

32-540-58-1

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BLIDA
INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : Madame **BOUCHENAF** Naïma
Née **SAÏB**

Sous la direction de : Monsieur **ISSAADI Rachid**



SUJET :

**ARGILE INTERCALEE AU ZIRCONIUM :
PREPARATION , CARACTERISATION ET
APPLICATION CATALYTIQUE DANS LES REACTIONS
D'HYDROISOMERISATION DES n-ALCANES LEGERS.**

Soutenu le 02 décembre 1998 devant le jury

M^r C.E. CHITOUR	Professeur	ENP	Président
M^{me} O. CHERIFI	Professeur	USTHB	Examineurs
M^{me} F. ADDOUN	Professeur	USTHB	
M^r A. LAGHA	Maître de Confér.	AUA	
M^r R. ISSAADI	Chargé de Cours	BLIDA	Rapporteur



32-540-58-1

32-540-58-1

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BLIDA
INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par : Madame BOUCHENAF A Naïma
Née SAÏB

Sous la direction de : Monsieur ISSAADI Rachid

SUJET :

**ARGILE INTERCALEE AU ZIRCONIUM :
PREPARATION , CARACTERISATION ET
APPLICATION CATALYTIQUE DANS LES REACTIONS
D'HYDROISOMERISATION DES n-ALCANES LEGERS.**

Soutenu le 02 décembre 1998 devant le jury

M ^r C.E. CHITOUR	Professeur	ENP	Président
M ^{me} O. CHERIFI	Professeur	USTHB	Examineurs
M ^{me} F. ADDOUN	Professeur	USTHB	
M ^r A. LAGHA	Maître de Confé.	AUA	
M ^r R. ISSAADI	Chargé de Cours	BLIDA	Rapporteur

Avant propos

Je voudrais exprimer ma gratitude à celles et à ceux sans lesquels je ne serais pas arrivée au bout de ce travail.

Je dois beaucoup, de ce que j'ai pu apprendre, à mon directeur de thèse Monsieur R. ISSAADI, chargé de cours à l'université de Blida. Je le remercie pour ses constants encouragements, pour le temps qu'il a toujours su me consacrer avec attention et rigueur, pour ses précieux conseils sans lesquels je n'aurais pas pu surpasser de nombreux obstacles.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur le Professeur C.E. CHITOUR de l'école nationale polytechnique qui me fait l'honneur d'accepter de présider mon jury.

Je voudrais exprimer ma vive reconnaissance à Mesdames les Professeurs F.ADDOUN et O.CHERIFI de l'USTHB, à Monsieur le Professeur H. KHALAF de l'université de BLIDA ainsi qu'à Monsieur A. LAGHA, Maître de conférence, directeur de la recherche scientifique à l'Académie universitaire d'Alger de bien vouloir accepter de juger ce travail.

Mes remerciements vont également vers tout le personnel aussi bien administratif que scientifique de l'institut de Chimie industrielle de l'Université de Blida qui a contribué à la réalisation de ce travail. Je citerai en particulier Madame le maître de conférence O. MOHAMMEDI pour son aide et ses judicieux conseils, ainsi que les techniciens de laboratoire R. DAHMOUCHE et Z. BEROUILA pour l'aide qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes collègues et ami(es) pour l'ambiance de travail et pour leurs perpétuels encouragements. La liste de leur nom est tellement longue qu'ils m'exuseront de ne pas les citer tous, mais qu'ils trouvent ici le témoignage de ma sincère amitié.

Que Messieurs A. HAOUACINE et M. BOUCHRIH de l'ENCC de Boumerdès trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude pour m'avoir aidé à réaliser les mesures de diffraction des rayons X et de fluorescence X.

Parmi le groupe de l'unité CATA de Louvain la Neuve avec lequel j'ai eu le plaisir de partager quelques mois, je voudrais en particulier exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur P. GRANGE, directeur de l'unité de catalyse et de chimie des matériaux divisés pour avoir bien voulu m'accepter dans son laboratoire, pour l'aide matérielle et scientifique ainsi que pour les fructueuses discussions qu'il m'a toujours apportées.

Ma reconnaissance va également vers Messieurs le Professeur B.DELMON et le Docteur G. PONCELET pour les judicieux conseils qu'ils m'ont donnés.

Je remercie également Mesdames N. FRIPIAT et F.SOMMERS pour leur aide et leurs encouragements.

Que Monsieur P. VEHRASSETL trouve ici l'expression de ma sincère gratitude pour l'aide précieuse qu'il m'a toujours apportée ainsi que pour ses constants encouragements.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon mari pour son aide, sa compréhension et ses constants encouragements.

Ma reconnaissance va également à ma sœur et mon beau frère pour l'aide constante qu'ils m'ont toujours témoignée.

Enfin, je suis redevable à l'université de Blida pour la formation qu'elle m'a donnée.

Je remercie également le Bureau de la Coopération Belge pour l'apport financier dont j'ai bénéficié pour finaliser cette thèse.

Tableau II.4. Equations donnant l'épaisseur "t" de la couche gazeuze adsorbée.

Halsey	$t = \sigma [5/\ln(P_0/P)]^{1/3}$
Harkin et Jura	$t = 13,99/ [0,034 - \log_{10}(P_0/P)]^{0,5}$
de Boer	$t = \sigma (V/V_m) = f(P/P_0)$

Où σ est l'épaisseur statistique et vaut 3,54 Å dans le cas où l'adsorbat est l'azote,

P_0 , la pression à la saturation,

P , la pression de l'adsorbat.

Contrairement aux autres méthodes, la méthode de Boer consiste à comparer l'isotherme d'adsorption d'un solide poreux à celle d'un solide non poreux. Elle permet d'accéder à la valeur de t directement à partir de l'isotherme standard ($t = f(P/P_0)$) d'un solide non poreux. Le volume adsorbé à une pression relative donnée est ensuite porté en fonction de l'épaisseur t . La courbe obtenue est une droite, seulement, pour les solides non microporeux. Dans le cas contraire, l'extrapolation linéaire de la courbe sur l'axe des ordonnées donne la valeur du volume microporeux.

II.1.3.3.2. Etude de la porosité.

