pour l'hydrogénation des alcènes et des aromatiques. Les composés sulfurés (H₂S, mercaptans...), encore plus toxiques, affectent aussi l'hydrogénolyse des liaisons carbone-carbone.

En général, les produits considérés comme *poisons* des catalyseurs métalliques sont des molécules hétéroatomiques portant des doublets libres. Les ions (ou atomes) métalliques ayant une couche électronique d' pleine (Pb, Hg) ou plus qu'à demi remplie (Cu²⁺) sont également nocifs. De même, les amines empoisonnent les catalyseurs acides employés en craquage ou en isomérisation.

En fait la molécule de poison s'adsorbe préférentiellement sur certains sites de la surface du métal, car le facteur d'empoisonnement r_0/r_p (vitesse de la réaction sur des sites non-empoisonnés / vitesse de la réaction sur des sites empoisonnés) dépend de la taille des cristallites.

Enfin, pour un catalyseur donné, la *toxicité d'un poison dépend de la réaction envisagée* et plus précisément du fait qu'elle soit sensible ou insensible à la structure.

Les transformations catalytiques d'hydrocarbures s'accompagnent souvent de réactions secondaires, produisant des effets indésirables. Il se forme notamment des composés lourds, indésorbables, qui bloquent progressivement les centres actifs ou les canaux d'accès à ceux-ci.

Pour réaliser industriellement une transformation catalytique dans un réacteur opérant en continu, plusieurs types d'écoulement peuvent être envisagés. Deux types extrêmes d'écoulement conduisent à des calculs simples, *l'écoulement piston* (EP) et le réacteur *parfaitement agité* (PA). Le catalyseur est usuellement fixe ; toutes les molécules ont la même vitesse longitudinale et il n'y a pas de mélange entre deux tranches successives du fluide en mouvement. Dans le second, le catalyseur est maintenu en suspension dans le fluide réactionnel (liquide ou gazeux) dont la composition en régime permanent est uniforme. A l'entrée du réacteur, la concentration en réactifs subit une chute brutale, alors que la concentration dans l'effluent est la même qu'au sein du réacteur.

Les modèles théoriques montrent qu'en fonctionnement isotherme, et pour un même temps de contact τ , un réacteur EP donne un meilleur taux de conversion qu'un réacteur PA.

Pour des réactions complexes, consécutives par exemple, le réacteur EP donne aussi la meilleure sélectivité. Il est donc le plus souvent employé pour mettre en œuvre un catalyseur solide, le réacteur PA étant plus approprié aux réactions en phase homogène.

Dans un réacteur tubulaire, l'écoulement piston idéal n'est pas toujours réalisé : un mélange partiel des réactifs peut se produire par diffusion turbulente le long du réacteur, ce qui complique la modélisation. Le mélange local étant caractérisé par un *coefficient de diffusion* D_t , on considère que l'écoulement est sensiblement idéal lorsque le rapport uL/D_t est supérieur à 100, avec L longueur du réacteur, et u vitesse linéaire d'écoulement dans le volume libre du réacteur. Le catalyseur peut être disposé en *lit fixe*, sous forme de grains de diamètre équivalent d_g : les phénomènes de diffusion turbulente sont très limités tant que l'on a $L/d_g > 50$. Cependant la perte de charge au travers du lit $\Delta P/L$ augmente si la vitesse u croît et si la taille des grains d_g ainsi que la fraction de vide ε du lit diminuent. Si le catalyseur se désactive par cokage, on peut le soutirer périodiquement ou en continu en sortie du réacteur pour le régénérer et le réinjecter à l'entrée.

Dans les procédés à *lit entraîné* (cas des régénérations fréquentes, échanges thermiques importants), le catalyseur sous forme de fines particules est entraîné par le fluide réagissant. Cette technique s'applique entre autres au craquage catalytique. Pour que l'écoulement reste voisin d'un écoulement piston, le diamètre d du réacteur tubulaire devrait être inférieur à $L/50$, condition rarement satisfaite.

La désactivation du catalyseur au cours du temps ayant de multiples causes, on tente de la minimiser par une *purification poussée de la charge* des réactifs si ceux-ci contiennent des poisons, ou par une *injection compensant la perte d'un agent actif* (chlore en reformage). On peut aussi mettre en œuvre un excès de catalyseur ou élever progressivement la température. Il arrive un moment où il n'est plus possible de poursuivre l'opération. S'il n'est pas envisagé de régénérer le catalyseur, il faut arrêter l'unité pour le remplacer. Mais dans les procédés en lit mobile ou en lit bouillonnant, on peut soutirer du catalyseur usagé, avec le produit, et réinjecter du catalyseur neuf, ce qui permet de conserver l'activité au cours du temps. Si le catalyseur est désactivé par cokage, ce qui est fréquent en raffinage, il est d'abord séparé des produits puis régénéré par brûlage du coke avec une quantité limitée d'air, de manière à contrôler l'élévation de température qui peut détériorer le catalyseur [1].

I.2 Les aluminosilicates synthétiques

I.2.1 Les gels d'aluminosilicates poreux

Dans cette grande classe des aluminosilicates obtenus par voie de synthèse, il existe deux catégories :

- La famille des gels amorphes poreux : les aérogels, les xérogels et d'autres
- La famille des zéolithes synthétiques

Les gels poreux présentent des porosités et des surfaces spécifiques assez proches de celles des zéolithes ($\sim 300\text{m}^2/\text{g}$) mais avec une distribution variable du diamètre des pores.

Ils sont souvent obtenus à partir des mêmes réactifs que les zéolithes et quelque fois avec des procédures également similaires. La différence entre les aérogels et les xérogels réside dans la spécificité de leur mode d'obtention. Un type d'alcogel peut être préparé par la polycondensation, en deux étapes, d'un alkosilane $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R est un groupement méthyle ou éthyle :

- Hydrolyse par l'eau de l'alkosilane ;
- Polycondensation de l'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OR})_4$ obtenu.

La polycondensation donne naissance à l'acide trisilicique, qui est une molécule linéaire considérée comme le monomère de base d'une telle structure. Les macromolécules obtenus, de formule chimique $[\text{SiO}_2]_n$, ont une configuration tridimensionnelle [3,4].

I.2.2 Les aluminosilicates cristallins

Nous nous sommes intéressés de plus près aux aluminosilicates microporeux cristallins qui constituent la grande famille des zéolithes synthétiques. Cet intérêt particulier accordé aux zéolithes est dû au fait que les scientifiques et les industriels détiennent actuellement les bases fondamentales pour l'élaboration de n'importe quels matériaux de ce type avec les spécifications désirées (porosité, diamètre des pores, surface spécifique, acidité, ... etc).

La maîtrise de ces bases fondamentales fait que toutes les recherches ultérieures se sont orientées vers la maîtrise des techniques de contrôle des paramètres influant sur le procédé d'obtention de la zéolithe désirée. Ainsi, hormis pour certains types de zéolithes de structure métastable comme les faujasites X et Y, les procédures de synthèse de toutes les autres catégories ne sont plus aléatoires et les taux de cristallinité obtenus sont relativement élevés.

Actuellement, même pour les zéolithes X et Y, les procédures d'obtention à l'échelle industrielle, par les firmes comme *Union Carbide* ou *Linde*, sont assez maîtrisées.

Toutes les zéolithes obtenues par voie de synthèse peuvent être classées selon plusieurs critères tels :

- La structure cristalline ;
- Le diamètre des pores ;
- La forme des pores ;
- La composition chimique (rapport Si/Al).

Actuellement le critère de base de la classification des zéolithes est la structure cristalline qui conditionne, en même temps, le diamètre et la forme des pores. Pour obtenir donc la forme cristalline, il est souvent fait appel à des réactifs et des procédures de synthèse spécifiques, bien que le schéma de principe soit plus au moins le même.

Le silicagèle est un oxyde de silice amorphe qui est caractérisé par une structure très stable ; sa nature chimique est un acide faible, gèle il est construit par le tétraèdre (SiO_4), formant un filet tridimensionnel dans lequel chaque atome de silice est lié par quatre atomes d'oxygène ; chaque atome est lié avec deux atomes de silice [5].

La transformation des gèles passe par le mécanisme de polycondensation : $n\text{Si}(\text{OH})_4 - \text{Si}_n\text{O}_{2n-2} + (2n-m)\text{H}_2\text{O}$

La polycondensation amène à la formation des particules colloïdales de dimension (2~20 nm) de forme sphérique. Lors du séchage, les hydrogèles conservent leurs structures. Avec l'augmentation du nombre de particules et la naissance des liaisons solides entre eux, il se forme une carcasse solide silico-oxygénée. Les pores présentent des espaces entre les particules [6].

On obtient les silicagèles par l'interaction de silicates basique (Na_2SiO_4) avec les acides ou les sels d'acides ; par hydrolyse de SiCl_4 ; ainsi que par d'autres méthodes [7].

Sur la structure poreuse du silicagèle influent les facteurs suivants :

- 1- Le pH. Lors de l'obtention et lavage des hydrogèles l'augmentation du pH de 2 à 8 varie la surface spécifique du gèle de 800 à 350 m^2/gr avec une variation simultanée du volume des pores de 0.3 à 0.8 cm^3/gr .

- 2- La variation des vieillissement des gèles obtenus en milieu neutre, à l'aide des agents stabilisants.
- 3- La saturation des hydrogèles par les acides forts avec le séchage.
- 4- Le changement de l'eau *intermicellaire* par le liquide organique.
- 5- Le traitement *hydrothermique* des hydrogels de l'acide silicique dans l'*autoclave* à différents températures.
- 6- La calcination des *aérogèles* à haute température en présence de vapeur d'eau ou de corps minéraux [5].

En qualité de catalyseurs naturels pour une série de processus (craquage, distillation fractionnée, estérification, polymérisation, la production du soufre à partir du gaz sulfureux et d'autres) peuvent être utilisées les : bauxites, les minerais de fer de différentes argiles, bentonites [8].

Les catalyseurs naturels sont moins chères, leurs technologie et relativement simple. Elle comprend des opération de : concassage, la formation des granules, et leurs activation. L'activation des matières primaires consiste en l'élimination des mélanges d'acides ou basiques (le traitement est de longue durée). Lors de l'activation comme règle générale, il y'a augmentation de la surface totale de la masse. Les minerais naturelles (argiles, bentonites, kaolinite, ...etc.) sont largement utilisés à l'échelle industrielle catalytique. Ils présentent eux même un mélange de différents aluminosilicates et les produits de leurs substituant d'isomorphes, ainsi ils contiennent le sable, CaCO_3 , Fe_2O_3 , feldspath, ...etc. Quelques aluminosilicates naturels par exemple : la caoline possède une activité catalytique dans les réactions d'acido-basique et ils catalyse sous forme naturelles après leurs séchage et leurs calcination. La majorité d'autres minéraux demande un traitement préalable par les acides aux conditions optimales ($t^\circ\text{C}$, concentration des acides, la durée de traitement). Lorsque l'argile est activé, la teneur en SiO_2 va augmentée ; mais la quantité de Na_2O , MgO , Al_2O_3 va diminuée. Le plus souvent lors du traitement on introduit un sel d'aluminium pour diminuer la perte en alumine. Le traitement chimique augmente l'acidité de l'argile et il passe une formation supplémentaire des pores, augmentation de porosité totale et la surface spécifique.

La désactivation rapide des argiles naturelles lors de son utilisation en comparaison avec les aluminosilicates synthétiques est expliquée par la présence des mélanges basiques non éliminés qui fondent à la température de réaction et se déposent sur la surface de catalyseur et il passe une toxication de ce catalyseur. La désactivation sera lente et les réactions se déroulent relativement à basse température. Dans la technologie de préparation des catalyseurs activées naturelles obtenue à partir des bentonites (argiles) ; l'argile contient les éléments dont leurs teneurs en % sont les suivantes : $\text{SiO}_2 = 64,8\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,7\%$; $\text{CaO} = 2,4\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,7\%$; $\text{MgO} = 5,3\%$; $\text{SO}_3 = 0,2\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 0,5\%$.

Le processus de production du catalyseur comprend des opérations suivantes : la préparation de l'argile pour l'activation, activation par l'acide sulfurique, le lavage de l'argile activé, la filtration et le traitement plastique de la masse du catalyseur, la granulation, le séchage et la calcination [9].

1.2.3 Les réactifs

Toute procédure de synthèse d'une zéolithe nécessite la présence :

- D'une source de silicium ;
- D'une source d'aluminium ;
- D'un agent mobilisateur (OH^- ou F^-) selon que la synthèse a lieu en milieu basique ou acide ;
- De l'eau, qui joue un rôle double de solvant et de réactif ;
- D'un agent structurant (quand c'est nécessaire).

1.2.3.1 Nature de l'agent mobilisateur

Si la synthèse de la zéolithe a lieu en milieu basique, les ions OH^- jouent le rôle de mobilisateurs, c'est-à-dire qu'ils favorisent la dissolution du gel amorphe d'aluminosilicate en espèces actives qui donnent naissance aux cristaux de la zéolithe. Dans ce cas, l'hydroxyde de sodium NaOH est l'agent mobilisateur le plus utilisé, car il fournit en même temps le sodium nécessaire, aux charpentes zéolithiques de forme sodique (NaZéol).

Actuellement, il a été montré que les ions fluorure peuvent jouer le même rôle, pour les synthèses ayant lieu en milieu acide pour l'obtention des zéolithes de forme protonée (HZéol).

Il faudrait quand même, mentionner que la cristallisation hydrothermale est moins rapide en milieu acide qu'en milieu basique. Le choix de la nature des sources de fluore (NH_4F , NH_4HF_2 , HF à 48% ou à 40% de *Prolabo*) est conditionné par celui de la nature de la zéolithe à synthétiser et, par conséquent, la nature de l'agent structurant mis en jeu.

I.2.3.2 Nature de l'agent structurant

Quelquefois, il est souvent indispensable de faire recours à l'utilisation d'un agent structurant pour accéder à une forme cristalline difficile à obtenir. Les agents structurants sont, dans la plupart des cas, des composés organiques de types alcools, cétones, halogénoalcanes, amines, sels d'ammonium quaternaires ou autre.

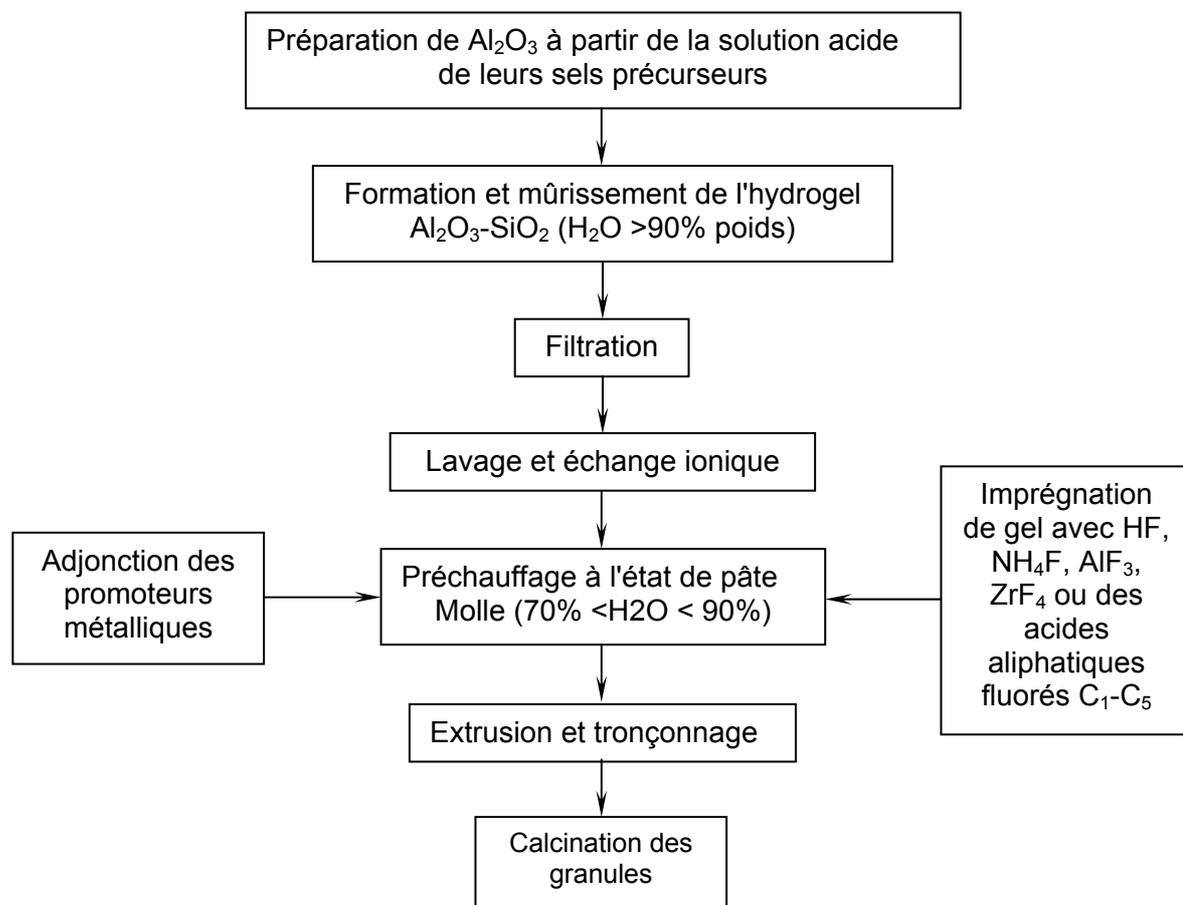
Des molécules d'amines primaires, secondaires et tertiaires sont utilisées dans la synthèse d'un grand nombre de zéolithes. Des composés tel le bromure ou l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPABr ou TPAOH), le bromo-1, propane, la butane-2, et d'autres sont très recommandés pour la synthèse de structure de type ZSM, chabasite et faujasite. Ce sont des molécules assez volumineuses et de géométrie très spécifique. Ces ions peuvent jouer le rôle de cations de compensation des charges négatives excédentaires dans la charpente zéolithique au lieu des cations alcalins classiques. Actuellement, on fait, de plus en plus appel à des agents structurants de type éther-couronne à 10 ou 12 atomes de carbone. Ceci concerne essentiellement la synthèse de la faujasite Y, connue pour être une structure cristalline métastable assez difficile à obtenir avec une grande pureté. Ce type de synthèse reste limité à des investigations de laboratoire à cause des prix relativement élevés des éthers-couronnes.

Pour la synthèse des zéolithes de type ZSM-5, le rôle de l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) est de diriger sélectivement la cristallisation hydrothermale de la structure désirée, ce qui en fait un agent spécifique pour la synthèse de ce type de structure.

Il faut noter que chaque type d'agent structurant peut conduire à la formation d'un ou de plusieurs types structuraux et inversement chaque type de structure peut être obtenu à partir d'un ou de deux types d'agents structurants.

I.2.4 procédure générale de synthèse

I.2.4.1 Méthode conventionnelle



Les principales étapes de fabrication des aluminosilicates sous formes de granules [4].

Toutes les procédures de synthèse se ressemblent à quelques exceptions près [10-12]. Avant d'introduire les mélanges dans l'autoclave, une mesure du pH, à l'aide d'un papier indicateur, est tout le temps indispensable.

Certaines synthèses de zéolithes nécessitent une addition supplémentaire de germes (~20% en masse par rapport à la silice). Ces germes consistent en des cristaux très fins de structure identique à celle de la zéolithe désirée.

La cristallisation a lieu en autoclave sous pression de vapeurs saturantes à la température de cristallisation fixée. L'autoclave est introduit dans une étuve dotée d'un système d'agitation contrôlée (4 à 10 tours par minute). Ceci permet, en même temps :

- d'homogénéiser délicatement le mélange réactionnel ;
- d'éviter la dilution des microgradients de concentration nécessaire à ce type de cristallisation.

1.2.4.2 Nouvelle procédure de synthèse des zéolithes de la firme ABB

Le phénomène de transport lent des réactifs et des produits à travers les pores du catalyseur a été observé dans plusieurs tests dans les laboratoires de *Bloom-field* (USA). Ces tests montrent qu'une amélioration très importante des performances peut être obtenue par la réduction des dimensions des particules du catalyseur, par exemple, de 3mm à 1mm. La réduction du diamètre des particules va créer des accès plus directs au catalyseur et de réduire la distance parcourue par les molécules pour atteindre les sites actifs, où ils seront convertis. En se basant sur ces résultats ABB a développé une nouvelle méthode de synthèse qui est plus rapide ; utilise plus efficacement les matières premières ; réduit les dimensions des cristaux et offre un bon contrôle de dimensions des pores. A l'inverse des techniques conventionnelles, elle est réalisée en l'absence d'un liquide externe. En particulier cette méthode utilise des particules précurseurs microporeux qui sont convertis en particules de catalyseurs ayant la même morphologie que celles des particules précurseurs. Tous les liquides utilisés lors de cette synthèse, sont contenus à l'intérieur des pores du solide, de telle manière à ce que l'ensemble : mélange de synthèse et produits apparaît et prend le même comportement que comme dans le cas d'un écoulement de solide sec. Ce mélange de synthèse consiste en des particules de silice-alumine qui sont remplies (imprégnés) avec un liquide. Durant le processus de transformation, les cristaux de zéolithes seront formés à l'intérieur des particules (*in situ*). Idéalement, les produits issus de la nouvelle synthèse possèdent la morphologie des matières de départ. A la fin de la procédure de synthèse, le liquide d'imprégnation reste toujours à l'intérieur des pores, et par conséquent le produit peut être récupéré sous forme de poudre.

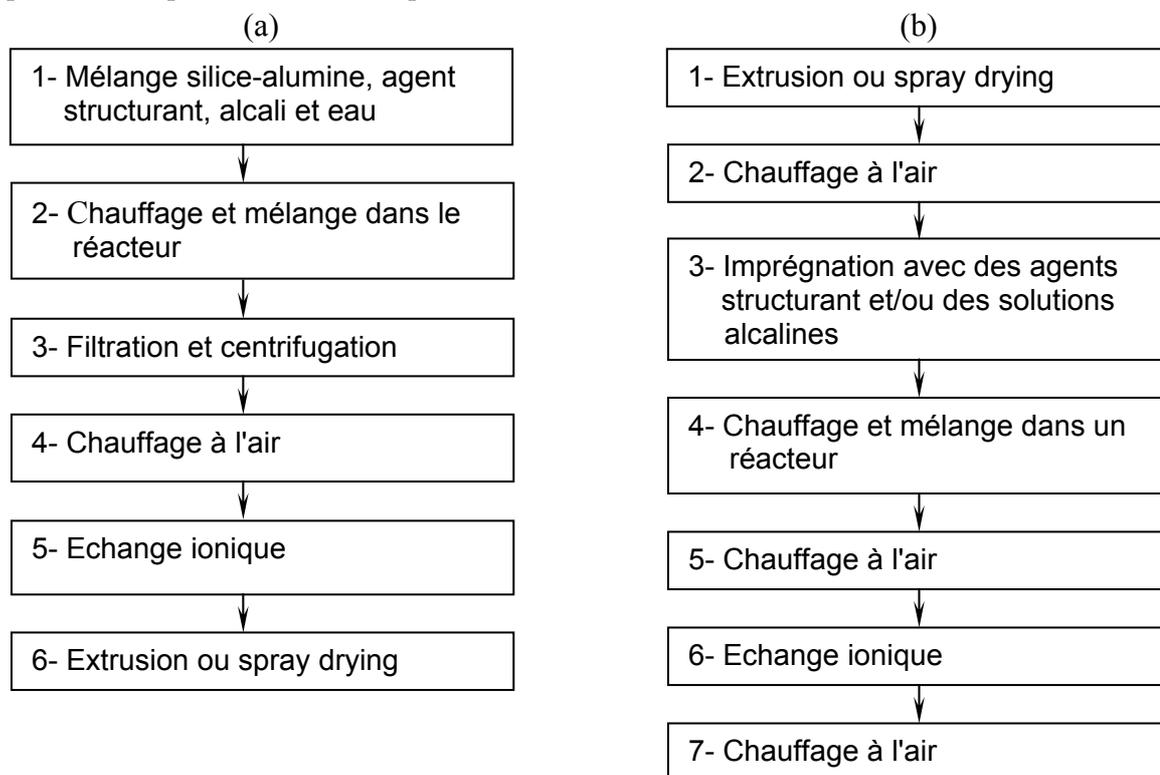


Fig. 1.4 Etapes ordonnées de la procédure de synthèse d'une zéolithe [13].

(a) Méthode conventionnelle
(b) Nouvelle technique de ABB

Cette nouvelle procédure a été appliquée pour la synthèse des catalyseurs zéolithiques et des adsorbants qui compte approximativement près de 90% du marché mondial des zéolithes : bêta, ZSM-5, mordenite X, Y et A.

La qualité du produit zéolithique, exprimée par sa cristallinité (degré d'ordre), est égale (ou meilleure) que la qualité de la zéolithe commercialisée sous forme de poudre. Des analyses effectuées à l'aide de la TEM (Transmission Electron Microscopy) et la SEM (Scanning Electron Microscopy) ; ont indiqué que les dimensions des cristallites de la mordenite, ZSM-5, Y et A obtenus à partir de la nouvelle procédure de synthèse sont largement plus petites que celles des produits commercialisés. Typiquement les dimensions du cristal de ces produits sont à un facteur de 3-10 fois plus petites que celles celui obtenu par la méthode de synthèse conventionnelle. Il y a formation de cristallites plus petites ; parce que la concentration du silice-alumine ainsi que l'agent structurant dans la phase liquide dans la nouvelle procédure de ABB est plus élevée que dans le cas de la synthèse conventionnelle.

Enfin les avantages de cette synthèse sont :

- Réduction du temps de synthèse ;
- Une meilleure utilisation des motifs de base de la zéolithe, ainsi que l'agent structurant ;
- Elimination de l'étape coûteuse du séchage destinée à la récupération du produit zéolithique ;
- Remplacement de l'extrusion de la zéolithe par l'extrusion de la silice-alumine [14].

1.2.5 Mécanisme de la cristallisation hydrothermale

Il est actuellement admis que les espaces actifs nécessaires à la cristallisation hydrothermale proviennent de la dissolution lente et progressive du gel amorphe.

L'agent mobilisateur constitué par les ions hydroxydes ou fluorure ont pour principal rôle d'attaquer et de désintégrer le gel amorphe en espèces actives solubles dans l'eau. Dans la solution aqueuse se trouve l'agent structurant (ou TEMPLATE en anglais) qui est une substance organique. Celui-ci forme des micelles selon un schéma réactionnel qui n'est pas bien élucidé.

Ces micelles seraient chargées positivement en leur centre et négativement en leur périphérie, ce qui a pour effet d'attirer et d'orienter radialement plusieurs molécules d'eau. Les micelles hydratées résultantes deviennent, ainsi l'hydrophile avec un nuage périphérique de charge positive constituée par les protons des molécules d'eau d'hydratation.

Les espèces actives hydrosolubles (tétraèdres Si et/ou Al et fragments de polymères d'aluminosilicique) issu de la dissolution du gel amorphe seront attirées par les micelles grâce à leur charges négatives. Le rapprochement des espaces actifs et leur orientation selon un ordre bien défini par la dimension et la forme de la micelle donne naissance à un pore zéolithique autre duquel viendront se greffer d'autres tétraèdres pour former la charpente zéolithique.

1.2.6 Paramètres influençant le processus

Toutes les zéolithes sont synthétisées par voie de cristallisation hydrothermale d'un gel amorphe. Il est actuellement admis que le gel amorphe d'aluminosilicate sert de réservoir aux espèces solubles dans l'eau qui donnent naissance aux cristaux.

La dissolution du gel amorphe en espace réactif est étroitement liée :

- A sa composition chimique et à la nature de ces composants ;
- Au pH de la solution, donc à la concentration et à la nature de l'agent mobilisateur tels les ions :
 - Hydroxyle OH^- ; lorsque la synthèse a lieu en milieu basique ;
 - Fluorure F^- ; lorsque la synthèse a lieu en milieu acide.

D'autres paramètres chimiques ou géométriques peuvent intervenir directement ou indirectement dans l'effet structurant ou mobilisant d'adjuvants minéraux (OH^- , H_2O et F^-) ou organiques (alcools, amines et sels d'ammonium quaternaires). Quelques fois, également des germes de zéolithes sont additionnés pour favoriser la forme cristalline désirée et d'accélérer le processus de cristallisation.

I.2.7 L'influence des paramètres physiques

I.2.7.1 L'agitation

Pour maintenir une bonne homogénéité de la température une agitation est souhaitable dans certains cas mais pas obligatoire dans d'autres cas. Il faudra également remarquer que l'agitation peut aussi influencer sur le temps de séjours. La formation des cristaux et leurs tailles.

I.2.7.2 Mûrissement

Dans certains cas, il est nécessaire de laisser «mûrir» le mélange réactionnel avant de le chauffer à la température de cristallisation. Ce mûrissement consiste à laisser reposer le gel pendant une durée déterminée à la température ambiante et sans agitation. Au cours de cette période, il peut se produire une réorganisation chimique et structurale qui touche à la fois la phase solide et la phase liquide.

I.2.7.3 Cristallisation

La cristallisation c'est une étape consécutive a celle du mûrissement. Cette étape se déroule avec ou sans agitation selon le cas. Le tamis moléculaire est obtenu après mûrissement et une étape de cristallisation pouvant varier de quelques heures à quelques jours à des températures variables entre 150 et 200°C.

I.2.7.4 Lavage et séchage

A la fin de chaque cristallisation hydrothermale, les cristaux sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée pour neutraliser le milieu. La mesure du pH s'avère souvent nécessaire et peut être un bon indicateur d'arrivée à terme de la réaction [15].

I.3 Les zéolithes naturelles et synthétiques

I.3.1 Historique

L'appellation *zéolithe* (en français) ou *zéolite* (en anglais) mais adoptée dans la plupart des dictionnaires de langue française provient des mots grecs *zein* et *lithos* qui signifient respectivement *bouillir* et *Pierre*, soit *Pierre bouillante*. Cette appellation a été attribuée aux aluminosilicates de type tectosilicates cristallins microporeux [15].

Ces matériaux furent découverts, depuis forts longtemps et ce fut le Baron Cronsted [16,17], Suédois minéralogiste, en 1760 qui étudia les propriétés d'adsorption. Ultérieurement, Mc Brain [18] mis en évidence leur porosité structurale et leur propriété de tamis moléculaires. En 1909, Gans [19] a utilisé les zéolithes dans la récupération de l'or à partir de solutions diluées et dans la déminéralisation des eaux.

Ce n'est qu'en 1948, que les premières zéolithes artificielles furent élaborées [20]. Ces tamis moléculaires synthétiques ont été commercialisés pour la première fois en 1954.

Les zéolithes sont généralement synthétisées sous des conditions hydrothermales, à partir des solutions d'aluminate de sodium, silicates de sodium, ou d'hydrates de sodium [21].

I.3.2 Caractéristiques et applications des zéolithes

Ces matériaux connaissent, de nos jours, un grand essor industriel vu la diversification de leurs applications dans différents domaines tels la pétrochimie, la purification du gaz naturel, les industries de fabrication des détergents et des peintures est autres.

J.V.Smith [22] définit les zéolithes comme étant des aluminosilicates avec une charpente poreuse de charge négative comportant des cavités occupées par des cations et des molécules d'eau ; ces dernières ont une liberté de mouvement considérable, permettant ainsi l'échange d'ions et la déshydratation réversible.

Ces caractéristiques physicochimiques confèrent aux zéolithes un certain pouvoir catalytique dans de nombreuses réactions chimiques impliquant des substances organiques. De nombreux travaux ont montré que les zéolithes naturelles et synthétiques peuvent être des catalyseurs acides [23-31].

Ce type de matériaux peut catalyser des réactions faisant appel à la présence de protons (acide de type Lewis) et des transformations chimiques faisant intervenir des mécanismes carbocationiques comme les réactions de substitutions de groupement, de transalkylation, d'isomérisation, de craquage et de condensation des hydrocarbures.

A cela, il faudrait ajouter que, grâce à leur porosité régulière et aux dimensions déterminées des pores et des canaux, les zéolithes peuvent permettre de séparer, selon la forme et la taille des molécules (minérales ou organiques) mises en contact avec de tels matériaux. Ceci leur confère, ainsi un certain caractère de tamis moléculaires qui se base essentiellement sur la *sélectivité de forme* [32-34].

D'autres applications des zéolithes sont également conditionnées par certaines propriétés physicochimiques. Ainsi, par leur stabilité chimique et thermique, les utilisations des zéolithes se sont imposées dans un grand nombre de technologie faisant appel à l'adsorption et la purification des gaz et la catalyse pétrochimique à, relativement hautes températures [15].

I.3.3 Les différents types de zéolithes

I.3.3.1 La charpente zéolithique

Les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés dont la structure est formée par un empilement tridimensionnel de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{-4}$ et $[\text{AlO}_4]^{-5}$ [35,36]. Les atomes centraux de ces tétraèdres sont des atomes de Si ou d'aluminium Al et les atomes périphériques (sommets) sont des atomes d'oxygène.

L'enchaînement de ces tétraèdres dans l'espace forme de petites et grandes cavités reliées entre elles par des canaux plus étroits appelés *fenêtres* ou *pores*. Ce sont ces canaux qui contrôlent généralement l'accès ou la diffusion de molécules étrangères dans la structure zéolithique. La formule structurale générale des zéolithes est la suivante : $\text{Me}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot w\text{H}_2\text{O}$ [35].

Où Me est le cation échangeable de valence n, w est le nombre de molécules d'eau structurales et (x+y) est le nombre total de tétraèdre $[\text{AlO}_4]^{-5}$ porte un excès de charge négative, par rapport à la charpente, compensé par la fixation d'un cation alcalin ou alcalino-terreux.

Selon Lowenstein [15], les liaisons Si-O-Si et Si-O-Al sont permises alors que les liaisons Al-O-Al sont interdites, à cause essentiellement de la charge négative excédentaire. Cela signifie que dans une structure zéolithique, deux tétraèdres $[\text{AlO}_4]^{-5}$ ne s'associent jamais et que la quantité d'aluminium est tout au plus égale à celle du silicium.

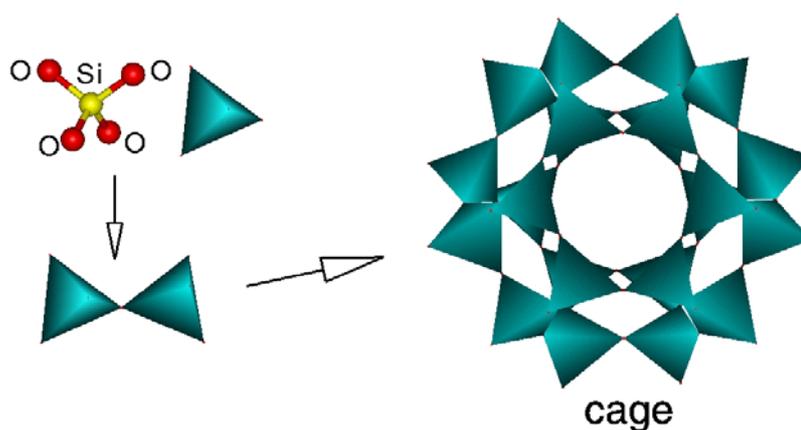


Fig. I.5 Représentation de la coordinations des tétraèdres dans l'espace pour former la charpente zéolithique

Dans certains types de zéolithes (A, X et Y), l'agglomération de fragments de la charpente peut donner naissance à une structure de base dite *cellule sodatique* ou *cubaoctaèdre*, comme le montre le schéma (a) de la figure (I.6). L'association de ces cubaoctaèdre, suivant les faces carrées ou hexagonales forme des canaux parallélépipédiques (zéolithes A) ou prismatiques (zéolithes X et Y).

Les cations compensateurs se situent dans les canaux et les cavités. La substitution des cations d'origines par des protons ou par des cations multivalents a pour effet d'accroître l'acidité de surface, critère d'importance primordiale pour la catalyse acide [37-42].

Dans ce qui suit nous allons passer en revue les structures de quelques types de zéolithes, jugés les plus représentatifs.

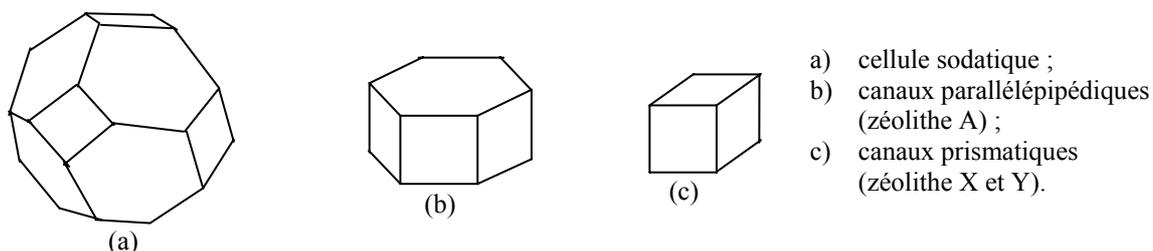


Fig. I.6 Structure élémentaire des zéolithes de type A, X et Y [14].

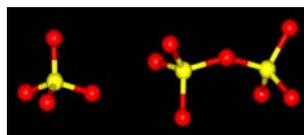


Fig. I.7 L'unité base TO_4 est montrée du côté gauche. Du côté droit, deux unités TO_4 ont été jointes pour démontrer comment elles se lient ensemble pour former de plus grandes structures

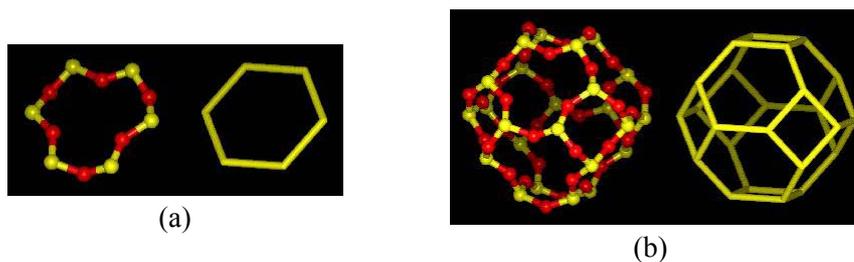
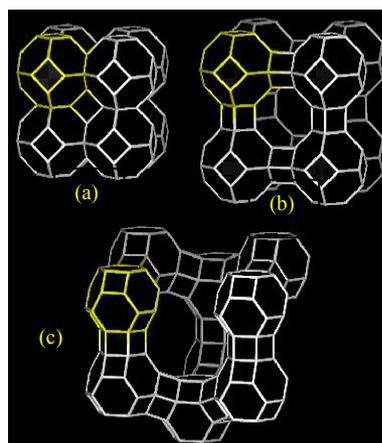


Fig. I.8 Ceci illustre comment l'unité TO_4 primaire peut être liée pour créer de plus grandes structures
 a) Ce schéma montre la formation d'anneaux en 6T (T : nombre d'anneaux tétraédrique)
 b) Montre comment les unités de base construit la cage sodatique

Fig. I.9 Une illustration comment différentes structures de zéolithes peuvent être construites de différentes méthodes d'enchaînement des mêmes unités secondaires

- a) zéolite A
b) zéolite Y
c) Faujasite



Dans le type de la zéolithe A la valeur x qui est égale au rapport de silice sur la l'alumine est plus proche à 2 ; le type de zéolithe X, la valeur de x varie entre 2,2 et 3. pour le type Y elle est de 3,1 à 5 ; cette valeur est augmentée jusqu'à 10 dans les zéolithes synthétiques. Pour le but catalytique on utilise les zéolithes avec $x=2,8 \div 6,0$ [43].

La synthèse des zéolithes pour le processus catalytique dans les conditions différentes (la composition chimique de la masse à cristalliser, les paramètres de cristallisation, la nature du cation) peut varier la valeur de x dans une intervalle très large[44].

Ainsi les catalyseurs contenant une petite quantité de SiO_2 ($x=1,9 \div 2,8$) sont synthétisés en milieu basique, en qualité de source de SiO_2 est utilisé Na_2SiO_3 .

Pour obtenir une zéolithe contenant une grande quantité de SiO_2 il faut utiliser les soles ou les gèles réactionnels de H_2SiO_3 et la synthèse doit être réaliser en milieu faiblement basique.

Lors de la synthèse en générale on obtient la zéolithe de Na^+ -forme. Ces cations (Na^+) peuvent être remplacés (en quantité équivalente) par d'autres cations en forment de différents modifications d'échange d'ions ayant différents propriétés catalytiques. Pour chaque type de zéolithe la section de pores et leurs orifice d'entrée (fenêtre) ont de dimension moléculaire stable [45].

On donne au dessous les caractéristiques de quelques zéolithes de structure poreuse :

zéolithe	LiA	NaA	KA	CaA	NaX (NaY)	CaX (CaY)
Diamètre des pores (nm)	1,2	1,1 ÷ 1,2	1,1	1,1	1,1 ÷ 1,3	1,2 ÷ 1,3
Dimension des fenêtres (nm)	0,4	0,4	0,3	0,5	0,9	0,8

Tab. I.2 Caractéristiques de quelques zéolithes de structure poreuse [45].

Les zéolithes synthétiques peuvent être obtenus par la synthèse *hydrothermique* sous forme de cristaux de dimension de micron. La synthèse de la zéolithe Na^+ -forme est basé sur la précipitation de gèle d'aluminosilicate basique, suivie de sa cristallisation [46].

I.3.3.2 Structure de la zéolithe A

Les zéolithes de type A sont formées par l'empilement par le bais des faces carrées, de deux types de polyèdres, à savoir les prismes carrés et les cubaoctaèdres. Ces polyèdres sont liés dans une structure cubique.

La formule structurale de la zéolithe A est la suivante : $\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

Cette zéolithe possède une cavité interne de diamètre 11 Angströms. Dans le cristal, ces cavités sont alignées et altèrent avec des canaux de 4,2 Angströms, qui est la dimension de ce tamis moléculaire. Une telle zéolithe est donc perméable à toute molécule étrangère de diamètre critique inférieur à cette dimension.