A- Microporosité:

Plusieurs méthodes d'exploitation des isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la microporosité et concernent le type I. Cependant il est possible de les utiliser pour le type IV par exemple , pour déterminer la fraction microporeuse dans le solide , on citera quelques équations :

a- Méthode de Dubinin- Radushkevich (D-R) [32] :

Tandis que le concept de l'adsorption des gaz sur des parois des grands pores est valide, il n'est pas nécessairement applicable dans les micropores , pour cela D-R

RESUME

Des échantillons de montmorillonite intercalés au zirconium et sulfatés sont préparés à partir d'une bentonite issue de l'ouest algérien (région Maghnia). Les paramètres de synthèse tels que : la température d'intercalation, le rapport Zr_4 /argile, le pH, le vieillissement de la suspension argileuse, la sulfatation, pouvant influencer les propriétés physico-chimiques du produit final (texture, stabilité thermique, acidité) ont été étudiés. On montre que des échantillons intercalés dans certaines conditions peuvent être stables thermiquement jusqu'à 600°C et présenter une texture comparable à celle des zéolites à larges pores. La sulfatation de la montmorillonite pontée au zirconium entraîne une augmentation importante de l'acidité mais altère sa structure et sa stabilité thermique. Les propriétés catalytiques du catalyseur bifonctionnel 1%Pd/montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée (PdZMS) sont comparées à celles des catalyseurs 1%Pd/ γ -alumine (PdAl) et 1%Pd/zircone sulfatée (PdZS) dans l'hydroconversion à pression atmosphérique, des n-alcanes légers (n-pentane, n-hexane, n-heptane). Le catalyseur PdZMS développe une activité catalytique intermédiaire entre celle de PdZS et PdAl, et montre une sélectivité en isomérisation très importante à 300-350°C. Les isomères monobranchés sont les produits majoritairement formés sur ce catalyseur et suggèrent un mécanisme réactionnel bifonctionnel classique. Sur le catalyseur PdAl, c'est plutôt une catalyse métallique caractérisée par une hydrogénolyse sur Pd (réaction de déméthylation) et une isomérisation métallique avec passage par un intermédiaire cyclique, qui a lieu. Le catalyseur PdZS montre une rupture dans le type de réactivité d'une part, dans la réaction du n-C₅, n-C₆, et d'autre part, dans la réaction du n-C₇. Les résultats expérimentaux obtenus dans la réaction du n-C₇, suggèrent le passage par un intermédiaire réactionnel du type cyclopropanique protoné dans le mécanisme de cette réaction, suivi d'une β -scission due à la grande acidité de la zircone sulfatée.

ABSTRACT

Samples of pillared montmorillonite with zirconium and sulfated are prepared from a bentonite issued from the algerian west (Maghnia). The synthesis parameters, such as the intercalary temperature, the ratio Zr_4 /clay, the pH, the weakening of the clay suspension, sulfatation can influence the chemico-physical characteristics of the final product (texture, thermic stability, acidity) have been studied. We show that pillared samples under certain conditions can be stable thermically up to 600°C and present a texture similar to zeolite with large holes. Sulfatation of pillared montmorillonite with zirconium leads to an important increase in the acidity but destroyed its structure and its stability. The catalytic features of bifunctional catalyst 1%Pd/pillared montmorillonite with zirconium and sulfated (PdZMS) are compared to those of the catalysts 1%Pd/ γ -alumina (PdAl) and 1%Pd/sulfated zirconia (PdZS) in the hydroconversion at atmospheric pressure of soft n-alkanes (n-pentane, n-hexane, n-heptane). The PdZMS catalyst develops a catalytic activity which is intermediate between that of the PdZS and PdAl, and shows a selectivity in isomerization very important at 300-350°C. The monoconnected isomers are the products chiefly formed on this catalyst and suggest a reactionary mechanism hydrogenolysis on Pd (demethylation reaction) and a metallic isomerization with the passage of a cyclical intermediary which occurs. The catalyst PdZS shows a change of the reactivity on the one hand, in the reaction of the n-C₅ and n-C₆, on the other hand, in the reaction of the n-C₇. The experimental results obtained in the reaction of the n-C₇ suggest the passage with a reactionary intermediary of protonated cyclopropanic type in the mechanism of this reaction, followed by a β -scission due to the big acidity of sulfated zirconia.

ملخص

عينات من المورمونيوتيت (مركبات عضارية) المععدة بالزركنيوم وبالمركبات السلفاتية حضرت إنطلاقاً من البنتونيت التي جلبت من الغرب الجزائري (منطقة مغنية).

إن عوامل التركيب مثل: درجة حرارة التعميد، نسبة Zr_1 /الغضار، pH، عمر المحلول الغضاري، السلفية و التي بإمكانها التأثير على الخصائص الفيزيوكيميائية للناتج النهائي (التركيب، الإستقرار الحراري و الحموضة) قد تمت دراستها.

حيث بنيت هذه العينات المععدة و طبق لبعض الشروط، يمكنها أن تكون مستفدة حرارياً حتى 600° أعطت تركيبة مطابقة للمركبات الزيوليتية ذو المسامات الواسعة (المسافات البينية المعتبرة) إن سلفتة المورمونيوتيت المعدة بالزركنيوم يرفقها إرتفاع هام في نسبة الحموضة، و لكن تأثير على تركيبها و استقرارها الحراري.

الخواص التحفيزية للمحفز الثنائي الخاصية (1% Pd \ مورمونيوتيت مععدة بالزركنيوم و المسلفتة (Pd ZMS)، و التي تمت مقارنتها بالمحفزات (1% Pd / α -alumina) و 1% Pd الزركنيوم المسلفتة (Pd ZS) في عملية التحويل المدرجي تحت الضغط الجوي للألكانات البسيطة (n-Heptane, n-Hexane, n-Pentane).

المحفز Pd ZMS يطور النشاطية التحفيزية البينية، بين Pd Al و Pd ZS و تظهر تمييز للإيزوسيرية جدّ هامة حتى (300-350) °. الإيزوميرات الوحيدة الربط تفضل أعلى نسبة للنواتج على هذا المحفز، و تقترح آلية تفاعلية ثنائية الجذر كلاسيكياً.

على العكس من ذلك و على المحفز Pd Al، فهناك تحفيز معدني المميز بتفاعل ميثيلي و تفاعل إيزوميري بالمرور بتكون بيني لمركب حلقي على البلاديوم.

المحفز Pd ZS يظهر تحطيم لنوع النشاطية من جهة في التفاعل لـ nC_5 ، nC_6 و من جهة أخرى في التفاعل لـ nC_7 تستلزم إنتقال تفاعلي بيني من النوع البروبان الحلقي المشرد في آلية هذا التفاعل. المشرد في آلية هذا التفاعل متبوعة بقسم β راجعة لقوة حموضة PdZS

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
BUT ET PLAN DE TRAVAIL.....	4

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES MINERAUX ARGILEUX.

Introduction.....	7
I.1 Généralités sur les minéraux argileux.....	9
I.2 Acidité des argiles.....	11
I.2.1 Acidité de Bronst�d	11
I.2.2 Acidité de Lewis.....	12
I.2.3 Intéraction entre les sites de Lewis et les sites de Brobst�d.....	12
I.3 Argile à piliers.....	13
I.3.1. Structure.....	13
I.3.2. Historique	14
I.3.3 Méthode de préparation	17
I.3.4 Propriétés catalytiques.....	19
I.3.4.1. Réaction de craquage.	
I.3.4.2. Réaction d'hydrocraquage-hydroisomérisation.	
I.3.4.3. Réaction d'alkylation –D�alkylation.	
I.3.4.4. Autres réactions	

CHAPITRE II

ARGILE A PILIERS DE ZIRCONIUM.

Intoduction.....	27
II.1. Méthode expérimentale.....	29
II.1.1. Préparation de l'argile à piliers de Zr.....	29
II.1.1.1 . Présentation et préparation des matériaux de base.	
II.1.1.2. Détermination de la CEC.	
II.1.1.3. Protocole d'intercalation.	

Tableau II.15. Valeurs texturales caractéristiques des échantillons préparés avec différents rapports.

	S_{BET} (m ² /g)	A_{sp} (m ² /g)	$S_{\mu\text{p}}$ (m ² /g)	$V_{\mu\text{p}}$ (cm ³ /g)	C_{BET}	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)	n
NB1	250	250	213	0,090	607	0.216	5,20	1,15
NB4	246	267	211	0,091	574	0.210	5,20	1,00
NB5	255	226	205	0,091	663	0.201	5,15	1,00

On note en général, que les échantillons de la montmorillonite pontés présentent des surfaces spécifiques comprises entre 250 et 300 m²/g. La méthode à un point conduit à des valeurs de surface qui diffèrent très peu de celles déterminées par la méthode du BET.

L'estimation par la méthode de H-J, de la surface microporeuse, montre que celle ci est très élevée et représente près de 80 à 85% de la surface spécifique globale. Ce résultat montre que nos échantillons pontés sont très microporeux comparés à d'autres argiles pontées. En effet, les valeurs des volumes microporeux oscillent autour de 0,09 cm³/g. Cette valeur est très grande comparée à celles citées dans la littérature [53] et qui n'excèdent pas 0,07 cm³/g.

Quant aux valeurs de la constante C de l'équation BET, elles sont élevées pour tous les échantillons. Ceci est en accord avec l'importance de l'énergie d'interaction entre l'adsorbant (argile pontée au zirconium ayant des sites très énergétiques) et l'adsorbat (azote).

Le volume poreux total varie très peu 1 à 2% pour les échantillons intercalés avec différents rapports. Cependant, la variation est plus marquée dans le cas où la température d'intercalation augmente favorisant davantage l'ouverture des pores. Il passe de 52,07 cm³/g à 61,43 cm³/g quand la température passe de 25 à 60°C.

II.1.2. Préparation de catalyseurs au palladium.....	31
II.1.2.1. Préparation du catalyseur au palladium déposé sur montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée (PdZMS).	
II.1.2.2. Préparation du catalyseur au palladium déposé sur γ -alumine (PdAl).	
II.1.2.3. Préparation du catalyseur au palladium déposé sur zircone sulfatée (PdZS).	
II.1.2.4. Activation des catalyseurs.	
II.1.3 Techniques de caractérisation.....	34
II.1.3.1 La diffraction des rayons X.	
II.1.3.2 La fluorescence X.	
II.1.3.3 Mesure de la texture.	
II.1.3.3.1 Adsorption d'un gaz sur un solide.	
II.1.3.3.2 Etude de la porosité.	
II.1.3.4. Mesure d'acidité.	
II.1.3.4.1 Thermodésorption programmée de l'ammoniac.	
II.1.3.4.2 Infra rouge à transformée de fourrier de la pyridine adsorbée.	
II.1.3.5 Détermination de la dispersion du palladium par chimisorption de CO par la méthode de pulsations.	
II.1.3.5.1 Calcul de la dispersion de palladium à la surface d'un support.	
II.1.3.6. Techniques de la microscopie électronique environnementale.	
II.2 Résultats expérimentaux.....	57
II.2.1 Effet de la température d'intercalation.....	57
II.2.1.1 Diffraction des rayons X et surface spécifique.	
II.2.1.2. Analyse chimique.	
II.2.1.3. Mesure de la CEC résiduelle.	
II.2.2. Effet du rapport Zr_4 /argile.....	63
II.2.2.1. Diffraction des rayons X et surfac spécifique.	
II.2.2.2. Analyse chimique.	
II.2.2.3. Mesure de la CEC résiduelle.	
II.2.3. Comparaison des textures des échantillons préparés à différentes.....	69
températures et avec différents rapports.	
II.2.4. Influence du lavage de la montmorillonite intercalée.....	74
II.2.5. Influence du temps de vieillissement.....	75
II.2.6.Effet du pH.....	76
II.2.6.1. Diffraction des rayons X.	
II.2.6.2. Analyse chimique.	
II.2.7 Effet de la sulfatation.....	79
II.2.7.1. Diffraction des rayons X et surface spécifique.	
II.2.7.2. Analyse chimique.	

II.2.8 Mesure de la dispersion de Pd.....	83
II.2.9 Mesure de l'acidité.....	84
II.2.9.1 Thermodésorption programmée de l'ammoniac.	
II.2.9.2 Infrarouge de la pyridine adsorbée.	
II.2.10 Microscopie électronique.....	94
II.3 Discussion générale.....	101
Conclusion.....	108

CHAPITRE III

TESTS CATALYTIQUES : HYDROCONVERSION DES n-ALCANES LEGERS (n-C₅, n-C₆, n-C₇)

Introduction.....	111
III.1 Conditions opératoires des tests catalytiques.....	111
III.2 Analyse des produits de la réaction et exploitation des résultats.....	112
III.2.1 Calcul de la vitesse globale.	
III.2.2 Vérification du régime cinétique.	
III.3 Résultats des tests catalytiques.....	118
III.3.1 Détermination des conditions opératoires où les processus diffusionnels sont négligeables.	
III.3.2 Influence du taux de conversion sur la distribution des produits de la réaction.	
III.3.3 Influence de la température de réaction.	
III.3.4 Energie d'activation apparente.	
III.4 Discussion.....	138
Conclusion.....	147
CONCLUSION GENERALE.....	149

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la plupart des produits chimiques font intervenir un ou plusieurs procédés catalytiques au cours de leur élaboration. Ainsi, la quasi-totalité de l'industrie chimique est tributaire de la catalyse de contact ou catalyse hétérogène.

L'industrie du pétrole est la plus grosse consommatrice de catalyseurs, c'est ainsi que la catalyse hétérogène a débuté dans les années 30 par des transformations d'hydrocarbures (craquage, isomérisation, réformage,...) visant à obtenir des carburants à indice d'octane élevé. Le réformage catalytique en particulier, est un procédé très important du raffinage du pétrole. En effet, en plus de l'obtention d'essence à haut indice d'octane et d'hydrocarbures riches en aromatiques, cette unité produit de l'hydrogène indispensable pour les procédés d'hydrotraitement.

L'optimisation de l'indice d'octane pour un carburant destiné au secteur automobile se faisait jusqu'à la dernière décennie par l'ajout de plomb tétraéthyle. Récemment, la nouvelle réglementation sur les carburants qui prohibe l'utilisation du plomb dans les essences et limite le taux d'aromatiques et d'oléfines pour des raisons environnementales, a conduit à optimiser l'indice d'octane au niveau de l'unité de réformage par l'évolution du procédé régénératif qui utilise des conditions très sévères (haute température 495°C et basses pressions 5 bars).