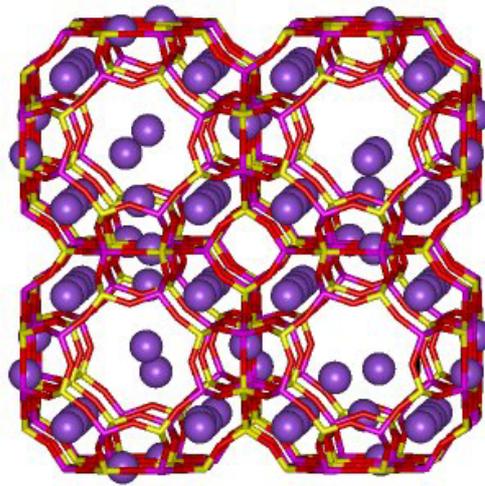


Fig. I.10 Structure Schématique de la zéolithe type NaA

I.3.3.3 Structure des faujasites

Les faujasites sont des structures zéolithiques dans lesquelles, contrairement à la zéolithe A, l'empilement est *tétraédrique* et donne naissance à des prismes hexagonaux et à de grandes cavités dites *cavités Alpha* ou *supercages faujasitiques* ayant un diamètre de 13 Angströms.

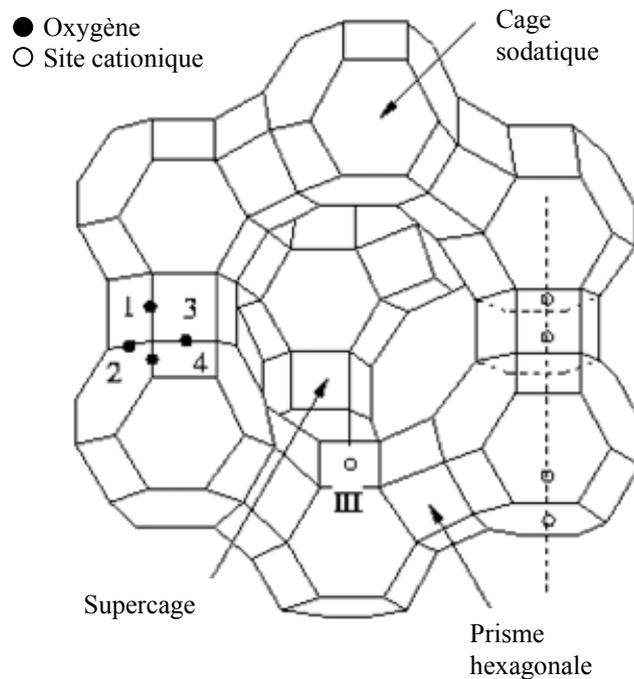


Fig. I.11 Schéma montrant les différentes positions occupées par les cations et l'oxygène dans les zéolithes

Les supercages ou cavités alpha sont connectées entre elles dans une structure tridimensionnelle par l'intermédiaire d'ouvertures circulaires, formées de douze atomes d'oxygène et dites à pores dodécagonaux de dimension 8 Angströms. Cette supercavité a un volume de 850 Angströms-cube.

La faujasite synthétique est plus riche en aluminium que la zéolithe naturelle. La formule cristallochimique de cette zéolithe est : $Me_{(56+x)n}(AlO_2)_{(56+x)}(SiO_2)_{(136-x)} \cdot 264H_2O$. Où x a des valeurs qui varient de 0 à 40 et n est la valence du cation de compensation. Il existe deux types de zéolithes faujasitiques qui ne diffèrent que par leur composition chimique ou plus précisément par leur rapport Si/Al. Les zéolithes X (pour $x=40$) et Y (pour $x=0$) sont les plus représentatives du groupe des faujasitiques [16,22,42,47-49].

Néanmoins, des différences de comportement entre les types de X et Y ont été observées et qui sont dues non seulement à la différence de composition chimique mais également à celle de la distribution des cations et à l'ordre des atomes Al et Si dans les nœuds des tétraèdres.

L'importance particulière accordée à la zéolithe de type faujasite est essentiellement due à la grande diversité de ses applications grâce à sa grande porosité, sa stabilité chimique et sa résistance thermique. Ceci justifie amplement les installations industrielles réalisées pour la fabrication, à grande échelle, de cette zéolithe.

I.3.3.4 Structure de la Mordenite

La mordenite est une zéolithe synthétique dont le rapport Si/Al est de l'ordre de 10 [50-53]. Sa formule chimique est la suivante : $Na_8(AlO_2)_8(SiO_2)_{40} \cdot 24H_2O$.

Cette zéolithe a une structure complexe (Figure I.13), et ne comporte pas de supercages comme les zéolithes X et Y. Elle possède un système de pores unidimensionnels d'environ 6,7 Angströms de diamètre.

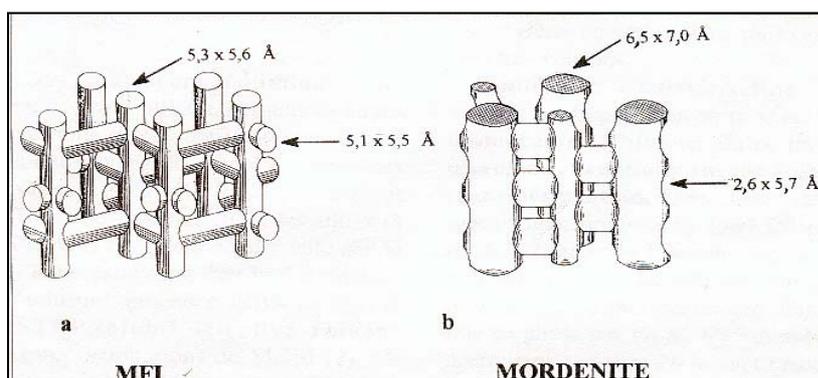


Fig. I.12 Structure poreuse de deux zéolithes les plus utilisées pour la production d'alkylaromatiques :
 a) zéolithe MFI [54] ;
 b) zéolithe MOR [55].

Les molécules organiques ne pouvant entrer dans les petits canaux, le système poreux de la mordenite peut être considéré comme monodimensionnel.

L'élément de base de cette structure zéolithique est l'assemblage de cycles à 5 tétraèdres. Ces cycles donnent naissance à des chaînes complexes reliées les unes aux autres.

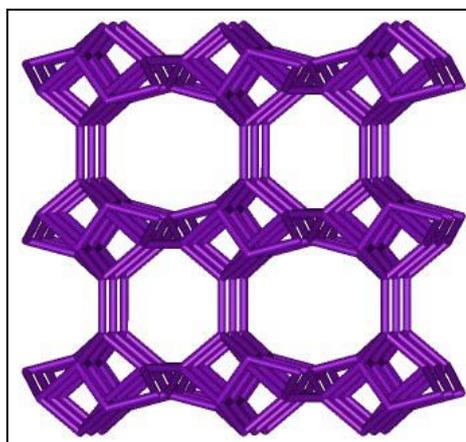
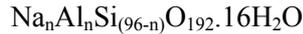


Fig. I.13 Représentation de la structure Mordenite

I.3.3.5 Structure des zéolithes ZSM

Les zéolithes de type ZSM sont des tamis moléculaires synthétiques de formule générale :



Ce groupe structural comporte plusieurs types de zéolithes dont la plus représentative est la suivante :

• La zéolithe ZSM-5

Cette zéolithe est constituée par une maille élémentaire orthorhombique. Elle a une structure avec un système d'anneaux circulaires entrecroisés selon un ordre bien défini. La squelette de base consiste en un ensemble de canaux intersectés sinusoidalement avec un autre ensemble de canaux droits.

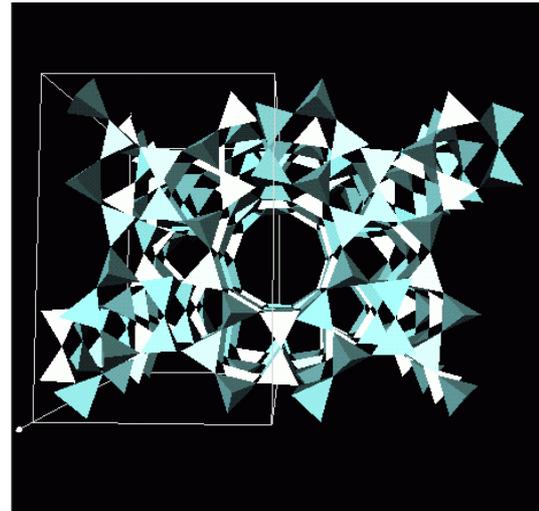
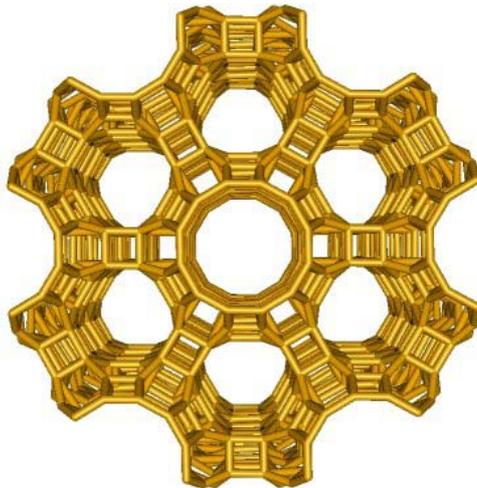


Fig. I.14 Représentation 3D de la zéolithe ZSM-5

Il existe d'autres types de zéolithes tels les ZSM-11, ZSM-12, ZSM-18, ZSM-20, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-39, ZSM-50, ZSM-51 et la ZSM-57 dont les structures diffèrent essentiellement par la forme et les dimensions des pores.

I.3.4 Propriétés des zéolithes

I.3.4.1 L'échange des ions

Dans les zéolithes, les cations structuraux peuvent être substitués par d'autres cations de valence différentes [56-59].

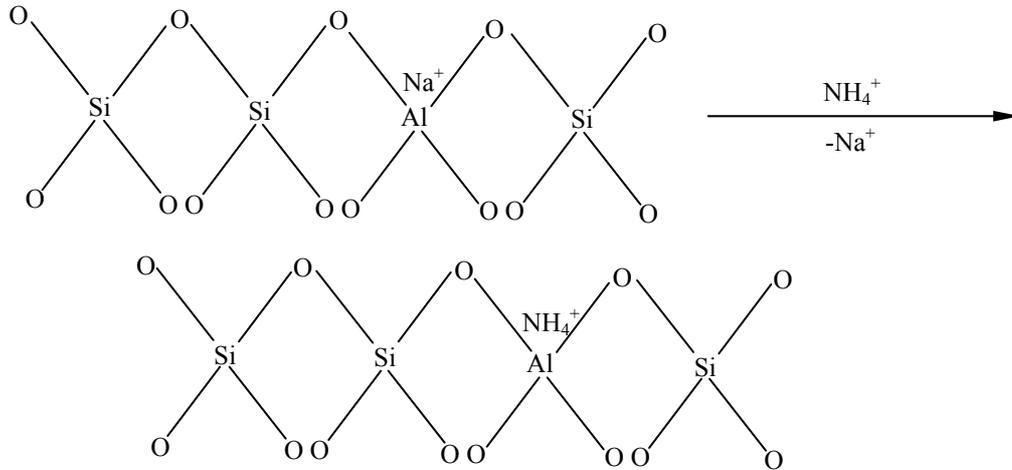
L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs, à savoir :

- 1) La nature du cation échangé, son diamètre et sa valence [57,58] ;
- 2) La température de l'échange cationique ;
- 3) Le traitements thermiques préalables éventuels de la zéolithe ;
- 4) La nature de la zéolithe ;
- 5) La concentration de la solution d'échange cationique ;
- 6) Le pH de la solution d'échange cationique ;
- 7) Le temps de contact ;
- 8) La nature du milieu d'échange cationique.

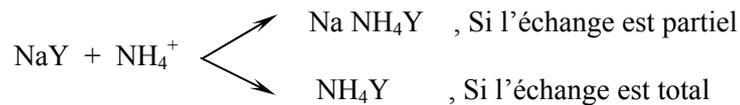
Par ailleurs, plusieurs types d'échanges cationiques peuvent être appliqués aux zéolithes ; on peut réaliser des échanges d'ions par des ions ammonium et hydrogène ou par des cations multivalents.

I.3.4.1.1 Echange par des ions ammonium

Le principe consiste à substituer les ions d'origine de la zéolithe, qui sont généralement des éléments alcalins, par des ions ammonium provenant d'une solution basique d'ammoniaque NH_4OH ou d'une solution d'un sel d'ammonium (NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$... etc). Ce phénomène est schématisé comme suit:



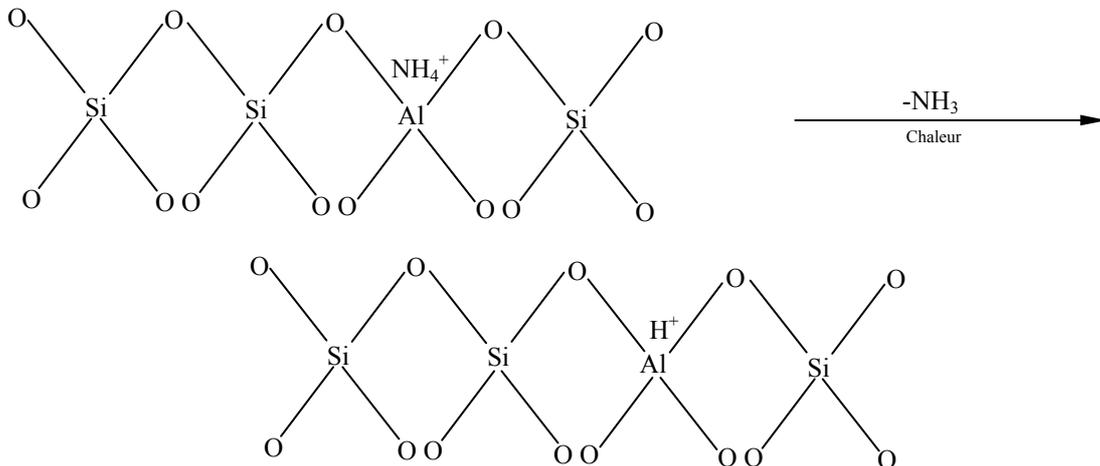
Le taux d'échange est proportionnel à la quantité d'ions d'ammonium utilisée. Cependant, pour obtenir des taux d'échange d'ions assez élevés, à des températures suffisantes (environ 80-90°C), un excès d'ions à introduire dans la zéolithe et une agitation vigoureuse sont nécessaires. Dans la zéolithe Y, à titre d'exemple, l'échange d'ions s'effectue de la manière suivante :



I.3.4.1.2 Forme protonée des zéolithes

Il est possible d'accéder à la forme protonée des zéolithes par deux voies possibles :

- *Calcination de la forme ammonium;*



- *Lavage par des solutions acides* : cette voie est possible bien qu'elle ne soit pas trop aisée. En effet, l'éluion de cations alcalins tels le sodium, le lithium, le potassium et autres, par des protons devra s'effectuer avec les solutions qui doivent être assez acides pour pouvoir déplacer l'équilibre chimique *acide fort (solution) - acide faible (zéolithe)*. Par ailleurs, ces solutions ne doivent pas être très acides pour ne pas lixivier la partie aluminique de la zéolithe et entraîner, par conséquent, une destruction de la nature cristalline. Un tel échange d'ions n'est, d'ailleurs, jamais total, généralement, la première voie est préférée à la seconde.

La forme protonée est une forme acide qui manifeste une grande activité en catalyse acide. Il a également été observé que les formes alcalines des zéolithes telles NaY , LiY , KY ne sont pas actives du point de vue catalytique et que l'activité catalytique est proportionnelle au taux de substitution de l'ion sodium comme le

montre la figure(I.15) : Cette figure montre, en effet, que l'activité catalytique, exprimée dans ce cas, par le taux de conversion de l'ortho-xylène, diminue avec l'augmentation de la teneur en sodium, donc avec la diminution du taux de substitution des ions sodium. Il faudrait ajouter que ce phénomène est généralement observé dans tous les types de zéolithes et cela, pour toutes les réactions susceptibles d'être catalysées par la présence des protons.

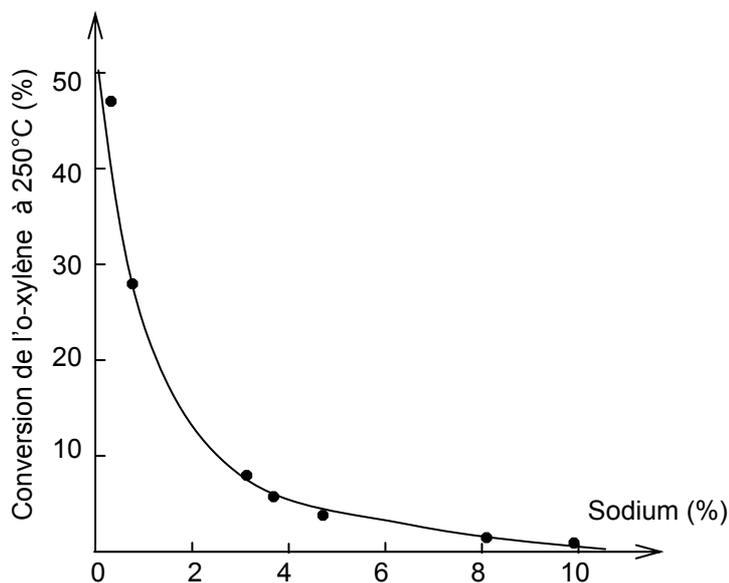


Fig. I.15 Effet de la teneur en sodium sur l'activité d'une zéolithe dans la réaction de conversion de l'o-xylène à 250°C [18].

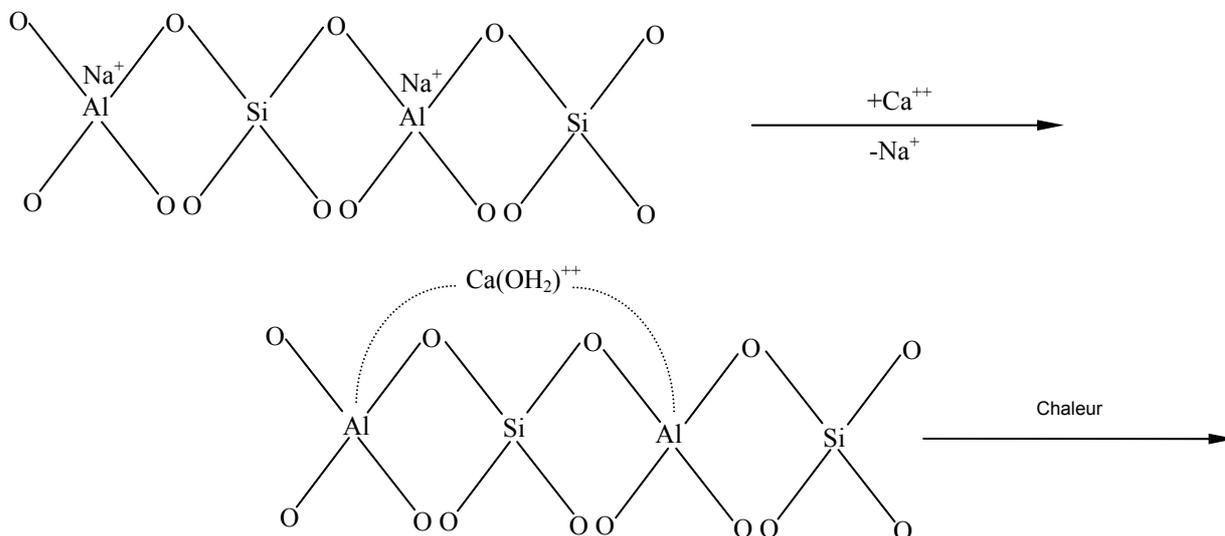
Afin de promouvoir l'activité catalytique, qui est l'une des propriétés zéolithiques les plus importantes, l'échange d'ions par des cations multivalents est plus recommandé car il produit, sur la surface de la zéolithe, non seulement un accroissement de l'acidité mais également les champs électrostatiques nécessaires à l'adsorption et la déformation ces orbitales moléculaires.

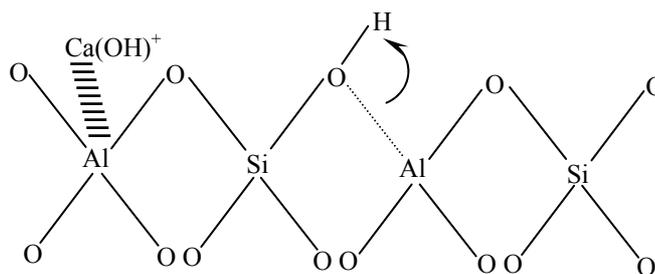
I.3.4.1.3 Echange par cations multivalents

L'échange d'ions, quelle que soit sa nature, s'effectue en batch ou en continu avec des solutions aqueuses chauffées, contenant un excès de cations à fixer afin de déplacer l'équilibre vers un taux de fixation maximal. La nature du cation à fixer joue un rôle primordial dans la cinétique et influe également sur la valeur du taux d'échange. A titre d'exemple, le taux d'échange d'ions varie selon la nature du cation à fixer, comme suit :



Le mécanisme d'échange, par exemple pour le cation calcium, peut être schématisé par les réactions suivantes :





La substitution de deux ions sodium par un cation bivalent dans la structure zéolithique a pour effet de créer des champs électrostatiques dues à la délocalisation du cation bivalent introduit en excédentaires de deux tétraèdres d'aluminium. Ces champs électrostatiques sont l'une des causes de l'activité catalytique.

Par ailleurs, il est largement admis que, contrairement aux cations alcalins, les ions multivalents sont toujours solvatés par des molécules d'eau qui accompagnent les cations restant relativement assez bien retenus par ces cations et cela même à l'état adsorbé ou échangé. Une élévation suffisante de la température a, souvent, pour effet de provoquer un phénomène d'hydrolyse qui provoque, à son tour, la formation d'un proton et d'un groupement silanol Si-O—H, comme illustré par le schéma précédent et par la réaction suivante :



Où (Zéol⁻) représente un fragment de charpente zéolithique comportant une charge négative excédentaire.

Ce type de réaction est dit *activation thermique* et explique pourquoi les zéolithes chauffées sont plus acides et donc plus actives en catalyse acide qu'à température ambiante. Ce processus peut avoir lieu durant la calcination, à l'air, de la zéolithe, à une température de 550°C [60], comme il peut également avoir lieu à des températures moindres mais supérieures à 200°C. Ce phénomène d'hydrolyse est général à tous les cations multivalents et est à la base de l'activité catalytique.

Avec des taux de fixation de 15%, les cations calcium hydratées occupent des positions dans les cages sodatiques de certains types de zéolithes. Les zéolithes échangées par des éléments de la série des terres rares, donc des cations très volumineux qui se localisent essentiellement dans des pores plus grands, à titre d'exemple, jouent un rôle important en catalyse acide, dans certains procédés de craquage.

1.3.4.1.4 Echange par des cations trivalents

L'échange d'ions par des cations trivalents est encore plus complexe, car les solutions contenant les sels correspondant sont acides. De plus, lorsque ces solutions sont assez concentrées, la structure cristalline même de la zéolithe peut être affectée par l'attaque acide. Il pourrait même se former des hydroxydes de cations trivalents qui, en précipitant, peuvent obturer partiellement la porosité de la zéolithe. Les mêmes problèmes ont été rencontrés avec des échanges par des cations trivalents tels le nickel, le fer, le cobalt, le chrome et les terres rares. Afin de remédier à cette situation, il est recommandé de procéder à des échanges partiels successifs. De tels échanges cationiques sont dits *doux* et leur multiplicité permet d'atteindre, des taux de fixations assez élevés sans trop détruire la structure cristalline de la zéolithe, comme le montre la figure (I.16) pour les zéolithes de types X et Y.

Les cations trivalents introduits vont compenser à distance trois charges différentes et pas souvent voisines ce qui a pour effet de créer des champs électrostatiques encore plus importants. Ceci explique pourquoi les échanges par des cations trivalents donne naissance à des catalyseurs acides plus performants que les échanges par des cations bivalents. De plus, les cations trivalents sont relativement volumineux, à cause de :

- Leurs rayons ioniques ;
- Leurs degrés d'hydratation relativement élevés (c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau qui entoure chaque cation).

Les échanges avec les cations trivalents tels les terres rares, par exemple, sont toujours partielles, car ces

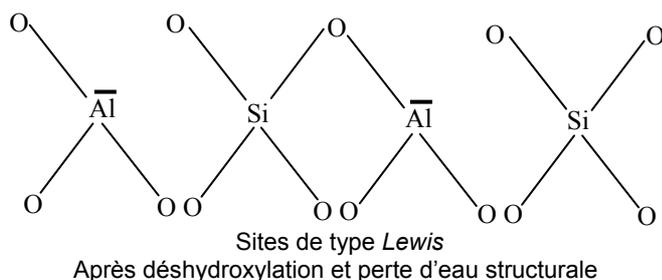


Fig. I.17 Types de sites acides dans une zéolithe [15].

L'acidité de Brönsted peut être :

- Intrinsèque : si elle est due à l'acidité même de la zéolithe, comme c'est le cas des silanols terminaux et à certains sites d'échanges substitués accidentellement par des protons ;
- Extrinsèque et dans ce cas, l'acidité est le résultat d'un traitement spécial qui a pour but d'accroître l'acidité d'une zéolithe, on connaît :

L'échange d'ion par des ions ammonium suivi d'une élimination de l'ammoniac comme nous l'avons déjà examiné au chapitre II.1.2 ;

- L'échange d'ion direct avec les solutions acides ;
- L'échange d'ion avec des cations multivalents, et ce cas a également été traité précédemment. Une schématisation de ce dernier, qui présente un intérêt particulier pour la catalyse, est donnée par la figure(I.18).

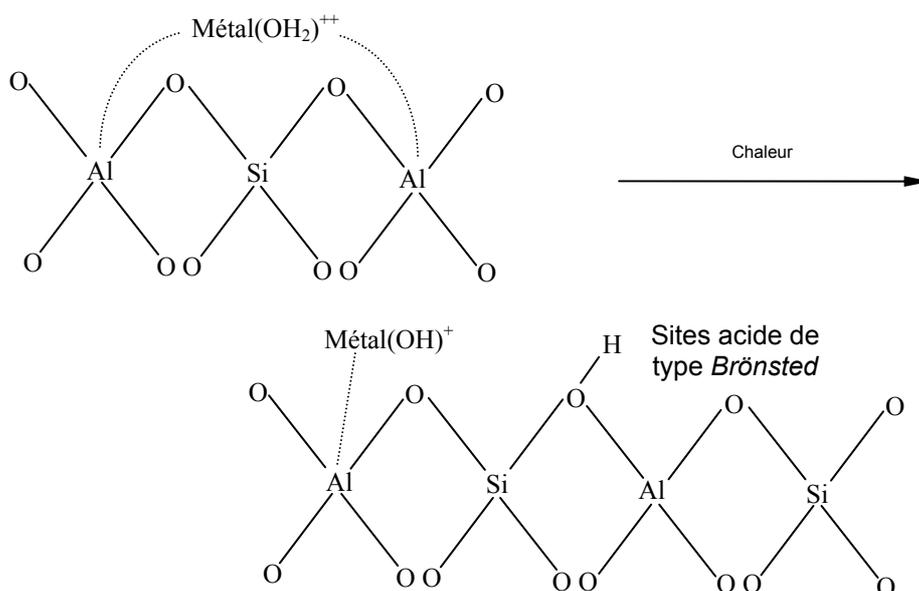


Fig. I.18 Acidité produite par l'introduction de cations multivalents [15].

I.3.4.3 La porosité et la sélectivité de forme

La porosité est l'une des propriétés essentielles des zéolites. Cette porosité est due à la présence, dans la structure zéolithique, de pores, de canaux et de cavités de différentes dimensions. Pour cette propriété de tamis moléculaires c'est la plus petite dimension qui devient déterminante de l'accès, de la diffusion ou de la sortie de molécules étrangères. Cette dimension est dite *dimension critique*. Lorsque cette dimension critique existe au niveau des pores d'entrée, à titre d'exemple, il importe peu que la zéolithe comporte des cavités plus volumineuse car de toute façon les molécules, dont la taille est supérieure à la dimension critique, n'atteindront jamais ces cavités.

Les sites actifs qui sont localisés éventuellement dans cette cavité ne sont pas accessibles à ces molécules. Lorsque des molécules de taille réduite ou de formes linéaires peuvent y accéder, on parle alors de *sélectivité de forme* [61-63].

La sélectivité de forme peut être classée en trois catégories :

- Sélectivité à l'entrée des réactifs ;
- Sélectivité à la formation des intermédiaires (dite également sélectivité de l'état de transition) ;
- Sélectivité à la sortie des produits.

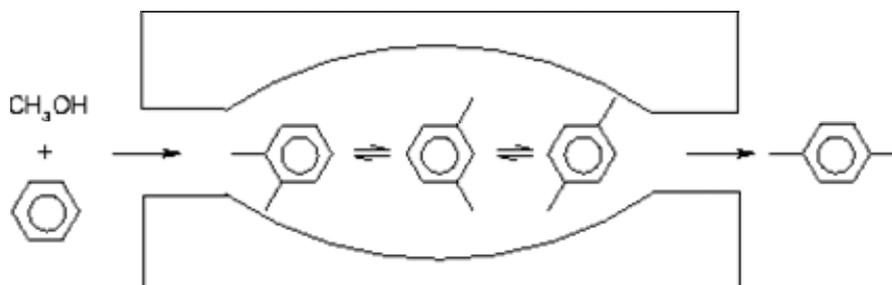


Fig. I.19 Schéma expliquant la sélectivité de forme des zéolithes : le p-xylène diffuse plus facilement à travers les canaux de la zéolithe

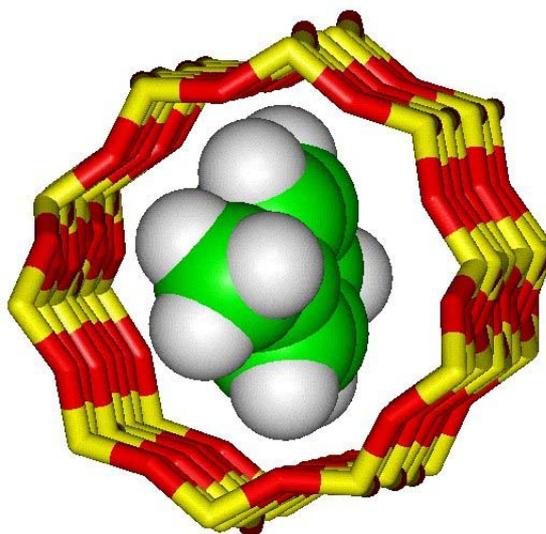


Fig. I.20 La notion de sélectivité de forme est schématisée pour le p-xylène lors de sa diffusion dans les pores d'une zéolithe

I.3.4.4 La surface spécifique

La *surface* ou *aire spécifique* est une donnée essentielle dans la caractérisation des solides microporeux et plus spécialement dans les zéolithes. Comme les zéolithes sont des cristaux poreux, il est important de connaître leurs surfaces spécifiques. Il existe un grand nombre de techniques permettant d'accéder directement ou indirectement à cette grandeur [64-66]. Certaines méthodes sont fondées sur les phénomènes d'adsorption des gaz et consistent dans la mesure de la quantité de gaz ou de vapeur adsorbée sur la surface d'un matériau de masse ou de volume connus. La courbe obtenue est appelée isotherme d'adsorption. La surface spécifique est généralement déterminée par adsorption d'azote. Se basant sur les méthodes modifiées du B.E.T où V_m est le volume de gaz nécessaire pour couvrir toute la surface à calculer par une seule couche monoatomique.

I.4 Techniques de caractérisation

Le choix des techniques de caractérisation qui seront énoncé dans le présent chapitre est conditionné par les propriétés les plus importantes des tamis moléculaires étudiés, à savoir :

- La surface spécifique ;
- Le diamètre des pores ;
- La composition chimique ;
- La structure cristalline ;
- La nature des groupements et des liaisons de la charpente ;
- L'acidité de surface, ...etc.

Ces propriétés physico-chimiques font appel, généralement, à des méthodes d'analyse expérimentales dites physiques qui ne sont pas forcément spécifique à l'étude des matériaux microporeux.

Les techniques de caractérisation des tamis moléculaires sont celles requises par les sciences des matériaux, tel que la spectroscopie (IR, UV-Visible,...), spectrométrie (RMN, RPE, ...), la diffraction des rayons X, l'analyse et la microanalyse élémentaire, la microscopie électronique, les analyses thermiques (ATD et TG), les méthodes de détermination des acidités de surface et d'autres.

Les méthodes d'analyse physiques se classent généralement en deux grandes familles :

- Les méthodes de volume ;
- Les méthodes de surface.

La première catégorie concerne les techniques fournissant des sondes faiblement ou non absorbés par les matériaux et qui sont, donc capable de traverser le volume de celle-ci, au moins d'une couche de certains angströms. Les sondes nécessaires à ce genre de métaux sont :

- Les photos (spectroscopiques) ;
- Les ondes thermiques (infrarouge, ATD¹ et TG²) ;
- Les ondes magnétiques (RMN³, RPE⁴) ;
- Les ondes soniques.

La seconde méthode est applicable seulement à l'étude des premières couches de la surface du matériau.

La profondeur de la couche étudiée peut varier de 20 à 50 Angströms. Ces techniques impliquent l'absorption, par la matière étudiée, de sonde incidente ou émise tel les électrons de faible énergie et les ions et nécessitent le vide, comme condition primordiale à leur réalisations.

I.4.1 Détermination de la surface spécifique

Le choix du mode de mesure de la surface spécifique dépend de certaines caractéristiques de l'échantillon telles:

- L'aspect physique : - poudre ou
- solide compact
- L'ordre de grandeur de la surface spécifique :
- faibles valeurs : inférieurs à 10 m²/g ou
- valeurs élevées : supérieurs à 100 m²/g.

Pour des pressions relatives faibles et inférieurs à $P/P_0 = 0,003$, la quantité de gaz adsorbé ; $q(\text{ads})$, est proportionnelle à la pression relative, P/P_0 est semble obéir à la loi de *Henry* :

$$q(\text{ads}) = K.(P/P_0) \quad (\text{I.4.a})$$

avec une constante de proportionnalité K , qui est la constante de *Henry* .

La quantité de gaz adsorbée est ainsi, proportionnelle à la pente de la droite. Connaissant K_1 pour un échantillon de même nature dont la surface spécifique est S_1 , et la surface spécifique S_2 de l'échantillon examiné dont la pente du domaine I est K_2 , sera:

$$S_2 = S_1.(K_2/K_1) \quad (\text{I.4.b})$$

Une meilleure précision et une bonne reproductibilité sont données par la méthode du B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller). Dans cette méthode, il est supposé que la chaleur d'adsorption E_1 de la première couche est intégrale et que la chaleur d'adsorption des couches suivantes est égale à la chaleur de liquéfaction E_2 du gaz environnant. Dans ce cas, l'équation du B.E.T s'écrit comme suit :

1 Analyse Thermique Différentielle ; 2 Thermogravimétrie ; 3 Résonance Magnétique Nucléaire ; 4 Résonance Paramagnétique Electronique .

$$q(ads) = \frac{q_m \cdot C \cdot (P/R)}{(1-P/R) \cdot [1+(C-1) \cdot (P/R)]} \quad (I.4.c)$$

Où q_m est la quantité de gaz adsorbé à la monocouche, qui correspond à la pression relative monomoléculaire $(P/P_0)_m$, C est la constante qui dépend de la nature du couple gaz-adsorbant et s'exprime comme suit :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) \quad (I.4.d)$$

R est la constante des gaz parfaits et T est la température absolue à laquelle s'effectue l'adsorption. La linéarisation de l'équation (I.4.c) conduit à la relation suivante :

$$\frac{(P/P_0)}{1-(P/P_0)} \cdot \frac{1}{q_{ads}} = \frac{C-1}{q_m \cdot C} \cdot (P/P_0) + \frac{1}{q_m \cdot C} \quad (I.4.e)$$

La représentation graphique de cette grandeur en fonction de la pression relative (P/P_0) donne une droite, comme le montre la figure (I.21). Cette équation à deux inconnus présente la particularité suivante : la pente additionnée à l'ordonnée à l'origine est équivalente à l'inverse de la quantité nécessaire pour une couche monomoléculaire du gaz adsorbé. Avant d'utiliser cette méthode, il faudrait toujours prendre la précaution de vérifier que la loi de Henry est applicable dans le domaine de (P/P_0) allant de 0,05 à 0,35 ou dans un domaine plus restreint allant de 0,1 à 0,3.

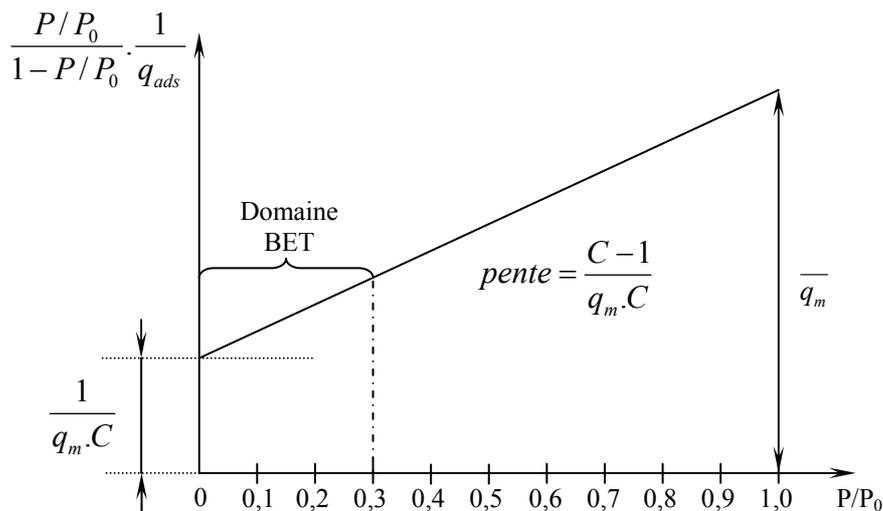


Fig. I.21 Transformé du BET [67].

• Méthode simplifiée à un point

Dans la pratique, C a une valeur voisine de 100 et souvent compris entre 50 et 200. Dans ce cas, l'ordonnée à l'origine, qui est $1/100q_m$, est négligeable et, pour des raisons de commodité, il devient simple de déterminer un seul point de l'isotherme au voisinage de la valeur de la pression relative P/P_0 de 0,3 (la valeur de la quantité adsorbée sur une couche monomoléculaire sera d'environ 2% plus faible). La figure (I.22) illustre la procédure dite du *point unique*.

La quantité q_m est déterminée par la méthode BET. Après conversion de la valeur obtenue en nombre de molécules, il est possible de calculer la surface spécifique en multipliant la valeur de la surface occupée par une seule molécule par le nombre de molécules adsorbées.

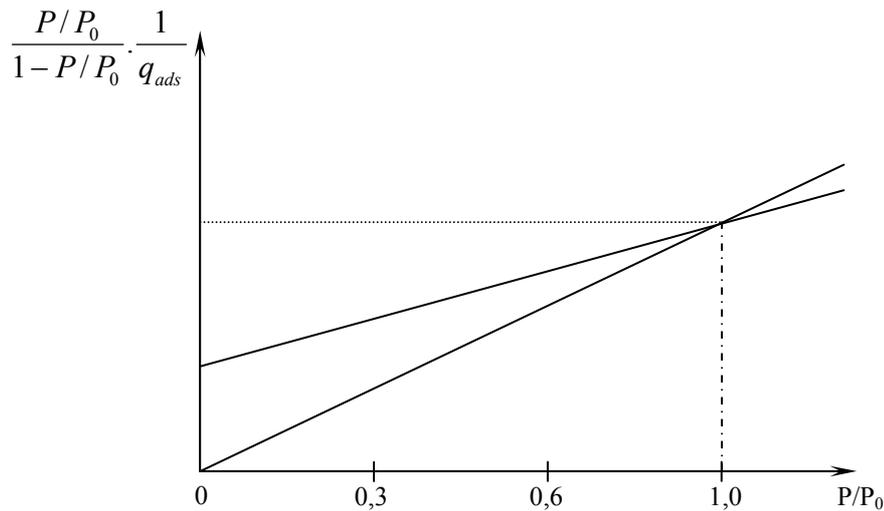


Fig. I.22 Transformée simplifiée du BET [64].

I.4.2 Distribution des diamètres des pores

La connaissance de la distribution des diamètres des pores constitue une information primordiale car, il est très rare, dans la pratique, d'avoir une distribution uniforme des pores, surtout en ce qui concerne les matériaux microporeux issus du pontage des argiles ou de désalumination des zéolithes.

La distribution des macropores peut être obtenue à l'aide d'un porosimètre à mercure. En générale, la mesure ne mouille pas les surfaces solides et une pression extérieure P est nécessaire pour remplir des capillaires de diamètres d ; cette pression est telle que :

$$P = -(4.S.COS \alpha)/d \quad (I.4.f)$$

Avec:

S : la tension superficielle du mercure;

α : l'angle de contact de la goutte de mercure avec la surface solide.

Compte tenu des valeurs de l'angle α , qui varient entre 132° et 142° , et la valeur de S , la relation (I.4.f) s'écrit comme suit :

$$d = 1500/P \quad (I.4.g)$$

Avec :

d : le diamètre moyen des pores (en manomètres) ;

P : la pression de mercure en Kpa.

Il ne faut pas confondre le diamètre des pores avec la porosité ε , qui est la fraction de volume libre par rapport au volume total de l'échantillon.

Il faudrait mentionner que le volume poreux est fonction de la température car cette dernière conditionne le taux d'humidité qui obture partiellement ou complètement les canaux et les pores du tamis moléculaire. Pour beaucoup, de tamis moléculaires synthétiques, la nature de distribution du diamètre des pores n'a pas de sens car la procédure de synthèse même détermine les dimensions des pores désirées. Ainsi tous les tamis moléculaires synthétiques sont classés actuellement non seulement en fonction de leurs structures cristallines mais également en fonction de la forme et des dimensions de leurs pores [15].

I.4.3 Analyse par microsonde électronique

Les éléments fondamentaux contenus dans les zéolithes et les matériaux microporeux, en général, sont l'eau, l'aluminium, le silicium, le phosphore ou tout autre élément ainsi que le cation de compensation. Pendant la détermination des composées élémentaires des tamis moléculaires, il est nécessaire de connaître la quantité d'eau adsorbée. La technique la plus utilisée est la calcination. Généralement la température de calcination peut atteindre 1000°C , car à cette température tous les tamis moléculaires, perdent entièrement l'eau et les carbonates éventuels de leurs structures.

La microanalyse par sonde électronique repose sur l'étude des diverses radiations électromagnétiques (de l'infrarouge aux rayons X) populations d'électrons émis ou diffusés par un échantillon soumis au bombardement d'un faisceau incident d'électrons [15].

Le principe est basé sur l'exploitation des rayonnements de fluorescence X de longueurs d'onde caractéristiques émise par les atomes de l'échantillon bombardé. Les produits à analyser sont dispersés dans une résine polymérisable. Les pastilles formées sont polies avec une pâte diamantée et recouverte d'un film de carbone.

Deux types de résultats peuvent être obtenus :

- une analyse qualitative par l'enregistrement d'une image X de la répartition d'un élément sur toute la surface analysée (cartographie de répartition de l'élément) ;
- une analyse quantitative point par point où l'intensité du rayonnement est comparée à celle émise par un échantillon dont la composition chimique est utilisée comme étalon. Dans ce cas, la plage du cristal analysée, dépendant de la taille du faisceau d'électron, varie entre 1 et 10 μm .

I.4.4 Etude de la structure par RMN

L'obtention des spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) des zéolithes et des matériaux microporeux, en général peut donner des informations très intéressantes sur les différentes liaisons entre les atomes de silicium, d'aluminium, de phosphore et autres dans leurs structures [15].

I.4.5 La spectroscopie infrarouge IR

La spectroscopie infrarouge est aussi une méthode très recommandée pour la caractérisation des zéolithes et des tamis moléculaires, [68,74]. Généralement cette technique permet de déterminer les caractéristiques d'adsorptions d'une zéolithe donnée [15].

I.4.6 Etude de la stabilité thermique par thermo-gravimétrie TG

Thermogravimétrie TG ou analyse thermogravimétrique a pour objet l'enregistrement continu des variations de masse sous l'effet d'une élévation uniforme de température. Cette technique permet la détermination du taux d'hydratation et de la grandeur dite *perte au feu* de tels matériaux.

Un autre type d'analyse thermique plus performant consiste à l'analyse thermodifférentielle qui permet de mettre en évidence le comportement physique et chimique du matériau sous l'effet de la chaleur [15].

I.4.7 Etude de la morphologie des cristaux

La microscopie électronique est largement utilisée dans l'examen de la forme et de la taille des particules finement divisées. Dans cette technique de caractérisation des zéolithes [72], des mesures directes sont faites sur des images agrandies de différentes particules.

I.4.8 Caractérisation cristallographique RX

Dans un spectre de diffraction des rayons X, la position et l'intensité de chaque pic sont des composantes essentielles de l'empreinte du matériau analysé.

Actuellement, tous les types de matériaux microporeux de porosité régulière, naturels ou synthétique ont des spectres de diffraction des rayons X simulés et qui sont répertoriés dans un *Atlas* élaboré par Van BALLMOOS et HIGGINS [75]. Cette collection de spectres de DRX : *diffraction des rayons X* a été élaborée afin de mettre à la disposition des scientifiques des spectres étalons car les tamis moléculaires obtenus par voie de synthèse ne sont jamais purs [15].

I.4.9 Mesure des propriétés acides de surface

L'une des techniques les plus utilisées pour déterminer l'acidité totale est la thermodésorption de l'ammoniac par paliers ou STD (Step-Wise Thermale désorption). L'échantillon d'une masse d'ordre de 100 mg est mis à calciner préalablement dans un réacteur en verre chauffé à 550°C, sous courant d'hélium afin d'éliminer l'eau et l'agent structurant. Après refroidissement jusqu'à 100°C, l'échantillon est mis en contact avec un flux d'ammoniac ($1,5\text{h}^{-1}$) pendant 15 mn, le temps jugé largement suffisant pour atteindre la saturation. Une purge par l'hélium pendant 15 mn est nécessaire pour éliminer l'excès d'ammoniac non adsorbé et présent dans les canaux. Ensuite, la température est élevée avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn par paliers de 50°C entre 150°C et 550°C et maintenue constante pendant 30 mn à chaque palier.

L'ammoniac désorbé est entraîné par l'hélium vers une chromatographe gazeux et un cathoromètre pour détecter les pics de désorption correspondant à chaque palier de température. Les pics sont enregistrés et leurs surfaces sont quantifiées en proportion par un intégrateur. La totalité de l'ammoniac désorbé est recueillie dans deux flacons barboteurs contenant au préalable une solution aqueuse d'acide chlorhydrique en excès de volume et à titre connus.

Au préalable, les échantillons sont placés dans un four à moufle à 200°C, pendant 2 heures et ensuite à 550°C pendant 4 heures afin d'éliminer l'eau et le structurant organique ; les échantillons ainsi calcinés sont refroidis puis conservés dans un dessiccateur.

I.4.10 Détermination de l'acidité de surface des catalyseurs solides par la méthode potentiométrique

On sait que la surface spécifique des aluminosilicates présente une certaine acidité. On sait que lorsque les aluminosilicates sont mis en contact avec une solution de base de n-butylamine prise en excès, à la surface du catalyseur, il se produit une réaction entre les sites actifs et la base, le reste est dosé en retour par l'acide perchlorique [76].

Principe de la méthode

La zéolithe ayant un caractère acide réagit avec le n-butylamine $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$. L'excès de base est dosé par l'acide perchlorique HClO_4 en utilisant la méthode potentiométrique [76]. (Voir annexe A.3)

Isomérisation des Xylènes

Introduction

L'o-xylène et surtout le p-xylène sont des substances de base essentielles pour l'industrie de chimie organique et, spécialement pour l'obtention des plastifiants, résines, fibres et films polyesters ; le m-xylène l'isomère qui est produit en grande quantité n'offre pas un grand intérêt et il est plus souvent converti en o-xylène et en p-xylène.

Les xylènes sont obtenus à partir du processus reforming catalytique ; de la fraction C₈ aromatique issue de la distillation du reformat contenant les xylènes dans leur mélange à l'équilibre thermodynamique (o-xylène ≈25%, m-xylène ≈50% et le p-xylène ≈25%) et l'éthylbenzène en quantité plus élevée qu'à l'équilibre (10% à 40% au lieu de 7%).

Selon le contexte économique et de l'importance des aromatiques pour l'unité industrielle, l'EB peut être soit récupéré, soit transformé en xylènes. L'objectif d'une unité d'isomérisation va être donc l'obtention d'un rendement maximal de l'o-xylène et au-dessus tout le p-xylène à partir de la fraction aromatique C₈ contenant ou pas l'éthylbenzène.

Si on tient compte de la très grande teneur du m-xylène dans le mélange d'équilibre des xylènes : il s'ensuit que la conversion par passe, du m-xylène est très réduite, donc la quantité recyclée est plus importante (valeur typique : Recyclage/ Charge fraîche=3).

II. Isomérisation des xylènes

II.1 Généralités

La température de réaction dépend directement de l'acidité du catalyseur

- Elle est inférieure ou égale à 150°C pour les acides très forts de type *Friedl et Crafts* ;
- A partir de 250°C jusqu'à 450°C pour des catalyseurs zéolithiques ;
- A partir de 380°C jusqu'à 500°C pour des acides de force moyenne comme l'alumine halogénée ou les aluminosilicates.

Selon que la température de réaction est au-dessous ou non de la température critique des xylènes (environ 345°C), le processus peut être opéré :

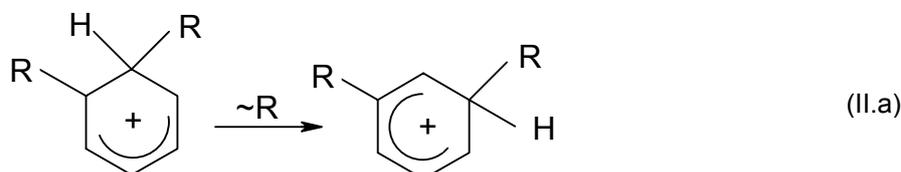
- Soit en phase liquide ; exemple : *Mitsubishi Gaz Chemical Process* utilisant HF-BF₃ ; basse température d'isomérisation de *Mobil* utilisant la zéolithe ZSM-5 ;
- Ou en phase gazeuse ; e.g. : *Isoforming de l'Esso Research Engineering* ; *Isolene I de Toray*.

Plus l'activité du catalyseur est forte et au-dessus de tout ; plus sa durée de vie (limitation des réactions secondaires de dismutation ; orientation préférentielle vers le p-xylène) est grande, et meilleur sera le processus [77].

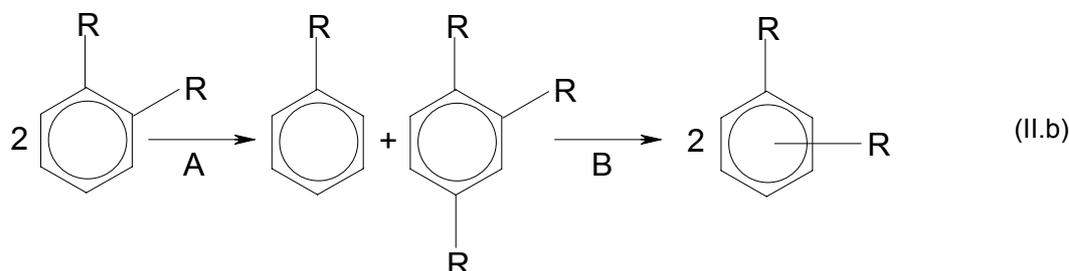
II.2 Mécanismes d'isomérisation et de transalkylation avec les catalyseurs type *Friedel-Crafts*

L'isomérisation des dialkylaromatiques a été étudiée pour la première fois en phase liquide et à basse température avec les catalyseurs *Friedel-Crafts*, tel que AlCl₃ et BF₃-HF [78-83].

Avec ce dernier catalyseur, la formation d'un complexe stable avec le m-xylène a beaucoup d'effets sur la composition finale du mélange d'équilibre de l'isomérisation [79]. La catalyse acide de l'isomérisation des dialkylaromatiques a été démontrée de pouvoir apparaître selon trois voies possibles : une voie *intramoléculaire*, une voie *intermoléculaire* : nécessitant une transalkylation, et en dernier lieu par voie *dissociative* impliquant une réaction de *désalkylation-alkylation* réversible. Ce dernier mécanisme ne peut être observé que par des réactifs aromatiques substitués de type trialkyl. Dans le mécanisme d'isomérisation *intramoléculaire*, l'étape clé est le saut du 1-2 métylbenzénium résultant de la protonation d'alkylaromatiques [80] :



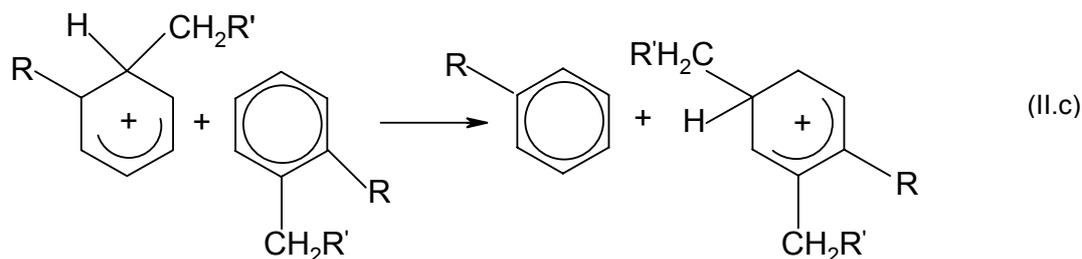
Il a été proposé que le mécanisme *intermoléculaire* peut se produire à travers une succession d'étapes de transalkylation comme suit [81-82] :



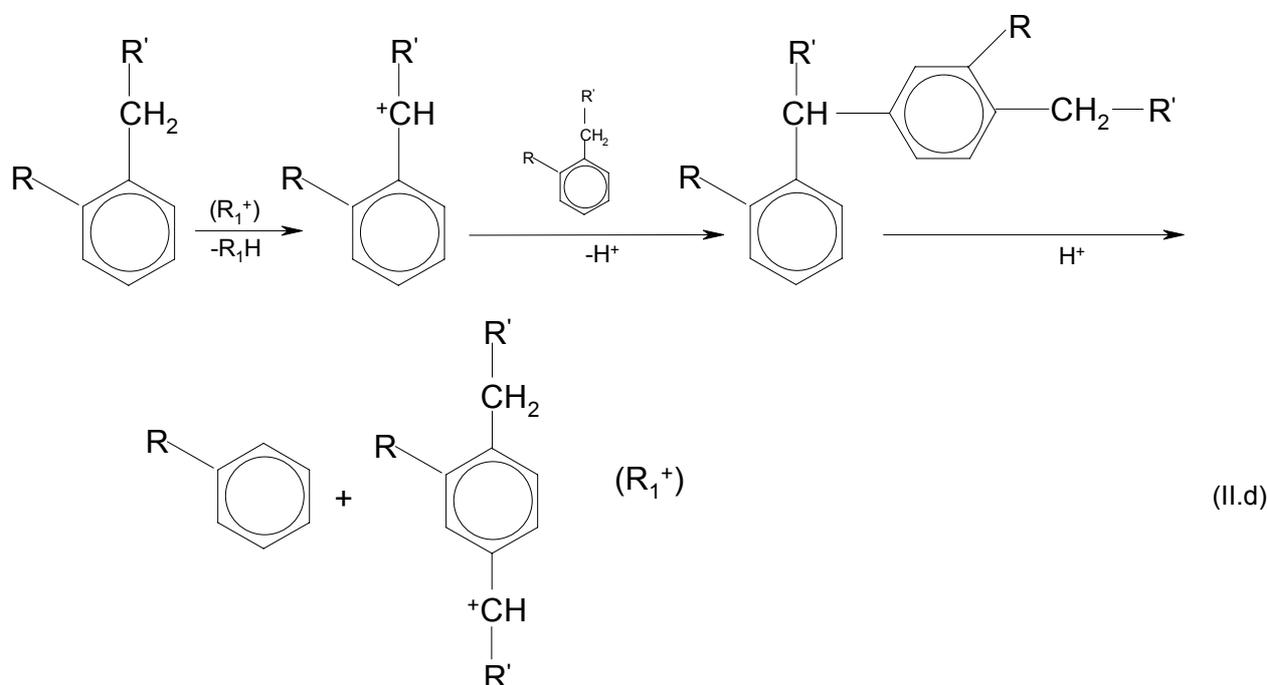
Par suite on doit insister sur le fait que l'étape B est beaucoup plus favorisée avec le réactif dialkylaromatique qu'avec le produit monoalkylaromatique, qui est moins réactif et en quantité plus faible. L'importance relative des mécanismes *intra-intermoléculaire* dépend du groupement alkyl R, le mécanisme *intramoléculaire* est plus prédominant dans l'isomérisation des xylènes alors que le mécanisme *intermoléculaire* n'est observé que dans l'isomérisation des di-isopropylbenzènes [81,82].

Trois autres mécanismes de transalkylations ont été encore proposés [78]. Le premier procède à travers une succession d'étapes de désalkylation et d'alkylation, et donc comme pour le mécanisme d'isomérisation correspondant il joue un rôle important si et seulement si l'intermédiaire ion-carbonium formé est stable.

Dans le second mécanisme, le groupe, alkyl est transféré de l'ion benzénium vers les molécules aromatiques non-adsorbées [84,85].



Le troisième mécanisme qui a été déduit des résultats de la transformation des éthylbenzènes marqués (isotopes radioactifs) avec le GaBr₂-HBr [86], est un mécanisme en chaîne impliquant des intermédiaires de carbocations benzyliques et de diarylméthane.



II.3 Procédé d'isomérisation de la fraction aromatique en C₈ (xylènes + EB)

Dans le but de réaliser l'isomérisation de l'EB, tous les procédés utilisent un catalyseur bifonctionnel à fonction acide et métal noble sur un lit fixe, opérant sous pression d'hydrogène (1 à 2MPa) et une température qui s'étend entre 380 et 460°C. Dans ces conditions, les naphthènes en C₈ sont formés, ils sont recyclés avec la fraction aromatique en C₈ non convertie [77].

Plusieurs supports peuvent être utilisés [77,87]:

- Aluminosilicates (procédé *Octafining de la firme Arco-Engelhard*) ;
- L'alumine chlorée (*Isomar de l'UOP*) ;
- L'alumine fluorée (*Isarom de l'IFP*) ;
- Catalyseurs zéolithiques à base de mordenite (*Isolène II de Toray, Octafining II d'Arco-Engelhard, Aris de Leuna Werke*) ou à base de la zéolithe ZSM-5 (*Mobil Process*).

II.4 L'isomérisation des xylènes sur des catalyseurs zéolithiques acides

A travers un catalyseur acide, les xylènes subissent plusieurs réactions à savoir : l'isomérisation, mais aussi une dismutation vers le toluène et les triméthylbenzènes ; et finalement la formation du coke qui est responsable de la désactivation du catalyseur.

Ces deux dernières réactions doivent être limitées ou mieux encore, il serait plus intéressant d'orienter l'isomérisation des xylènes vers le p-xylène.

Des mécanismes similaires à ceux observés avec les catalyseurs de Friedel-Crafts ont été proposés, puisque l'isomérisation de l'o-diéthylbenzène liquide à 170°C sur le catalyseur REHY a été montrée qu'elle se produit suivant un mécanisme *intermoléculaire* de transalkylation. En réalité, les isomères étaient des produits secondaires ; seulement l'éthylbenzène et les 1-2-4,triéthylbenzènes qui étaient les produits principaux [88].

A travers la même zéolithe, et à 300°C, une étude de la transformation des xylènes et un mélange constitué de triméthylbenzène et du benzène a suggéré que le mécanisme *intermoléculaire* soit le prédominant [89].

Par contre l'isomérisation en phase gazeuse du méthyl-1, éthyl-2, benzène sur les catalyseurs : silice-alumine, et la CaHY a été montrée de se produire simultanément par les deux mécanismes *inter* et *intramoléculaire* [90].

La contribution du mécanisme *intermoléculaire* décroît avec l'augmentation de la température, comme prévu de la diminution simultanée du rapport transalkylation/isomérisation. Au-dessus de 300°C l'isomérisation est essentiellement *intramoléculaire*, alors qu'au-dessous de 200°C le processus *intermoléculaire* est le plus prédominant. Quelque soit la température, le processus *intermoléculaire* est le plus favorisé avec les zéolithes qu'avec la silice-alumine [91]. Cette observation peut être liée aux :

- (1) les différences qui existent dans la nature des sites actifs ; sites de Brønsted pour l'isomérisation *intramoléculaire*, sites Lewis ou paires de sites Brønsted-Lewis pour la transalkylation, et donc pour l'isomérisation *intermoléculaire* [91] ;
- (2) les différences dans le nombre de sites acides responsables de l'isomérisation *intramoléculaire* (seulement un) et dans la transalkylation (deux sites adjacents) ;
- (3) la grande concentration des réactifs dans les pores de la zéolithe, favorisent les réactions bimoléculaires [92].

Plus récemment, le mécanisme d'isomérisation des xylènes a été étudié à 465°C sur le catalyseur silice-alumine en utilisant comme réactifs un mélange de p-xylène hexadeutérioré (en utilisant l'isotope de l'hydrogène : le deutérium 2H) et du p-xylène normal [93].

La quantité des espèces obtenues avec le deutérium dans l'o- et m-isomères était très petite (<2%), et ceci montre que l'isomérisation s'effectue seulement à travers le mécanisme *intramoléculaire*.

Ce résultat a été prévu à cette température de réaction élevée où la vitesse d'isomérisation est plus grande (3 à 5 fois) que celle de transalkylation. En plus, pas d'isomérisation directe de l'o-xylène vers le p-xylène (et l'inverse) n'est pas observé (schéma consécutif : *ortho* \leftrightarrow *méto* \leftrightarrow *para*) [93].

II.4.1 Mécanisme d'isomérisation

Trois mécanismes ont été proposés pour expliquer l'isomérisation des H.C. aromatiques [94] ; un mécanisme *intramoléculaire*, un mécanisme *intermoléculaire* via la *transalkylation* des produits, et le mécanisme de *désalkylation-alkylation*.

Dans le cas de l'isomérisation des xylènes, le mécanisme *intramoléculaire* est le plus probable quoique dans le cas des zéolithes plusieurs auteurs aient proposé des mécanismes prenant en compte la transalkylation des produits ; le mécanisme de *désalkylation-alkylation* est très improbable parce qu'il implique la formation d'un carbocation méthyle très instable [95,96]. Le mécanisme *intramoléculaire* est décrit dans la figure(II.1) ; la sélectivité de l'isomérisation du m-xylène (le rapport ortho/para) ne dépend pas des caractéristiques des centres acides qui sont présentes dans le catalyseur puisque la formation de l'ortho et para isomère se déroule suivant les mêmes étapes. C'est effectivement le cas (figure II.2) : le rapport para/ortho est le même (égale à 1,1 à 350°C) sur les aluminosilicates, l'alumine fluorée, et une série de zéolithes type Y stabilisés et qui ne diffèrent que par leurs acidités.

Par contre, la formation du para isomère qui possède une dimension moléculaire plus petite que celle de l'isomère ortho, peut être fortement favorisée si les pores de la zéolithe ont des dimensions plus proches de celles des xylènes. La figure (II.2) montre que la zéolithe ZSM-5 est en particulier mieux adaptée pour obtenir

sélectivement l'isomère para. En plus, on peut remarquer que des valeurs plus élevées de ce rapport peuvent être obtenues sur la zéolithe ZSM-5 modifiée [97].

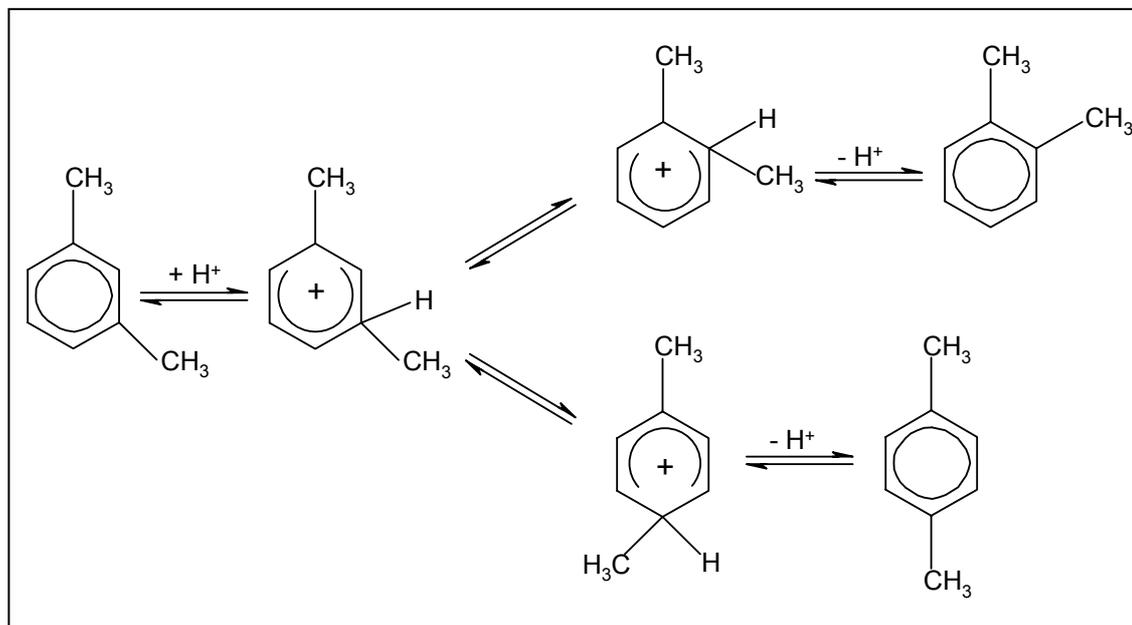


Fig. II.1 Mécanisme intramoléculaire d'isomérisation des xylènes [98].

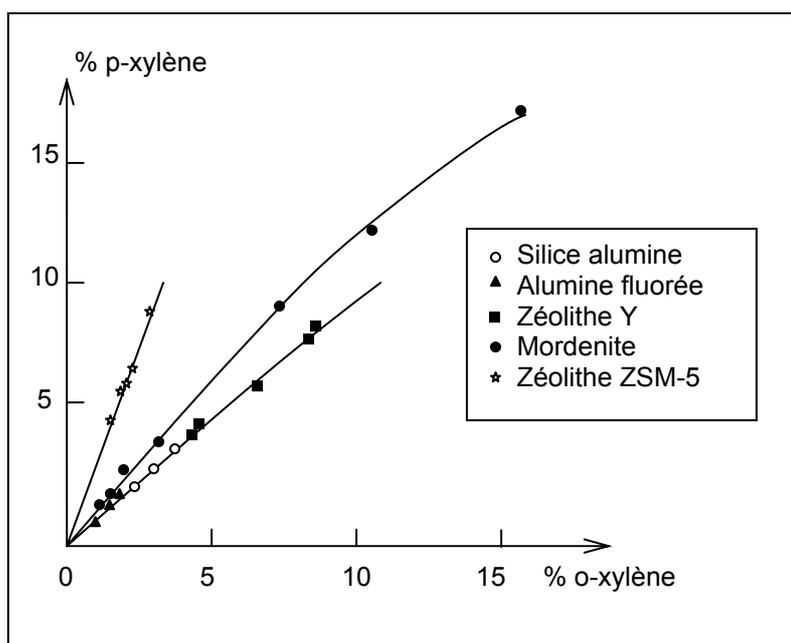


Fig. II. 2 Isomérisation du m-xylène sur alumine, alumine fluorée, zéolithe Y, mordenite et zéolithe ZSM-5 [98].

II.4.2 Mécanisme de dismutation

A part le mécanisme de désalkylation-alkylation qui doit être improbable dans le cas des xylènes (voir mécanisme d'isomérisation) deux autres mécanismes ont été proposés : [94]

- Le premier est très similaire au mécanisme désalkylation-alkylation. Le groupe méthyle de l'ion benzénium subit une attaque *nucléophile* d'une molécule aromatique et il est transféré sans apparaître sous la forme de carbocation ;
- Le second met en évidence des carbocations intermédiaires benzylique et diarylméthane. Figure(II.3)

On peut remarquer que le premier mécanisme invoque le même ion benzénium, par contre le second mécanisme invoque différents intermédiaires.

Plusieurs observations récentes publiées adoptent le mécanisme de dismutation par l'intermédiaire du carbocation benzylique.

L'addition des alcanes à l'*o*-xylène est capable de donner un carbocation tertiaire (métyl-2, pentane ; méthylcyclohexane ; ...) qui sera la cause d'une importante réduction de l'activité de l'isomérisation (Figure II.4).

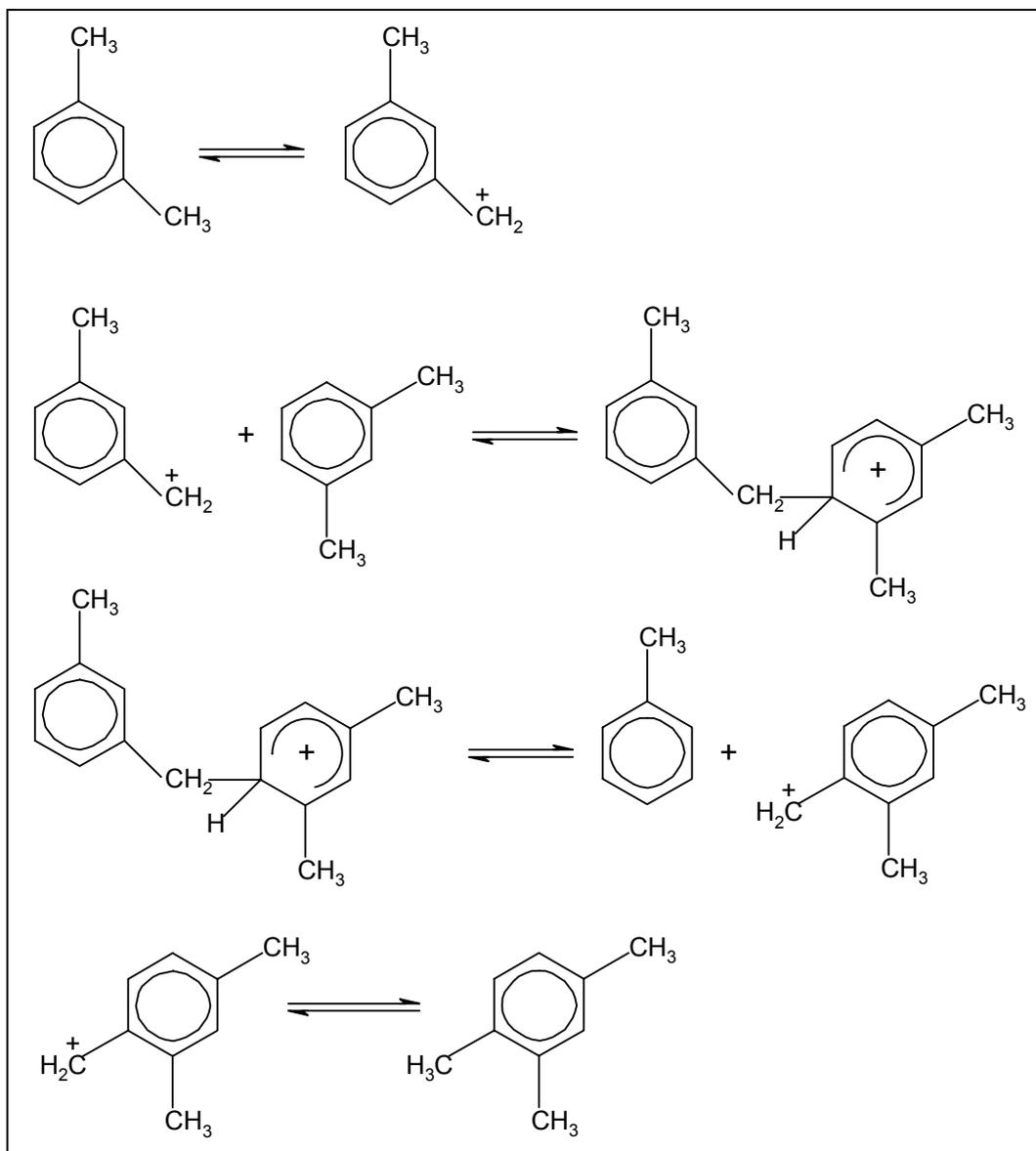
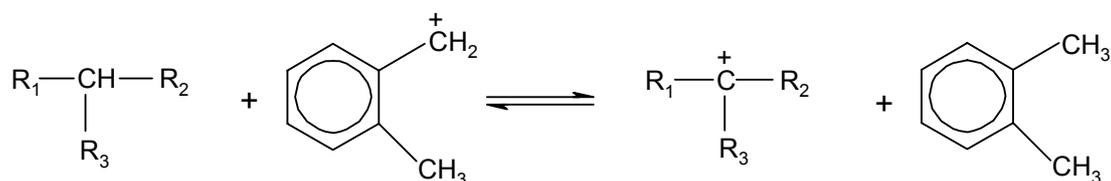


Fig. II.3 Mécanisme de dismutation des xylènes via le carbocation benzylique intermédiaire [98].

Pour expliquer ces résultats, il a été proposé que les intermédiaires de dismutation (mais pas ceux de l'isomérisation) sont consommés en réagissant avec les alcanes [99]. Cela implique l'existence de différents intermédiaires dans les deux réactions : l'intermédiaire de dismutation ne peut être en conséquence l'ion benzénium : l'intermédiaire de l'isomérisation ; en plus aucune réaction n'est possible entre ce dernier intermédiaire et les autres alcanes. En contre partie, les carbocations benzéniques peuvent réagir avec les alcanes branchés avec un transfert hybridé en allant des alcanes jusqu'aux carbocations benzyliques :



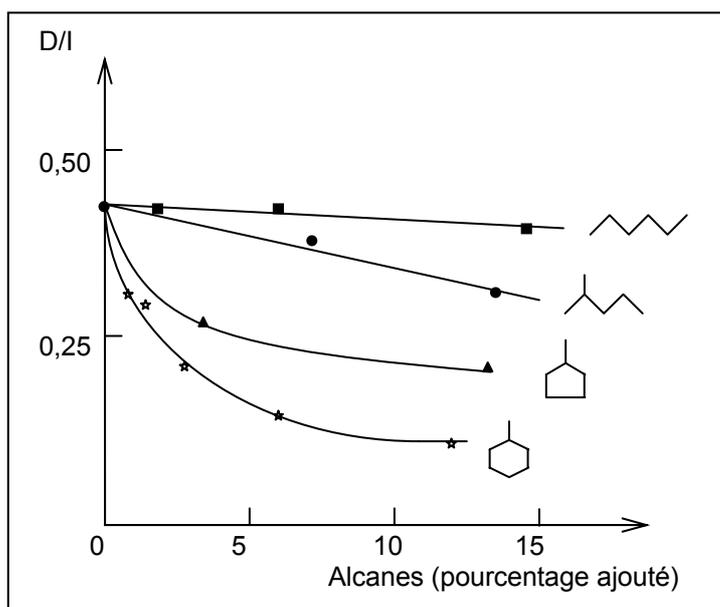


Fig. II.4 Transformation de l'ortho-xylène sur une zéolithe Y à 350°C : l'influence de la composition des alcanes sur le rapport dismutation (D) / isomérisation (I) [98].

L'hydrogène sous pression inhibe la dismutation du toluène sur la mordenite [96]. Cet effet d'inhibition est expliqué par une diminution de la concentration de l'intermédiaire carbocation benzylique résultant de la réaction suivante : (réaction réversible de formation de carbocation benzylique par adsorption des aromatiques sur des sites d'acide de Brønsted) :



Ici aussi, aucune réaction n'existe entre les ions benzénium et hydrogène.

II.4.3 Sites actifs pour l'isomérisation et la dismutation des xylènes

La participation des sites acides, type Brønsted dans les réactions d'isomérisation des xylènes est clairement démontrée par la corrélation qui existe entre la vitesse d'isomérisation et la concentration des sites protoniques de la silice-alumine ayant différentes compositions en alumine [101], des terres-alcalins et terres rares type FAU zéolithes [102,103], des zéolithes MFI [104], ...etc. L'évidence nous fournit que les sites protoniques participent dans la dismutation des alkylbenzènes. Donc pour la dismutation du toluène, l'activité des catalyseurs alumine-bore est en corrélation avec l'acidité de Brønsted, mais pas du tout avec celle de Lewis [105] ; la transformation par un traitement thermique de la forme protonique de la MOR et de la FAU vers leurs formes hydrogène-libre (Lewis) détruit leurs activités, ce processus est apparemment réversible : la ré-addition de l'eau restaure l'activité [106].

Outre cela des relations linéaires ont été établies entre l'activité des terres-alcalins type FAU zéolithes (ou terres-alcalins type mordenites désaluminés) appliqués pour la dismutation de l'éthylbenzène à basse température (qui, comme la transméthylation, se produit à travers des carbocations benzyliques) et la densité des hydroxydes acides [107,108]. Donc, il paraît très improbable que les sites de type Lewis, joue un rôle direct dans la dismutation des xylènes et par la suite dans le processus d'isomérisation *intermoléculaire*.

Par contre une différence assez grande du rapport dismutation/isomérisation des xylènes (D/I) est observée en utilisant des catalyseurs acides (lorsque des zéolithes avec plusieurs systèmes de pores sont utilisées). Cette différence est due aux contraintes stériques exercées par les surfaces des pores sur la formation d'un état de transition encombrant de dismutation : D/I décroît avec la dimension des cavités intercrystallines des zéolithes [109-111], et devient presque égale à zéro avec la HMFI (la dimension des canaux d'intersections $\approx 0,85$ nm). Apparemment, sur cette zéolithe avec une telle dimension moyenne des pores, l'isomérisation des xylènes ne se produit qu'à travers un mécanisme *intramoléculaire*.

Autres différences existent entre les rapports D/I trouvées pour les échantillons de la même zéolithe ayant différentes compositions ; qui peuvent être expliquées par des différences dans la force ou la proximité des sites protoniques nécessaires pour la catalyse de l'isomérisation et la dismutation. Donc, l'augmentation du D/I avec celui de la composition en aluminium de quelques échantillons de zéolithes types FAU, est expliquée par le fait que l'isomérisation *intramoléculaire* nécessite seulement un seul site acide, alors que pour la catalyse de dismutation, il est nécessaire d'avoir deux sites acides adjacents [112,113]. Aucune relation claire n'a été obtenue entre le rapport D/I et la densité des sites acides, lorsqu'on a testé une large série de zéolithes (FAU [114,115] ou MOR [116]). Aucune conclusion ne peut en plus être tirée sur la dépendance du rapport D/I avec la force de l'acide. En effet pour certains auteurs, la dismutation exige des sites acides plus forts que ceux pour le cas de l'isomérisation [116-119], alors que le contraire a été proposé par d'autres auteurs [120,121]. Cette difficulté dans la spécification de l'effet relatif de la force et la densité des sites acides sur l'isomérisation des xylènes et la dismutation est probablement due à la désactivation rapide des catalyseurs zéolithiques, qui rendent très difficile la détermination de la sélectivité des échantillons frais [122].

II.4.4 Rapport des vitesses de dismutation / isomérisation

Le rapport entre les vitesses de dismutation (D) et d'isomérisation (I) [87], dépend surtout de l'acidité et de la porosité des zéolithes.

Plusieurs auteurs se sont concertés sur le fait que ces deux réactions mettent en jeu différents sites acides, quoique quelques expériences réalisées en présence du poison (la pyridine) sur des zéolithes de type Y montrent que les sites actifs responsables de la dismutation et de l'isomérisation des xylènes (figure II.5) ne diffèrent que légèrement en ce qui concerne leur force d'acidité [123]. Déjà ces sites sont certainement de nature différentes : l'isomérisation nécessite seulement la présence d'un seul centre acide type Brønsted [124,125], alors que la dismutation bimoléculaire est plus exigeante : les centres acides sont probablement constitués par deux sites acides [126]. En accord avec cette hypothèse, on pourra observer que la dismutation est toujours plus sensible que l'isomérisation pour le traitement des zéolithes qui modifient la concentration des centres acides (l'échange protonique par les ions alcalins, calcination sous l'air humide) [127].

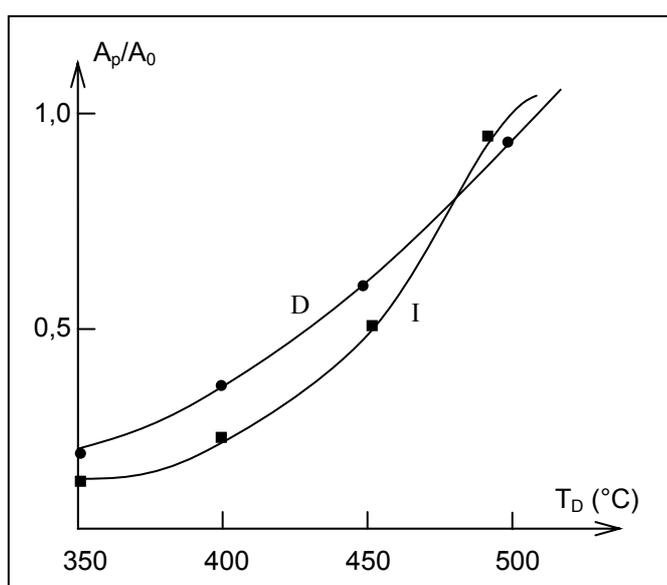


Fig. II.5 l'isomérisation (I) et la dismutation (D) d'o-xylène sur la zéolithe Y empoisonnée par la pyridine : le rapport des activités des catalyseurs empoisonnés (A_P) et non empoisonnés (A_0) pour différentes températures de désorption (T_D) [98].

Donc l'échange de la forme protonique de la mordenite par les ions de sodium et qui a pour conséquence une diminution de la concentration des centres acides va certainement augmenter la sélectivité de l'isomérisation [98,128].

Le rapport D/I dépend de la dimension des pores de la zéolithe et spécialement de l'espace présent à proximité des centres actifs. Actuellement, les intermédiaires bimoléculaires et l'état de transition de la dismutation, contrairement à celles de l'isomérisation intramoléculaire sont très encombrants et leurs formation peut être inhibée en raison de contraintes stériques. Cela explique que le rapport D/I décroît avec le diamètre des cavités intercrystallines [129] : il est notablement plus petit sur la mordenite que sur la zéolithe de type Y et pratiquement égal à zéro sur la zéolithe ZSM-5. Par contre, une autre explication doit être trouvée pour expliquer la faible valeur du rapport D/I en cas de L'offretite. Dans ce cas, des limitations diffusionnelles vont restreindre la désorption du triméthylbenzène dont la dimension est plus grande que celle du p-xylène ; et sont responsables de la faible activité de dismutation [98].

II.4.5 Une méthode simple pour la détermination de l'importance relative du chemin intra- et intermoléculaire dans l'isomérisation des xylènes

Quoique la transformation d'un mélange constitué de xylènes marqués et normaux, permet de montrer l'évidence de la participation du *mécanisme d'isomérisation bimoléculaire*, cette méthode présente l'inconvénient d'être relativement complexe et, quand elle est employée [130,131], elle ne permet pas de quantifier son importance. Un simple moyen de révéler l'existence du *mécanisme bimoléculaire* est l'isomérisation directe *ortho* \leftrightarrow *para*. Mais cette réaction peut être soumise à des limitations diffusionnelles, les molécules d'o-xylènes restent dans les cristallites de la zéolithe assez de temps pour permettre d'achever plusieurs étapes d'isomérisation (vers le m- et après vers le p-xylène) [132].

Un autre moyen plus simple de détecter le *mécanisme bimoléculaire*, est qui ne présente pas ce dernier inconvénient ; est l'effet des alcanes branchés sur la vitesse d'isomérisation. En effet les isoalcanes inhibent la dismutation (et plus généralement les réactions de transalkylation) sans affecter le *mécanisme intramoléculaire* de l'isomérisation des xylènes [133].

Cette méthode nous permet de montrer que :

- Sur les zéolithes HEMT [134] et HBEA [135] ainsi que sur la silice-alumine [136], l'isomérisation des xylènes prend lieu seulement à travers un mécanisme mono-moléculaire (pas d'effets de méthylcyclohexane).
- Sur les aluminosilicates mésoporeux de type MCM-41 ayant un diamètre de pore de 30 Angstrom, l'isomérisation des xylènes s'effectue seulement à travers un processus intermoléculaire [136].
- Sur des échantillons de HFAU, l'isomérisation des xylènes s'effectue d'une part à travers un mécanisme mono-moléculaire et d'autre part à travers un mécanisme bimoléculaire. L'addition du méthylcyclohexane diminue la dismutation plus fortement que l'isomérisation [137].