Les catalyseurs à base d'oxyde de molybdène déposé sur alumine ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) ont été les premiers catalyseurs de raffinage. Comme le montre les travaux de CLARK et al. sur le n-heptane [1], le molybdène est un catalyseur réputé dans l'isomérisation. Jusqu'en 1950, nul autre système n'a été utilisé dans les unités industrielles. Dans les années 50, suite aux travaux sur les propriétés du platine, le molybdène a été surplanté par les catalyseurs au platine seul ou associé à d'autres métaux tels que l'Ir, le Rh, le Re, le Ge, le Pd ou l'Sn.

Actuellement, d'autres sources doivent être mises au point pour augmenter le nombre d'octane des essences. Une des sources potentielles est l'augmentation de la proportion des hydrocarbures ramifiés dans la composition des essences. En effet, les paraffines linéaires ont un indice d'octane faible alors que les alcanes ramifiés présentent un indice d'octane élevé [2]. C'est pour cette raison essentielle que beaucoup de travaux de recherche portent sur le développement de procédés qui convertissent par isomérisation, la coupe C_5/C_6 paraffinique en essence à haut indice d'octane. Notons

qu'un gain de 30 à 40 unités de ce dernier peut être obtenu sans introduire d'aromatiques[3].

Du point de vue thermodynamique, l'isomérisation des paraffines linéaires du C_4 au C_7 est une réaction équilibrée et favorisée à des températures relativement basses. Par conséquent, on recherche des catalyseurs actifs à ces températures. L'isomérisation se réalise généralement sur des métaux nobles déposés sur un solide acide grâce à la combinaison de deux fonctions: déshydrogénation- hydrogénation sur les sites métalliques et isomérisation des oléfines sur les sites acides du support (catalyse bifonctionnelle).

Il a été montré que les métaux nobles seuls pouvaient également isomériser les n-paraffines [4]. Cependant, la vitesse d'isomérisation sur un catalyseur bifonctionnel est nettement plus grande que sur un catalyseur métallique; l'isomérisation a lieu essentiellement sur les sites acides des solides.

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

De tous les métaux de transition, le platine est le plus intéressant pour son activité et sa sélectivité élevées en isomérisation. L'irridium, le palladium et le rhodium sont également actifs pour ces réactions mais avec des sélectivités plus faibles [5]. Le palladium avait été jusqu'à une date récente essentiellement utilisé pour l'hydrogénation des hydrocarbures insaturés [6]. De nos jours, il prend une place importante dans la catalyse des hydrocarbures saturés, notamment dans les réactions d'isomérisation, d'aromatisation, et d'hydrogénolyse [7,8] du fait de son coût plus faible vis à vis des autres métaux et cela bien qu'il soit moins actif et moins sélectif que le platine pour la réaction.

D'autre part, l'histoire de l'utilisation des argiles dans le domaine de la catalyse ainsi que les progrès et le développement récents sur les argiles à piliers laissent entrevoir de nouvelles possibilités d'application en tant que catalyseurs ou supports catalytiques acides pour une grande variété de réactions tels que le craquage, l'alkylation ou encore

l'isomérisation. L'acidité que développe cette classe de matériau dépend essentiellement des conditions de préparation et de l'agent pontant[9].

Parmi tous les métaux utilisés pour le pontage des argiles, l'oxyde de zirconium retient une attention particulière eu égard à la super-acidité qu'il développe lorsqu'il est sulfaté [10]. Cette modification d'un oxyde par un composé électronégatif est une approche bien connue pour les alumines chlorées et fluorées. Dans le cas de la zircone modifiée par les ions sulfates, ce principe permet d'obtenir des super-acidités évaluées d'après le H_0 de Hammett à -16 [11] (l'acide sulfurique 100% présente une acidité de -12.6 sur cette échelle). Ces propriétés super-acides de la zircone sulfatée permettent par exemple l'isomérisation du benzène à température ambiante ou encore du butane en isobutane dès 150°C . Cependant, ce catalyseur présente une désactivation rapide au bout de quelques heures d'utilisation, l'addition de platine améliore la stabilité [12].

BUT ET PLAN DE TRAVAIL

Nous nous proposons, au cours de ce travail, de déterminer les propriétés catalytiques d'une montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée, dans les réactions d'hydroisomérisation des n-paraffines. Ce matériau sera utilisé en tant que support catalytique acide sur lequel sera déposé du palladium en guise de phase métallique. Des catalyseurs au palladium déposé respectivement sur zircone sulfatée et alumine seront également étudiés et pris comme références.

Pour ce faire, nous réalisons d'abord une étape de synthèse et de caractérisation de la montmorillonite pontée et sulfatée. Les facteurs qui vont gouverner les processus d'intercalation peuvent être divisés comme suit:

i) au niveau de la suspension d'argile: le temps de vieillissement de la suspension argileuse;

ii) au niveau de la solution d'intercalation: le rapport OH^-/M^+ (polymère formé par réaction avec une base);

iii) au niveau de la suspension finale (argile + complexe d'intercalation): le rapport cation/argile, la température de réaction et le pH du milieu réactionnel.

Ces paramètres sont étroitement liés à la chimie du complexe précurseur ainsi qu'aux propriétés physico-chimiques de l'argile intercalée résultante du fait que, le degré de polymérisation et la structure du complexe sont fortement influencés par les conditions de synthèse [13].

Dans tous les cas, nous utilisons, l'oxychlorure de zirconium 0.1N fraîchement préparé comme précurseur. La polymérisation du zirconium aura lieu "in-situ" c'est-à-dire dans l'espace interfoliaire. Vu le pH très faible, ($< 1,5$), caractéristique des solutions aqueuses d'oxychlorure de zirconium, il est quasi certain que la structure argileuse sera fortement affectée, ce qui se traduira sur sa capacité d'échange cationique. Il s'avère donc, obligatoire d'étudier l'effet de l'augmentation du pH, tant sur la capacité de fixation du zirconium que sur la structure de l'argile.

L'introduction des ions sulfates, qui en interaction avec l'oxyde de zirconium, conduisent à un super-acide, peut modifier non seulement l'acidité du système, mais aussi la texture et l'espacement basal, selon le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ utilisé et la méthode employée pour introduire le dopant.

Cette étape de synthèse et de caractérisation fera l'objet du chapitre II de cette thèse après un aperçu bibliographique sur les argiles en général, et sur les argiles à piliers en particulier, présenté au chapitre I.

Dans le chapitre III, après une description détaillée des expériences catalytiques nous présenterons et discuterons les résultats obtenus lors des tests catalytiques réalisés avec n-paraffines (n-pentane, n-hexane, n-heptane) sur le catalyseur au palladium supporté sur montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée.

Ces réactions modèles seront également étudiées sur des catalyseurs au palladium déposé respectivement sur zircone sulfatée et sur alumine. Ceci, afin de permettre d'établir une comparaison par rapport au catalyseur étudié. Nous essayerons également d'émettre des hypothèses quant au mécanisme réactionnel ayant lieu sur ces catalyseurs.