II.4.6 Activité et stabilité des catalyseurs

La figure(II.6) montre que les zéolithes sont plus actives que les catalyseurs amorphes. Parmi les zéolithes, la mordenite présente une activité initiale très élevée, mais aussitôt elle se désactive rapidement au moins sous pression atmosphérique. Cette désactivation est due à une formation d'un composé polyaromatique très lourd "coke". Par contre, la zéolithe ZSM-5 n'est pratiquement pas désactivée. Sur cette zéolithe, des contraintes stériques inhibent la formation de plusieurs états de transition qui sont à l'origine de plusieurs étapes bimoléculaires de formation du coke. En contre partie le coke ne peut être formé que sur la surface externe de cette zéolithe [138,139].

La stabilité de la mordenite pourra être notablement améliorée [140,141]. C'est particulièrement le cas si elle est calcinée sous un air humide ; ce traitement permet d'éliminer préférentiellement les sites acides responsables de la forte activité du cokage [142]. La stabilité de la mordenite sera mieux améliorée si on opère sous pression d'hydrogène [141,143].

Finalement l'association de la fonction d'hydrogénation et la fonction acide nous permet de limiter la formation du coke et la désactivation ; mais il ne faut pas que la force d'hydrogénation du catalyseur soit très importante afin d'éviter les réactions secondaires d'hydrogénolyse et d'hydrocracking.

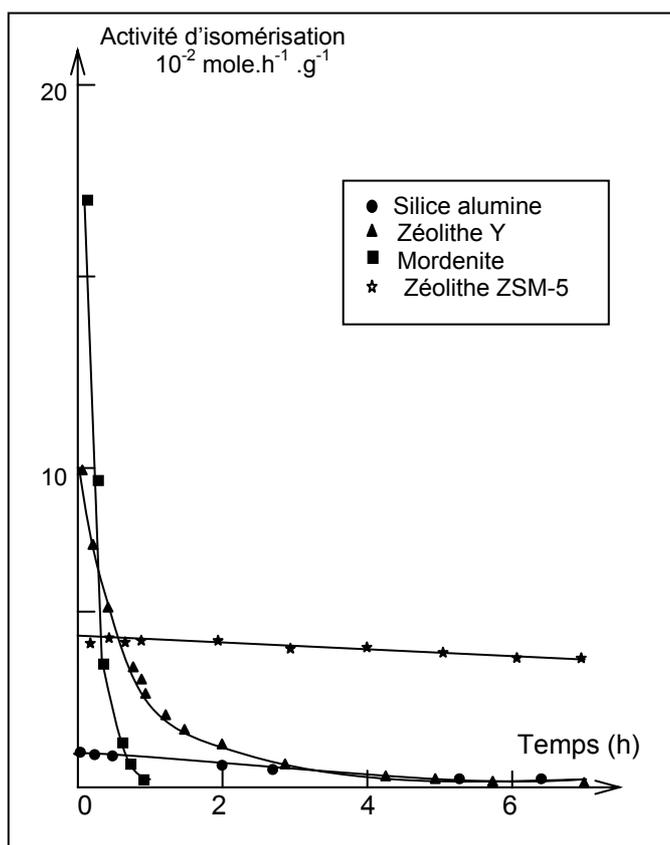


Fig. II.6 Isomérisation de l'o-xylène sur la mordenite, zéolithe Y, silice-alumine et la zéolithe ZSM-5 [98].

II.5 Isomérisation des hydrocarbures aromatiques en C₈ sur un catalyseur bifonctionnel

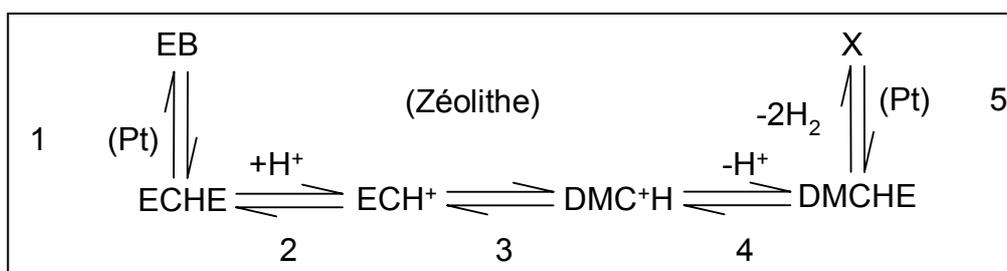
L'isomérisation de l'éthylbenzène exige la présence d'un catalyseur métal-acide bifonctionnel : puisque P.B.Weiz [144] a montré que le platine et les aluminosilicates utilisés séparément ne présentent aucune activité, alors que leur mélange est très actif. Sur ces catalyseurs, les xylènes peuvent être isomérisés sur des centres acides ou encore par une intervention successive des centres acides et hydrogénants comme dans le cas de l'EB.

Une variété de réactions secondaires peuvent être en plus observées :

- Dismutation des xylènes et l'EB sur des centres acides ;
- Désalkylation sur des sites acides ou métalliques ;
- Hydrogénation en naphténes sur des centres métalliques ;
- Hydrocracking à travers un mécanisme bifonctionnel.

II.5.1 Mécanisme d'isomérisation de l'éthylbenzène

Une étude de la cinétique de l'isomérisation de l'éthylbenzène [145], réalisé sur les catalyseurs : Platine Fluoré déposé sur une alumine et un mélange de Platine-inerte sur alumine avec alumine Fluoré nous a permis de proposer un schéma réactionnel représenté sur la figure(II.7) :

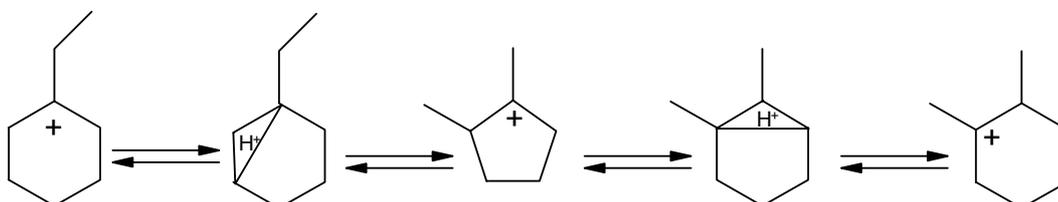


EB :éthylbénzène, ECHE et ECH⁺ :oléfines et carbocations avec un squelette d'éthylcyclohexane, DMCHE et DMCH⁺ : oléfines et carbocations avec un squelette de diméthylcyclohexane, X :xylènes

Fig. II.7 Chemin réactionnel de l'isomérisation de l'éthylbenzène.

L'éthylbenzène est hydrogéné en éthylcyclohexènes et en éthylcyclohexane sur des sites métalliques, les éthylcyclohexènes qui sont plus actifs ; sont isomérisés sur des centres acides en diméthylcyclohexènes et qui sont à leur tour deshydrogénés en xylènes sur des sites métalliques.

Sur des catalyseurs industriels, l'activité d'hydrogénation doit être assez suffisante pour accomplir les réactions d'hydrogénation et de deshydrogénation des intermédiaires oléfiniques plus rapidement et cela avant que la réaction de leur isomérisation puissent avoir lieu ; l'étape la plus lente du processus réactionnel est le réarrangement des carbocations éthylcyclohexyliques en diméthylcyclohexyliques (étape 3) e.g : dans l'isomérisation de l'éthylbenzène en o-xylène.



D'après *Nitta et Jacobs* [146], le mécanisme de la figure(II.7) est également valable pour l'isomérisation de l'éthylbenzène sur le catalyseur de type Pt- zéolithe.

II.5.2 Sélectivité de la transformation de l'éthylbenzène

Cette sélectivité dépend largement de la température de réaction [145,146].

- Aux basses températures, l'hydrogénation des aromatiques en naphènes est thermodynamiquement favorisée. En considérant la grande activité hydrogénante du catalyseur, la formation des naphènes peut devenir importante ; dans ce cas la température opérationnelle doit être choisie de manière à maintenir la composition des naphènes au-dessous de 10% [77].
- A haute température, les réactions de dismutation et de désalkylation deviennent prépondérantes, de plus, la désactivation devient plus rapide.

Les réactions secondaires de dismutation et de désalkylation seront plus importantes dès que les centres acides des catalyseurs deviennent plus forts ; donc la plupart des catalyseurs les plus sélectifs destinés à l'isomérisation de l'éthylbenzène doivent être d'acidité moyenne [145,146]. Ceci n'est pas surprenant étant donné que la force d'acide nécessaire à l'isomérisation du squelette oléfinique (en limitant la réaction à l'isomérisation de l'éthylbenzène) n'est pas aussi grande que celle nécessaire à la dismutation de l'éthylbenzène [147]. De plus, la réaction de dismutation qui semble probablement bimoléculaire nécessite une paire de centres acides, tandis que l'isomérisation des oléfines, qui semble *intramoléculaire* nécessite seulement un seul site acide de Brønsted. Les catalyseurs sont plus sélectifs lorsque leur densité de centres acides est moindre.

Finalement, comme pour l'isomérisation des xylènes, les zéolithes qui ne possèdent pas de grande activité pour les réactions de dismutation dues aux contraintes stériques (mordenite et surtout la ZSM-5) vont présenter un grand intérêt. Cet intérêt va être plus important si l'isomère p-xylène peut être privilégié pour des raisons de configuration de sa molécule comme c'est le cas de la zéolithe ZSM-5.

II.6 L'amélioration de la sélectivité des réactions d'isomérisation des xylènes

Durant ces dernières années, plusieurs études ont été consacrées à l'amélioration de la sélectivité des réactions d'isomérisation de la coupe aromatique en C₈ [148-150].

II.6.1 L'amélioration de la sélectivité par greffage de fragments organométalliques

Un groupe constitué de chercheurs de l'Institut Français du Pétrole et du laboratoire CNRS de la chimie de surface des organométalliques [148], ont mis en évidence la possibilité d'améliorer les propriétés catalytiques de la mordenite à pores larges et à pores réduites afin de maximiser la production en xylènes. En effet le catalyseur utilisé (dans ce cas, la mordenite) est une zéolithe synthétique et bifonctionnelle constituée d'une fonction d'hydrogénation : métal Pt ; et une fonction d'isomérisation acide (figure II.8, réaction 1 et 2) Malheureusement, l'utilisation de cette mordenite peut conduire à la formation de produits secondaires (triméthylbenzène et les aromatiques en C₁₀) dans les effluents, formés suite à la réaction de dismutation des xylènes (figure II.8, réaction 4 et 5). La formation de ces produits conduit à une perte considérable de xylènes. Afin d'améliorer la sélectivité de l'isomérisation au détriment de celle de la dismutation, une étude du greffage de fragments organométalliques volumineux dérivés de MgNp₂, (Np et le groupe Neopentyl), GeR₄ et SnR₄ (R=Me, Et, Bu, Ph) à été mener en premier lieu sur la silice qui pourra être considéré comme

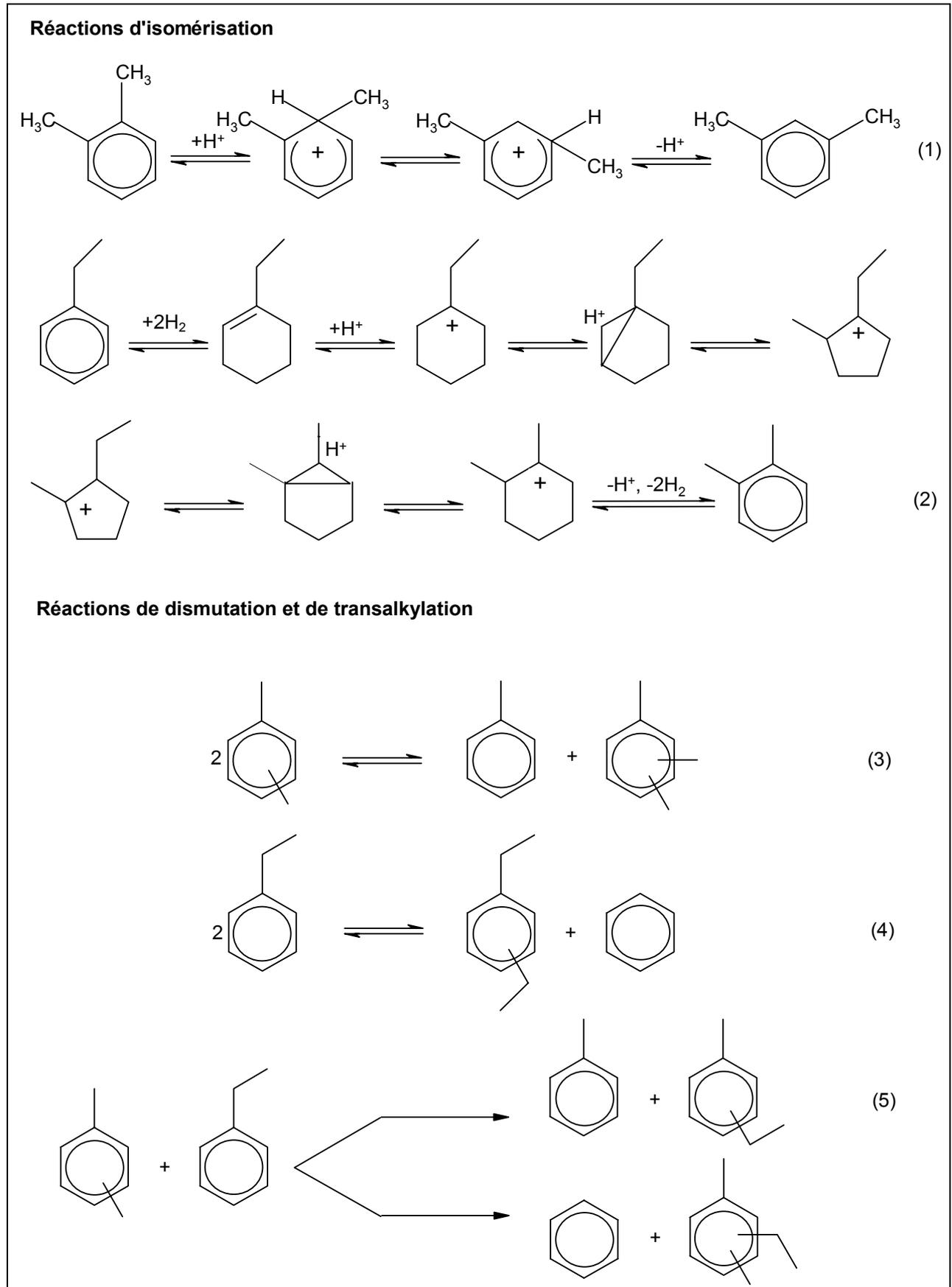


Fig. II.8 Les réactions de dismutation et d'isomérisation des xylènes [148].

un modèle pour la surface externe de la mordenite [151]. Quand le SnBu_4 , par exemple a été pris et mis en contact avec la silice à une température variant entre 50 et 150°C, il a réagi avec les groupes silanols et a conduit à la formation de très petites espèces greffées ($\equiv\text{SiO-SnBu}_3$) :



Sur la mordenite, SnR_4 réagit avec les silanols externes et probablement aussi avec les groupes acides présents sur les cristaux de la surface externe de la mordenite pour donner des entités similaires. Le greffage des trialkyl ou des espèces ($\equiv\text{SiO-MR}_3$ [M = Ge, Sn]) ne prend lieu que sur les surfaces externes et à l'entrée de pores des canaux de la mordenite.

En contre partie lorsque ces composés sont chauffés à plus de 350°C, il y a apparition de la réaction de désalkylation d'espèces greffées tris-(alkyl) [152].

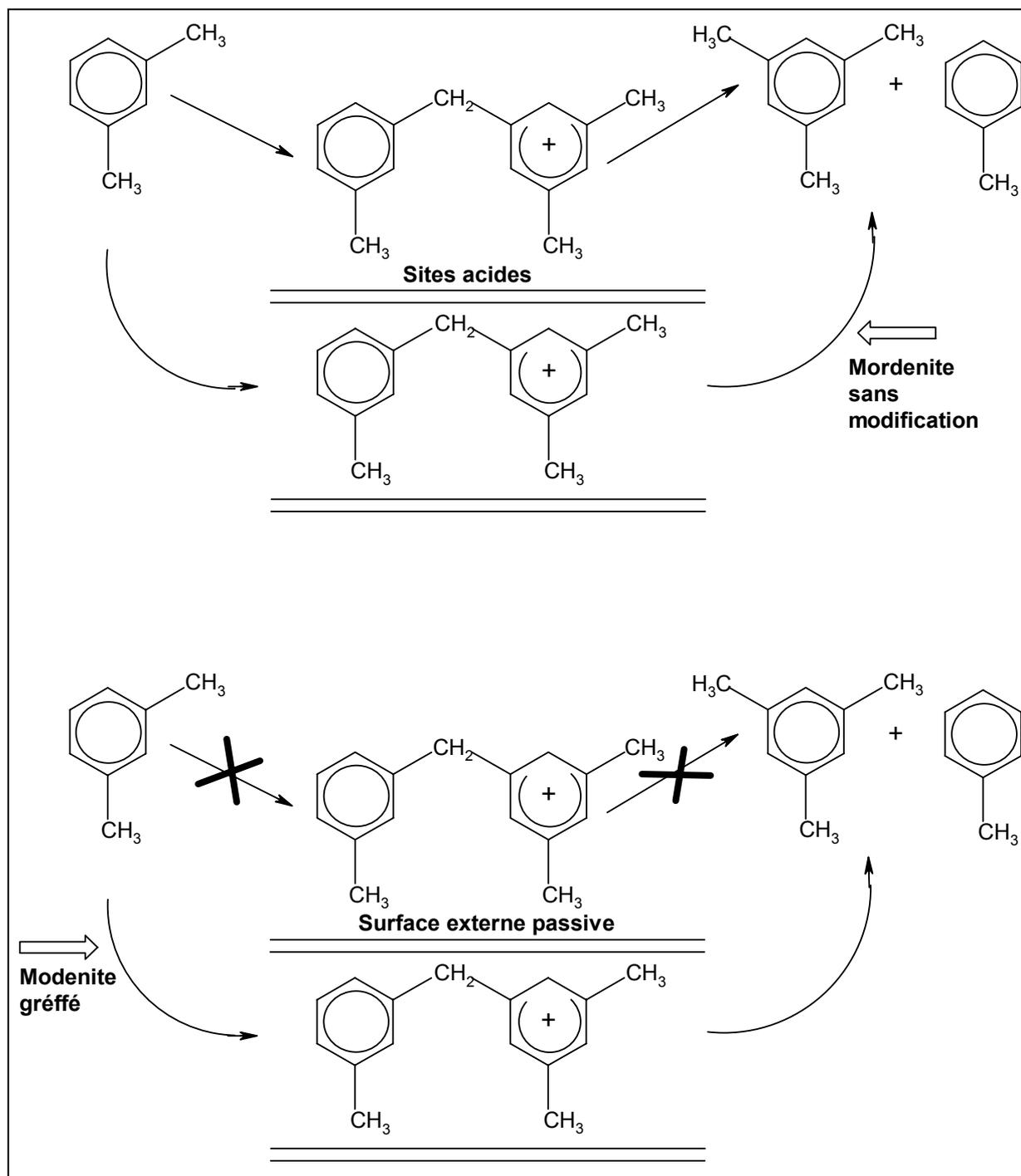


Fig. II.9 Schéma expliquant la théorie que la mordenite greffée réduit la formation des réactions indésirables via la Passivation des surfaces externes de la Mordenite [148].

Le greffage de complexes organométalliques ($ZrNp_4$ et GeR_4) sur la surface externe des cristaux de la mordenite, suivi d'une procédure de calcination a pour résultat une amélioration du comportement de ce catalyseur vis-à-vis la réaction d'isomérisation de la coupe C_8 . Un empoisonnement sélectif des sites acides sur la surface externe du catalyseur sans migration du métal greffé (Zr, Ge) durant la calcination est une explication très probable qui est à l'origine de ces améliorations. Avec d'autres précurseurs organométalliques (SnR_4 , $MgNp_2$), même si le greffage prend lieu à la surface externe de la mordenite, une migration du métal apparaît durant la calcination, et qui mène à la régénération des sites acides non sélectifs. Enfin on peut dire que le greffage des complexes organométalliques seul sur la surface externe n'est pas suffisant pour obtenir un meilleur comportement catalytique. La stabilité du métal greffé sur la surface externe durant le processus de calcination et de réduction doit être achevée.

II.6.2 L'amélioration de la sélectivité par traitement avec une solution aqueuse

E. Benazzi et al [149] ont réussi à améliorer la sélectivité des catalyseurs MOR (de rapport atomique Si/Al = 28) et MFI (Si/Al = 5) par leur traitement avec une solution d'hexafluorosilicate $(NH_4)_2SiF_6$. Les résultats de ce traitement montrent une légère augmentation du rapport atomique total Si/Al, mesuré par XRF (fluorescence des rayons X). De plus, ces résultats montrent aussi une augmentation du rapport Si/Al à la

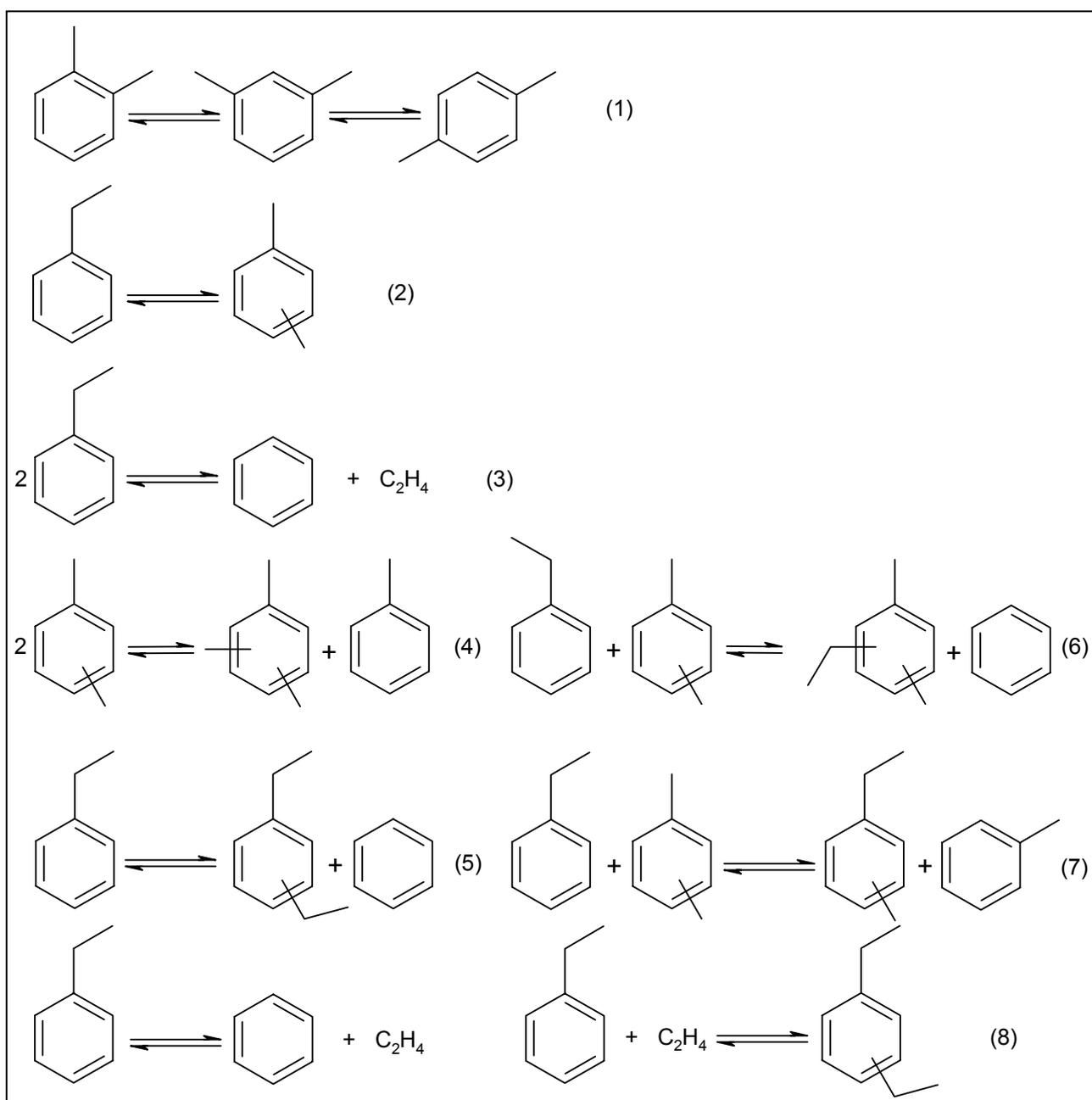


Fig. II.10 Les réactions principales dans l'isomérisation de la coupe aromatique en C_8 sur un catalyseur Pt/Al_2O_3+H -mordenite [149].

surface externe des cristaux de la zéolithe, déterminé par XPS (Spectroscopie de la Photo émission des rayons X). Donc plus la concentration de la solution aqueuse en $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ est grande, plus le rapport Si/Al à la surface externe des cristaux de la zéolithe est grand. Ces résultats indiquent que la solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ désalumine préférentiellement la surface externe de la MFI et la MOR.

II.6.2.1 Transformation du mélange o-xylène-éthylbenzène sur la zéolithe H-MOR

Sur un catalyseur bifonctionnel, Pt/ Al_2O_3 +H-Mordenite, opérant sous pression d'hydrogène, les réactions suivantes peuvent avoir lieu. Figure(II.10)

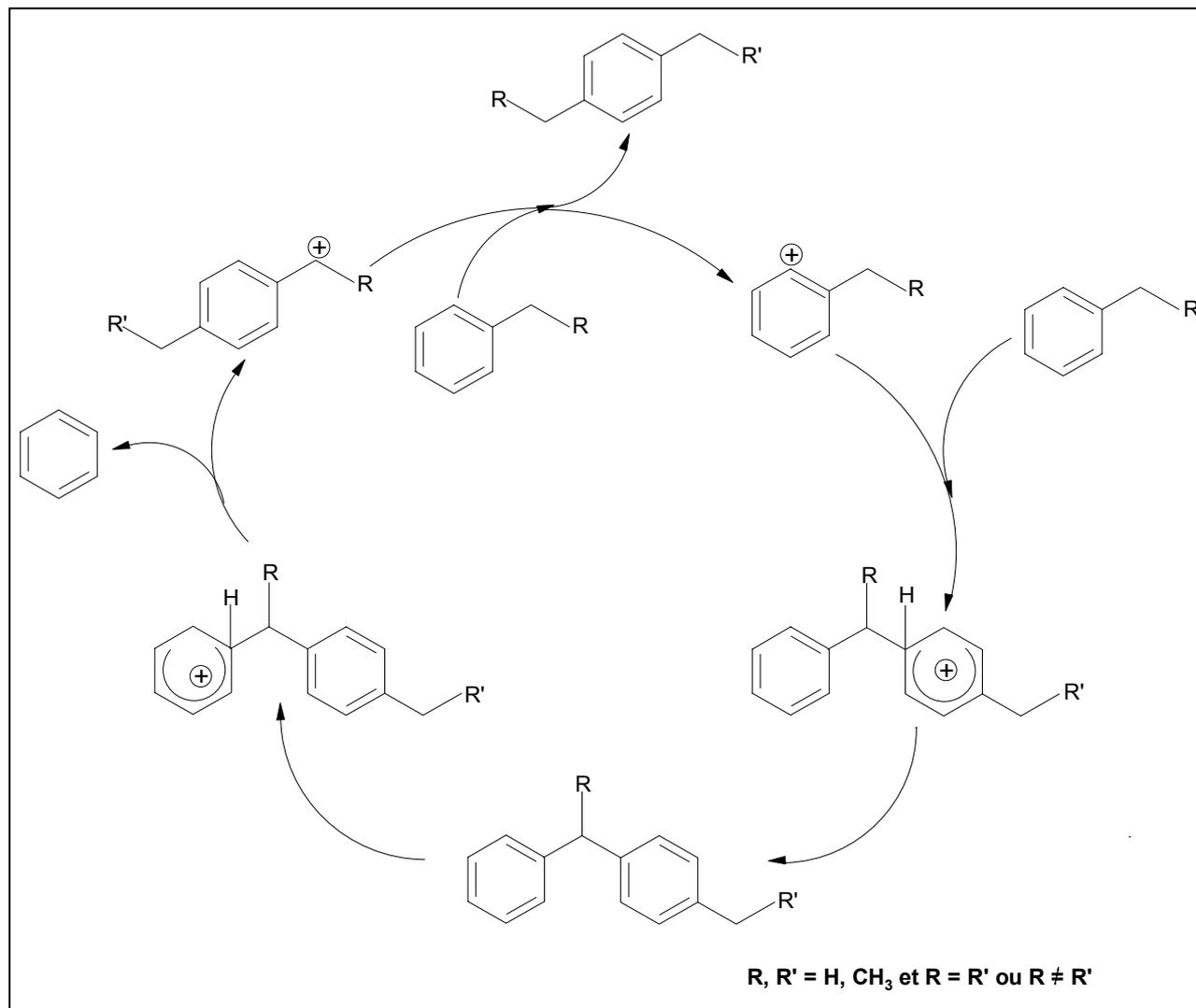


Fig. II.11 Mécanismes de dismutation et de transalkylation des alkylaromatiques [149].

L'isomérisation des xylènes (réaction 1) s'effectue via une réaction monomoléculaire, qui se traduit principalement par un déplacement ou un saut du radical méthyle de l'intermédiaire ion benzénium [98], et ceci nécessite la présence d'une fonction acide, alors que l'isomérisation de l'éthylbenzène en xylènes nécessite la présence de deux fonctions : acide et métallique (réaction 2). La première étape de cette dernière réaction consiste en une hydrogénation de l'éthylbenzène sur des sites platine en des intermédiaires d'éthylhexènes suivit d'une isomérisation de ces squelettes sur des sites acides et finalement la déshydrogénation des diméthylcyclohexènes en isomères de xylènes [153]. Simultanément les alkylcyclohexanes en C_8 et les cyclopentanes, et les alcanes en C_3 - C_5 seront formés par réaction d'hydrogénation, d'hydroisomérisation ou d'hydrocraquage. Autre réactions secondaires sont la désalkylation de l'éthylbenzène (réaction 3), la dismutation des xylènes (réaction 4), la dismutation de l'éthylbenzène (réaction 5), et la transalkylation entre xylènes et l'éthylbenzène (réaction 6-7). Tous ces réactions prennent lieu sur des sites acides et conduisent à une perte considérable des xylènes. La diminution de la sélectivité de dismutation, donc l'augmentation de la sélectivité de d'isomérisation, peut être reliée à l'élimination des sites

de non-sélectivité de forme de la surface externe des cristallites zéolithiques. En effet il est très bien connu que la dismutation des xylènes s'effectue via des intermédiaires volumineux de diphénylméthane [154,155], (figure II.11). Le même mécanisme est aussi responsable de la dismutation de l'éthylbenzène sur la H-MOR et pour les réactions de transalkylation entre les xylènes et l'EB (réaction 6 et 7). Seulement une petite partie de ces réactions peuvent avoir lieu à travers un mécanisme de désalkylation-alkylation (réaction 8) qui est proposé pour la dismutation de l'EB sur la H-MFI [156].

II.6.2.2 Transformation de l'o-xylène-éthylbenzène sur la zéolithe H-MFI

Il existe une importante différence entre les réactions observées sur les catalyseurs bifonctionnel H-MFI et H-MOR. Ces différences concernent principalement les réactions de l'EB. Dans le cas de la zéolithe H-MOR, la transformation de l'EB est relativement lente et s'effectue principalement par la dismutation, la transalkylation (avec les xylènes) et l'isomérisation. Alors que dans le cas de la zéolithe H-MFI, l'EB est rapidement désalkylé. Les réactions de dismutation et de transalkylation sont au moins 10 fois plus lente que celle de la réaction de désalkylation, et il n'y a pas d'isomérisation de l'EB en xylènes, car concernant cette réaction de désalkylation rapide de l'EB, les réactions de dismutations et de transalkylations doivent s'effectués probablement par le mécanisme de désalkylation-réalkylation [149].

Le traitement de la H-MFI par la solution hexafluorosilicate n'a pratiquement aucun effet sur la vitesse de transformation du m-xylène pur sous pression normale [157].

Les résultats des expériences effectuées montrent que le traitement des zéolithes H-MFI et H-MOR avec une solution hexafluorosilicate a différents effets sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs bifonctionnels constitués de zéolithes : Pt/Al₂O₃ et H-MOR ou H-MFI pour la transformation de la coupe aromatique en C₈ (éthylbenzène + o-xylène) sous pression d'hydrogène. L'activité des catalyseurs H-MOR est abaissée et cela est dû à un blocage partiel des accès aux canaux, alors que pour la H-MFI elle augmente et cela est dû à la diminution de la production du coke sur la surface externe des cristallites, causée par la formation du styrène résultant de la déshydrogénation de l'éthylbenzène. Pour les deux types de catalyseurs la sélectivité vers la dismutation des xylènes (qui se produit par l'intermédiaire d'un diphénylméthane encombrant) est réduite, d'où une augmentation de la sélectivité vers l'isomérisation.

Avec les catalyseurs H-MOR la sélectivité de dismutation pour l'EB est aussi réduite, alors qu'aucun changement n'est observé avec les catalyseurs H-MFI. Cette différence de comportement peut être expliqué par la différence qui existe entre les deux mécanismes de dismutation : dans les catalyseurs H-MOR la dismutation s'effectue par l'intermédiaire d'un diphénylméthane volumineux dont la formation est restreinte par les dimensions des pores de cette zéolithe. Dans le cas des catalyseurs H-MFI la dismutation s'effectue par les étapes de désalkylation-alkylation [149].

II.6.3 Sélectivité de forme des zéolithes

II.6.3.1 La zéolithe ZSM-5 : Un catalyseur de sélectivité de forme pour l'isomérisation des xylènes

La zéolithe ZSM-5 est un catalyseur de sélectivité de forme utilisé pour l'isomérisation des xylènes vers le p-xylène. La zéolithe ZSM-5 est un acide fort possédant une structure caractéristique contenant des canaux, qui permettent une diffusion moléculaire de la molécule si cette dernière possède une dimension appropriée. Ceci est connu sous le nom de *sélectivité de forme*. La préparation de cette zéolithe nécessite une cristallisation hydrothermique, qui se définit par une réaction se déroulant en solution aqueuse au-dessus de la température d'ébullition d'eau. De telles réactions prennent quelques jours de chauffage à environ 160°C (10-14 jours)[158].

La lettre M dans la zéolithe ZSM-5 se réfère à *Mobil* où a été découvert ce nouveau catalyseur dans ses laboratoires pour la première fois [159].

La zéolithe ZSM-5 a deux types d'intersection de canaux [159], avec des pores "fenêtres" de dimension 5,4 x 5,6 Angströms et 5,1 x 5,6 Angströms. Due à une légère différence de la forme de la molécule, le p-xylène diffuse à travers cette structure avec une vitesse 10 fois plus grande que celle de l'o- ou du m-xylène [160]. En plus, cette zéolithe contient des sites acides forts qui sont capables de catalyser les réactions d'isomérisation des xylènes [161]. La combinaison de cette acidité et la sélectivité de forme permettent à cette zéolithe de catalyser efficacement l'isomérisation des xylènes pour convertir l'o- ou le m-xylène (ou le mélange des deux) vers le p-xylène, ce dernier qui est extensivement utilisé dans l'industrie pétrochimique

pour la production du *téréphtalate* en sachant que 75% de la production mondiale annuelle utilise le catalyseur zéolithique ZSM-5 pour l'isomérisation des xylènes.

II.6.3.2 Propriétés de la ZSM-5 / formation du p-xylène

La ZSM-5 est une zéolithe, avec une symétrie orthorhombique. L'une des plus importantes caractéristiques de celle-ci est le rapport Si/Al. Pour des synthèses à pH inférieur à 10, la quantité de l'aluminium incorporé va augmenter et le rapport Si/Al sera entre 5 et 20 [162]. Ceci est dû à la stabilisation de la structure par l'interaction entre les charges positives et négatives. En même temps que le rapport Si/Al augmente ; la densité du cation et la force du champ électrostatique diminuent l'affinité de la surface zéolithique pour les sorbats polaires, donc la zéolithe riche en silice préfère les hydrocarbures à l'eau [161]. Dans ce sens, la capacité d'une zéolithe d'agir comme un catalyseur est déterminé par plusieurs propriétés qui sont, la présence des sites actifs (acide, basique, cationique,...etc.), l'arrangement spatial et la dimension des canaux et des pores [163].

Le fait que cette matière soit de sélectivité de forme est due au fait que la quasi-totalité des sites actifs sont présents dans les pores ou les cavités intercrystallines et ayant des dimensions proches de celles des molécules [160]. Ces propriétés permettent effectivement au ZSM-5 d'agir comme des "*Tamis Moléculaires*" avec des propriétés d'adsorption caractérisées, et d'être aussi utilisé dans la production du p-xylène à partir de l'o-xylène [161]. Dans ce contexte la, les catalyseurs *Friedel* et *Crafts* causent l'isomérisation qui est accompagnée par la réaction de transalkylation qui mène à la formation du toluène et du triméthylbenzène [164]. Le rapport élevé de l'isomérisation à la dismutation qui est observé avec la ZSM-5 est due au fait que les dimensions des pores de celle-ci coïncident avec le diamètre des molécules de xylènes [164]. Dans ce cas le mécanisme est mono-moléculaire et apparaît par un saut du radical méthyle [164]. Dans ce sens, la ZSM-5 est un catalyseur très important pour la conversion de l'o-xylène vers le p-xylène.

II.6.4 L'amélioration de la sélectivité par traitement CVD

Takashi et al [150], ont proposés que le dépôt chimique en phase vapeur CVD (*Chemical Vapor Deposition*) du silicone alkoxyde $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ est une technique très utile pour contrôler l'ouverture des pores de la zéolithe. En se basant sur le fait que le dépôt du $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ se produit seulement sur la surface externe, la CVD ne change ni les dimensions des pores, ni les propriétés d'acidité à l'intérieur des pores. Le dépôt de la silice rétrécit les dimensions de l'ouverture des pores et simultanément désactive la surface externe parce que la silice (inerte), va effectuer un revêtement de cette surface.

Donc, la sélectivité de forme du catalyseur H-ZSM-5 va être amélioré soit par rétrécissement des dimensions de l'ouverture des pores ou par l'inactivation de la surface externe.

Comme il est indiqué sur la figure(II.12), la fraction de l'isomère para dans les xylènes obtenus par isomérisation de l'o-xylène augmente avec l'augmentation de la composition en silice du catalyseur, en indiquant que la méthode de dépôt chimique en phase vapeur CVD [165] conduit à une formation sélective du p-xylène, sans l'influence du type de la réaction [150].

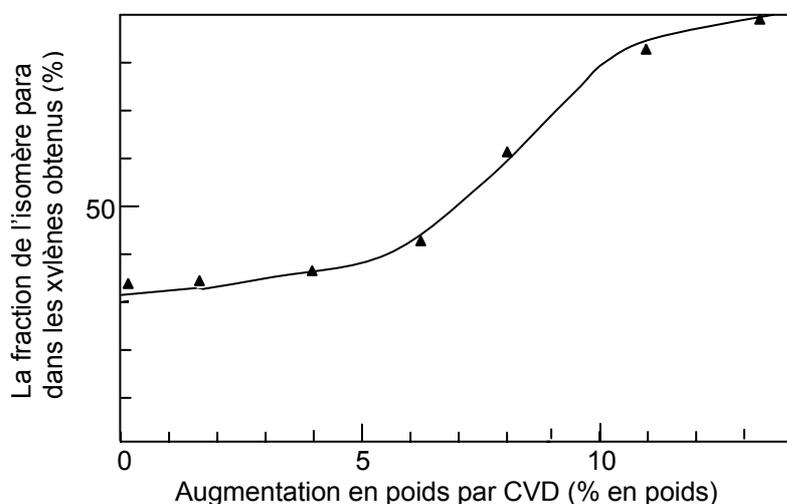


Fig. II.12 Le changement de la fraction de l'isomère para dans les xylènes obtenus par augmentation de la composition en silice par la CVD (dépôts chimiques en phase vapeur) appliquée à l'isomérisation de l'o-xylène [150].

II.6.5 Autres travaux d'amélioration de sélectivité

Durant ces dernières années plusieurs techniques de production sélective du p-xylène sur les catalyseurs H-ZSM-5 modifiés ont été publiées [166-174]. *Kaeding et al* [166-168], ont proposé que les catalyseurs H-ZSM-5 préparés avec les oxydes de P, Mg, ou de B produisent sélectivement le p-xylène, ils ont proposé que la réduction des dimensions des pores soit requise pour la formation sélective du p-xylène. *Yashima et al* [169,170], ont trouvé que le p-xylène est produit avec une sélectivité élevée, quand le catalyseur H-ZSM-5 est traité sous vapeurs d'eau à 1223°K. Ils ont suggéré que la sélectivité en p-xylène n'est fonction que des propriétés acides de la zéolithe.

II.6.6 Caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs et du mécanisme d'isomérisation

L'importance relative des mécanismes d'isomérisation dépend largement de l'acidité du catalyseur. Cet effet d'acidité a été montré en utilisant une série de catalyseurs commerciaux de type HFAU ayant des rapports Si/Al allant de 4 à 100 [137], dont l'acidité a été déterminé quantitativement par adsorption de la pyridine suivie d'une spectroscopie infrarouge (IR). Contrairement à ce que l'on prévoyait [175-177], la force des sites protoniques et le degré de transformation du m-xylène ont augmenter avec le N_{Al} : le nombre d'atomes d'aluminium dans les échantillons commerciaux de HFAU [137].

Pour une conversion approximativement de 7% du m-xylène le rapport D/I (dismutation/isomérisation) décroît, alors que la sélectivité en p/o croît avec le N_{Al} . Ce changement qui est le contraire à ce que l'on attendaient de l'effet positive de la densité des sites acides sur le processus bimoléculaire, peut être expliqué par le fait que les sites acides forts dans les échantillons les moins désaluminés ont tendance à transformer les intermédiaires diphenyl-méthane issus des réactions de dismutation et de transalkylation en des précurseurs de coke (déterminés plus loin dans la composition du coke [178]). Sachant qu'aucun précurseur de coke ne peut être formé à partir des intermédiaires de l'isomérisation mono-moléculaire [179] les sites acides les plus forts ne vont catalyser que cette dernière réaction.

L'effet de désactivation par le coke sur la sélectivité des zéolithes HFAU a été étudié [180]. Plus le N_{Al} est grand et plus rapide sera la vitesse de formation du coke (désactivation). L'IR des régions hydroxyles montre qu'avec les échantillons les moins désaluminés, les acides les plus forts sont les premiers à être désactivés. Les rapports D/I et p/o des catalyseurs frais et désactivés ont été comparés et ceci pour les mêmes valeurs de conversion : la désactivation cause une augmentation du rapport D/I et une diminution importante du rapport p/o. Ceci veut dire que la désactivation a un effet plus important sur le mécanisme monomoléculaire que sur le mécanisme bimoléculaire d'isomérisation. Ceci confirme que les sites acides les plus forts qui se désactivent très rapidement sont très sélectifs pour l'isomérisation mono-moléculaire. En contre partie les molécules du coke inter-réagissent préférentiellement avec les sites acides les plus forts et donc ils sont probablement formés sur ces derniers.

Alors, si on considère que la force de l'acide est celle qui détermine le rapport de sélectivité d'isomérisation B/M (le rapport entre la vitesse d'isomérisation bi-moléculaire et celle mono-moléculaire) sur les zéolithes HFAU, cette caractéristique seul ne peut pas expliquée le changement de cette sélectivité en allant d'un catalyseur à un autre. Car si on prend la silice-alumine, la MCM-41 (Si/Al=10) et la HFAU (Si/Al=100) qui possèdent les mêmes densités et la même distribution des forces de leurs sites acides, ils présentent différentes sélectivités en ce qui concerne le rapport B/M : égale à 0 pour la silice-alumine, ∞ avec la MCM-41 (Si/Al=10) et 1.2 avec la HFAU (Si/Al=100). L'effet de l'acidité de Lewis sur cette sélectivité peut être rejetée puisque la silice-alumine et la MCM-41 (Si/Al=10) possèdent toute les deux la même distribution de force de leurs sites Lewis. Donc, la différence dans le rapport de sélectivité B/M concernant les trois catalyseurs, ne peut être liée à la différence d'acidité et donc elle peut être reliée à la différence de porosité. Le système dimensionnel des canaux (une, deux, trois dimensions) peut en plus jouer un rôle dans le rapport B/M, puisque la réaction sélective de l'isomérisation bi-moléculaire qui a été démontré avec les aluminosilicates HMCM-41 a été proposé être due à la présence de long canaux, réguliers et interconnectés : les molécules m-xylènes diffusent tout au long de ces canaux sans aucune possibilité de désorption avant leurs sortie et donc ils subissent une succession de réactions de dismutation et de transalkylation avec la formation des molécules o- et p-xylènes. Ce nouveau type de sélectivité de forme est appelé « *sélectivité de forme des canaux* » [181,182].

II.7 Isomérisation des aromatiques

II.7.1 Introduction

Les hydrocarbures aromatiques, qui sont principalement obtenus par reformage catalytique, ont pour principal débouché la production de carburant. Dans une moindre mesure ils doivent aussi répondre à la demande en matières premières aromatiques de l'industrie pétrochimique, principalement orientée vers le benzène, l'orthoxyène et surtout le paraxylène, isomère le plus recherché parmi les trois xylènes [183].

II.7.2 Schéma global d'un "complexe aromatique"

La figure (II.13) présente l'ensemble des étapes de séparation et de purification en vue de la production de BTX à partir des *charges aromatiques* provenant essentiellement du *reformatage catalytique* et de la *pyrolyse* (vapocraquage) de naphtha. Cette "essence aromatique" subit un traitement préliminaire par fractionnement et/ou par hydrogénations sélectives (surtout pour l'essence de pyrolyse).

Les produits non aromatiques sont ensuite éliminés par extraction par solvant. Le benzène et le toluène purs sont obtenus par distillation. La production de benzène peut être optimisée par hydrodésalkylation du toluène. Lorsque la coupe aromatique provient d'un reformat, et si l'on souhaite produire de l'orthoxyène (oX), ce dernier est obtenu par distillation des aromatiques en C₈ (*par superfractionnement*).

Le pX est séparé ensuite par *crystallisation*, ou bien et surtout par adsorption. Le raffinat, riche en méta-xylène (mX), est enfin traité par *isomérisation catalytique* qui redonne un mélange aromatique en C₈, dans lequel la proportion des xylènes est pratiquement celle de l'équilibre thermodynamique et d'où il faut à nouveau séparer les produits recherchés. On crée de cette manière une véritable "*boucle aromatique*" qui permet en définitive d'épuiser la totalité du mX ou, le cas échéant, d'effectuer un soutirage de C₈ en mélange, pour des usages déterminés [183].

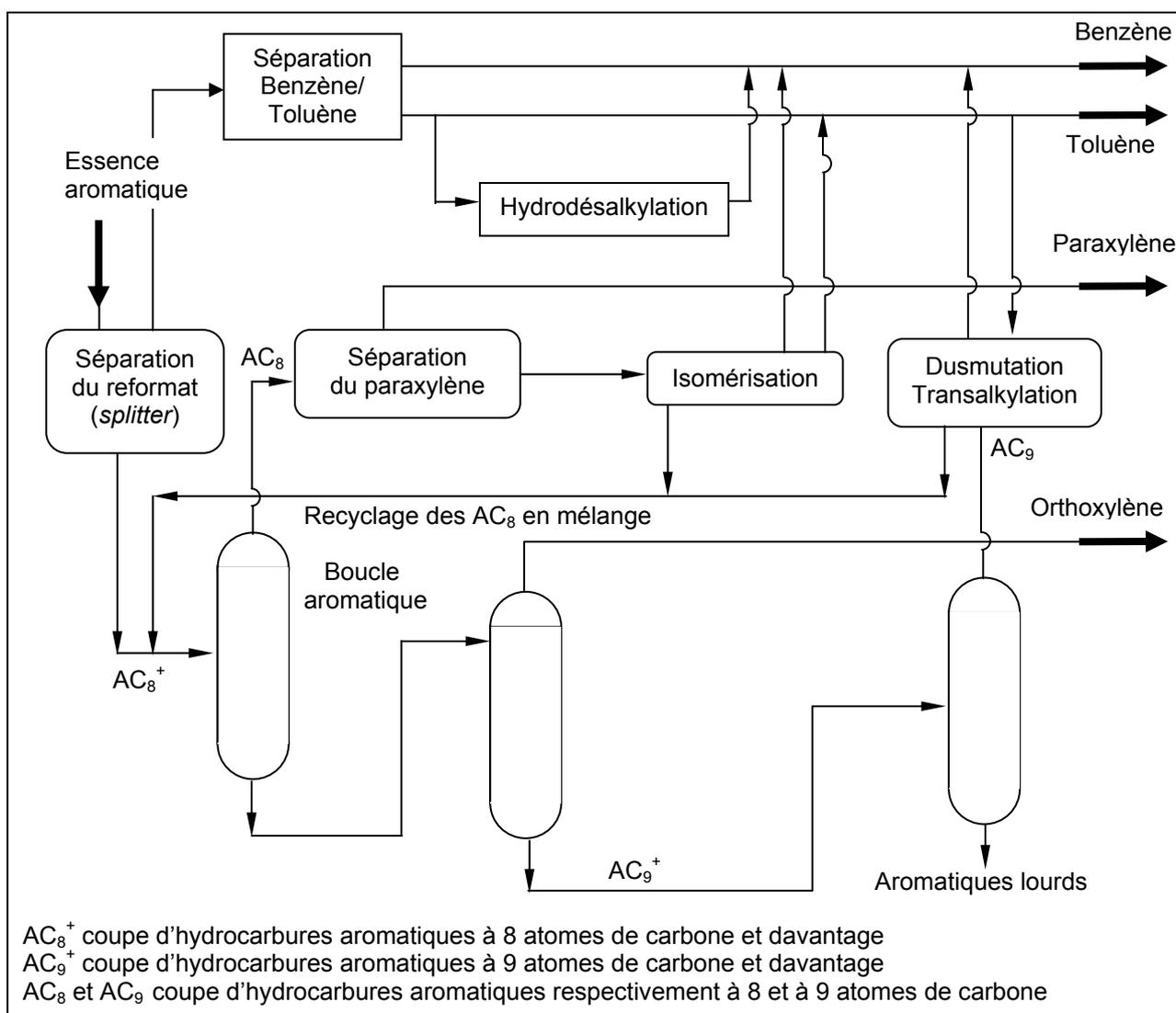


Fig. II.13 Schéma de base des traitements des aromatiques en C₈ (complexe aromatique) [183].

II.7.3 Isomérisation des aromatiques en C₈

II.7.3.1 Généralités

La coupe C₈ aromatique traitée par le complexe pétrochimique provient essentiellement du reformage catalytique de naphthas lourds et, dans une moindre mesure, du vapocraquage de naphthas. Cette coupe aromatique contient les trois xylènes (pX, mX et oX) dans des proportions voisines de celles de l'équilibre thermodynamique, et l'éthylbenzène à des concentrations supérieures.

Bien que présent en quantité minoritaire ($\approx 20\%$) dans les aromatiques en C₈, le *paraxylène* connaît les applications les plus importantes puisque 70% des xylènes sont consommés sous forme de pX. Ce dernier, par l'intermédiaire du diméthyl-téréphtalate (DMT) et surtout de l'acide téréphtalique pur (PTA), est à l'origine de polyesters tels que les fibres, les résines et les films de polyéthylène-téréphtalates (PET).

L'orthoxylène, présent en quantité voisine de celle du pX, constitue également un isomère relativement recherché car il conduit à l'anhydride phtalique, matière de base pour l'obtention de plastifiants.

Le métaxylène constitue l'isomère majoritaire ($\approx 40\%$), mais il est de bien moindre intérêt. Il sera donc transformé par isomérisation catalytique.

Enfin, l'éthylbenzène présent dans la coupe C₈ aromatique sera également traité dans l'unité d'isomérisation.

II.7.3.2 La réaction d'isomérisation des aromatiques en C₈

La coupe à isomériser est en général constituée essentiellement de mX et d'EB. Elle peut contenir des quantités importantes d'oX lorsque, en fonction du contexte, cet isomère n'est pas séparé par distillation. Les teneurs en pX dans la charge d'isomérisation sont très faibles puisque celle-ci constitue le raffinat de l'unité de séparation du pX qui se trouve en amont.

Les quantités relatives des quartes isomères en C₈ à l'équilibre thermodynamique à 400°C sont les suivantes :

$$\text{EB} = 7\% ; \quad \text{pX} = 23\% ; \quad \text{mX} = 47,5\% ; \quad \text{oX} = 22,5\%$$

Ces pourcentages varient assez peu avec la température. Il en résulte que la conversion du mX par passe est toujours faible et le volume du recyclage des aromatiques en C₈ non convertis, toujours important. Une valeur typique du rapport volumique (recyclage/charge fraîche) est 3 [183].

Pour les trois isomères de xylènes leurs équilibres thermodynamique est donné dans le tableau suivant :

Tab. II.1 Distribution des isomères du xylène à l'équilibre thermodynamique [184].

Température (°C)	% xylènes		
	méta	ortho	para
200	53,06	25,08	21,46
250	52,54	24,86	22,60
300	51,97	24,67	23,36
350	51,44	24,44	24,10
400	50,86	24,32	24,86
450	50,35	24,08	25,56
500	49,83	23,81	26,36

On observe que pour tout le domaine de température considéré, la proportion de l'isomère méta est beaucoup plus supérieur à celle des deux autres isomères [184].

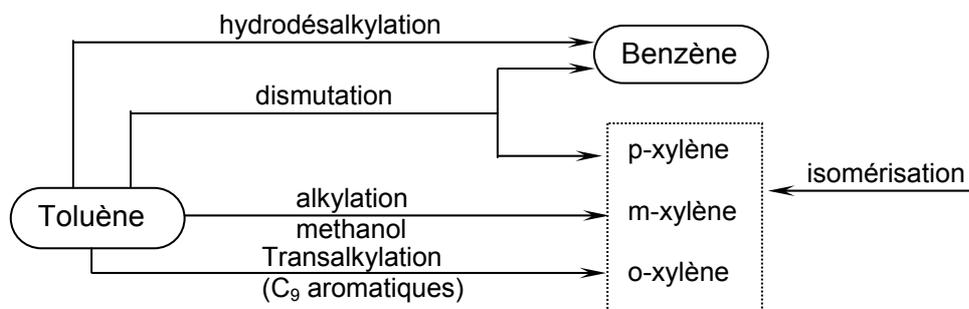
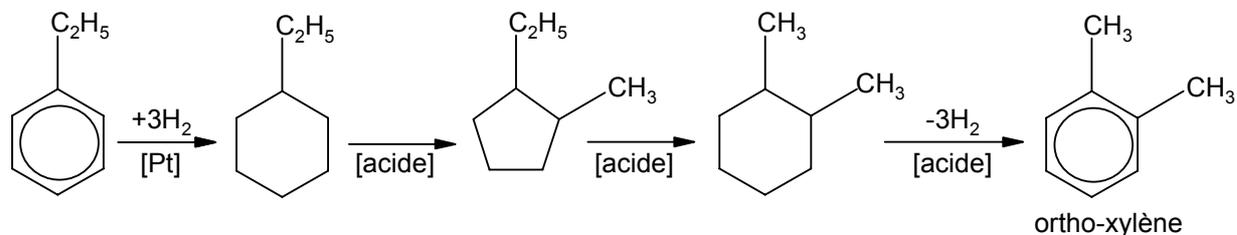


Fig. II.14 Schéma des procédés de conversion des aromatiques BTX [184].

L'isomérisation des trois xylènes entre eux se produit suivant un mécanisme monofonctionnel par l'intermédiaire de carbocations et nécessite seulement l'intervention d'une fonction acide qui est apportée aujourd'hui, pratiquement dans tous les cas, par une *zéolithe*.

Tous les procédés industriels permettent d'isomériser les xylènes. La transformation de l'EB dépend, en revanche, du procédé en question. Il existe actuellement deux types : les procédés isomérisant l'EB en un mélange de C₈ aromatiques, et ceux désalkylant l'EB en benzène. Cette caractéristique est naturellement liée à la nature du catalyseur et aux conditions de mise en œuvre.

Comparée à celle des xylènes, l'isomérisation de l'EB est plus lente car plus complexe : elle fait intervenir plusieurs étapes successives comportant la *formation des naphènes* (cycloalcanes) en C₈,



Ces différentes étapes réactionnelles exigent la présence simultanée d'une fonction *acide* et d'une fonction hydro-déshydrogénante.

Le catalyseur est constitué, dans la très grande majorité des cas, d'une zéolithe et d'un métal noble (le Platine) capable d'hydrogéner rapidement le noyau benzénique. Il opère dans les conditions de température et de pression permettant de maintenir une proportion faible mais suffisante (quelques pourcent) de naphènes en C₈ : 380 à 440°C et 1 à 2 Mpa [183].

II.7.3.3 Principaux procédés industriels

Tous les procédés utilisent des catalyseurs mis en œuvre en *lit fixe* et opérant en *phase vapeur sous pression d'hydrogène*.

La coupe C₈ aromatique recueillie est recyclée dans l'unité de séparation du pX (boucle aromatique).

Les procédés se classent en deux catégories selon qu'ils permettent d'isomériser les trois xylènes et l'EB, ou d'isomériser les trois xylènes seulement et de désalkyler l'EB en benzène.

II.7.3.3.1 Isomérisation des trois xylènes et de l'éthylbenzène

Les procédés :

Aris de VEB Leuna Werke ;

Isolene II de Toray;

Isomar de UOP;

Octafining de Arco-Engelhard.

Mettent en œuvre des catalyseurs industriels (respectivement Kontakt 8831, Isolene II, I9 et O-750). Ceux-ci sont très vraisemblablement, à base de platine déposé sur un support mixte contenant une proportion non divulguée d'une zéolithe qui est probablement la mordenite.

Tous les procédés sont capables d'atteindre des approches à l'équilibre du p-xylène (AE_{pX}) supérieurs à 90%, où :

$$AE_{pX} = \frac{(pX_{charge}) - (pX_{effluent})}{(pX_{charge}) - (pX_{thermodyn})} \cdot 100$$

avec pX_{charge} : teneur pondérale en pX dans la charge ;

$pX_{effluent}$: teneur pondérale en pX dans l'effluent ;

$pX_{thermodyn}$: teneur pondérale en pX dans le mélange [pX+mX+oX] à l'équilibre thermodynamique à la température de réaction [183].

II.7.3.3.2 Isomérisation des trois xylènes et désalkylation de l'éthylbenzène

Les procédés appartenant à cette catégorie utilisent une zéolithe dite à ouverture intermédiaire de pores, comme la ZSM-5 par exemple. Les catalyseurs sont généralement constitués d'une faible teneur de métal sur un support mixte contenant ce type de zéolithe.

On peut citer les procédés :

- *Aris* de Veb Leuna Werke avec catalyseur Kontakt 8835 ;
- *Isomar* de UOP avec catalyseur I-100 ;
- *MHTI* (Mobil High Temperature Isomerisation) ou *MHAI* (Mobil High Activity Isomerisation) de mobil ;
- Un procédé utilisant une zéolithe particulière dénommée Encilite, développé par trois entités indiennes : *IPCL* (Indian Petrochemicals Corporation Ltd), *NCL* (National Chemical Laboratory) et *ACC* (Associated Cement Companies).

II.7.3.4 Intégration d'une isomérisation dans un complexe industriel

Les unités de séparation du pX et d'isomérisation des C₈ aromatiques sont les pièces maîtresses d'une boucle de production d'aromatiques qui comporte en outre les unités suivantes de séparation physique :

- Colonne de fractionnement des aromatiques en C₉₊ (neuf atomes de carbone ou davantage) et éventuellement de l'oX,
- Colonne de recyclage qui permet d'éliminer les produits légers formés (paraffines de C₁ à C₆, benzène, toluène).

La figure(II.13) donne un exemple de la boucle de production d'oX et de pX.

Un complexe de production d'aromatiques pourra comporter, en plus de la boucle précédente, d'autres unités de transformations catalytiques de manière à, par exemple, maximiser la production de pX à partir soit du toluène seul (par dismutation), soit d'un mélange de toluène et d'aromatiques en C₉₊ (par transalkylation).

II.7.4 Procédés industriels d'isomérisation des xylènes

II.7.4.1 Introduction

Le benzène et le paraxylène, aromatiques essentiels pour l'industrie chimique, résultant de la séparation des hydrocarbures benzéniques formés par reformage catalytique (environ 65%) et par vapocraquage (environ 30%). Diverses transformations sont nécessaires pour adapter la distribution de ces hydrocarbures à la demande (sur-production de toluène, métaxylène et triméthylbenzènes, déficit de benzène et le paraxylène).

L'essence aromatique provenant du reformage catalytique ou de vapocraquage conduit, par distillation, à du benzène et du toluène pur et à des coupes C₈ et C₉₊. La coupe C₈ aromatique contient de l'éthylbenzène (15 à 20% si elle provient du reformage, 50% si elle provient du vapocraquage) et le mélange des xylènes à l'équilibre thermodynamique : environ 25% d'ortho, 50% de méta et 25% de para. Le coût de la séparation par distillation de l'éthylbenzène étant trop élevé, seuls le paraxylène et éventuellement l'orthoxylène seront séparés. L'isomère para est obtenu par séparation sélective sur une zéolithe : procédés Parex d'UOP, Aromax de Toray ou Eluxyl de l'IFP. La coupe C₈ résiduelle est alors transformée dans une unité d'isomérisation, l'objectif étant d'obtenir le mélange quasi équilibré des xylènes tout en transformant l'éthylbenzène en produits de valeurs : xylènes, benzène.

Si les catalyseurs zéolithiques employés présentent toujours une fonction acide pour l'isomérisation des xylènes, leurs autres caractéristiques dépendent du mode de transformation souhaité pour l'éthylbenzène.

II.7.4.2 Procédé ISOMAR *

Le procédé ISOMAR de l'UOP est utilisé pour maximiser la récupération d'un isomère particulier à partir d'un mélange d'isomères aromatiques en C₈. Ce procédé est souvent appliqué pour la récupération du pX, mais il peut être aussi utilisé pour récupérer l'oX ou le mX. Le terme "mélange de xylènes" est utilisé pour décrire un mélange d'isomères aromatiques en C₈ contenant un équilibre de distribution des : pX, oX, mX et l'éthylbenzène (EB). Dans le cas envisagé pour la récupération du pX, un mélange de xylènes alimente l'unité *Parex* où le pX est préférentiellement extrait avec une pureté de 99,9% en poids et à une récupération de 97% en poids par passe. Le raffinat issu de l'unité *Parex* presque entièrement exempt de pX, est envoyé vers l'unité *Isomar*. L'unité *Isomar* établit un équilibre de distribution d'isomères de xylènes, en créant du pX additionnel à partir des isomères mX et oX restants. Les effluents de l'unité *Isomar* sont recyclés vers l'unité *Parex* afin de séparer le pX additionnel. Dans ce sens là, les isomères oX, mX et l'EB sont recyclés jusqu'à leurs épuisements.

II.7.4.2.1 Catalyseurs

UOP offre les catalyseurs I-9 et I-210 pour l'isomérisation de l'EB et les catalyseurs I-100 et I-300 pour la désalkylation de l'EB. Le choix du catalyseur dépend du complexe aromatique et de ces objectifs.

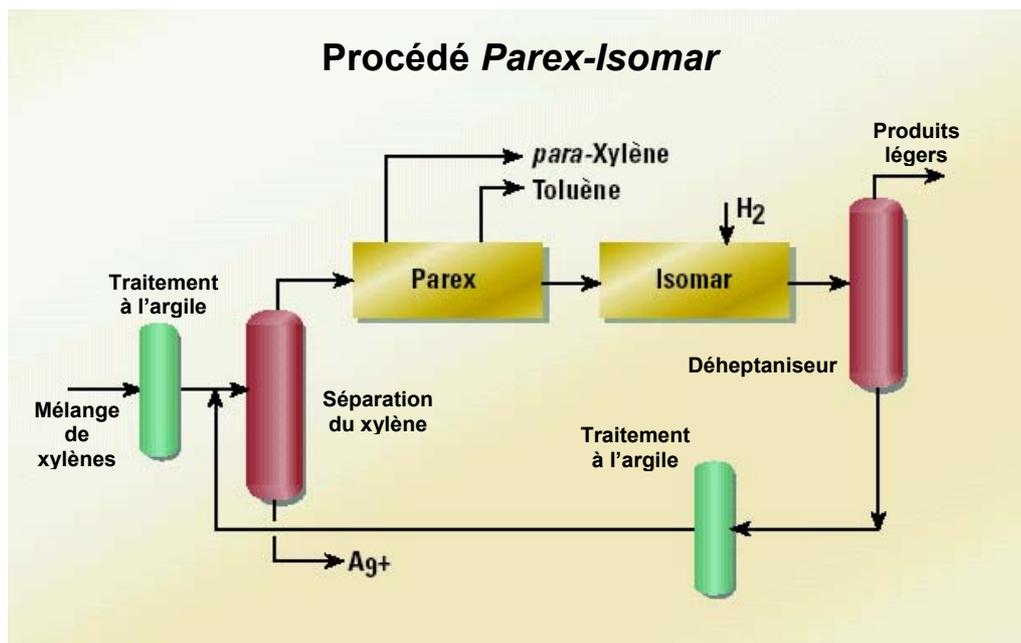


Fig. II.15 Schéma technologique de la boucle typique : Parex-Isomar *

II.7.4.2.2 Description du procédé

L'unité *Isomar* est toujours combinée avec une autre unité de récupération pour un ou plusieurs isomères de xylènes. Généralement elle est combinée avec le procédé *Parex* pour la récupération du pX, comme il est montré dans le schéma d'écoulement *Parex-Isomar* figure (II.15). Dans ce schéma, un mélange frais de xylènes alimente la colonne de xylènes, qui est conçue soit pour récupérer l'oX au fond de cette dernière, ou simplement pour rejeter les composés aromatiques C₉₊ afin de préserver les spécifications de l'alimentation de l'unité *Parex*. La partie supérieure de la colonne est ensuite dirigée vers l'unité *Parex* où 99% en poids du pX est produit à 97% en poids de récupération par passe. Le raffinat de l'unité *Parex* contenant moins de 1% en poids de pX est ensuite envoyé vers l'unité *Isomar*.

L'alimentation de l'unité *Isomar* est en premier lieu combinée avec le gaz de recyclage riche en H₂ et un gaz d'appoint frais pour remplacer la petite quantité d'H₂ consommée dans le réacteur. Cette alimentation combinée est donc préchauffée par un échangeur de chaleur utilisant les effluents du réacteur, puis vaporisée dans un réchauffeur à flamme pour atteindre la température opérationnelle du réacteur. L'alimentation chaude à l'état vapeur est ensuite envoyée vers le réacteur, où elle traverse radialement le lit catalytique. Les effluents du réacteur sont refroidis par un échangeur utilisant comme fluide réfrigérant le mélange de croisement de celui de l'alimentation, puis ils sont envoyés vers un séparateur.

Le gaz riche en H₂ est récupéré au sommet du séparateur et va être recyclé vers le réacteur. Une petite quantité de gaz de recyclage est purgé afin de se débarrasser des produits légers provenant de la boucle de recyclage du gaz. La partie liquide du séparateur est utilisée comme charge pour la colonne déheptaniseur ; la partie récupérée au sommet de la colonne est refroidie et séparée en phase liquide et vapeur, la partie gazeuse est envoyée vers le système fuel gaz. La partie liquide est recyclée vers la colonne débutaniseur de l'unité platforming afin de récupérer le benzène contenu dans ce débit et cela soit par extraction avec le sulfolane, ou soit au moyen de l'unité d'extraction benzène-toluène. La fraction C₈₊ récupérée au fond du déheptaniseur est traitée puis combinée avec une alimentation fraîche du mélange en xylènes pour être recyclée vers la colonne des xylènes.

UOP a breveté plus d'unités d'isomérisation que n'importe qui d'autre dans le monde. La première unité *Isomar* a démarré en 1967. Depuis ce temps, UOP a breveté un total de 54 unités *Isomar* à travers le monde. UOP est la seule qui possède les brevets de la technologie d'isomérisation des xylènes qui offre en même

* Isomar™ process, UOP *Aromatics and Derivatives* technical paper.

temps des catalyseurs pour l'isomérisation de l'EB et la désalkylation de l'EB. Ce choix multiple du catalyseur donne à UOP une flexibilité croissante pour le design des complexes aromatiques permettant de satisfaire la demande du marché en produits désirés.

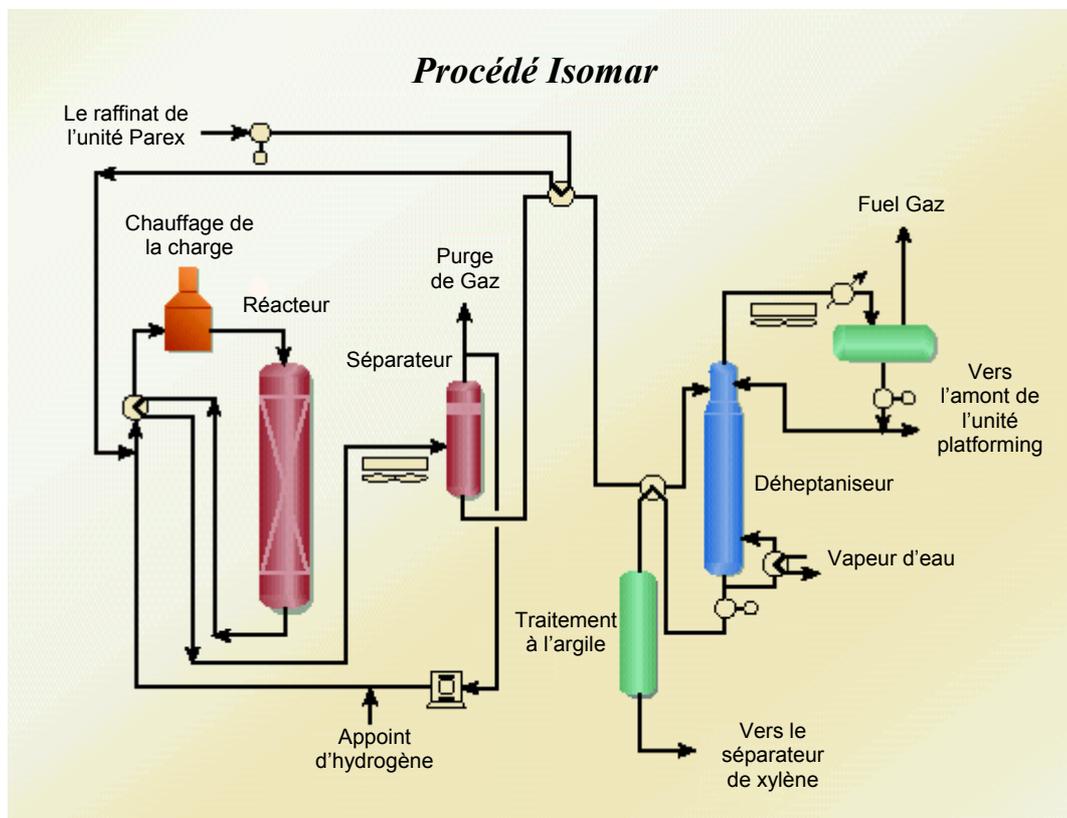


Fig. II.16 Schéma technologique du procédé Isomar *

II.7.4.3 Procédé OCTAFINIG **

Octafinig est un procédé de reforming de l'éthylbenzène (EB) type isomérisation, où l'EB est converti en un mélange équilibré de xylènes. La cinétique de conversion de l'EB qui est plus lente que celle des réactions d'isomérisation des xylènes passe par l'intermédiaire d'un équilibre de naphthènes qui limite la vitesse de cette réaction. Un bon contrôle de la composition des naphthènes à travers la section est donc essentielle pour optimiser les performances de ce procédé.

II.7.4.3.1 Caractéristiques clés du procédé

L'unique caractéristique du *procédé Octafinig* est son intégration du *recyclage de l'isomérat léger*, donc les naphthènes en C_{8+} sont présents par une composition assez importante dans les effluents du réacteur. Cette fraction représente un potentiel en p-xylène qui doit être recyclé vers la section de l'isomérisation, pour l'amélioration de la pureté de cette fraction en utilisant une colonne de récupération (CDR), l'unité *Octafinig* réduit la quantité de l'isomérat nécessaire pour le recyclage et donc l'isomérat riche en naphthènes est ajouté directement à l'alimentation du procédé *Octafinig*.

Les autres caractéristiques, peuvent être formulées comme suit :

- Grande activité du catalyseur ;
- Excellente sélectivité du catalyseur ;
- Consommation réduite de l'hydrogène ;
- Les C_9 non-aromatique (s'il existent) ; sont hydrocraqués afin d'améliorer la pureté des xylènes.

Le catalyseur employé est une seconde génération de catalyseur Z771. La haute sélectivité du Pt formulé et déposé sur un support spécial permet une approche très considérable à l'équilibre, ainsi qu'une grande conversion de l'EB.

Le catalyseur est très stable, et de cycle de vie de trois ans. Il est en plus facile à régénérer par une simple procédure.

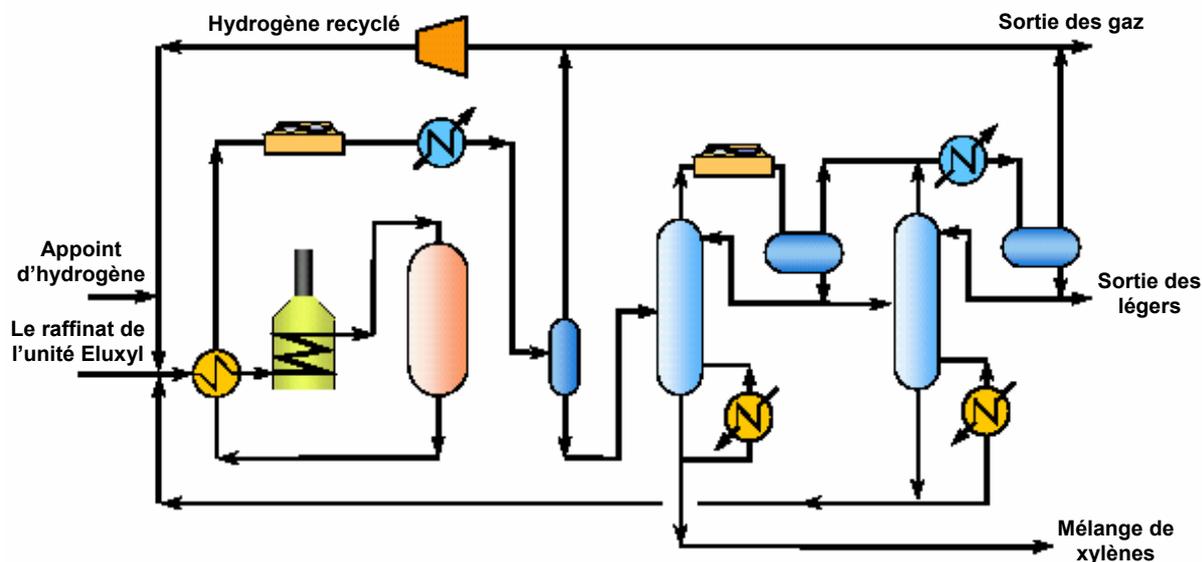


Fig. II.17 Schéma technologique du procédé Octafinig II **

II.7.4.3.2 Description du procédé

Le *procédé Octafinig* est alimenté par un mélange (frais et recyclé) d'aromatiques en C₈ dans lequel le pX et, dans quelques cas, l'oX sont préalablement séparés. L'alimentation qui contient un mélange de xylènes et l'EB ; et qui combinée avec le gaz de recyclage riche en hydrogène, sera préchauffé puis envoyée vers le réacteur. Les effluents du réacteur se composent du pX contenant un mélange d'aromatiques en C₈ à l'état de l'équilibre thermodynamique. Ces effluents sont refroidis et la partie liquide est séparée du gaz de recyclage puis strippée pour produire la fraction pX enrichie en C₈ aromatiques et une fraction légère d'isomérisat qui va être envoyée vers la colonne de recyclage. Cette colonne produit l'isomérisat léger qui sera recyclé vers le réacteur. Les lourds récupérés par la colonne du stripping sont envoyés vers le *splitter* et l'*Eluxyl* pour effectuer le processus de séparation du pX.

Depuis son introduction, le *Procédé Octafinig* a décroché 20 brevets pour des unités opérationnelles dans 17 pays à travers le monde.

II.7.4.4 Procédé Advanced MHAI †

C'est un procédé d'isomérisation des xylènes avec la desalkylation de l'EB. La technologie de la compagnie *Mobil* possède une position assez importante sur le marché international dans le domaine d'isomérisation des xylènes. A présent, il existe 19 unités de xylènes qui utilisent la technologie *Mobil* pour l'isomérisation des xylènes et qui comptent de plus d'un tiers de la capacité mondiale de l'isomérisation des xylènes. La première unité *MHAI* à démarré au Japon en 1990. Le processus se distingue par le système unique du catalyseur à doubles lits figure (II.18). L'EB est désalkylé pour obtenir le benzène au niveau du premier lit catalytique ainsi que la réaction de craquage des non-aromatiques. Alors que l'approche d'équilibre d'isomérisation des xylènes prend lieu dans le second lit.

Advanced *MHAI* ou le procédé *MHAI* Avancé ; présente des performances clés plus intéressantes en comparaison avec le *MHAI* conventionnel, à savoir :

- Haute conversion de l'éthylbenzène par passe ;

** Octafinig™, IFP Industrial Division.

- La sélectivité et l'activité dans l'isomérisation des xylènes ont été encore améliorées par le procédé *MHAI* Avancé, avec une réduction de la perte en xylènes par passe, et une approche du pX à l'équilibre qui dépasse 100% à travers le cycle opératoire ;
- Une vitesse spatiale élevée ;
- Un rapport H_2/HC plus réduit.

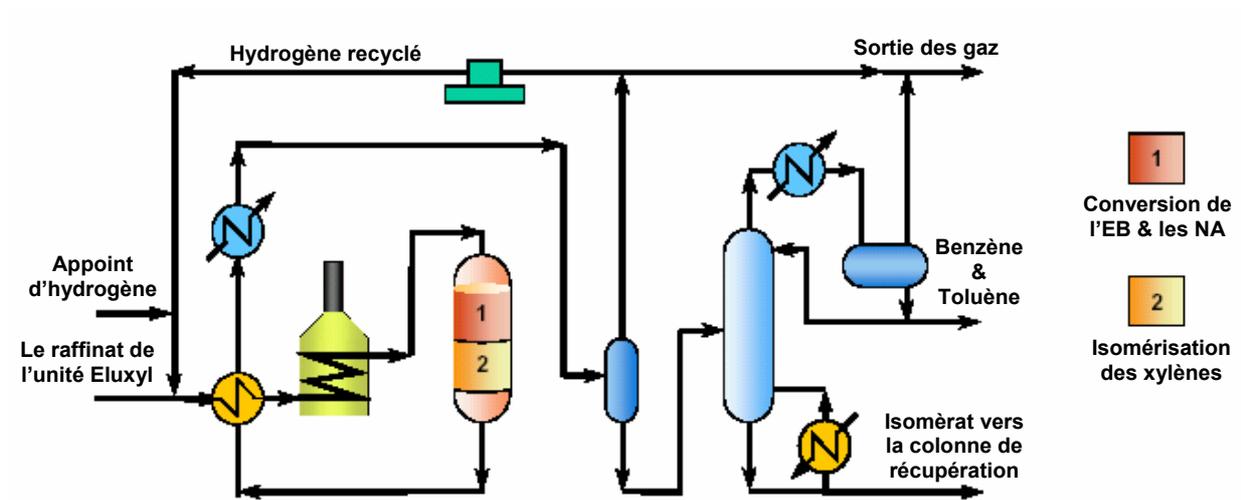


Fig. II.18 Schéma technologique du procédé MHAI ‡

‡ J. RAULT et P. RENARD, IFP Industrial Division.

III.8 Conclusions sur l'isomérisation des xylènes

L'isomérisation des xylènes (et des triméthylbenzènes) est une réaction bien connue de la catalyse acide. Cette réaction se produit par un *mécanisme monomoléculaire impliquant comme étape cinétiquement limitante l'isomérisation par sauts de méthyle d'ions benzénium intermédiaires*. Ceci explique que, en absence de limitations diffusionnelles, un schéma successif serait observé. Par ailleurs, les vitesses d'isomérisation du méta xylène en ortho et en paraxylène sont très voisines.

Toutefois, l'isomérisation des xylènes peut également se produire par un *mécanisme bimoléculaire impliquant des réactions successives de transméthylation*. L'existence de ce mécanisme, proposé en 1969 pour rendre compte de l'isomérisation des xylènes en phase liquide sur une zéolithe HFAU, a été récemment démontrée en phase gaz. Ce mécanisme permet l'isomérisation directe des isomères ortho et para ; de plus, la transformation du métaxylène en orthoxylène est plus rapide (environ 4 fois) que son isomérisation en paraxylène. La première étape du mécanisme est la dismutation du xylène en triméthylbenzènes et toluène. Les triméthylbenzènes, beaucoup plus réactifs que le toluène et que le xylène, réagissent sur ce dernier (transalkylation) avec formation des isomères du xylène et régénération de triméthylbenzènes.

L'importance de l'isomérisation bimoléculaire et le nombre d'étapes 2 qui interviennent dans cette isomérisation dépendent de l'acidité et de la porosité du catalyseur. Ainsi le mécanisme bimoléculaire sera favorisé sur les catalyseurs :

- présentant des *pores* suffisamment larges pour que la formation des intermédiaires de la transméthylation ne soit pas stériquement limitée, mais toutefois suffisamment étroits pour que cette réaction soit favorisée par confinement par rapport à l'isomérisation monomoléculaire ;
- n'ayant que des *sites protoniques* faibles, les sites forts provoquant la transformation rapide des intermédiaires de la transméthylation en produits secondaires lourds responsables de la désactivation (coke).

Toutes ces conditions sont réunies pour certaines zéolithes à larges pores (en particulier zéolithes HFAU désaluminées) et pour les aluminosilicates mésoporeux du type MCM-41 récemment découverts par Mobil. Dans le cas de ces derniers tamis moléculaires à canaux monodimensionnels très longs, l'isomérisation peut être totalement bimoléculaire.

En revanche, ce mécanisme ne joue aucun rôle avec les zéolithes de taille de pores intermédiaires telle que la zéolithe HMF1 (zéolithe HZSM-5, une MFI avec des protons en position d'échange), la taille des intersections de canaux (où sont situés les sites acides protoniques) étant inférieure à celle des intermédiaires bimoléculaires de la dismutation des xylènes ou de la transalkylation xylènes-triméthylbenzènes. Par ailleurs ces zéolithes ayant des pores de taille très voisine de celles des molécules de xylènes, l'isomérisation monomoléculaire est limitée par la diffusion. Ceci se traduit notamment, par une transformation directe apparente des isomères ortho en para et par la formation privilégiée de l'isomère le plus petit (le paraxylène) lors de l'isomérisation du méta xylène. Ceci ne présente toutefois qu'un intérêt limité dans les procédés d'isomérisation des xylènes car ces derniers opèrent au voisinage de l'équilibre thermodynamique.

Une brève revue des procédés de production des alkylaromatiques commercialement les plus importants : benzène, o-xylène, paraxylène, éthylbenzène, ..., démontre que ce domaine est de plus en plus réservé aux catalyseurs zéolithiques. Deux raisons principales à cela :

- Les *zéolithes se substituent très avantageusement aux catalyseurs du type Friedel Crafts* utilisés auparavant, amenant un progrès considérable du point de vue environnement.
- Leur structure poreuse permet une *orientation plus sélective des réactions* vers le produit désiré.