Nous terminerons enfin par une conclusion générale dans laquelle nous rappellerons les principaux résultats auxquels nous avons abouti à l'issue de ce travail, ainsi que les perspectives quant à sa poursuite.

Références bibliographiques.

1. A. CLARCK ; P. MATUSZAK ; N.C. CARTER ; J.S. CROMEANE ; Ing. Eng. Chem.45 (1953) 803.
2. J. SCHERZER ; Cat. Rev. Eng, 31 (1989) 215.
3. H. PINES ; « The chemistry of catalytic hydrocarbon conversion », Academic press, N.Y. 1981.
4. F.G GAULT ; Advan. Cat. Relat. Subj. 30 (1981) 1.
5. MULLER ; F.G. GAULT ; IV Inter. Congress. On catal. MOSCOU. (1968).
6. BOND ; P.B. WELLS ; Adv. Catal. 15 (1964) 91.
7. F.G. GAULT ; Adv. Catal. 30 (1964) 91.
8. F.G. GAULT ; Gazz. Chim. Ital. 109 (1979) 255.
9. F. FIGUERAS. « Nouveau matériaux en catalyse acido-basique » Colloque GECAT 1992.
10. HOLM V. C. F., BAILEY G. C., U. S. Patent 3032 (1962) 599.
11. M. HINO, S. KOBAYASHI, and K. ARATA, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 6439.
12. GARIN F., ANDRIMASINORO D., ABDUSAMAD A., SOMMER J., J. Cat. 133 (1991) 199.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES MINERAUX ARGILEUX

INTRODUCTION

Depuis toujours, l'argile a trouvé bon nombre d'utilisations. C'est tout d'abord un agent très puissant de régénération physique. La connaissance de sa composition permet de comprendre aujourd'hui son action reminéralisante, rééquilibrante, et également antitoxique. Toutes ces propriétés étaient déjà bien connues dans l'antiquité et durant les siècles derniers. L'argile possède aussi des propriétés antiseptiques naturelles. Les égyptiens l'utilisaient pour la momification de leurs défunts. Pendant la première guerre mondiale, on en ajouta à de la moutarde pour éviter la dysenterie à certains régiments français. Exploitant ses pouvoirs dégraissants et décolorants, les blanchisseurs romains foulaient le linge dans de l'eau argileuse [1] (terre à foulon). De plus, l'argile est un adsorbant remarquable pour la décoloration des huiles minérales et végétales.

L'utilisation des argiles dans le domaine de la catalyse est très ancienne. En 1865 déjà, Von Liebig [2] discutait les propriétés de "la poudre de porcelaine" capable de catalyser la synthèse de l'eau à partir de l'oxygène et de l'hydrogène à des températures et pressions où ces gaz ne réagissent pas spontanément.

Les argiles ont été utilisées dans une grande variété de procédés. On peut citer, par exemple, l'utilisation de la polygorskite (voir annexe A) dans l'isomérisation du pinène en camphrène [3] ou la polymérisation des pentènes et des hexènes [4]. Plusieurs autres réactions organiques ont ensuite été étudiées, mais on peut dire sans aucun doute, que les argiles ont trouvé leur application la plus importante dans les procédés de craquage catalytique utilisé dans la production des essences [5]. Ces procédés sont devenus commercialement rentables dès 1938 quand Houdry et al. [6] résolurent le problème de régénération du catalyseur. Ainsi, l'utilisation de catalyseurs argileux préparés principalement par traitement acide de la montmorillonite [7], s'est développé avec la naissance du raffinage catalytique.

Cependant, l'apparition sur le marché de catalyseurs à base de gel de silice-alumine entraîna une décroissance de l'utilisation des argiles. Finalement, ces deux familles de catalyseurs argiles et silice-alumine, ont été remplacées par les zéolites (encore des aluminosilicates) qui, outre une forte acidité, présentent une très bonne

résistance aux traitements de régénération. Leur usage s'est limité alors à quelques recherches fondamentales et au niveau industriel en tant que support (considéré comme une phase peu active). Ces recherches fondamentales, concernent principalement des réactions d'isomérisation [8,9] et de polymérisation [10,11] pour lesquelles beaucoup de travaux ont été publiés. Dans toutes ces études, les argiles sont activées par traitement acide ou par échange avec des sels métalliques.

La montmorillonite, exempte de métaux de transition est un excellent catalyseur de synthèse du méthyltertiobutyléther (MTBE) à partir de méthanol et de 2-méthylpropène (le MTBE est un additif qu'on ajoute pour augmenter l'indice d'octane de la nouvelle génération de l'essence sans plomb) à des températures inférieures à 100°C comparée aux résines sulfonées qui contiennent du soufre (élément polluant et empoisonnant la réaction) [12].

Ce sont les problèmes de déshydratation et d'effondrement de la structure à partir de 200°C qui pénalisent les argiles à feuillets. Ces limitations ont été surmontées récemment par l'intercalation de complexes cationiques de taille considérable agissant comme des piliers de la structure et permettant la conservation de la structure "ouverte", même à des températures supérieures à 200°C comme illustré par la figure I.1. Différents types de cations peuvent être employés, on citera: les ions alkylammonium [13], les chélates métalliques [14,15] ou encore les cations polyhydroxymétalliques [16,17,18]. C'est à partir de ces transformations que l'on est arrivé au concept des solides appelés argiles à piliers (de l'anglais pillared clays). Ainsi un énorme d'intérêt est accordé à ces structures capables de catalyser des réactions chimiques.

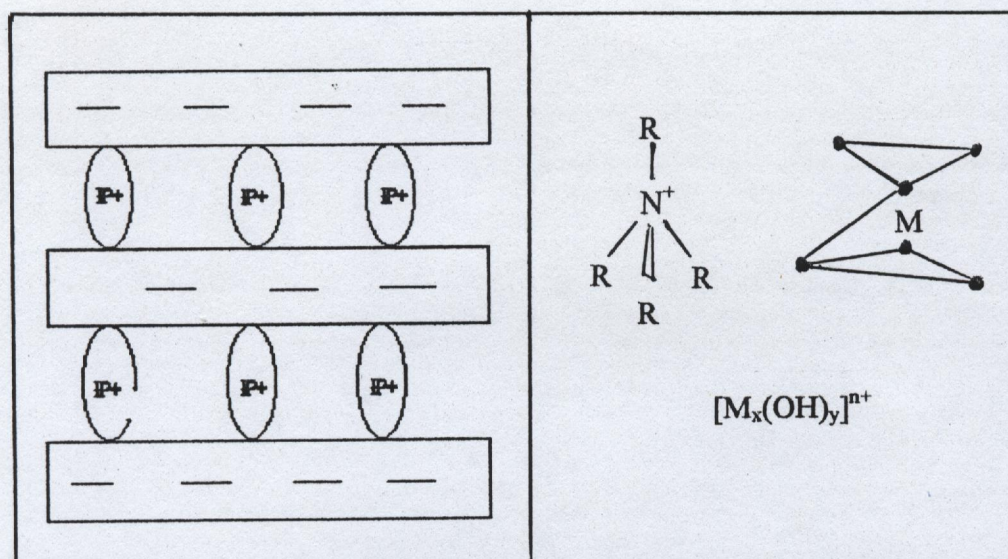


Figure I.1. Représentation schématique de l'argile à piliers.