Une recherche industrielle très active a permis le développement des procédés originaux d'ajustement de la structure poreuse des zéolithes. Elle a, par ailleurs, initié une recherche fondamentale sur les mécanismes des réactions d'isomérisation, de transalkylation et d'alkylation permettant la démonstration du rôle essentiel que joue la structure poreuse sur l'orientation des réactions ou sur leur mécanisme. Le haut niveau de connaissances et le dynamisme de la recherche industrielle dans ce domaine permettent encore d'espérer de nouveaux progrès.

Partie Expérimentale

I. Préparation des catalyseurs

I.1 Préparation de la zéolithe synthétique de type Na-X

Dans notre travail on a opté pour la synthèse de la zéolithe du type X parce qu'elle présente une dimension de pores plus grande que celle de la zéolithe du type A (dimension critique nécessaire pour l'accès, la diffusion et la réaction à l'intérieur des pores).

Vue les propriétés d'isomérisation que présente le cobalt Co et le nickel Ni lorsqu'ils sont utilisés en qualité de catalyseur [185] (migration de la double liaison : butène-1 donne butène-2, sur le nickel et le cobalt ; cyclisation et ouverture du cycle : méthyl-cyclopentane donne le cyclohexane ; sur le nickel réduit ; ...). Ceci nous a amené à l'utilisation de ces métaux pour notre synthèse.

La première variante est celle de la zéolithe NaX, la seconde utilise en plus l'élément Co et la dernière utilise l'élément Ni.

Réactifs nécessaires

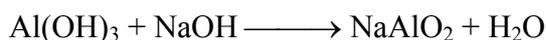
- Un sel d'Aluminium : Sulfates d'Aluminium anhydre $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$;
- Solution de Silicates de Sodium Na_2SiO_3 ;
- La soude caustique NaOH ;
- Un sel de Cobalt : Chlorures de Cobalt $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ou Sulfate de Cobalt $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- Un sel de Nickel : Chlorures de Nickel $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ou Sulfate de Nickel $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- L'acide acétique CH_3COOH ;
- L'eau distillée H_2O .

Mode opératoire

Variante I

Prendre environ 6,6gr de sulfates d'aluminium ; dissoudre dans 5ml d'eau distillée chaude. Introduire à cette solution 3ml d'une solution d'hydroxyde de sodium contenant 0,5gr de soude caustique goutte à goutte en mélangeant jusqu'à cessation de la formation du précipité blanc d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ (solution trouble). Noter que la valeur du pH est d'environ 9,3 à 9,4. Laisser reposer puis filtrer et laver le précipité obtenu avec de l'eau distillée. Vérifier l'absence des ions sulfates dans le filtrat en ajoutant quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure de baryum BaCl_2 . Récupérer le précipité d'hydroxyde d'aluminium et mettre dans le premier bêcher utilisé en lui ajoutant 3ml d'eau distillée chaude et environ 3gr de soude

caustique, mélangé énergiquement (si c'est possible utiliser un agitateur magnétique). On obtient une solution transparente qui contient les aluminates de sodium NaAlO_2 .



Prendre dans un second bêcher environ 4gr de silicates de sodium (de façon à avoir un rapport molaire $\text{Si}/\text{Al}=2$), et ajouter y 10ml à 15ml d'eau distillée, puis verser son contenu dans le premier bêcher, mélanger énergiquement (utiliser un agitateur magnétique) pendant 10 à 15 minutes. Il se forme progressivement des germes d'un hydrogel (précipité amorphe). Après mûrissement de l'hydrogel, il doit être cristallisé dans une autoclave à une température allant de 95°C à 100°C pendant une durée de 12h (pour la zéolithe NaX), sinon utiliser une étuve. Après avoir cristalliser l'hydrogel, il faut procéder à sa filtration et son lavage pour éliminer l'excès de NaOH présent en solution. Puis sécher jusqu'à obtention d'une patte. Avant la calcination il faut préparer les granules sous forme de petits comprimés où toute autre forme désirée (cylindres, bâtonnets,...). Enfin les particules doivent être calcinées à une température allant de 575°C et 650°C pendant une durée de 6 à 8 heures.

Variante II

Dans la deuxième variante on prépare une solution de sulfates de cobalt CoSO_4 ou de chlorure de cobalt CoCl_2 à 1%. Ensuite prendre 10ml de cette solution préparé. Ajouter y 2ml d'une solution de carbonates d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ à 5%. Filtrer le précipité obtenu sel basique $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Laver le précipité par de l'eau distillée pour éliminer les ions Cl^- . Vérifier l'absence des ions Cl^- dans le filtrat par ajout de quelques gouttes d'une solution aqueuse contenant du nitrate d'argent AgNO_3 mélangé avec une solution de HNO_3 à 2N. Ensuite dissoudre le précipité dans l'acide acétique dilué (prendre 10ml de solution de CH_3COOH à 10%), pour obtenir une solution d'acétates de cobalt.

Le précipité $\text{Co}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ peut être dissout dans une solution d'ammoniaque NH_4OH ou dans une solution d'EDTA (l'acide éthylènediamine-tétra-acétique).



Ajouter cette dernière solution de couleur rose à une solution d'aluminates de sodium préparé de la même façon que celle de la première variante. Mélanger énergiquement, puis suivre le reste des étapes décrites. Enfin on obtient un catalyseur à base de cobalt (Co_3O_4 : mélange de CoO et Co_2O_3 de couleur foncée).

Variante III

Cette variante est presque similaire à celle de la deuxième variante, puisque à la place du sel de cobalt il faut prendre cette fois-ci un autre sel : $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Prendre 10ml d'une solution aqueuse de sulfates de nickel à 1% préalablement préparé. Ajouter y 2ml d'une solution de carbonates d'ammonium à 5%. Filtrer le précipité vert obtenu NiCO_3 . Laver le précipité par l'eau jusqu'à disparition des ions sulfates. Tester l'absence des ions SO_4^{2-} par ajout de quelques gouttes d'une solution aqueuse de chlorure de baryum. Si vous utiliser un sel de chlorure de nickel, il faut donc s'assurer de l'absence des ions chlorures par ajout de quelques gouttes de nitrates d'argent. Dissoudre le précipité obtenu dans l'acide acétique pour obtenir une solution verte d'acétates de nickel.

Enfin mélanger cette dernière solution avec une autre solution préparée d'aluminates de sodium comme il est décrit dans la première variante, et procéder aux restes des étapes pour obtenir un catalyseur à base d'oxyde de nickel.

II. Caractérisation des catalyseurs

II.1 Détermination de la surface spécifique

La surface spécifique est généralement déterminée par la méthode B.E.T., mais vu le manque d'appareillage, une autre méthode a été utilisée. Cette méthode normalisée est certainement moins précise que celle de la B.E.T., mais elle reste néanmoins acceptable. (Voir Annexe A.1)

Mode opératoire

1. prendre environ 0,1 à 0,5gr du catalyseur à caractériser (avec une précision de 10^{-4} gr),
2. sécher à 200°C pendant 2 heures,
3. introduire l'échantillon dans une ampoule fermé hermétiquement,
4. ajouter à cette ampoule 1 à 5ml d'un mélange préparé contenant 40% vol. toluène et 60% iso-octane dont l'indice de réfraction est préalablement mesuré : $n_d^{20}_{\text{initial}}$,
5. l'équilibre d'adsorption s'établit après 3 heures,
6. on détermine l'indice de réfraction du mélange après adsorption : $n_d^{20}_{\text{final}}$,
7. la quantité adsorbée est déterminée par la différence entre la valeur de l'indice de réfraction initial et final, (il faut effectuer 2 à 3 essais),
8. finalement on calcul la surface spécifique.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tab. II.1 Surfaces spécifiques des catalyseurs synthétisés.

Catalyseur (variante)	(I)	(II)	(III)
Surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	230	190	200

II.2 Détermination du volume poreux et rayons des pores

Le volume total des pores est déterminé par la méthode qui se base sur l'adsorption des vapeurs de benzènes sur un solide microporeux (voir Annexe A.2).

Mode opératoire

Peser sur une balance analytique un verre de montre propre et sec. Peser ensuite dans ce verre de montre (sur une balance technique) une quantité de catalyseur bien broyée et tamisée approximativement égale à 0,1~0,5gr ; après quoi, peser précisément le verre avec le corps qu'il contient sur une balance analytique.

Après avoir soustrait du poids total précis trouvé le poids du verre de montre, nous obtiendrons la valeur exacte de la prise d'essais du catalyseur.

Porter l'échantillon dans un dessiccateur contenant du benzène mélangé avec une petite quantité de n-butanol (4 :1) vol. Après une durée de 18h, peser de nouveau sur une balance analytique. La différence du poids donne la quantité du benzène adsorbée sur la surface des pores du catalyseur étudié.

Tab. II.2 Volumes et rayons des pores des catalyseurs synthétisés.

Catalyseur (variante)	(I)	(II)	(III)
Volume des pores ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,03	0,016	0,019
Rayon moyen des pores (Å)	2,6	1,7	1,9

II.3 Détermination de l'acidité de surface

On sait que la surface des aluminosilicates présente une certaine acidité ; car lorsque les aluminosilicates sont mis en contact avec une solution basique de normal butylamine prise en excès, il se produit une réaction de neutralisation sur la surface du catalyseur entre les sites actifs acides (type Lewis ou de Bronsted) et la base ajoutée. Le reste de la base est dosé par l'acide perchlorique pour déterminer le nombre de mole de base non réagissant (restant). (Voir Annexe A.3)

Les résultats de l'expérience sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tab. II.3 L'indice d'acidité des catalyseurs synthétisés.

Catalyseur (variante)	(I)	(II)	(III)
Indice d'acidité ($\text{még} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,10	0,05	0,06

II.4 Caractérisation cristallographique par DRX

Les zéolithes utilisées en catalyse sont en général des solides bien cristallisés, pour lesquelles la DRX *Diffraction aux Rayons X* est particulièrement bien adaptée ; les applications les plus courantes de cette analyse sont l'identification des structures présentes dans l'échantillon synthétisé. Cette technique est aussi utilisée pour mesurer la pureté du composé synthétisé, et cela après une comparaison avec les spectres de références (échantillons purs).

Après avoir effectué ces analyses on a obtenu les spectres (voir Annexe A.4) ; l'interprétation de ces derniers a donné les résultats suivants :

- tous les catalyseurs synthétisés sont très bien cristallisés (absence de phases amorphes) ;
- l'identification des pics de fortes intensités par comparaison avec les pics des échantillons purs répertoriés a donné comme résultats la présence des zéolithes suivantes :

$\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{SO}_4$ et $\text{Al}_6\text{Na}(\text{SiO}_4)_6\text{Cl}_2$ « Sodalite » ($d=3.7$, $d=2.6$, ...); et en petite quantités : NaAlSiO_4 ($d=3.01$, $d=3.3$, $d=3.8$, ...); et les silicates de sodium Na_2SiO_3 ($d=3.04$, $d=2.6$, ...).

On remarque que les zéolithes obtenus ont un rapport Si/Al = 1 (zéolithe A), au lieu de Si/Al \approx 2 (zéolithe X). On peut interpréter ce résultat de la façon suivante :

La solution de silicates de sodium utilisée était considérée comme solution anhydre (contenant une faible quantité d'eau), et les proportions prises dans le mode opératoire supposaient que la solution de Na₂SiO₃ est de 95%. Pour valider cette hypothèse on doit déterminer la proportion de l'eau de cette solution par *fluorescence X*, mais vu le manque de moyens on a procédé à une méthode d'analyse quantitative au laboratoire et qui est décrite ci-dessous :

• Détermination l'eau dans les silicates de sodiums utilisés (Na₂O.SiO₂ + nH₂O)

Mode opératoire

Prendre environ 0,3gr (avec une précision de 4 chiffres après la virgule) de silicates de sodium à analyser. Ajouter y goutte à goutte une solution de HCl concentrée, tout en chauffant et en agitant la solution (traiter 2 à 3 fois par l'HCl concentré tout en évaporant la solution). Continuer le processus jusqu'à la précipitation total du solide formé (acide silicique H₂SiO₃). Filtrer le précipité obtenu (de couleur blanche). Laver soigneusement le bêcher utilisé avec de petites portions d'eau distillée assez diluée pour récupérer toute trace du solide se trouvant sur les parois, puis laver le précipité plusieurs fois. Sécher à 105°C puis calciner entre 850-900°C pour éliminer toute trace d'eau et obtenir de la silice anhydre. Peser de nouveau le produit obtenu et déterminer la variation de masse.

Enfin par un simple calcul stœchiométrique on trouve que les silicates de sodium contiennent de l'eau à un pourcentage massique d'environ 5,5%. Il faut recommencer toutes les étapes de synthèse en utilisant cette fois-ci le double de la quantité des silicates de sodium pour obtenir des catalyseurs de rapport Si/Al \approx 2.

Finalement on trouve les résultats récapitulés dans le tableau suivant :

Tab. II.4 Caractérisation des catalyseurs ayant le rapport Si/Al = 2.

Catalyseur (variante)	(I)	(II)	(III)
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	470	350	410
Volume des pores (cm ³ .g ⁻¹)	0,069	0,037	0,048
Rayon moyen des pores ⁰ (Å)	2,9	2,1	2,3
Indice d'acidité (méq.g ⁻¹)	0,113	0,045	0,066

III.1 Description du schéma de l'installation laboratoire destinée à l'isomérisation du m-xylène

L'isomérisation des xylènes est mise en œuvre en utilisant un simple réacteur catalytique à lit fixe comme il est schématisé dans la figure (I.1) ; ainsi le catalyseur à testé et qui possède la forme de bâtonnets (cylindres) sera maintenu en utilisant du verre fritté placé à l'intérieur d'un tube en quartz (réacteur catalytique).

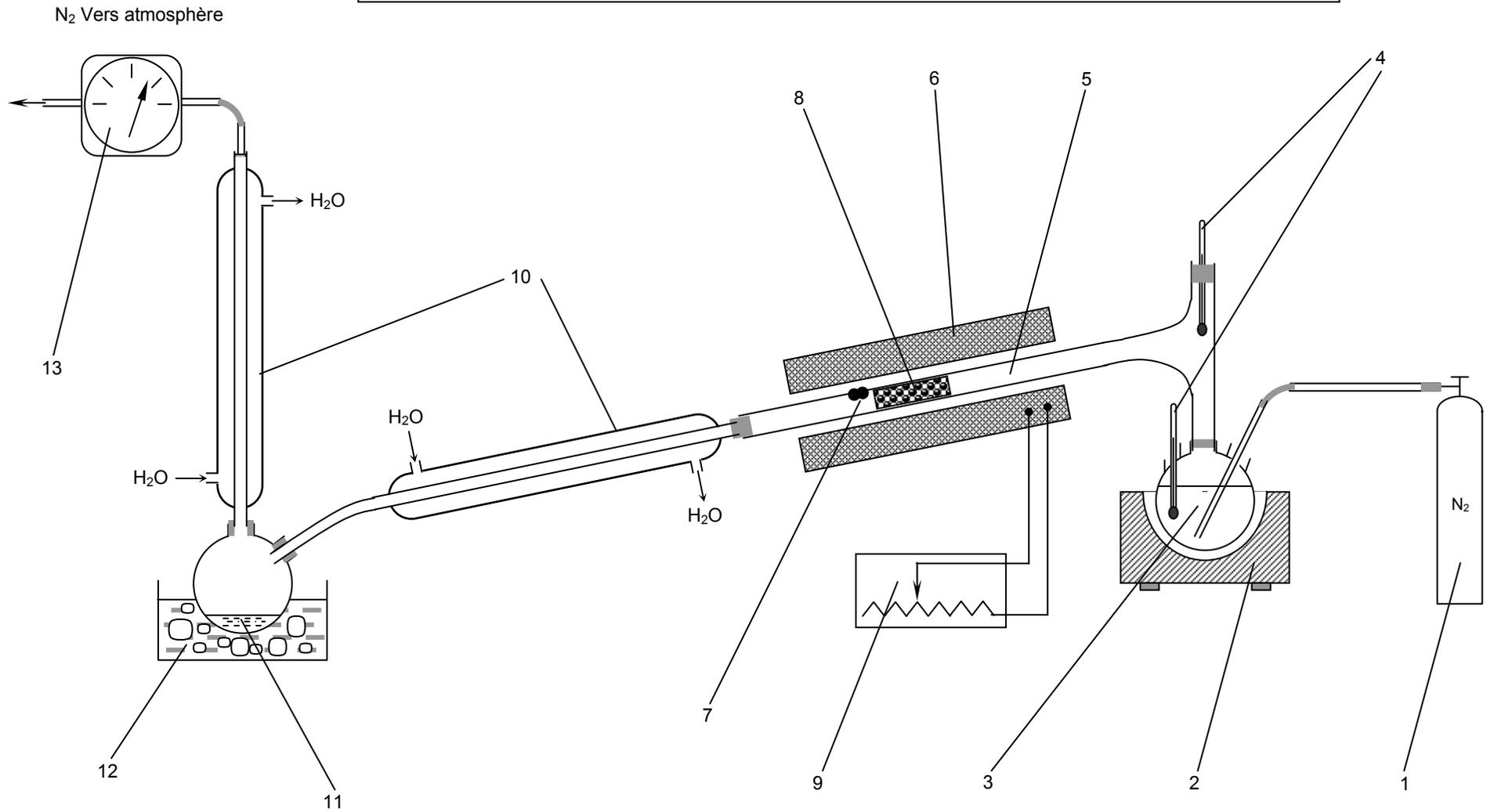
Placer une masse bien définie du catalyseur dans le réacteur puis transférer un volume bien connu de m-xylène dans le ballon à réaction. Chauffer le m-xylène à l'aide d'une plaque chauffante électrique réglable ou à l'aide d'un chauffe ballon, afin d'augmenter sa pression de vapeur (il est préférable de ramener le réactif à sa température d'ébullition $t_{eb}=139^{\circ}\text{C}$). Barboter de l'azote gazeux à travers le m-xylène chaud tout en réglant son débit entre une valeur faible et modérée (vérifier l'indication du débitmètre) et cela pour qu'il puisse se comporter comme étant un gaz vecteur.

Le mélange vapeur m-xylène/ N_2 doit traverser le catalyseur qui est chauffé entre 200°C et 450°C en utilisant un four électrique. Les produits de réaction seront ensuite refroidis à la température ambiante en passant par un condenseur réfrigérant à eau (vous pourrez placer un bain froid contenant de l'eau glacé autour du ballon de récupération pour faciliter le processus de condensation).

Enfin, analyser le produit obtenu par Chromatographie en Phase Gazeuse CPG pour déterminer quantitativement la composition des isomères de xylènes dans le produit obtenu.

Vue le manque de moyens (débit-mètre, gaz vecteur), on a procédé au remplacement du ballon de réaction par alimentation directe du réacteur catalytique avec un réglage manuel du débit de la charge au moyen d'un petit robinet placé en amont du tube en quartz.

Fig. I.1 Schéma de l'installation laboratoire destinée à l'isomérisation du m-xylène.



1- Bouteille de gaz inerte, 2- Chauffe ballon, 3- Ballon de réaction, 4- Thermomètre, 5- Réacteur (*tube en quartz*), 6- Four électrique, 7- Verre frittée pour maintenir le catalyseur, 8- Catalyseur, 9- Rhéostat, 10-Condenseur à eau réfrigérant, 11- Ballon de récupération du produit, 12- Bain contenant la glace (*eau froid*), 13- débitmètre.

III.2 Analyse par Chromatographie en phase gazeuse

La réaction de transformation du m-Xylène en utilisant les catalyseurs synthétisés n'a rien donné concernant l'isomérisation de la charge, sauf quelques traces de p- et o-Xylène (< 0,5%) qui étaient presque les mêmes pour les trois catalyseurs synthétisés, dont la cause est par évidence la présence des sites acides de type Lewis comme il est montré dans le tableau II.4, (faible indice d'acidité).

Nous savons que la réaction d'isomérisation nécessite la présence des sites acides type Lewis et Bronsted, pour cet effet on doit procéder à un échange d'ions de la zéolithe NaX pour aboutir à la forme acide de ce catalyseur.

Le catalyseur de la variante (I) est une zéolithe qui possède des ions Na^+ en position d'échange. Après avoir procédé à un échange ionique avec les ions ammonium NH_4^+ (le processus a été répété trois fois, car c'est une réaction équilibrée), l'indice d'acidité a augmenté de la valeur 0,11 jusqu'à la valeur $I_A = 1,2$.

Après avoir effectué plusieurs réactions de transformation du m-Xylène (pris comme charge) sur ce dernier catalyseur, en variant la température entre 200°C et 450°C, ainsi que la vitesse spatiale on a obtenu les résultats suivants :

Tab. III.1 La composition des produits issues de la réaction d'isomérisation du m-Xylène.

Vitesse spatiale (en h^{-1})	Température (en °C)	Taux de conversion de la charge « méta-Xylène » (en %)	ortho-Xylène (en %)	para-Xylène (en %)	(ortho + para)-Xylène (en %)	Produits secondaires (en %)
5	200	3,45	2,75	0,21	2,96	0,49
	300	5,08	2,1	1,11	3,21	1,87
	400	3,9	1,51	1,88	3,39	0,51
	450	8,51	0,59	0,14	0,73	7,78
3	200	6,46	0,6	0,17	0,77	5,69
	250	7,36	0,63	0,89	1,52	5,84
	350	7,05	2,76	2,07	4,83	2,23
	450	8,07	0,29	0,62	0,91	7,16
0,8	200	9,12	3,1	1,53	4,63	5,27
	300	9,9	1,48	5,85	7,33	1,79
	400	11,56	1,74	7,05	8,79	2,77
	450	13,68	1,24	7,01	8,25	5,43

Les résultats obtenus sont schématisés sous forme de graphes dans ce qui suit :

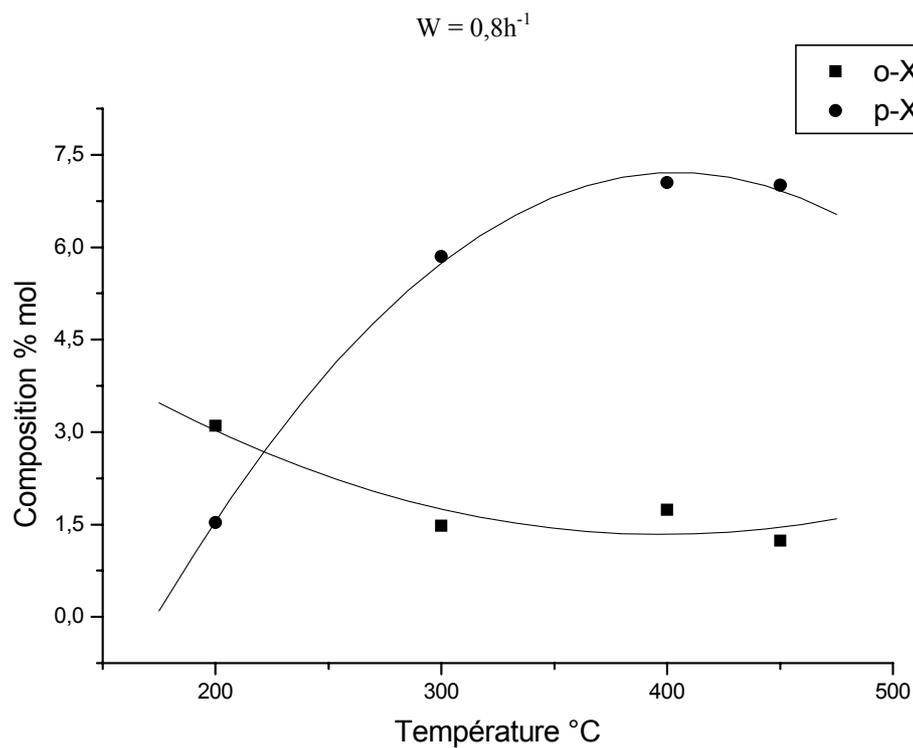


Fig. III.1 La variation de la composition de l'ortho- et para-Xylène en fonction de la température suite à la réaction de l'isomérisation du m-Xylène pour une vitesse spatiale égale à : $W = 0,8h^{-1}$.

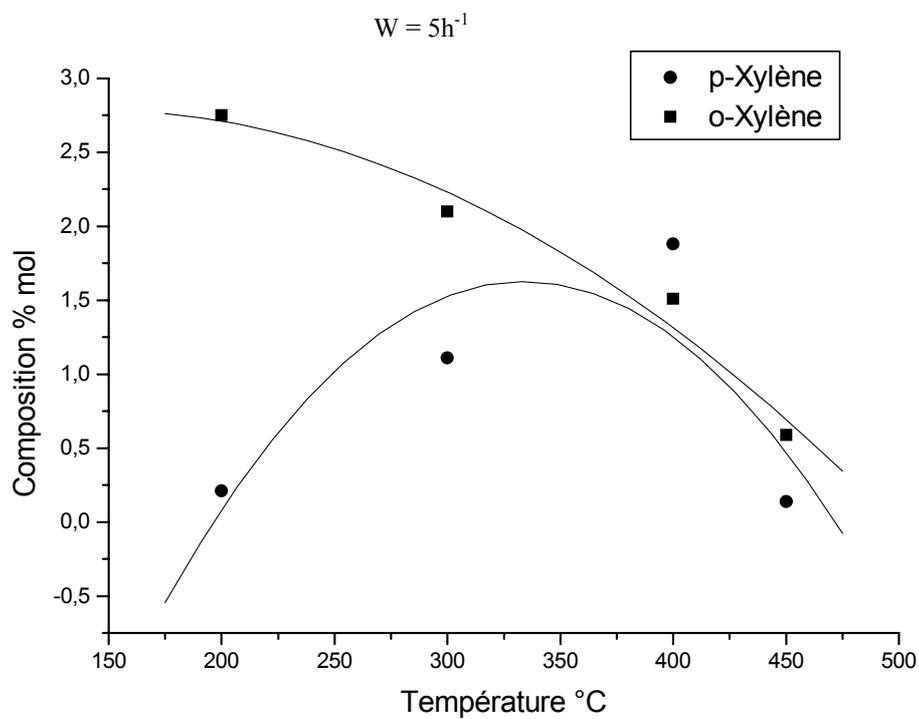


Fig. III.2 La variation de la composition de l'ortho- et para-Xylène en fonction de la température suite à la réaction de l'isomérisation du m-Xylène pour une vitesse spatiale égale à : $W = 5h^{-1}$.

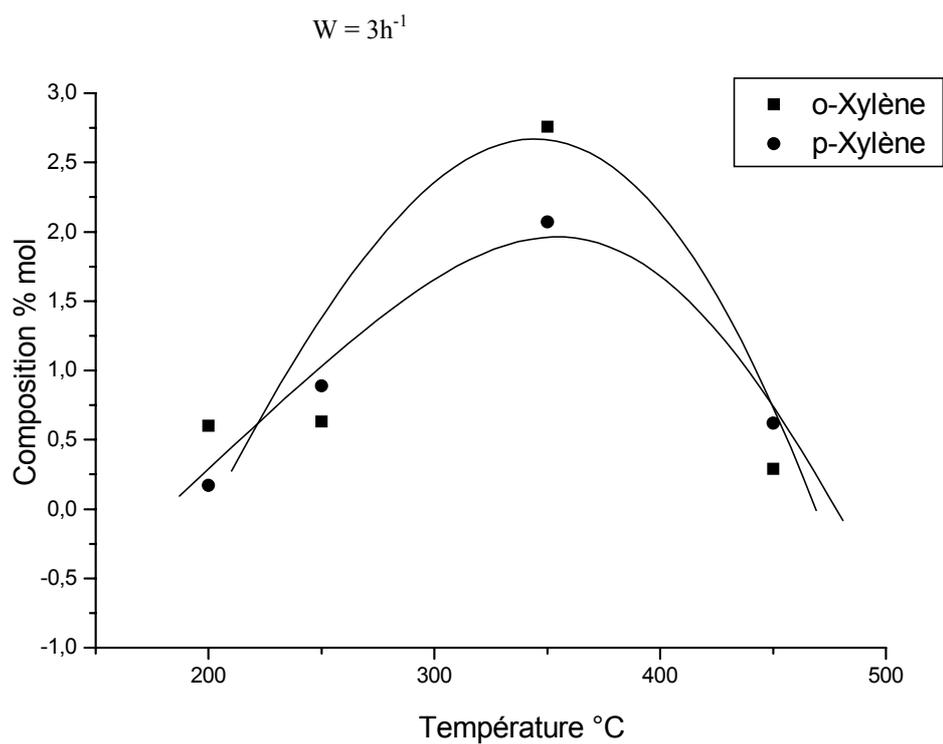


Fig. III.3 La variation de la composition de l'ortho- et para-Xylène en fonction de la température suite à la réaction de l'isomérisation du m-Xylène pour une vitesse spatiale égale à : $W = 3h^{-1}$.

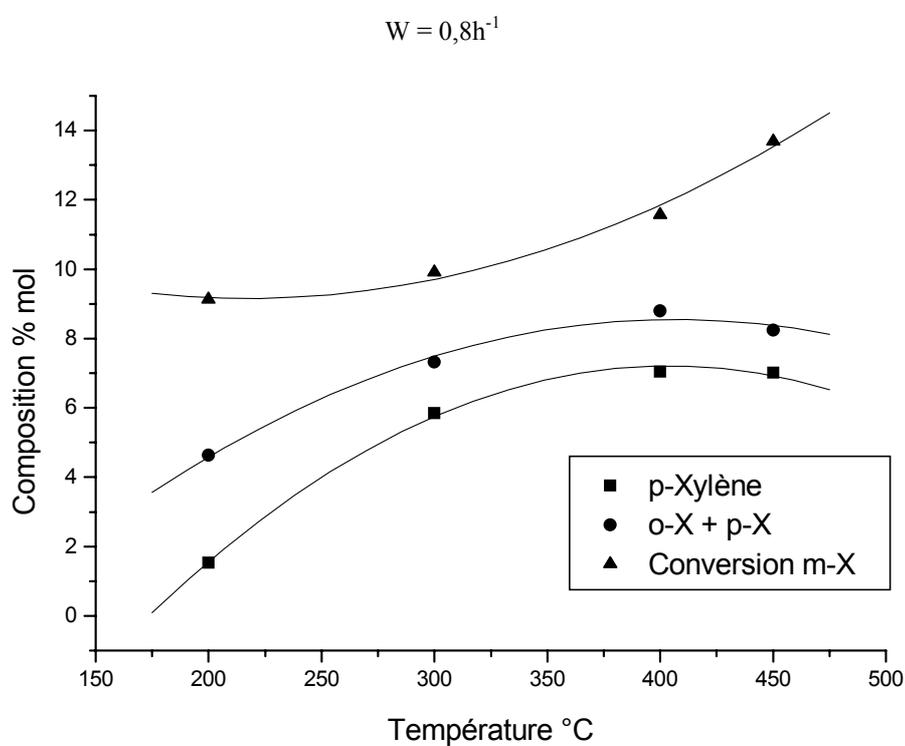


Fig. III.4 La variation de la composition du para-Xylène, mélange o- et p-Xylène, le taux de conversion de la charge en fonction de la température suite à la réaction de l'isomérisation du m-Xylène pour une vitesse spatiale égale à : $W = 0,8h^{-1}$.

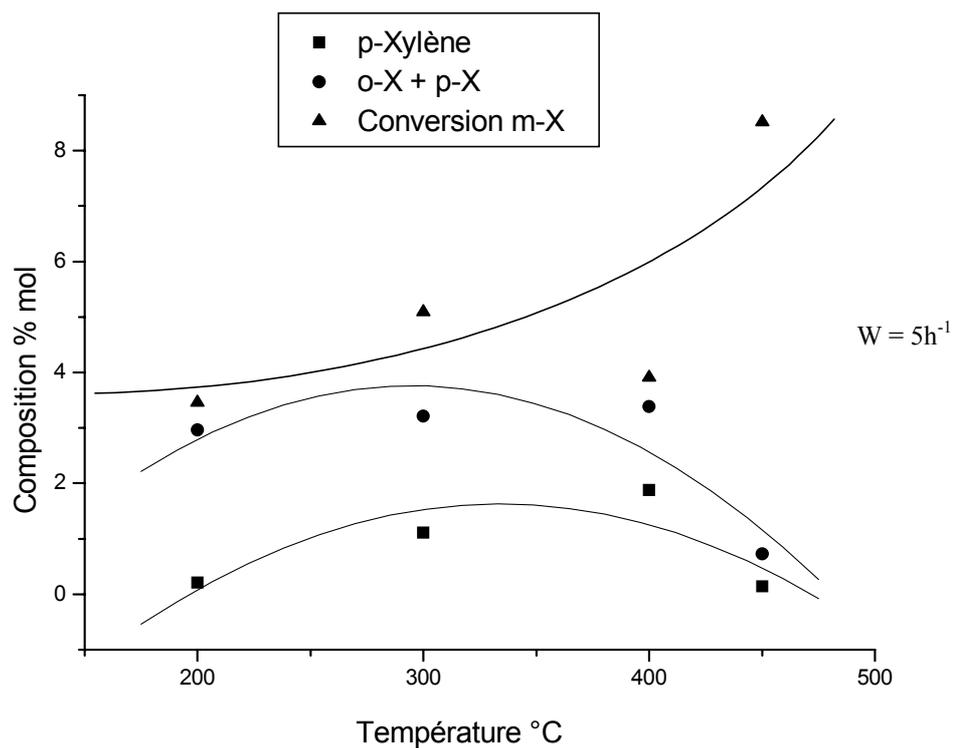


Fig. III.5 La variation de la composition du para-Xylène, mélange o- et p-Xylène, le taux de conversion de la charge en fonction de la température suite à la réaction de l'isomérisation du m-Xylène pour une vitesse spatiale égale à : $W = 5 \text{ h}^{-1}$.

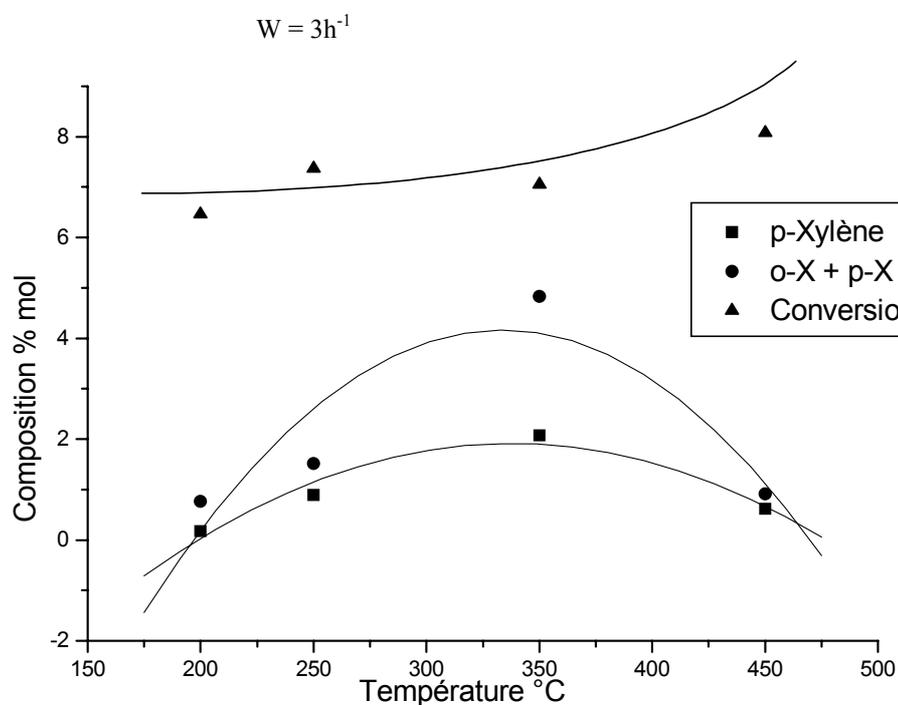


Fig. III.6 La variation de la composition du para-Xylène, mélange o- et p-Xylène en fonction de la température suite à la réaction de l'isomérisation du m-Xylène pour une vitesse spatiale égale à : $W = 3 \text{ h}^{-1}$.

On a jugé nécessaire de représenter les résultats de l'isomérisation du méta xylène sur la zéolithe synthétisée avec deux manières différentes, afin de bien interpréter l'évolution de cette transformation chimique en fonction des paramètres opératoires (température et vitesse spatiale).

En premier lieu, les *figures (III.1, III.2 et III.3)* présentent l'évolution des deux composés clés (produits principaux de la réaction), en fonction de la température et ceci pour différentes vitesses spatiales.

Cette représentation a l'avantage de déterminer l'importance relative de la production des isomères ortho- et para xylène (permettre une comparaison entre la composition de l'un des isomères par rapport à l'autre).

En second lieu, les *figures (III.4, III.5 et III.6)* montrent les évolutions des taux de conversion de : la charge, l'isomère clé principal (para xylène) et la somme des compositions des deux produits intéressants (ortho xylène et para xylène).

Cette représentation présente un intérêt particulier, car elle permet de suivre de près la consommation du réactif avec l'obtention des produits clés et de tirer des conclusions sur l'importance des réactions secondaires qui accompagne le processus en fonction de la température et ceci pour différentes vitesses spatiales.

Revenons à la première série de graphes *figures (III.1, III.2 et III.3)* : on remarque une augmentation de la production de l'isomère para dans l'intervalle de température 200°C- 400°C, et en même temps une diminution de la composition de l'isomère ortho pour la même intervalle de température et ceci pour différentes vitesses spatiales ; sauf pour le cas de $W = 3h^{-1}$ où il y'a augmentation de la composition de l'ortho xylène.

Cette différence d'évolution est liée directement au mécanisme réactionnel (mono-moléculaire ou bi-moléculaire). Dans ce cas on peut dire qu'il y a présence d'un des deux mécanismes d'isomérisation ou la contribution des deux mécanismes en même temps. Car nous savons que le mécanisme mono-moléculaire conduit presque aux mêmes compositions des isomères produits par réaction. ; Alors que pour le mécanisme bi-moléculaire la production de l'isomère ortho est plus grande que celle de l'isomère para (*Voir Chap. II*).

Donc pour la *figure III.3* le mécanisme est complètement mono-moléculaire, alors que pour les *figures III.1 et III.2* le mécanisme est la contribution des deux mécanismes précédents.

On observe dans toute les figures une diminution de la composition des produits pour une température allant de 400°C à 450°C. Ceci peut être expliquer par une dégradation profonde des produits et l'augmentation des réactions secondaires de dismutation (formation des tri-méthylbenzènes).et formation du coke.

Pour la deuxième série de graphes, *figures (III.4, III.5 et III.6)*, on observe une augmentation progressive du taux de conversion de la charge (méta xylène), ainsi que les compositions des isomères ortho et para en fonction de la température entre 200°C et 400°C. Après 400°C, ce taux de conversion devient très important alors que les produits principaux n'augmentent pas de la même allure. Ceci est expliqué par le début de dégradation de la charge pour la formation des produits indésirables ou la transformation profonde des produits intéressants vers des produits indésirables. Enfin pour déterminer le rendement maximum des composants clés, qui dépend des paramètres opératoires (température et vitesse spatiale), il faut procéder à un calcul d'optimisation.

IV. Optimisation des paramètres de la réaction d'isomérisation

Les méthodes de planification des expériences permettent de réduire au minimum le nombre d'essais nécessaires et de mettre en même temps en évidence la valeur optimale de la fonction recherchée. Dans notre cas les paramètres à optimiser sont le rendement en fonction de la température réactionnelle et la vitesse spatiale du catalyseur.

IV.1 Plan optimal à deux niveaux (plan 2^k) [186]

Dans le système de coordonnées sans dimensions, le niveau supérieur est égale à +1, le niveau inférieur à -1 ; les coordonnées du centre du plan sont nulles et coïncident avec l'origine des coordonnées dans notre problème, $k=2$. le nombre N des combinaisons possibles de deux facteurs sur les deux niveaux est égale à $N=2^k=2^2=4$. Nous écrivons le plan d'exécution des expériences (matrice de planification) sous la forme du tableau IV.1 :

Tab. IV.1 Matrice de planification 2^2 .

Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle			Valeurs des facteurs dans le système de coordonnées sans dimensions		Sortie
N° de l'essai	Z1	Z2	X1	X2	Y
1	300	0,8	-1	-1	7,33
2	400	0,8	+1	-1	8,79
3	300	3	-1	+1	3,66
4	400	3	+1	+1	3,72

Où : Z_1 représente la température, et Z_2 la vitesse spatiale du catalyseur utilisé.

La matrice de planification figurant dans le tableau IV.2 possède les propriétés suivantes :

$$\sum_{i=1}^N x_{ui} \cdot x_{ji} = 0 \quad u \neq j, \quad u, j=1, \dots, k, \quad (\text{IV.1})$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji} = 0 \quad j=1, 2, \dots, k, \quad j \neq 0 \quad (\text{IV.2})$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}^2 = N \quad j=0, 1, \dots, k, \quad (\text{IV.3})$$

Tab. IV.2 Matrice fictive.

N	X_0	X_1	X_2	y
1	+1	-1	-1	7,33
2	+1	+1	-1	8,79
3	+1	-1	+1	3,66
4	+1	+1	+1	3,72

où k est le nombre de facteurs indépendants et N celui des essais dans la matrice de planification.

La première propriété (équation IV.1) « égalité à zéro des produits scalaires de tous les vecteurs colonnes », s'appelle la *propriété d'orthogonalité* de la matrice de planification. Grâce à cette propriété, les difficultés liées au calcul des coefficients de l'équation de régression sont fortement réduites, du fait que la matrice des coefficients des équations normales ($X^T X$) devient diagonale et que ses éléments diagonaux sont égaux au nombre de N d'essais dans la matrice de planification. Les éléments diagonaux de la matrice inverse $(X^T X)^{-1}$ sont :

$$C_{jj} = \frac{1}{N}.$$

Ainsi,

$$B = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_k \end{bmatrix} = (X^T X)^{-1} X Y = \begin{bmatrix} 1/N & & 0 \\ & 1/N & \\ 0 & & \ddots \\ & & & 1/N \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \sum x_{0i} y_i \\ \sum x_{1i} y_i \\ \vdots \\ \sum x_{ki} y_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\sum x_{0i} y_i}{N} \\ \frac{\sum x_{1i} y_i}{N} \\ \vdots \\ \frac{\sum x_{ki} y_i}{N} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.4})$$

Donc, tout coefficient B_j de l'équation de régression est déterminé par le produit scalaire de la colonne y par la colonne x_j correspondante, divisé par le nombre d'essais N dans la matrice de planification :

$$b_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i. \quad (\text{IV.5})$$

En nous servant du plan figurant dans le tableau IV.1, nous calculerons d'abord les coefficients de régression de l'équation linéaire $\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2$.