P^+ : ion alkylammonium, dérivé organométallique
ou ion polyhydroxymétallique.

I. 1 Généralités sur la structure des minéraux argileux.

Avant de développer le concept de l'argile à piliers, il s'avère nécessaire de présenter quelques notions de base sur la structure des minéraux argileux, ce qui permettra de mieux comprendre les propriétés fondamentales de ces solides.

Au regard de leur structure, les argiles sont des minéraux phylliteux dont l'unité structurale est composée par des feuillets. Chaque feuillet est à son tour constitué par un empilement articulé de couches tétraédriques et/ou octaédriques. Une association de couches octaédriques donnerait un feuillet 1/1. Lorsqu'une couche octaédrique est intercalée entre deux couches tétraédriques; il y a formation d'un feuillet 2/1.

Les couches octaédriques et tétraédriques sont constituées par des plans d'atomes associés, normalement des anions oxygène, hydroxyles et/ou fluor. La stabilité de l'ensemble est assurée par les charges positives d'ions logés dans les cavités formées. Les deux principaux cations de cette structure sont Si^{4+} et Al^{3+} . C'est pour cette raison que ces solides font partie de la famille des silico-aluminates.

Cependant de nombreuses substitutions "isomorphes" peuvent avoir lieu. Seul un rayon ionique non adéquat peut empêcher cette substitution. Ainsi un cation Si^{4+} peut être remplacé par Al^{3+} et Al^{3+} par Mg^{2+} ou Li^{+} . Une altération de la neutralité du système est donc créée ce qui provoque une densité de charges négatives sur le feuillet. Cette charge sera compensée par des cations interfoliaires.

Selon le minéral, l'espace interfoliaire (espace se trouvant entre deux feuillets) peut aussi se trouver occupé par des groupes hydroxyles ou des couches d'hydroxyles. La figure I.2 schématise d'une façon générale la structure de base d'une argile [19].

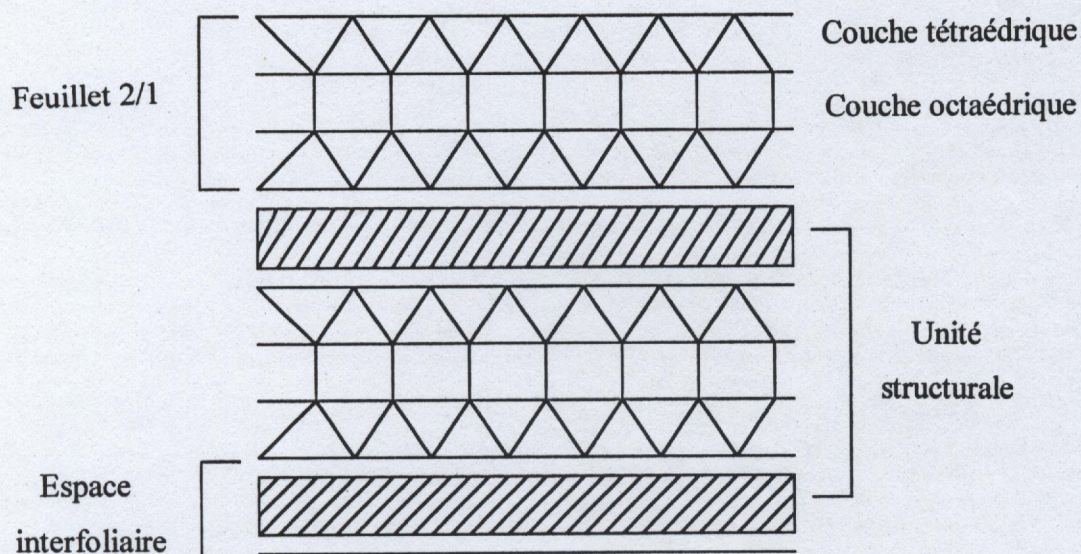


Figure I.2. Représentation schématique de la structure de l'argile.

Les cations interfoliaires sont normalement échangeables et leur nombre constitue la capacité d'échange cationique (CEC) d'une argile. La CEC est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argile, et constitue une caractéristique typique de chaque famille de minéraux argileux.

Le degré d'hydratation du cation interlaminaire peut modifier d'une façon plus ou moins marquée la distance interfoliaire et la présence de cations interfoliaires favorise

l'adsorption des vapeurs organiques entre les feuillets. C'est pourquoi, les argiles qui présentent ce comportement sont dites gonflantes.

La diffraction de rayons X est la méthode la plus fondamentale et la plus couramment employée, lors des études de détermination minéralogique.

En pratique, on étudie :

- la distance entre feuillets sur la réflexion 001,
- l'ensemble des autres caractéristiques sur les raies hk.

L'étude des échantillons peut se faire de deux manières, en les utilisant soit désorientés soit orientés. Dans le premier cas, on place l'échantillon en poudre directement sur le porte échantillon et on fait apparaître de cette façon les réflexions 001 et les raies hk. Dans le second cas, on prépare l'échantillon par dépôt d'une suspension sur des lamelles en verre et on n'analyse que les réflexions 001. Rappelons toutefois que les distances interfoliaires obtenues à partir de la réflexion sont affectées par la nature du cation de compensation et par son degré d'hydratation.

D'autres techniques comme la spectroscopie infrarouge, les techniques d'adsorption, la microscopie électronique et la résonance magnétique nucléaire complètent les informations recueillies sur la composition chimique et la texture des minéraux, et permettent enfin d'établir la structure.

I . 2 Acidité des argiles:

Cette acidité peut être du type Lewis ou encore de Brönsted.

I . 2 . 1. Acidité de Brönsted:

Un acide de Brönsted est une substance capable de céder des protons en solution aqueuse. Dans les argiles, il existent deux sources de protons: les hydroxyles de constitution et l'eau adsorbée. Dans la structure, les sites de Brönsted sont représentés par les hydroxyles structuraux situés sur les arêtes ou dans les faces des particules .

I . 2 . 2. Acidité de Lewis:

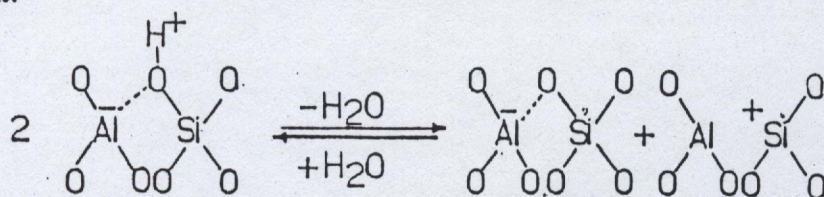
Un acide de Lewis est une substance acceptrice d'une paire d'électrons. Leur présence à la surface de l'argile est démontrée par leur capacité à oxyder des substances organiques [20].