(IV.6)

Si l'on considère une équation de régression plus complète, avec coefficients d'interaction, soit

$$\hat{y} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2, \quad (\text{IV.7})$$

alors pour déterminer le coefficient b_{12} (effets d'interaction double et dans quelques cas effet d'interaction triple), il faut compléter la matrice (tableau IV.3.1) de la façon suivante :

Tab. IV.3.1 Matrice avec effets d'interaction.

N	X_0	X_1	X_2	$X_1 X_2$	Y
1	+1	-1	-1	+1	7,33
2	+1	+1	-1	-1	8,79
3	+1	-1	+1	-1	3,66
4	+1	+1	+1	+1	3,72

On appliquant la formule IV.4, le calcul des coefficients donne :

$$b_0 = 5,875 ; b_1 = 0,38 ; b_2 = -2,185.$$

Les effets d'interaction sont déterminés de façon analogue aux effets linéaires.

$$b_{12} = -1,4.$$

Si l'on effectue en complément des essais parallèles, on peut déterminer s_{repr}^2 , tester la signification des coefficients de régression et, s'il y a des degrés de liberté, vérifier si l'équation est adéquate.

Les éléments diagonaux de la matrice de corrélation sont égaux entre eux.

$$S_{b_j} = \frac{S_{repr}}{\sqrt{N}}. \quad (IV.8)$$

Dans notre cas on a effectué complémentairement trois essais parallèles, $y_1^0 = 6,83$; $y_2^0 = 6,69$; $y_3^0 = 6,92$ et on trouve :

$$\begin{aligned} \bar{y}^0 &= \frac{\sum_{i=1}^3 y_i^0}{3} = 6,81 ; \\ S_{repr}^2 &= \frac{\sum_{i=1}^3 (y_i^0 - \bar{y}^0)^2}{2} = 0,013 ; \\ S_{repr} &= 0,12 ; \\ S_{b_j} &= \frac{0,12}{\sqrt{4}} = 0,06 ; \end{aligned}$$

Evaluons la signification des coefficients par le test de *Student* :

$$\begin{aligned} t_0 &= \frac{|b_0|}{S_{b_0}} = 79,92 ; \quad t_1 = \frac{|b_1|}{S_{b_1}} = 6,33 ; \quad t_2 = \frac{|b_2|}{S_{b_2}} = 36,42 \\ t_{12} &= \frac{|b_{12}|}{S_{b_{12}}} = 23,33 ; \end{aligned}$$

Pour le niveau de signification $p = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = 1$, la valeur tabulée du test de Student est $t_p(f) = 12,71$. Ainsi, le coefficient b_1 est non significatif et doit être exclu de l'équation de régression. Celle-ci prend alors la forme :

$$\hat{y} = 5,875 - 2,185x_2 + -1,4x_1x_2, \quad (IV.9)$$

Vérifiant par le test de *Fisher* que l'équation est adéquate :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{repr}^2} ;$$

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^4 (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l}$$

Tab. IV.3.2 Matrice des valeurs résiduelles.

N°	y_i	\hat{y}_i	$ y_i - \hat{y}_i $	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
1	7,33	6,66	0,67	0,45
2	8,79	9,46	0,67	0,45
3	3,66	5,09	1,43	2,04
4	3,72	2,29	1,43	2,04
				$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2 = 4,98$

D'où : $S_{rés}^2 = 4,98$

l , le nombre de coefficients significatifs dans l'équation de régression, est égale à 3. donc,

$$F = \frac{4,98}{0,013} = 383$$

La valeur tabulée du critère de Fisher pour $p = 0,05$, $f_1 = 1$ et $f_2 = 3$, est

$$F_p(f_1, f_2) = 10,1$$

d'où

$$F < F_p(f_1, f_2) \text{ n'est pas vérifiée.}$$

Par conséquent, l'équation (IV.9) ne décrit pas l'expérience de façon adéquate, donc elle est rejetée. Dans ce cas on passe à un autre modèle du second ordre :

IV.2 Plans rotatables du second ordre

Un plan orthogonal du second ordre ne possède pas la propriété de rotatabilité ; par la suite, les erreurs dans la détermination des y peuvent être moindres aux points d'expérience de la surface de réponse qu'aux points obtenus par le calcul d'après l'équation de régression.

Box et Hunter [187], ont proposé une planification rotatable du deuxième ordre. Pour que le plan de composition soit rotatable, on choisit la valeur α du bras de l'étoile à partir des conditions

$$\alpha = 2^{k/4}, \quad \alpha = 2^{(k-1)/4}.$$

Le nombre n_0 des points au centre du plan est augmenté afin de rendre non dégénérée la matrice $X^T X$.

Pour $k = 2$, la matrice de planification rotatable du 2^{ème} ordre est reproduite ci-dessous (tableau IV.4).

Avec :

$$\alpha = 2^{\frac{1}{2}} = \sqrt{2} \approx 1,414,$$

$$n_0 = 5,$$

$$N = 2^k + 2 \cdot k + n_0 = 2^2 + 2 \cdot 2 + 4 = 12.$$

Tab. IV.4 Matrice de planification rotatable.

N	X ₀	X ₁	X ₂	X ₁ X ₂	X ₁ ²	X ₂ ²	Y
1	+1	-1	-1	+1	+1	+1	7,33
2	+1	+1	-1	-1	+1	+1	8,79
3	+1	-1	+1	-1	+1	+1	3,66
4	+1	+1	+1	+1	+1	+1	3,72
5	+1	+1,414	0	0	2	0	5,02
6	+1	-1,414	0	0	2	0	4,91
7	+1	0	+1,414	0	0	2	2,80
8	+1	0	-1,414	0	0	2	7,01
9	+1	0	0	0	0	0	6,83
10	+1	0	0	0	0	0	6,69
11	+1	0	0	0	0	0	6,92
12	+1	0	0	0	0	0	5,61
13	+1	0	0	0	0	0	5,98

La matrice de planification rotatable du deuxième ordre n'est pas orthogonale, car

$$\sum_{i=1}^N x_{0i} x_{ji}^2 \neq 0,$$

$$\sum_{i=1}^N x_{ji}^2 x_{ui}^2 \neq 0,$$

Les coefficients b_{ij} sont corrélés entre eux ainsi qu'avec le terme constant b_0 . Par suite, pour déterminer les coefficients de l'équation de régression, il faut résoudre le système d'équations normales en inversant la matrice $X^T X$:

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y ; \quad (IV.10)$$

$$S^2_{bj} = c_{jj} s^2_{repr},$$

Où c_{jj} est l'élément diagonal correspondant de la matrice de corrélation $(X^T X)^{-2}$.

Compte tenu du caractère spécifique de la matrice $X^T X$ en planification rotatable, on peut, en résolvant l'équation matricielle (IV.10) obtenir également les coefficients de l'équation de régression et leurs variances :

$$b_0 = \frac{A}{N} \left[2\lambda_4^2(k+2)(oy) - 2\lambda_4 C \sum_{j=1}^k (jy) \right], \quad (\text{IV.11})$$

$$b_j = \frac{C}{N} (jy), \quad (\text{IV.12})$$

$$b_{jj} = \frac{A}{N} \left[C^2[(k+2)\lambda_4 - k](jy) + C^2(1-\lambda_4) \sum_{j=1}^k (jy) - 2\lambda_4 C(oy) \right], \quad (\text{IV.13})$$

$$b_{uj} = \frac{C^2}{N\lambda_4} (ujy), \quad (\text{IV.14})$$

$$s_{b_0}^2 = \frac{2A\lambda_4^2(k+2)}{N} s_{repr}^2, \quad (\text{IV.15})$$

$$s_{b_j}^2 = \frac{C}{N} s_{repr}^2, \quad (\text{IV.16})$$

$$s_{b_{jj}}^2 = \frac{A[(k+1)\lambda_4 - (k-1)]C^2}{N} s_{repr}^2, \quad (\text{IV.17})$$

$$s_{b_{uj}}^2 = \frac{C^2}{\lambda_4 N} s_{repr}^2, \quad (\text{IV.18})$$

Ici,

$$\begin{aligned} (oy) &= \sum_{i=1}^N x_{0i} y_i, & (juy) &= \sum_{i=1}^N x_{ji} x_{ui} y_i, \\ (jy) &= \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i, & (jjy) &= \sum_{i=1}^N x_{ji}^2 y_i, \\ C &= \frac{N}{\sum_{i=1}^N x_{ji}^2}, & A &= \frac{1}{2\lambda_4[(k+2)\lambda_4 - k]}, \end{aligned}$$

$$\lambda_4 = \frac{Nk \sum_{i=1}^s n_i \rho_i^4}{(k+2) \left(\sum_{i=1}^s n_i \rho_i^2 \right)^2}, \quad (\text{IV.19})$$

Avec :

$$\sum_{i=1}^{s=3} n_i \rho_i^4 = (0.4)^2 + (4\sqrt{2})^4 + (4\sqrt{2})^4 = 2048$$

$$\sum_{i=1}^{s=3} n_i \rho_i^2 = (0.4)^2 + (4\sqrt{2})^2 + (4\sqrt{2})^2 = 64.$$

Où s est le nombre de sphères circonscrites autour du centre du plan, ρ le rayon d'une sphère, n le nombre de points situés sur la sphère de rayon ρ , N le nombre total de points dans le plan rotatable :

$$\sum_{i=1}^s n_i = N,$$

Finalement on trouve en utilisant un programme en q-basic listé dans l'Annexe A.5 :

$$\begin{array}{lll}
 b_0 = 6,916 ; & s^2_{b_0} = 0,0067 ; & s_{b_0} = 0,0818 ; \\
 b_1 = -1,05 ; b_2 = 0 ; & s^2_{b_j} = 0,0048 ; & s_{b_j} = 0,0692 ; \\
 b_{12} = 4,74 ; & s^2_{b_{uj}} = 0,0063 ; & s_{b_{uj}} = 0,0793 ; \\
 b_{11} = -1,05 ; b_{22} = -0,48 ; & s^2_{b_{jj}} = 0,0110 ; & s_{b_{jj}} = 0,1045.
 \end{array}$$

Avec : $s_{\text{rep}} = 0,335$;

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student :

$$\begin{array}{l}
 t_0 = 84,55 \\
 t_1 = 15,17 ; t_2 = 0 \\
 t_{12} = 59,77 ; \\
 t_{11} = 10,04 ; t_{22} = 4,59.
 \end{array}$$

La valeur tabulée du test de *Student* pour le niveau de signification $p = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = 1$ est égale à $t_p(f) = 12,71$.

$$\hat{y} = 6,916 - 1,05x_1 + 4,74x_1x_2 - 1,05x_1^2 - 0,48x_2^2$$

Après élimination des coefficients non significatifs, pour lesquelles le rapport t est inférieur à la valeur tabulée, nous obtiendrons l'équation de régression sous la forme adimensionnée :

$$\hat{y} = 6,916 - 1,05x_1 + 4,74x_1x_2$$

Lorsqu'on utilise des plans rotatables du deuxième ordre, il n'est plus nécessaire de mener des compléments des essais parallèles pour estimer la variance de reproductibilité. Celle-ci est déterminée par les essais au centre du plan. A ce propos, pour vérifier si l'équation obtenue d'après un plan rotatable du deuxième ordre est adéquate, on procède de la façon suivante.

On cherche la somme des carrés résiduelle, $S_1 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$,

$$S_1 = 4,14 ;$$

Avec le nombre de degrés de liberté

$$f_1 = N - l = N - \frac{(k+2)(k+1)}{2},$$

$$f_1 = 7.$$

D'après les essais au centre du plan, on détermine la somme des carrés de reproductibilité

$$S_2 = \sum_{i=1}^{m_0} (y_{0i} - \bar{y}_0)^2,$$

$$S_2 = 0,71.$$

Avec le nombre de degrés de liberté

$$f_2 = n_0 - 1,$$

$$f_2 = 4.$$

On cherche ensuite la somme des carrés caractérisant la non-adéquation,

$$S_3 = S_1 - S_2,$$

$$S_3 = 3,43.$$

Dont le nombre de degrés de liberté est égale à

$$f_3 = f_1 - f_2 = N - \frac{(k+2)(k+1)}{2} - (n_0 - 1)$$

$$f_3 = 3.$$

On vérifie l'adéquation par le test en F,

$$F = \frac{S_3/f_3}{S_2/f_2}.$$

$$F = 6,44.$$

L'équation est adéquate puisque : $F < F_{p=0,05}(f_3, f_2) = 6,59$.

En passant aux variables naturelles, l'équation sera de la forme suivante :

$$\hat{y} = 2879,81 - 8,208Z_1 + 1508,18Z_2 + 4,31Z_1Z_2$$

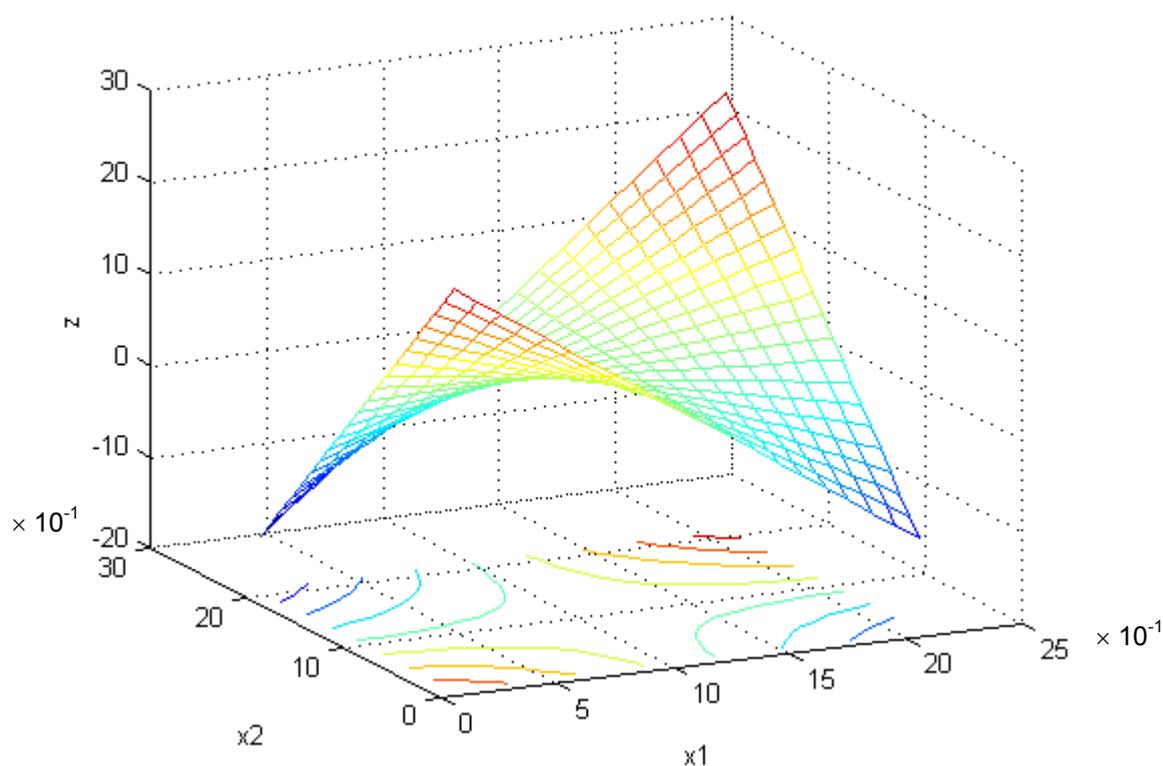


Fig. IV.1 Représentation graphique en 3D de la surface de réponse.

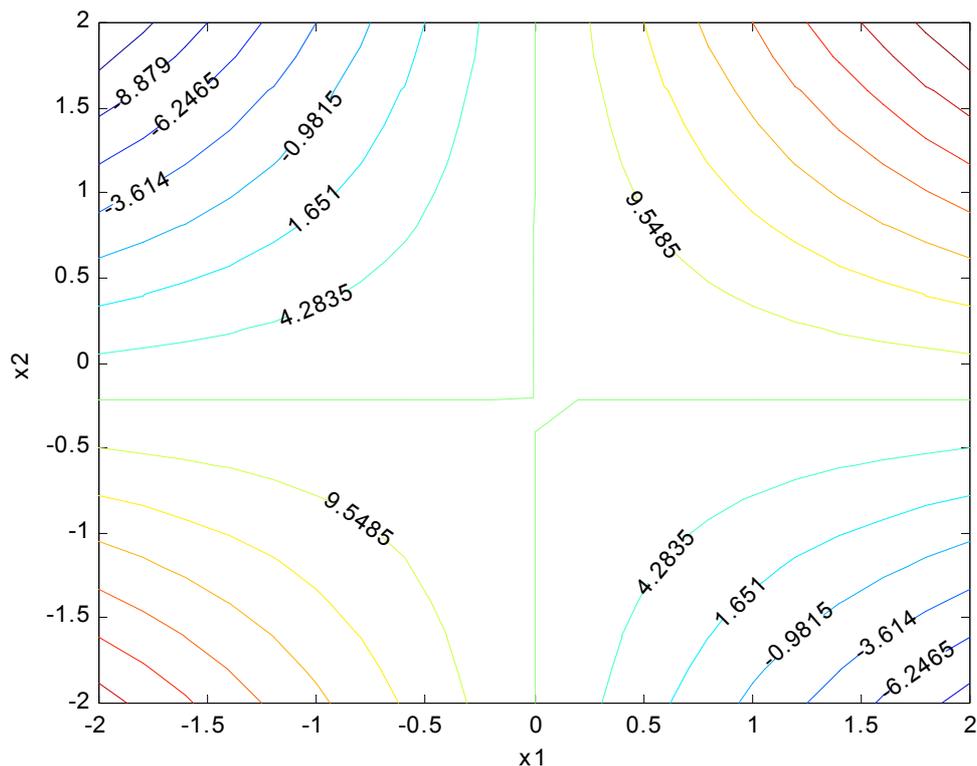


Fig. IV.2 Tracé des iso-courbes de la surface de réponse « Vue d'au-dessus ».

Après détermination de l'optimum de cette fonction en utilisant le langage de programmation *Matlab* (Voir Annexe A.6) on trouve les valeurs optimales suivantes : $x_{1opt} = 0,5$ et $x_{2opt} = -1$; $y_{opt} = 13,03$.

Résultats de calcul d'optimisation (programme MATLAB)

```
x =
    0.5000  -1.0000
fval =
    1.3031e-010
ans =
    40
```

Après transformation des valeurs optimales obtenus (sans dimension) en valeurs dimensionnels, en

appliquant la formule de passage (codage) : $x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \Rightarrow Z_j = x_j \cdot \Delta Z_j + Z_j^0$. On trouve :

$$Z_{1opt} = 0,5 \cdot 50 + 350 = 375 ;$$

$$Z_{2opt} = -1 \cdot 1,1 + 1,9 = 0,8.$$

Donc : $Z_{1opt} = T_{opt} = 375^\circ\text{C}$; et $Z_{2opt} = W_{opt} = 0,8\text{h}^{-1}$

On doit en dernier lieu valider ce résultat par une expérience en utilisant les paramètres trouvés.

V. Cinétique de la réaction d'isomérisation du méta-Xylène

V.1 Détermination de l'ordre de la réaction

La relation entre la vitesse de réaction et les concentrations des espèces chimiques présentes dans une réaction chimique, est déterminée par voie expérimentale.

Quoique la loi de vitesse de réaction puisse être postulée en utilisant la théorie, les expériences sont indispensables pour valider la formule proposée.

Le mécanisme de la réaction de l'isomérisation des xylènes n'est pas facile à déterminer car plusieurs facteurs peuvent influencer le processus (type de zéolithe, type d'acide, la densité des sites acides, les dimensions d'ouvertures des pores, la température du procédé, .. etc.). Dans la partie théorique il a été proposé que ce mécanisme puisse s'effectuer soit par une réaction mono-moléculaire, soit par une réaction bi-moléculaire, ou les deux en même temps.

D'une façon générale, la transformation du méta- Xylène donne un mélange de para et d'ortho-Xylènes, donc la réaction peut être schématisée comme suit :



où : m est le méta Xylène,

p est le para Xylène,

o est l'ortho Xylène.

D'une manière générale l'expression de la vitesse V pour la réaction (V.1) est égale à :

$$V=K[m]^\alpha \quad (V.2)$$

Où : α est l'ordre de la réaction,

K est la constante de vitesse,

[m] est la composition du méta Xylène.

L'équation (V.2) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\ln V = \ln K + \alpha \ln [m] \quad (V.3)$$

Si on trace la variation du LogV en fonction de la composition du réactif restant, on peut déterminé l'ordre de cette réaction.

Les données nécessaire au calcul de cet ordre sont regroupées dans le tableau suivant (Tab. V.1). Pour cela on à besoin de tracer l'évolution de la composition en fonction du temps, et qui est le temps nécessaire au

passage d'un volume bien connu du réactif à travers une quantité bien déterminée du catalyseur employé. Dans ce cas il est égal à l'inverse de la vitesse spatiale.

Tableau V.1

Température (°C)	Temps (min)	Concentration (% mol).10 ⁻²	Vitesse de réaction V (% mol.min ⁻¹)	Log [m]	Log V
400°C	0	1,0000	-	0,000	-
	12	0,9661	0,489	-0,015	-0,311
	20	0,9517	0,475	-0,021	-0,323
	75	0,9121	0,437	-0,040	-0,360
300°C	0	1,0000	-	0,000	-
	12	0,9848	0,267	-0,007	-0,573
	20	0,9679	0,258	-0,014	-0,588
	75	0,9267	0,237	-0,033	-0,625
200°C	0	1,0000	-	0,000	-
	12	0,9923	0,156	-0,003	-0,807
	20	0,9704	0,149	-0,013	-0,827
	75	0,9537	0,144	-0,021	-0,842

L'évolution de la concentration du mélange d'isomère ortho et para obtenu par la réaction d'isomérisation du méta Xylène est schématisé dans la Figure V.1

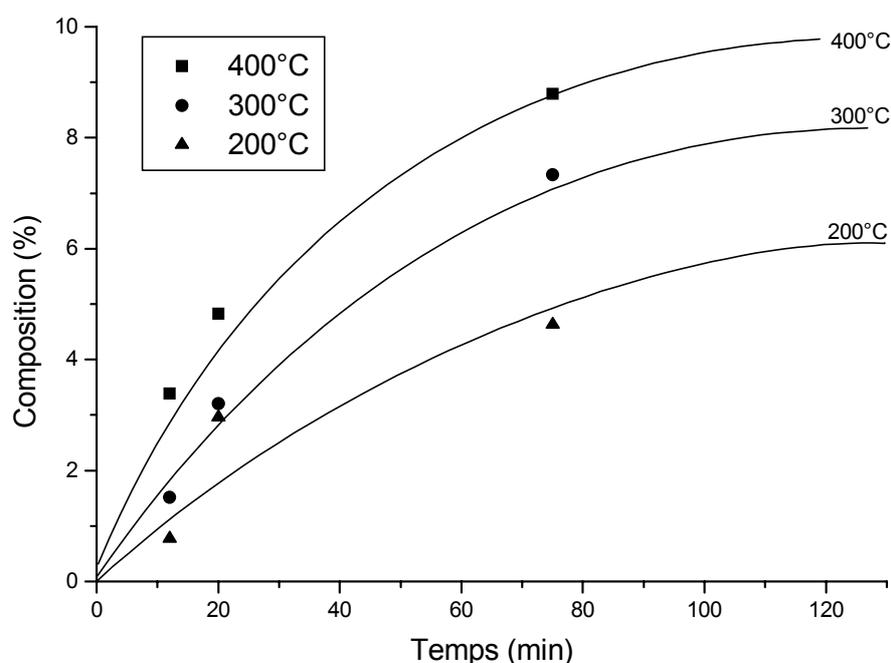


Fig. V.1 L'évolution de la composition des produits principaux (ortho+para) en fonction du temps pour différentes températures réactionnelles.

Cette représentation est nécessaire pour déterminer la vitesse de réaction à n'importe quel instant (détermination graphique de la tangente de cette courbe pour n'importe quel instant désirée).

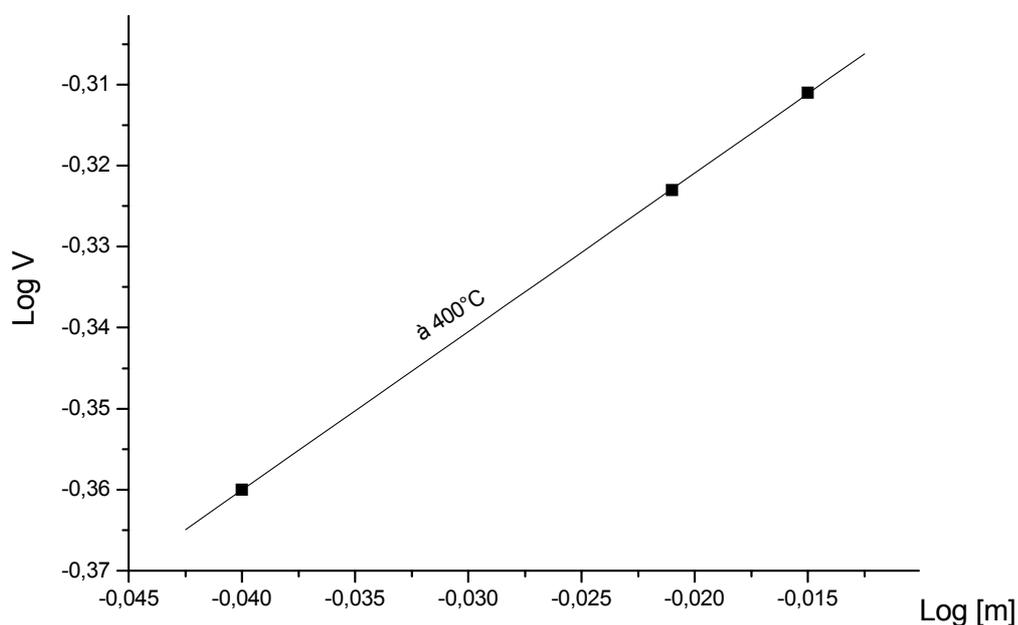


Figure V.2

L'utilisation de la méthode des moindres carrés pour modéliser l'équation linéaire donne : (Logiciel ORIGIN)

Linear Fit for Data1_B on linearized scales.

yscale(Y) = A + B * xscale(X)

where scale() is the current axis scale function.

Parameter	Value	Error		
A	-0,28176	2,79467E-4		
B	1,95695	0,01017		
R	SD	N	P	
0,99999	1,87683E-4	3	0,00331	

L'équation de la variation du LogV en fonction de la [m] est de la forme suivante : $y = -0,28 + 1,96x$;

Donc : $\text{Log}K = -0,28$ d'où $K = 0,525$ et $\alpha = 1,96 \approx 2$. D'où la réaction est d'ordre 2 (bimoléculaire).

V.2 détermination de l'énergie d'activation

L'énergie d'activation est déterminée expérimentalement par la réalisation de la réaction à des températures différentes, et on utilise l'équation d'Arrhenius donnée comme suit :

$$K(T) = K_0 e^{-E_a/RT} \quad (\text{V.1})$$

où : K_0 est la constante de vitesse à 25°C,

E_a est l'énergie d'activation, J/mol ou cal/mol,

R est la constante des gaz parfaits = 8,314 J/mol.°K = 1,987 cal/mol.°K,

T est la température absolue, °K.

Si on prend le logarithme népérien de l'équation (V.1) on obtient : $\ln K = \ln K_0 - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$ (V.2)

On peut facilement voir que le tracé de la variation du $\ln(K)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ représente une droite, dont la pente est proportionnelle à l'énergie d'activation.

L'utilisation du logarithme décimale conduit à l'équation suivante :

$$\text{Log} K = \text{Log} K_0 - \frac{E_a}{2,3R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (\text{V.3})$$

Pour déterminer l'énergie d'activation, on a besoin de déterminer les constantes de vitesse à températures différentes ; dans ce cas il faut tracer la variation du $\text{Log} V$ en fonction du $\text{Log}[m]$ et ceci pour chaque température de réaction, la valeur de l'intersection de la ligne droite avec l'axe des abscisses donne la valeur du $\text{Log} K$ à cette température.

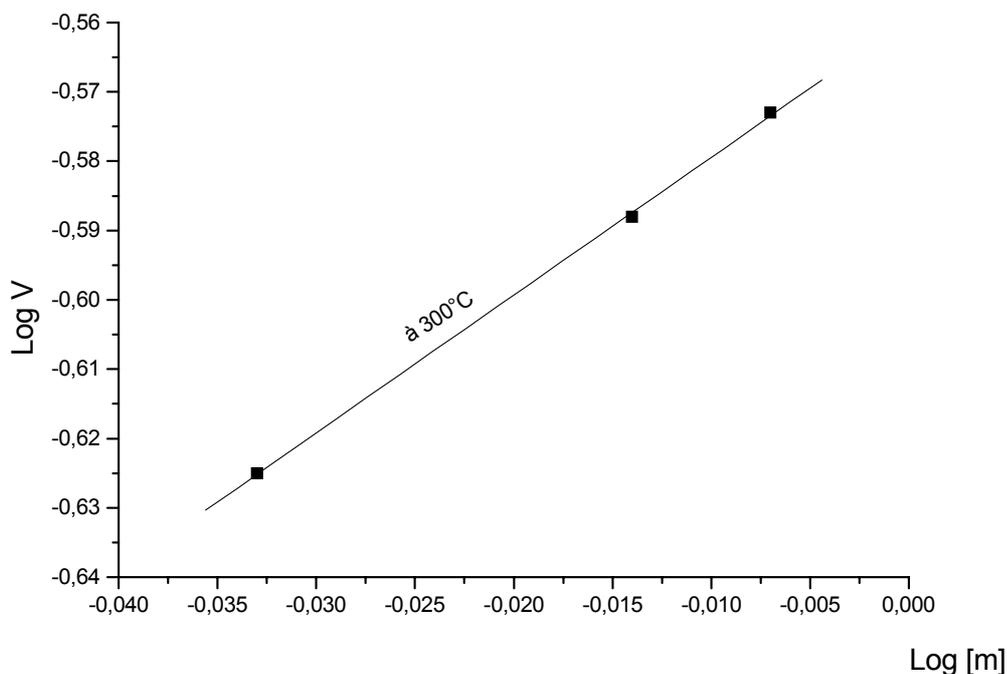


Figure V.3

Linear Fit for Data2_B on linearized scales.

$$y_{\text{scale}}(Y) = A + B * x_{\text{scale}}(X)$$

where scale() is the current axis scale function.

Parameter	Value	Error		
A	-0,55953	8,74423E-4		
B	1,98895	0,04147		
R	SD	N	P	
0,99978	7,88966E-4	3	0,01327	

Donc à T = 300°C : Log K = -0,56 d'où K = 0,275 KJ.mol⁻¹.

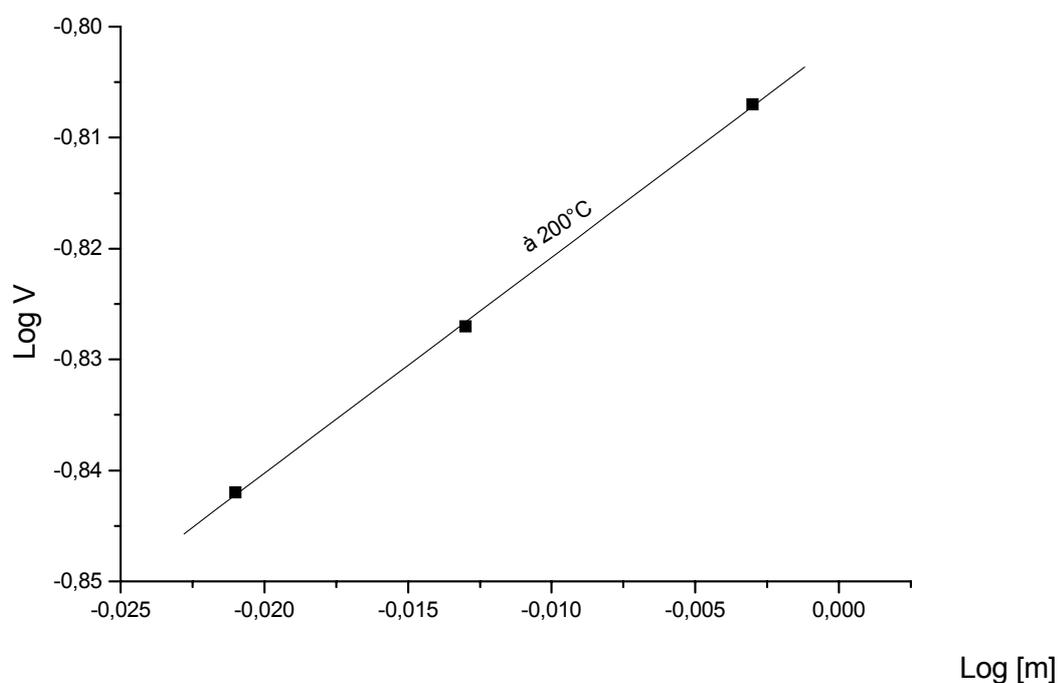


Figure V.4

Linear Fit for Data3_B on linearized scales.

$$y_{\text{scale}}(Y) = A + B * x_{\text{scale}}(X)$$

where scale() is the current axis scale function.

Parameter	Value	Error		
A	-0,80132	5,0983E-4		
B	1,94672	0,03549		

R	SD	N	P
0,99983	4,52679E-4	3	0,01161

Donc à $T = 200^{\circ}\text{C}$: $\text{Log } K = -0,80$ d'où $K = 0,158 \text{ KJ.mol}^{-1}$.

Le tableau V.1 donne les constantes de vitesse de réaction à différentes températures.

Tab. V.2 Constantes de vitesse à différentes températures.

t ($^{\circ}\text{C}$)	T ($^{\circ}\text{K}$)	K(T) KJ.mol^{-1}	$\frac{1}{T}$	Log K(T)
200	473	0,158	0,0021	-0,80
300	573	0,275	0,0017	-0,56
400	673	0,525	0,0015	-0,28

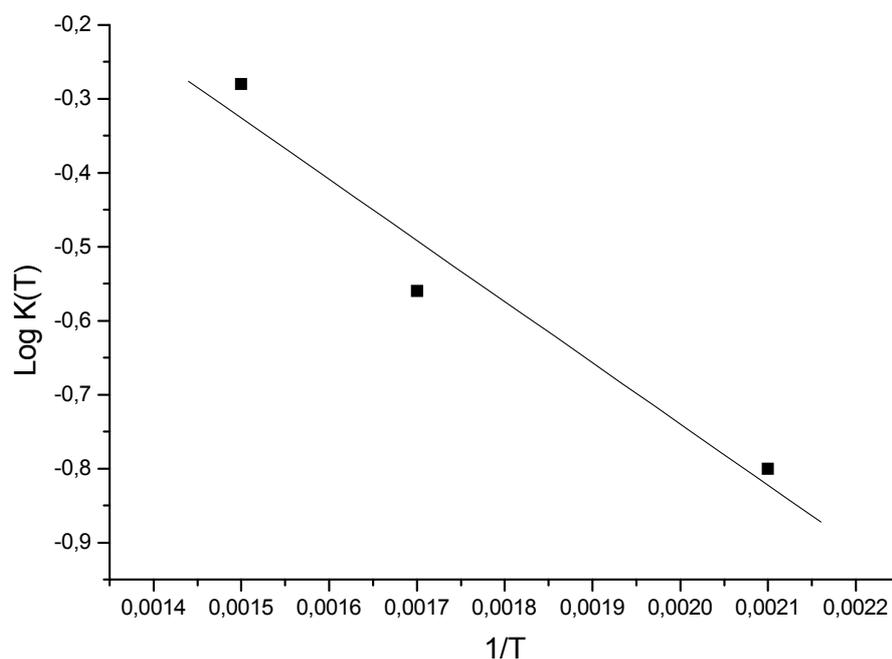


Figure V.5

Linear Fit for Data4_B on linearized scales.

$$\text{yscale}(Y) = A + B * \text{xscale}(X)$$

where scale() is the current axis scale function.

Parameter	Value	Error

A	0,91714	0,35318		
B	-828,57143	197,94866		

R	SD	N	P	

-0,97263	0,08552 3	3	0,14929	

On trouve : $tg\alpha = -828,57$

$$tg\alpha = \frac{-E_a}{2,303.R} \quad \text{d'où : } E_a = -2,303.R.tg\alpha$$

$$\text{donc : } E_a = -15,86 \text{ KJ/mol.}$$

L'intersection de la droite avec l'axe des coordonnées donne la valeur de $\text{Log } K_0$:

$$\text{Log } K_0 = 0,917$$

$$\text{D'où : } K_0 = 10^{-0,917} = 0,12 \text{ KJ/mol.}$$

Les résultats de calcul de l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation du méta xylène sur la zéolithe synthétisé sont obtenus avec une précision assez élevée puisque dans tous les cas de détermination des coefficients $K(T)$ nécessaires au calcul de cette énergie : l'erreur ne dépasse pas 0,1% et ceci par modélisation en moindre carrée.

Il faut noter que cette énergie d'activation qui est fonction de la température est une donnée assez importante pour le calcul cinétique lors de l'élaboration des réacteurs chimiques industriels et elle est souvent déterminée par voie expérimentale ; puisque sa valeur varie d'un catalyseur à un autre et cela pour la même transformation chimique.

VI. Discussion des résultats

On observe que l'introduction de l'élément chimique Co ou Ni dans la structure catalytique diminue en même temps les valeurs de la surface spécifique et le volume total des pores. Cela peut être expliqué par le fait que ces éléments chimiques (Ni et Co) qui sont trop volumineux se placent à l'intérieur des pores et altèrent la structure poreuse des catalyseurs.

D'après les résultats de l'évolution de la composition des produits : ortho et para-xylène en fonction de la température, on peut remarquer la production de l'ortho-xylène est favorisée à basse température, alors que la production du para-xylène est favorisée à haute température. On peut expliquer cela par le fait que le mécanisme de l'isomérisation bimoléculaire est prédominant à basse température d'où une production élevée d'o-xylène ; alors que le mécanisme monomoléculaire est plus prédominant à température élevée, d'où une production élevée de p-xylène (*Voir Chap. II.4*).

A très haute température (supérieure à 400°C), cette explication n'est plus valable car les réactions secondaires de dismutation et de transalkylation prennent un effet plus important.

L'importance relative des deux mécanismes pose un problème lors de l'étude cinétique de la réaction chimique parce qu'elle varie suivant les conditions opératoires du procédé et du catalyseur employé.

Il n'est pas facile de faire une comparaison directe entre les valeurs de rendements obtenus par la zéolithe synthétique (environ 9%) et les valeurs de travaux de recherches (*Voir Tableau ci-dessous*) ou celles des catalyseurs commerciaux employés au niveau des unités pétrochimiques destinées à l'isomérisation des aromatiques (tous les procédés sont capables d'atteindre une approche à l'équilibre de p-xylène supérieur à 90% (*Voir Chap. II.3.3.1*)).

Composition des produits de la réaction d'isomérisation du m-xylène sur différents types de catalyseurs [100]-

Type du catalyseur	Alumine-Fluoré	H-FAU	ZSM-5	Zéol. Y	MOR
pX (%)	2	-	9	8	17
o-X (%)	2	-	3	9	16
(pX+oX) %	4	7 ^[137]	12	17	33

Cette difficulté est liée à plusieurs facteurs qui seront discutés dans ce qui suit :

En premier lieu il faut noter que l'installation laboratoire travail sous pression atmosphérique, cette dernière est largement différente des pressions élevées employées à l'industrie (1 à 2Mpa, *Voir Chap.II.3.2*).

L'importance de cette pression pour la catalyse hétérogène apparaît dans l'étape d'adsorption des entités chimiques sur la surface active ; ainsi que lors de la diffusion moléculaire dans les canaux et les pores des zéolithes ; d'où une influence directe sur la cinétique du processus.

En second lieu, et pour une réaction se déroulant à pression atmosphérique, les étapes du cycle catalytiques (diffusion, adsorption) ne seront fonction que des lois de transfert de masse en régime non forcé.

Une autre observation concernent les valeurs fournies par les travaux de recherche concerne le phénomène de désactivation des catalyseurs. La cinétique de dégradation varie suivant le type du catalyseur employé (*Voir Chap. II.4.6, Fig. 6*), et dans la plupart des cas le catalyseur devient presque inactif au bout d'une heure de travail. Bien sûr cette vitesse de dégradation varie d'un catalyseur à un autre. Le problème résultant de cette dégradation réside dans la chute brusque de l'activité de quelques catalyseurs et dont leurs activités initiales sont élevées (par conséquent un rendement élevé). Par exemple si on prend la Mordenite : elle présente une activité initiale très élevée mais aussitôt et brusquement elle se désactive pour devenir inactive au bout de moins de deux heures. Alors que la zéolithe ZSM-5 ne présente qu'une activité initiale moyenne, mais qui ne décroît que légèrement pendant sept heures de travail. Dans ces conditions la zéolithe ZSM-5 est mieux que la Mordenite même si cette dernière présente un rendement initial très élevé.

Conclusions et Recommandations

Le but du présent travail est d'élaborer un catalyseur solide capable de transformer (isomériser) le meta-xylène excédentaire et le moins important issue des unités de raffinage et de pétrochimie vers ces isomères ortho et para, dont leurs débouchés sont plus importants. Pour ce faire et en se basant sur les propriétés d'isomérisation des éléments chimiques : cobalt : Co et nickel : Ni (Voir *Partie Expérimentale* : Chap. I), on a essayé de synthétiser des zéolithes à base de ces métaux (zéolithe NaX, NaX à base de Co et NaX à base de Ni), après caractérisation (RX, Volume poreux, Surface spécifique) on a procédé à leur utilisation pour convertir le m-Xylène pur vers un mélange de ces isomères. Les résultats d'expériences montrent que les éléments Co et Ni ne peuvent pas être utilisés pour le cas de cette isomérisation, et ceci peut être due aux dimensions des pores qui sont plus petites que celles du réactif utilisé, ou la faible pression employée ; mais par contre elle valide toute la recherche bibliographique en affirmant que les xylènes peuvent être isomérisés par les zéolithes sous leurs formes acide (après échange ionique des ions Na^+ avec les ions H^+). Enfin une étude cinétique a été réalisée pour cette réaction après avoir optimisé le rendement ($pX+oX$) en fonction des paramètres opératoires à savoir : la température et la vitesse spatiale.