Pour les argiles qui n'ont pas atteint le point de déshydroxylation et dont les sites d'échange sont occupés par les cations communs (Na^+ , K^+ et Mg^{2+}), les principaux sites de Lewis proviennent des ions ferriques situés dans la structure, et des ions aluminium octaédriques situés aux arêtes des particules.

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

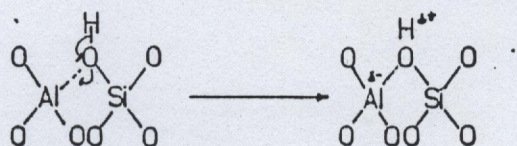
I . 2 . 3. Interaction entre les sites de Lewis et les sites de Brönsted:

Quand l'argile est chauffée au delà de 300°C , les hydroxyles de constitution commencent à s'éliminer par paires, formant l'aluminium trigonal et de l'eau selon le schéma suivant:



On remarque aisément que le processus de déshydroxylation s'accompagne de la formation de centres de Lewis. Des interactions synergiques existent alors entre les sites de Lewis et ceux de Brönsted [21].

L'ion aluminium, déficient en électrons, et se trouvant en coordination tétraédrique, exerce un effet inducteur sur un groupe silanol voisin, ce qui favorise la mobilité du proton. On peut représenter ce processus par le mécanisme suivant:



I. 3 Argile à piliers :

I.3.1. Structure :

Comme mentionné précédemment, l'une des conséquences de la capacité d'échange cationique des argiles est la présence de cations de compensation. N'importe quelle espèce cationique peut intervenir mais les polycations de grande taille conviennent particulièrement bien. Les feuillets unitaires sont alors écartés et la structure est maintenue "ouverte" ce qui crée un système poreux. Ce type de système peut être assimilé à un tamis moléculaire dont la structure est composée de feuillets unitaires parallèles liés entre eux par les espèces cationiques oligomériques ou polymériques comme le montre schématiquement la figure I.3.

Les cations communément utilisés sont les polyhydroxydes, qui par calcination, se transforment en microparticules d'oxydes qui agissent comme des supports pour empêcher les feuillets de se "refermer" après déshydroxylation ou calcination. C'est pour cette raison qu'on les assimile à des "piliers".

L'une des conséquences de la structure poreuse des argiles à piliers réside dans "une sélectivité de forme" semblable à celle développée par les zéolites . Toutefois la principale différence est son caractère bidimensionnel [22].

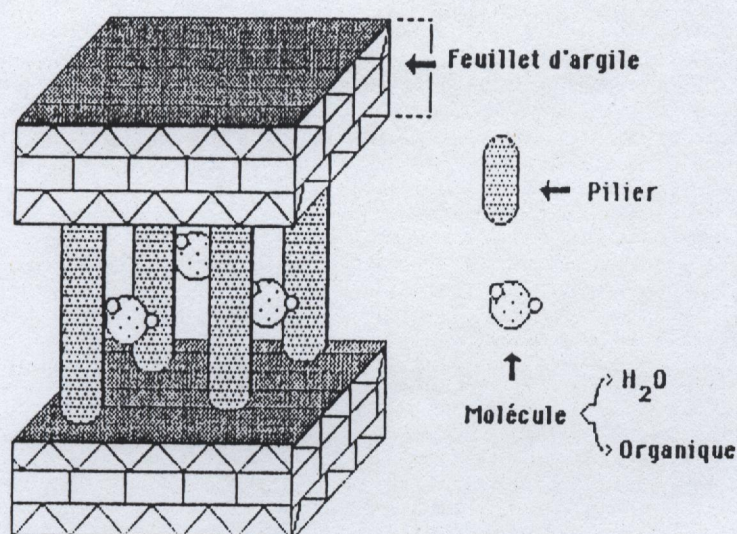


Figure I.3. Représentation schématique de la structure zéolitique bidimensionnelle caractéristique de l'argile à piliers.

I . 3.2. Historique.

Le développement des argiles à piliers a été très lent et son évolution a eu lieu grâce à de nombreux chercheurs des différents domaines de la science.

Parmi ces chercheurs, Barrer et Mc Load [13] ont utilisé des ions tétralkylammonium pour développer une porosité permanente sur les argiles qui ont la capacité d'adsorber de grandes quantités de molécules organiques.

Ensuite, des études plus approfondies réalisées toujours par Barrer et ses collaborateurs [23] ont démontré que l'on pouvait modifier la distance interlaminaire des argiles en fonction de la quantité, la forme et la taille du cation introduit.

Cependant, ces argiles modifiées présentent une stabilité thermique très limitée et un début d'effondrement de la structure apparaît dès 150°C [23]. Elles conviennent certes à l'adsorption en jouant le rôle de tamis moléculaires, mais elles perdent leur usage en catalyse, du fait que tant la réaction que la régénération du catalyseur, nécessitent des températures plus élevées. D'autres espèces cationiques capable de résister à des températures plus sévères ont fait l'objet de plusieurs recherches.

Les études se sont alors orientées vers l'intercalation des polyhydroxymétalliques capables de former des oxydes acides ou inertes. On citera Si [24]; Al [13,25]; Zr[25, 26,27]; Cr[28]; Fe [29,30] et Mg [31].

Historiquement, ces essais de synthèse n'étaient pas les premiers. Les chimistes du sol avaient commencé à étudier de tels systèmes depuis 1950. La diffraction des rayons X sur sol argileux avait en effet dévoilé à Mc Ewan [32] une ou deux raies à 10 et 17 Å et ce, même à 450°C, tandis que dans le cas des argiles pures, l'espacement basal diminuait à partir de 200°C. Il a ainsi pu conclure qu'un matériau irrégulièrement disposé entre les feuillets empêchait la structure de se "refermer" sous l'action de la température. La modification des propriétés tels la capacité d'échange, la fixation des cations et le gonflement des feuillets ont motivé de très nombreuses études afin de comprendre le processus de l'intercalation. Bien entendu, ces études impliquaient des essais de synthèse en laboratoire.

Caillère et Hénin [33,34] ont été les premiers à réaliser la synthèse des matériaux du type chlorite [précisons que la structure d'une chlorite (voir annexe A) se compose de deux feuillets, l'un s'apparentant à celui de la brucite (voir annexe A) et l'autre à celui d'un mica (voir annexe A)].

Jackson [35] et Rich [36] ont par la suite classé et analysé tous les travaux de préparation existant dans ce domaine. La plupart des essais de synthèse ont été effectués sur des systèmes argile- cation hydroxyde.

Le tableau I.1 donne un résumé des méthodes employées lors de la préparation des matériaux intercalés d'après Rich [36].