L'isomérisation du m-xylène sur la zéolithe synthétisée sous forme sodique puis échangée pour accéder à sa forme protonée (acide) dans les conditions réactionnelles suivantes ($P = 1\text{atm}$, $t^\circ\text{C} = 200^\circ\text{C}\div 450^\circ\text{C}$) donne un résultat assez satisfaisant pour ce type de catalyseur. En plus les réactions secondaires de formation des tri-méthylbenzènes sont limitées.

Le catalyseur synthétisé est :

- Bien cristallisé,
- $S_{\text{sp}} = 470 \text{ m}^2/\text{gr}$,
- $IA = 1.2$
- Facile à synthétiser,
- Sélectif (réactions secondaires limitées).

Conditions optimales :

$$\eta = 13 \% \text{ pour } t^\circ_{\text{opt}} = 375 \text{ }^\circ\text{C} \text{ et } W_{\text{opt}} = 0.8 \text{ h}^{-1}$$

- **RECOMMANDATIONS**

1. Essayer d'élaborer un catalyseur à base d'oxyde de Co ou de Ni avec des pores plus grandes et voir son comportement vis-à-vis l'isomérisation des xylènes.
2. Une étude plus détaillée du processus d'isomérisation sur le catalyseur en considérant cette fois-ci l'influence de la pression sur la cinétique réactionnelle.
3. Proposer un Model cinétique prenant en compte les phénomènes de surface et optimiser ses paramètres en utilisant des données expérimentales.
4. L'étude de la cinétique de désactivation du catalyseur (l'évolution de l'empoisonnement du catalyseur durant son fonctionnement), ainsi que l'influence des paramètres opératoires (P, T, W) sur la vitesse de formation du coke.

*Références
Bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1] D. CORNET, *Techniques de l'Ingénieur*, J1250, 1
- [2] G. K. BORESKOV, *Cinétique et Catalyse*, T. 3, N°3, (1982) 470
- [3] C. J. BRINKER, *J. Non Cryst. Solids*, 100 (1988) 31
- [4] E. ELALOUI, P. ACHARD, J. L. CHEVALIER, B. CHEVALIER, M. DURANT, G. M. PAJONK, *Actes du II^{ème} Coll. Franc. Maghreb. de Catalyse*, Sidi Frédj, Juin (1992) 10
- [5] V. I. MALKIMAN, V. M. CHAMRIKOV, *La Base Scientifique de la Préparation des Catalyseurs*, Séminaire Scientifique de l'URSS, NOVOCIFIRSKI, (1984) 207
- [6] N. V. KELCEV, *La Base Technique de l'Adsorption*, Moscou, Edition "Chimie", (1976) 5
- [7] I. E. NEYMARK, R. Y. CHEYNFAINE, *Silicagèle et son Obtention*, Propriétés et Applications, "Kiev, NAOUKOVA DUMKA", (1973) 19
- [8] A. I. VERZOL, C. V. MARKEVICH, *Les Sorbants Minéraux Naturels*, Kiev Edition, A. N. USSR, (1960) 358
- [9] A. I. MEQJLUMOVA, C. A. AVAKIMIAN, *Les Travaux de l'Institut de Recherche de GROZNI*, N°23, Edition "Chimie", (1960) 304
- [10] D. DECROQ, R. BULLE, S. CHATILA, J. P. FRANK, Y. JACQUIN, *Le Craquage des Coupes Lourdes*, Eds. Technip (Paris) et l'Institut Français du Pétrole, (1978) 23
- [11] M. DEREWINSKI, S. DZWIGAJ, J. HARBER, *Actua. Phys. Chem.*, 31(1-2), (1985) 535
- [12] Y. F. CHU, A. W. CHESTER, *Zeolites*, 6(3), (1986) 195
- [13] G. PAPARATTO, E. MORETTI, G. LEOFENTI, *J. Catal.*, 105(1), (1987) 227
- [14] N. VADER PUIL, F. DAUTZENBERG, J. H. KOEGLER, *ABB Review*, 57(2), (2000) 56
- [15] A. AZOUZ, *Physicochimie des Tamis Moléculaires*, O.P.U. (1994)
- [16] D. W. BRECK, *J. Chem. Education*, 41(12), (1964) 678
- [17] E. M. FLANGEN : *Zeolites and Molecular Sieves-A Historical Perspective*, Elsevier, Amsterdam, (1991)
- [18] E. BRUCE LEACH, *Applied Industrial Catalysis*, Academic Press Inc., New York
- [19] N. SCHUBERT, *Ion Exchange Technology*, Academic Press Inc., New York (1965)
- [20] V. PROSKOURIAKO, A. DRABKINE, *La Chimie du Pétrole et du Gaz*, Ed. Mir, Moscou (1983) 84
- [21] J. DWYER, *Chemistry and Industry*, 2(2), (1984) 258
- [22] J. SMITH, *Min. Soc. Am. Special Paper1*, (1963)
- [23] J. E. GERMAIN, *Techniques de l'Ingenieur*, Vol. J1, 1180
- [24] Y. BENTTARIT, M. MATHIEU, C. NACCACHE, *Adv. Chem. Series*, 120 (1971) 363
- [25] P. B. WEISZ, D. ELEY, P. W. SELWOOD, *Advances in Catalysis*, 13 (1962)
- [26] E. A. LOMBARDO, G. A. SILL, W. K. HALL, *Adv. Chem. Series* 102 (1971) 346
- [27] G. LEFEVRE, L. SAJUS, P. TEYSSIE, *Catalyse par Coordination*
- [28] L. MOSCOU, *Adv. Chem. Series*, 102 (1971) 337
- [29] G. PECK, F. LEIB, *Physical Chemistry, Ed.*, 1979
- [30] R. BEAUMONT, D. BARTHOMENF, Y. TRAMBOUZE, *Adv. Chem. Series* 102 (1971) 327
- [31] G. M. KRAMIER, G. B. McVICKER, J. J. ZIEMIAK, *J. Catal.*, 92(2), (1985) 355
- [32] S. HALA, M. KURAS, M. POPL, *Comprehensive Analytical Chemistry*, Part A, 13 (1981) 924
- [33] U. KUERSCHNER, B. PARLITZ, E. SCHEIER, *Appl. Catal.*, 30(4), (1987) 159
- [34] C. MIRODATOS, D. BARTHOMEUF, *J. Catal.* 93(2), (1985) 246
- [35] JACOBS, A. PETER, *Carboniogenic Activity of Zeolite*, Elsevier Scientific, New York, (1977)
- [36] L. D. ROLLMAN et E. W. VALYOCISK, *Inorganic Synthesis*, Jhon Wiley and Sons, New York, 22 (1981) 61
- [37] G. D. CHIKIN, B. L. KHUSID, M. I. IUPINA, P. ZHADAN, *Kinet. Catal.*, 28(8), (1987) 1211
- [38] J. THRKEVICH, Y. ONO, *Adv. Chem. Series.*, 102, (1971) 314
- [39] C. NACCACHE, C. FANG, G. COUDURIER, *Chem. Expres.*, 1(12), (1986) 691
- [40] A. COMRA, J. PLANELLS, J. SANCHEZ, F. THOMAS, *J. Catal.*, 93(1), (1985) 30
- [41] G. V. TSITSISHVILI, T. G. ANDRONIKASHVILI, *Adv. Chem. Series*, 102 (1971) 217
- [42] S. BERAU, *J. Phys. Chem.*, 89(26), (1985) 5586
- [43] N. F. MEGED, Y. R. MISRI, *Les Catalyseurs de Zéolithes et Adsorbants*, GROZNI, CNIITE, *Pétrochimie*, 33 (1978), 54
- [44] A. SATIROVA, A. SOPOCHKINA, *"Chimie et Industrie"*, , T. 44, N°3, (1972) 132
- [45] B. V. RONIAOVSKI, TOP CHIEV, *"Catalyse et Cinétique"*, T. 11, N°6, (1970) 1525
- [46] Y. V. MIRSKI, N. F. MEGEDN, *La Base Théorique de Production des Catalyseurs*, NOVOCIBIRISKI, NAOUKA, (1982), 170
- [47] KUSZYNSKI, *Synthesing and Catalysis*, Ed. Plenium Press, London, (1975) 221
- [48] F. R. RIBERO, *Thèse de Doctorat, Université de Poitiers*, London, (1975) 211
- [49] M. VRINAT, *Thèse de Doctorat, Université de Lyon « France »*, (1981)
- [50] I. BANKOS, A. L. KLYANCHKO, T. R. BRUEVA, G. I. KAPSUTIN, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 30(2), (1986) 297
- [51] K. KENJI, N. SOTARO, I. MASAOO, *Brevets Japonais* 62 230 734 (1987)
- [52] I. BANKOS, A. L. KLYANCHKO, T. R. BRUEVA, G. I. KAPSUTIN, D. KALLO, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 32 (2), 345

- [53] S. M. FANG, J. PETUNCHI, J. LEGLISE, W. W. MILLMAN, W. K. HALL, *J. Catal.*, 96(1), (1985) 182
- [54] N. Y. CHEN, W. E. GARWOOD, F. G. DWEYER, *Shape Selective Catalysis in Industrial Application*, Chemical Industries, M. Dekkar, Inc, New York and Basel, 36 (1989) 303
- [55] P. A. JACOBS, J. A. MARTENS, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, Amsterdam, 33 (1987) 390
- [56] T. S. R. PRASADO RAO, R. B. BORADE, A. B. HALGORI, *Chem. Express*, 1(12), (1986) 709
- [57] R. N. MESHARAM, *J. Chem. Tech. Biot.*, 37(2), (1987) 111
- [58] A. V. KUCHEROV, A. A. SLINKIN, D. A. KONDORAT, *J. Md. Catal.*, 37(1), (1986) 107
- [59] T. W. Chd. Cynthia, G. H. KUEHL, R. M. LAGO, C. D. CHANG, *J. Catal.*, 93(2), (1985) 451
- [60] J. A. RABO, M. L. POUTSMA, *Adv. Chem. Series*, 102 (1971) 284
- [61] J. C. VEDRINE, A. AUROUX, G. COUDURIF, *Proc. Inter. Zeol. Conf. 6th*, (1983) 197
- [62] B. S. MOEIN, J. C. VERDINE, *J. Catal.*, 101(1), (1986) 43
- [63] O. MATO, K. MOTOMITSU, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59(6), (1986) 1761
- [64] D. M. VERGAND, E. DEGEORGES, J. NORMAND, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 10(413), (1964) 2549
- [65] I. SUZUKI, S. OKI, S. NAMDA, *J. Catal.*, 100(1), (1986) 264
- [66] M. INOMATA, M. YAMADA, S. OKADA, *J. Catal.*, 100(1), (1986) 264
- [67] *Techniques de l'Ingénieur*, Vol. P1
- [68] P. E. EBERLEY & C. N. KIMBERLIN, *Adv. Chem. Series*, 102, (1971) 374
- [69] J. DATKA & E. TUZNIC, *J. Catal.*, 102(1), (1986) 43
- [70] M. D. BAKER, J. GODBER, G. A. OZIN, *J. Phys. Chem.*, 89(11), (1985) 2299
- [71] P. PICHAT, J. KERMAREC, J. F. RAISSARD, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11(625), (1986) 3652
- [72] M. T. ARONSON, R. J. GORTE, W. E. FRANETH, *J. Catal.*, 98(2), (1986) 434
- [73] S. CAVALLARO, L. PINO, P. TSIKARAS, N. GIODANO, *Zeolites*, 7(5), (1987) 408
- [74] G. SCHULTZ-EKLOFF, N. I. JAEGER, Ch. VLADOV, *Neftekhimia*, 27(2), (1987) 181
- [75] R. VON BALMOOS, J. B. HIGGINS, *Collection of Simulated XRD Powder Patters for Zeolites, 3rd Revised Edition*, Butter Worths, London, 1992
- [76] M. Rouibet, Thèse de Magistère « Revalorisation des Coupes Lourdes du Pétrole par le Craquage Catalytique », *Institut d'Hydrocarbures et de la chimie*, Université de Boumerdès, (1997)
- [77] C. MARCILLY, *Techniques de l'Ingénieur*, (1983), In Press.
- [78] M. L. POUTSMA, In : J. A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monographs, American Chemical Society, Washington DC, 171 (1976) 491
- [79] D. A. McCAULEY, A. P. LIEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 6246
- [80] G. A. OLAH, M. W. MEYER, N. A. OVERCHUK, *J. Org. Chem.*, 29 (1964) 2313
- [81] R. H. ALLEN, L. D. YATS, D. S. ERLEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4853
- [82] R. H. ALLEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4856
- [83] E. UNSEREN, A. P. WOLF, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1509
- [84] D. A. McCAULEY, A. P. LIEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 5953
- [85] H. C. BROWN, C. R. SMOOTH, *J. Am. Chem. Soc.*, 78 (1956) 2176
- [86] A. STREITWIESER Jr., L. REIF, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5003
- [87] A. CHAUVEL, G. LEFEBURE et C. RAIMBAULT, *Production des Oléfines et des Aromatiques « Publication de l'Institut Français du Pétrole, Technip »*, (1980) 95
- [88] A. P. BALTON, M. A. LANEWALA, P. E. PICKERT, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 1513
- [89] M. A. LANEWALA, A. P. BALTON, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3107
- [90] S. M. CSICSERY, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3338
- [91] S. M. CSICSERY, D. A. HICKSON, *J. Catal.*, 19 (1970) 386
- [92] K. M. WANG, J. H. LUNSFORD, *J. Catal.*, 24 (1972) 262
- [93] A. CORTES, A. COMRA, *J. Catal.*, 51 (1978) 338
- [94] M. L. POUTSMA, *Zeolite Chemistry and Catalysis (J. A. Rabo Ed.)*, ACS "American Chemical Society, Washington", Monograph 171 (1971) 431
- [95] M. A. LANEWALA et A. P. BOLTON, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 3107
- [96] M. GUISET, N. S. GNEP, C. BEAREZ et F. CHEVALIER, *Catalysis by Zeolites*, (B. Imelik et al. Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, (Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam), 5 (1980) 77
- [97] L. B. YOUNG, S. A. BUTTER et W. W. KAEDING, *J. Catal.*, 76 (1982) 418
- [98] M. GUISET et N. S. GNEP, *Zeolites : Science and Technology (NATO ASI Series)*, Martinus Nijhoff Publishers, 80 (1984) 571
- [99] N. S. GNEP et M. GUISET, *React. Kinet. Catal. Lett.*, In Press
- [100] N. S. GNEP et M. GUISET, *Applied Catalysis*, 1 (1981) 329
- [101] R. C. HANSFORD, in : J. W. Ward, *J. Catal.*, 13 (1969) 316
- [102] J. W. WARD, in : J. A. Rabo (Ed.), *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ACS Monographs, American Chemical Society, Washington, DC, 171 (1976) 118
- [103] J. W. WARD, *J. Catal.*, 13 (1983) 321
- [104] G. P. BABU, S. GHEGDE, S. B. KULKARINI, P. RATN ASAMY, *J. Catal.*, 81 (1983) 471
- [105] T. ANOUMA, M. SATO, T. SHIBA, *Shokubai*, 5 (1963) 274
- [106] H. A. BENISEI, *J. Catal.*, 8 (1967) 368

- [107] H. G. KARGE, K. HATADA, Y. ZHANG, R. FIEDOROW, *Zeolites*, 3 (1983) 13
- [108] H. G. KARGE, J. LEDEBECK, K. HATADA, *Zeolites*, 2 (1983) 94
- [109] J. B. BECH, W. O. HAAG, in : G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 5 (1977) 2136
- [110] D. H. OLSON, W. O. HAAG, *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 248 (1984) 275
- [111] N. S. Gnep, J. TEJADA, M. GUISET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1-2, (1982) 15
- [112] M. GUISET, *Chimia Stosawana* 28(3-4) (1984) 369
- [113] M. GUISET, in : B. Imelik, C. Naccache, G. Coudurier, Y. Ben Tarrit, J. C. Védrine (Eds.), *Catalysis by Acids and Bases, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 20 (1985) 283
- [114] A. COMRA, V. FORNES, J. PEREZ-PARIENTE, E. SASTRE, J. A. MARTENS, P. A. JACOBS, *Am. Chem. Soc. Ser.*, 368 (1988) 555
- [115] A. COMRA, in : D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Höldertich (Eds.), *Guideline for Mastering the Properties of Molecular Sieves : Relationship Between the Physico-chemical Propeties of Zeolitic Systems and their Low Dimensionality*, NATO ASI Series, Series B, Plenum, New York, 221 (1990) 299
- [116] N. GIORDANO, P. VITARELLI, S. CAVALLARO, R. OTTANA, R. LEMBO, in : D. Olson, A. Bisio (Eds.), *Proceeding for the 6th International Zeolite Conference*, Butterworths, London, (1984) 331
- [117] P. RATNASAMY, S. SIVASANKA, S. VISHNOI, *J. Catal.*, 69 (1981) 192
- [118] R. MOLINA, A. SCHULTZ, G. PONCELET, *J. Catal.*, 145 (1994) 79
- [119] I. BANKOS, J. VALYON, G. I. KAPSUTIN, D. KALLO, A. L. KLYACCHKO, T. R. BRUEVA, *Zeolites* 8 (1988) 189
- [120] Y. MORITA, T. KIMURA, F. KATO, M. TAMAGAWA, *Bull. Jpn. Petrol. Inst.*, 14 (1972) 192
- [121] G. BOURDILLON, *Ph.D. Thesis*, Poitiers, (1985)
- [122] M. GUISET, N. S. Gnep, S. MORIN, *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, 35-36 (2000) 47
- [123] M. GUISET et G. PEROT, *Symposium on Shape Selective Catalysis*, 185th ACS National Meeting, Seattle, March (1983)
- [124] J. W. WARD et R. C. HANSFORD, *J. Catal.*, 13 (1969) 154, 316
- [125] J. W. WARD, *J. Catal.*, 13(1969) 321 ; *Ibid.* 14(1969) 365 ; *Ibid.* 17(1970) 355 ; *Ibid.* 26(1972) 451 ; *Ibid.* 26 (1972) 470
- [126] S. M. CSICERY et D. A. HIKSON, *J. Catal.*, 19 (1970) 386
- [127] M. L. MARTIN DE ARMANDO, N. S. Gnep et M. GUISET, *J. Chem. Research (s)*, (1981) 8
- [128] P. RATNASAMY, S. SIVASANKAR et S. VISHINI, *J. Catal.*, 69 (1981) 428
- [129] P. B. WEISZ, *Proceeding of the 7th International Congress on Catalysis*, part A (T. SEIYAMA et K. TANABE Eds. , KODANSHA LTD, Tokyo), (1980) 3
- [130] A. COMRA, E. SASTRE, *J. Catal.*, 129 (1991) 177
- [131] A. COMRA, F. LLOPIS, J. B. MONTON, in : L. Guzzi, F. Solymosi, P. Télenyi (Eds.), *New Frontiers in Catalysis, Studies in Surface Science and Catalysis*, Part B, Akademia Kiada, Budapest, 75 (1983) 1145
- [132] P. CHUTORANSKY Jr., F. G. DWYER, in : W. M. Meier, J. B. Uytterhoeven (Eds.), *Molecular Sieves, Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, Washington, DC, 121 (1973) 540
- [133] N. S. Gnep, M. L. MARTIN DE ARMONDO, M. GUISET, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 13 (1980) 183
- [134] S. MORIN, A. BERREGHIS, P. AYRAULT, N. S. Gnep, M. GUISET, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93 (1997) 3269
- [135] S. MORIN, *Ph.D. Thesis*, Poitiers, (1985)
- [136] S. MORIN, P. AYRAULT, S. EL MOUAHID, N. S. Gnep, M. GUISET, *Appl. Catal.*, A : General, 159 (1997) 317
- [137] S. MORIN, P. AYRAULT, N. S. Gnep, M. GUISET, *Appl. Catal.*, A : General, 166 (1998) 281
- [138] J. B BUTT, S. DELGADO-DIAZ et W. E. MUNO, *J. Catal.*, 37 (1975) 158
- [139] J. B BUTT, *J. Catal.*, 41 (1976) 190
- [140] C. MARCILLY, *French Patents* (1976)
- [141] N. S. Gnep, M. L. MARTIN DE ARMONDO, C. MARCILLY, B. H. HA et M. GUISET, *Catalyst Deactivation (B. Delmon et G. F. Froment Eds.)*, *Studies in Surface Science and Catalysis (Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam*, 6 (1980) 79
- [142] C. MIRODATOS et D. BARTHOMEUF, *J. Chem. Research*, (1980) 39
- [143] N. S. Gnep, M. L. MARTIN DE ARMONDO et M. GUISET, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 13 (1980) 183
- [144] P. B. WEISZ, *Advances in Catalysis* (Academic Press, London), 13 (1962) 137
- [145] N. S. Gnep et M. GUISET, *Bull. Soc. Chim. de France*, (1977) 429
- [146] M. NITTA et P. A. JACOBS, *Catalysis by Zeolites (B. Imelik et al. Eds.)*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, (Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 5 (1980) 251
- [147] D. MARSICOBETRE, N. S. Gnep, M. GUISET et R. MAUREL, *Rev. Port. Quim.*, 18 (1976) 316
- [148] E. BENAZZI, S. DE TAVERNIER, P. BECCAT, C. NEDZ, A. CHOPLIN and J. M. BASSET, *CHEMTEC*, P. 10 (1994) 13
- [149] E. BENAZZI, J. M. SILVA, M. F. RIBEIRO et M. GUISET, *Zeolites : A Refined Tool for Designing Catalytic Sites*, Elsevier Science (1995) 393
- [150] T. HOBINO, N. NIWA, Y. MURAKAMI, *J. of Catalysis*, 128 (1991) 551

- [151] C. NEDZ, A. THEOLIER, F. LEFEVRE, A. CHOPLIN, J. M. BASSET, J. F. J. JOLY, *Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 722
- [152] C. NEDZ, F. LEFEVRE, A. CHOPLIN, J. M. BASSET, E. BENAZZI, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 3039
- [153] N. S. Gnep et M. GUISET, *Bull. Soc. Chim. de France*, 5-6 (1977) 429
- [154] D. H. OLSON and W. O. HAAG, *ACS Symp. Ser.*, 248 (1984) 275
- [155] N. S. Gnep, *Appl. Catal.*, 1 (1981) 329
- [156] J. A. AMELSE, in J. W. Ward (Editor), *Catalysis*, 1987 (Studies in Surface Science and Catalysis), Elsevier, Amsterdam, 38 (1988) 165
- [157] J. M. SLIVA, M. F. RIBERO, N. S. Gnep, M. GUISET, and E. BENAZZI, *Catal. Lett.*, 154 (1995) 209
- [158] L. D. ROLLMANN, E. W. VALYOCSEK, *Inorg. Synth.*, 22 (1981) 61
- [159] G. T. KOKOTAILO, D. H. LATON and W. M. MEIR, *Nature*, (1978) 272,437
- [160] J. DWYER, *Chem. Ind.*, (1984) 258
- [161] D. A. WHAN, *Chem. Brit.*, 17 (1981) 532
- [162] J. L. GUTH, « *Non-Conventional Crystalline Microporous Solids* », In *Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure and Reactivity*, Kluwer Academic, The Netherlands, (1992) 49
- [163] VEDRINE, C. JACQUES, « *General Overview of the Characterisation of Zeolites* », In *Zeolite Microporous Solids : Synthesis, Structure and Reactivity*, Kluwer Academic, The Netherlands, (1992) 107
- [164] A. CORMA, "Zeolites in Oil Refining and Petrochemistry," in *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*, Kluwer Academic, The Netherlands, (1992) 373
- [165] M. NIWA, M. KATO, T. HATTORI and Y. MURAKAMI, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 6233
- [166] N. Y. CHEN and F. G. DWYER, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6783
- [167] W. W. KAEDING, C. CHU, L. B. YOUNG, B. WEINSTEIN and S. A. BUTTER, *J. Catal.*, 67 (1981) 159
- [168] L. B. YOUNG, S. A. BUTTER and W. W. KAEDING, *J. Catal.*, 76 (1982) 418
- [169] T. YASHIMA, Y. SAKAGUCHI and S. NAMBA, In « *Proc. 7th Int. Congr. Catal.* » (T. Seiyama and K. Tanabe, Eds.), Kodansha, (1981)
- [170] J. H. KIM, S. NAMBA and T. YASHIMA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 1051
- [171] W. O. HAAG, In « *proc. 6th Int. Zeolite Conf.* », (D. Oslon and A. BISIO, Ed.), Butter Works, London, (1984) 466
- [172] E. G. DEROUANE, In « *Zeolite : Science and Technology* », (R. Ribeiro et al. , Eds.), Nijhoff, The Hague, (1984) 347
- [173] G. PAPPATTO, E. MORETTI, G. LEOFANTI and F. GATTI, *J. Catal.*, 105 (1987) 227
- [174] I. WANG, C. L. AY, B. J. LEE and M. H. CHEN, *Appl. Catal.*, 54 (1989) 257
- [175] J. A. RABO, G. J. GAJDA, in : D. Barthomeuf, E. G. Derouane, W. Hölderich (Eds.), *Guideline for Mastering the Properties of Molecular Sieves – Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and their Low Dimensionality*, NATO ASI Series, Series B, Plenum, New York, 221 (1990) 273
- [176] L. A. PINE, P. J. MATHER, W. WATCHER, *J. Catal.*, 85 (1984) 466
- [177] D. Barthomeuf, MATHER, *Chem. Phys.*, 17 (1987) 49
- [178] P. MAGNAUX, C. CANAFF, F. MACHADO, M. GUISET, *J. Catal.*, 134 (1992) 286
- [179] M. GUISET, P. MAGNAUX, in : E. G. DEROUANE, F. L. Lemos, C. Naccache, F. R. Ribeiro (Eds.), *Zeolithe Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, NATO ASI Series, Series C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 352 (1990) 457
- [180] S. MORIN, N. S. Gnep, M. GUISET, *Appl. Catal.*, A : General 168 (1998) 63
- [181] M. GUISET, S. MORIN, N. S. Gnep, in : C. Song, J. Graces, Y. Sugi (Eds.), *Shape Selective in Hydrocarbon Processing and Chemicals Synthesis*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser., In press
- [182] M. GUISET, N. S. Gnep, S. MORIN, J. PARTIN, F. LOGGIA, V. SOLINAS, in : L. Bonneviot, F. Beland, C. Danumah, S. Giasson, S. Kaliaguine (Eds.), *Mesoporous Molecular Sieves, Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 117 (1998) 691
- [183] F. ALARION, M. BARRAQUE et C. MARCILLY, *Techniques de l'Ingénieur*, J5920, 1
- [184] V. HULEA, A. AZZOUZ, D. NIBOU et E. DUMITRIU, *J. Soc. Alg. Chim.*, 2(2), (1992) 148
- [185] P. BRUN, *Catalyse et Catalyseurs en Chimie Organique*, Eds. Masson (Paris 6^e), 184
- [186] V. KAFAROV, *Cybernétiques et Technologie Chimique*, Eds. Mir, Moscou, (1974) 204
- [187] G. E. BOX, J. S. Hunter, *Annals of Mathematical Statics*, 28(1), (1957) 195

Annexes

A.1 Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique est généralement déterminée par la méthode B.E.T., mais vue le manque d'appareillage, une autre méthode a été utilisée. Cette méthode normalisée est certainement moins précise que celle de la B.E.T., mais elle reste néanmoins acceptable.

Principe de la méthode

Cette méthode se base sur la sélectivité d'adsorption d'une certaine classe d'hydrocarbures à partir de leur mélange.

Pour cela on prépare un mélange constitué de 40% vol. toluène et 60% iso-octane. La variation des concentrations des constituants du mélange après adsorption est déterminée par la variation de l'indice de réfraction du mélange. La quantité du toluène adsorbé est déterminée par la formule suivante :

$$a_m = \frac{V(n_{d(initial)}^{20} - n_{d(final)}^{20})\rho_T}{g \cdot 100 \cdot K(1-c)M}$$

où a_m : quantité du toluène adsorbée (mole.gr^{-1}) ;

n_d^{20} : indice de réfraction à 20°C ;

K : coefficient de réfraction lors de la variation de 1% de concentration du toluène ($K = 0,001054$) ;

g : la masse d'adsorbant ;

ρ_T : densité du toluène, soit 0,8667 ;

M : masse molaire du toluène, soit 92,141 g.mol^{-1} ;

V : volume de la solution initiale du mélange ;

C : la fraction volumique du toluène dans le mélange d'hydrocarbures $C = 0,4$.

La surface spécifique est obtenue en appliquant la formule suivante :

$$S_{sp} = a_m \cdot N_A \cdot W_m \cdot 10^{-20}$$

$$W_m = 53 \text{ \AA}^2$$

où W_m est l'aire moléculaire de la molécule du toluène,

N_A est le nombre d'Avogadro, soit $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Après simplification on obtient : $S_{sp} = 47,47 \cdot 10^3 \frac{V}{g} (n_{d(initial)}^{20} - n_{d(final)}^{20})$

Mode opératoire

1. prendre environ 0,1 à 0,5gr du catalyseur à caractériser,
2. sécher à 200°C pendant 2 heures,

3. introduire l'échantillon dans une ampoule fermé hermétiquement,
4. ajouter à cette ampoule 1 à 5ml d'un mélange préparé contenant 40% vol. de toluène et 60% iso-octane dont l'indice d'octane est préalablement mesuré : n_d^{20} initial ,
5. l'équilibre d'adsorption s'établit après 3 heures,
6. on détermine l'indice de réfraction du mélange après adsorption : n_d^{20} final ,
7. la quantité adsorbée est déterminée par la différence entre la valeur de l'indice de réfraction initial et final, (il faut effectuer 2 à 3 essais),
8. finalement on calcul la surface spécifique.

A.2 Volume poreux et rayon des pores

Principe de la méthode

Le volume globale des pores est déterminé par la méthode qui est basé sur l'adsorption des vapeurs de benzènes par rapport à la pression relative proche de l'unité. Pour écarter l'effet de la condensation du benzène à la surface externe du catalyseur, on ajoute une petite quantité de n-butanol qui possède une faible tension de vapeur.

Le volume des pores est obtenu par la formule suivante :

$$V_p = \frac{\Delta M}{m \cdot \rho_B}$$

Où : ΔM est la variation de la masse de l'échantillon après évaporation du benzène (en gr),

m : la masse d'adsorbant (en gr),

ρ_B : la masse volumique du benzène à 20°C, soit 0,8794 gr.cm⁻³.

Mode opératoire

1. mettre 0,2 à 0,5gr de catalyseur dans un verre de montre et le peser initialement ;
2. mettre dans le fond du dessiccateur du benzène contenant du n-butanol et sur le support le verre de montre avec le catalyseur, puis fermer hermétiquement ;
3. laisser reposer de 8 à 24h ;
4. après cette période, peser de nouveau le verre de montre et effectuer les calculs.

Détermination du rayon moyen des pores

Le rayon moyen des pores se calcul d'après la formule suivante :

$$R_{moy} = \frac{2 \cdot V_p \cdot 10^8}{S_{sp} \cdot 10^4} = \frac{2 \cdot 10^4 \cdot V_p}{S_{sp}}$$

où : S_{sp} est la surface spécifique m².g⁻¹

A.3 Détermination de l'acidité de surface

Principe de la méthode

La zéolithe ayant un caractère acide réagit avec le n-butylamine $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$. L'excès de base est dosé par l'acide perchlorique HClO_4 en utilisant la méthode potentiométrique.

Réactifs et appareillages

- Acide perchlorique (0,1N)
- n-butylamine (0,1N)
- Benzène anhydre
- Méthanol à 98%
- Micro burette
- Earlen Mayer
- Agitateur magnétique
- Potentiomètre

Mode opératoire

Peser environ $0,1 \div 0,5$ gr de catalyseur tamisé, à tester dans un tube à essai, ajouter lui 5 ml de n-butylamine à 0,1N préparé dans le benzène. Fermer hermétiquement et porter le mélange en agitation pendant 8 heures, temps largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption de la base.

Transverser la solution dans un Earlen mayer, ajouter 5 ml de méthanol, puis titrer en retour par l'acide perchlorique à 0,1N préparé dans le méthanol. Le point d'équilibre est déterminé par le potentiomètre.

Calcul de l'indice d'acidité

L'indice l'acidité est calculée selon l'expression suivante :

$$I_A = \frac{N_1 \cdot V_1 - N_2 \cdot V_2}{m_0}$$

I_A , L'indice d'acidité (még.g^{-1})

V_1 , Volume initial du n-butylamine

N_1 , Normalité initiale du n-butylamine

V_2 , Volume de l'acide perchlorique nécessaire pour atteindre le point d'équilibre

N_2 , Normalité de l'acide perchlorique

m_0 , Masse du catalyseur utilisé.

A.4.1 Conditions de chromatographie expérimentales

Gaz vecteur : N₂

Solvant utilisé : acétone

T_{Four} = 80°C (isotherme)

T_{Inj} = 250°C

T_{Det} = 250°C

P = 6,5 psi

D_{fuite} = 26,5ml/min

D_{GV} = 1,64 ml/min

Mode : Split/Splitless

Volume injecté : 0,4μl

Colonne : capillaire SE-52

Longueur : 25m

Diamètre interne: d_i = 0,022mm

A.4.2 Conditions de chromatographie expérimentales

Gaz vecteur N₂

Solvant utilisé : hexane

Débit du gaz vecteur : 0,46ml/min

Débit de fuite : 60ml/min

Split = $76 \cdot 10^{-4}$

T_{Inj} = 250°C

T_{Det} = 250°C

GC HP6890

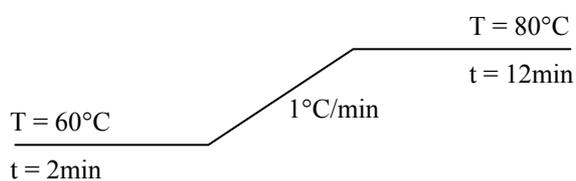
Colonne : OV-17 (gel de silice)

Longueur : 25m

Diamètre interne : d_i = 0,21mm

Epaisseur du film : 0,22µm

Programmation de température :



A.5 Listing du programme g-basic

```
' programme du calcul d'optimisation par la méthode de
' planification des expériences du second ordre
'
' liste des variables :
' k nombre de variables indépendantes
' n0 nombre totales des expériences au centre du plan
' n nombre totale des expériences
' alpha bras de l'étoile
'
CLS
k = 2
' choix de la valeur des nombre d'expériences au centre du plan
SELECT CASE k
CASE 2
  n0 = 5
CASE 3
  n0 = 6
CASE 4
  n0 = 7
CASE ELSE
  n0 = 10
END SELECT
n = 2 ^ k + 2 * k + n0
n1 = 2 * k
n2 = 2 ^ k
alpha = 2 ^ (k / 4)
'-----
PRINT "k="; k, "n="; n, "n0="; n0
rho1 = alpha
rho2 = SQR(k)
'-----
' Déclaration des tableaux
DIM y(n)
DIM x(n, k)
DIM xxy(k, k)
DIM b(k)
DIM bjj(k)
DIM bij(k, k)
' Calcul de la somme yi
```

```

FOR i = 1 TO n
  READ y(i)
  sy = sy + y(i)
NEXT i
' Valeurs de yi
DATA 3.25,8.79,7.33,3.8,5.02,4.91,2.08,7.01,4.83,4.69,4.92,3.61,3.98
' Lecture des données
FOR j = 1 TO n2
  FOR i = 1 TO k
    READ x(j, i)
  NEXT i
NEXT j
DATA 1,1,1
DATA -1,1,1
DATA 1,-1,1
DATA -1,-1,1
DATA 1,1,-1
DATA -1,1,-1
DATA 1,-1,-1
DATA -1,-1,-1
FOR j = 2 ^ k TO 2 ^ k + 2 * k - 1 STEP 2
  m = m + 1
  x(j, m) = -alpha
  x(j + 1, m) = alpha
NEXT j
'-----
' Calcul de la somme xi^2
FOR i = 1 TO n
  sx2 = sx2 + x(i, 1) ^ 2
NEXT i
c = n / sx2
'-----
' Calcul de la somme des xij.yi
FOR j = 1 TO k
  FOR i = 1 TO n
    sxy(j) = sxy(j) + x(i, j) * y(j)
  NEXT
NEXT
'-----
FOR j = 1 TO k

```

```

FOR u = 1 TO k
  FOR i = 1 TO n
    xxy(j, u) = xxy(j, u) + x(i, j) * x(i, u) * y(i)
  NEXT i
NEXT u
NEXT j
'-----
' Calcul de la somme des x^2.y
FOR j = 1 TO k
  sx2y = sx2y + xxy(j, j)
NEXT j

'-----
s1 = n1 * rho1 ^ 4 + n2 * rho2 ^ 4
s2 = n1 * rho1 ^ 2 + n2 * rho2 ^ 2
PRINT s1, s2
lambda4 = (n * k * s1) / ((k + 2) * s2 ^ 2)
a = 1 / (2 * lambda4 * ((k + 2) * lambda4 - k))
'-----
'Calcul des coefficients bj
FOR j = 1 TO k
  b(j) = c * sxy(j) / n
  PRINT "b("; j; ")="; b(j)
NEXT j

'-----
' Calcul de b0
b0 = (a / n) * (2 * lambda4 ^ 2 * (k + 2) * sy - 2 * lambda4 * c * sx2y)
PRINT "b0="; b0

'-----
' Calcul des coefficients bjj
FOR j = 1 TO k
  bjj(j) = (a / n) * (c ^ 2 * ((k + 2) * lambda4 - k) * xxy(j, j) + c ^ 2 * (1 - lambda4) * sx2y -
  2 * lambda4 * c * sy)
  PRINT "bjj("; j; j; ")="; bjj(j)
NEXT j

'-----
FOR u = 1 TO k
  FOR j = 1 TO k
    IF u <> j THEN
      bij(u, j) = xxy(j, u) * c ^ 2 / (n * lambda4)
    
```

```

        PRINT "bij("; u; j; ")="; bij(u, j)
    END IF
NEXT j
NEXT u
'-----
'calcul des variances résiduelles
PRINT
s2rep = .0335
s2b0 = 2 * a * lambda4 ^ 2 * (k + 2) * s2rep / n
PRINT "s2b0=", s2b0, SQR(s2b0)
s2bj = c * s2rep / n
PRINT "s2bj=", s2bj, SQR(s2bj)
s2bjj = a * ((k + 1) * lambda4 - (k - 1)) * c ^ 2 * s2rep / n
PRINT "s2bjj=", s2bjj, SQR(s2bjj)
s2buj = c ^ 2 * s2rep / (lambda4 * n)
PRINT "s2buj=", s2buj, SQR(s2buj)
End
' Fin du programme

```

A.6 Listing du programme Matlab

```

% Create an inline object of the function to be minimized
fun = inline('6.916 - 1.05*x(1) + 4.74*x(1)*x(2)');
% Take a guess at the solution
x0 = [0 0];
% Set optimization options:
% Turn off the large-scale algorithms (the default):
options = optimset('LargeScale','off');
[x, fval, exitflag, output] = fminunc(fun, x0, options);
% The optimizer has found a solution at:
x
% The function value at the solution is:
fval
% The total number of function evaluations was:
output.funcCount

```

Résumé

Les xylènes sont obtenus à partir du processus reforming catalytique et le procédé de pyrolyse ; la fraction C_8 aromatique issue de la distillation du reformat contient les xylènes dans leur mélange à l'équilibre thermodynamique (o-xylène $\approx 25\%$, m-xylène $\approx 50\%$ et le p-xylène $\approx 25\%$) et l'éthylbenzène en quantité plus élevée qu'à l'équilibre (10% à 40% au lieu de 7%). L'ortho-xylène et surtout le p-xylène sont des substances de base essentielles pour l'industrie de chimie organique et, spécialement pour l'obtention des plastifiants, résines, fibres et films polyesters ; le m-xylène l'isomère qui est produit en grande quantité n'offre pas un grand intérêt et il est plus souvent converti en o-xylène et en p-xylène. L'isomérisation des xylènes (et des triméthylbenzènes) est une réaction bien connue de la catalyse acide. Cette réaction se produit par un mécanisme monomoléculaire impliquant comme étape cinétiquement limitante l'isomérisation par sauts de méthyle d'ions benzénium intermédiaires. Ceci explique que, en absence de limitations diffusionnelles, un schéma successif serait observé. Par ailleurs, les vitesses d'isomérisation du méta-xylène en ortho et en para-xylène sont très voisines. Toutefois, l'isomérisation des xylènes peut également se produire par un mécanisme bimoléculaire impliquant des réactions successives de transméthylation. L'existence de ce mécanisme a été récemment démontrée en phase gaz. Ce mécanisme permet l'isomérisation directe des isomères ortho et para ; de plus, la transformation du méta-xylène en ortho-xylène est plus rapide (environ 4 fois) que son isomérisation en paraxylène. La première étape du mécanisme est la dismutation du xylène en triméthylbenzènes et toluène. Les triméthylbenzènes, beaucoup plus réactifs que le toluène et que le xylène, réagissent sur ce dernier (transalkylation) avec formation des isomères du xylène et régénération de triméthylbenzènes.

Le présent travail vise à synthétiser une série de catalyseurs (zéolithe NaX, catalyseur à base de nickel et à base de cobalt), et l'étude de la réaction de l'isomérisation du m-xylène pur en phase vapeur sur ces derniers. Une caractérisation de ces catalyseurs a été faite à savoir la surface spécifique, le rayon moyen des pores, l'acidité de surface et enfin par une analyse aux Rayons X. Les catalyseurs à base de nickel et de cobalt n'ont aucun effet pour la réaction de l'isomérisation du m-xylène. Après avoir procédé à un échange ionique avec les ions ammonium de la zéolithe NaX et ceci dans le but d'accéder à la forme protonée de ce catalyseur on a pu obtenir une transformation du méta-xylène en ortho- et en paraxylène. Une optimisation concernant le rendement de cette réaction en fonction de la température et la vitesse spatiale a été menée et enfin une étude cinétique a été réalisée.

Mots Clés

Catalyseur, Synthèse, Isomères de xylènes (méta, ortho et para), Isomérisation, Caractérisation, Optimisation, Cinétique.