Tableau I.1. Résumé des travaux déjà existant dans le domaine de l'intercalation.

Méthodes
(1) Précipitation de $Mg(OH)_2$, $Al(OH)_3$ en présence d'argile.
(2) Déposition électrolytique de $Mg(OH)_2$.
(3) Plusieurs cycles de saturation et séchage avec l'aluminium.
(4) Addition de solution d'hydroxy-aluminium.
(5) Reflux des argiles saturées en aluminium.
(6) Traitement avec résines protoniques.
(7) Hydrolyse de $[Al(OH)]^{2+}$ et $[Si(OH)]^{2+}$ dans l'espace interlaminaire.

Dans de nombreux cas, des produits poreux ont été synthétisés, mais leurs applications potentielles comme tamis moléculaires ou catalyseurs ont été longtemps négligées, l'objectif recherché étant en fait la compréhension du processus naturel de sédimentation. Néanmoins, d'importantes conclusions ont été tirées de ces recherches fondamentales. Nous les résumons comme suit:

- les produits d'intercalation naturelle ou artificielle montrent que les hydroxydes forment des agrégats isolés plutôt que des couches complètes. Ces îlots d'hydroxydes sont normalement situés près des bords des feuillets [33,34],
- les solides les plus stables sont obtenus quand la quantité de cation introduite est très inférieure à celle requise pour l'obtention d'une couche de brucite [37,38],

- l'intercalation affecte les propriétés des argiles :
 - i- la capacité d'échange cationique est fortement réduite car les cations introduits peuvent bloquer des sites d'échange [38,39],
 - ii- la capacité de gonflement en présence de glycérol ou d'éthylène glycol est aussi très réduite, voire même annulée car les hydroxymétalliques peuvent se fixer ou se lier avec les feuillets smectiques et inhiber le processus d'expansion [40],
 - iii- les hydroxydes intercalés peuvent créer une certaine acidité dans le système résultant [41].

En s'appuyant sur ces conclusions, on peut penser à priori qu'il est possible de manipuler, de diverses façons, l'espacement interlaminaire en suivant les principes établis par Barrer et Mc Load [22] lors de leurs travaux avec des cations alkylammonium. En ce qui concerne le développement des argiles à piliers au sens strict du terme, Chen, Wen, et Brindley [16], Brindley et Sempels [17] ont été les premiers à obtenir des produits d'intercalation ayant les qualités requises pour être considérés comme argiles à piliers, et ce en étudiant en particulier la beidellite intercalée par des cations hydroxyaluminiques. Ce solide présente un espacement stable de $17\text{\AA}$ à 500°C et développe une surface spécifique de 200 à $490\text{ m}^2/\text{g}$ selon la valeur du rapport molaire OH/Al des solutions pontantes.

Par la suite, Lahav et al [24] ont synthétisé des montmorillonites intercalées par des cations hydroxyaluminium. Les premiers brevets liés à la procédure de préparation ont été déposés en 1979 par Vaughan et ses collaborateurs [25]. Plusieurs autres cations ont alors été utilisés, parmi lesquels on citera: le zirconium [18,26,42] ; le silicium [43,44] ; le chrome [45,46] ; le fer [29,30] et le niobium [47,48].

L'aluminium a été cependant de loin le plus utilisé [15,23,49], sans doute à cause de la meilleure connaissance fondamentale du comportement des solutions d'hydroxyde d'aluminium.

Puis, Pinnavaia [50], Ocelli [51], Vaughan [43] et Barteley [52] ont publié la synthèse des différents systèmes préparés à partir de piliers de zirconium, d'aluminium et de titane et leur application dans le domaine de la catalyse. En effet, les qualités réfractaires et acido-basiques potentielles de ces composés intercalés sont directement

valorisables dans ce domaine. De tels systèmes sont potentiellement efficaces dans des réactions d'hydrocraquage, d'hydrodésulfuration et également dans des réactions d'addition [53].

Yamanaka [54] et Sterte [55] ont préparé des argiles pontées stables à piliers de TiO_2 . Elles présentent des espacements basaux de l'ordre de 23 Å à 500°C.

Pinnavaia et al.[46] obtiennent des montmorillonites à piliers d'hydroxy-chrome avec une raie de diffraction d_{001} de 21 Å à 500°C (en l'absence d'air).

Shabtai et Fijal [56] ont synthétisé des argiles à piliers mixtes formés d'espèces catalytiquement actives comme des hydroxy-M ou sulfydryl-M ($M = \text{Co}; \text{Ni}; \text{Mo}; \text{Cr}$) ou des hydroxydes mixtes d'aluminium-chrome, aluminium-nickel, aluminium- molybdène.

Les piliers hydroxy ferriques ont été également étudiés par Yamanaka [57] et plus récemment par Burch et al [58,59] qui par sulfuration du système tentent d'obtenir des solides actifs dans des réactions d'hydrodésulfuration . Les argiles intercalées par le SiO_2 , ont également fait l'objet de plusieurs études dont celles d'Endo et al.[60,61] et de Lewis et al.[62]. Plus récemment encore, un système de piliers Al_2O_3 recouvert de silice a été mis au point par Ocelli [42] , et des piliers mixtes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été obtenus par Sterte [42]. Après l'aluminium , le zirconium [42,63,64] présente à priori des caractéristiques favorables à un développement comme matériau catalytique. Néanmoins, moins de travaux ont été consacrés à ce cation et des études systématiques font défaut, mis à part les travaux menés par Grange et son équipe [65] .

Tous ces progrès suggèrent de nouvelles possibilités pour l'application des argiles à piliers. Cependant , le but principal recherché , à savoir employer les argiles intercalées lors de processus d'hydrocraquage (par similitude avec des zéolites) est dépassé. Tout comme les zéolites , des applications plus fines peuvent être attendues dans les années à venir .

I . 3.3. Méthode de préparation.

La préparation des argiles à piliers est réalisée dans la plupart des cas à partir de la montmorillonite , de l'hectorite ou de la beidellite. Ces argiles peuvent être saturées par des cations monovalents : Na^+ ; K^+ , des cations divalents Ca^{2+} , Mg^{2+} ou des dérivés

organiques $R-NH_3^+$. La figure I.4 donne un aperçu schématique de la méthode de préparation d'une argile à piliers.

La plupart des travaux répertoriés dans la littérature utilisent des argiles sodiques car elles sont facilement échangeables par d'autres espèces cationiques[19].

Des synthèses réalisées à partir d'argiles partiellement ou totalement saturées avec du La et du Ce ont aussi été mentionnées [66]. L'utilisation d'argiles saturées avec des dérivés organiques tels que des alkylammonium, capables de séparer les feuillets de l'argile à des valeurs plus importantes, et facilitant l'introduction d'espèces polymériques larges, peuvent aussi être envisagées (surtout lors des intercalations réalisées avec des dérivés organométalliques). Elles présentent cependant l'inconvénient d'être difficilement échangeables ou éliminables après intercalation.

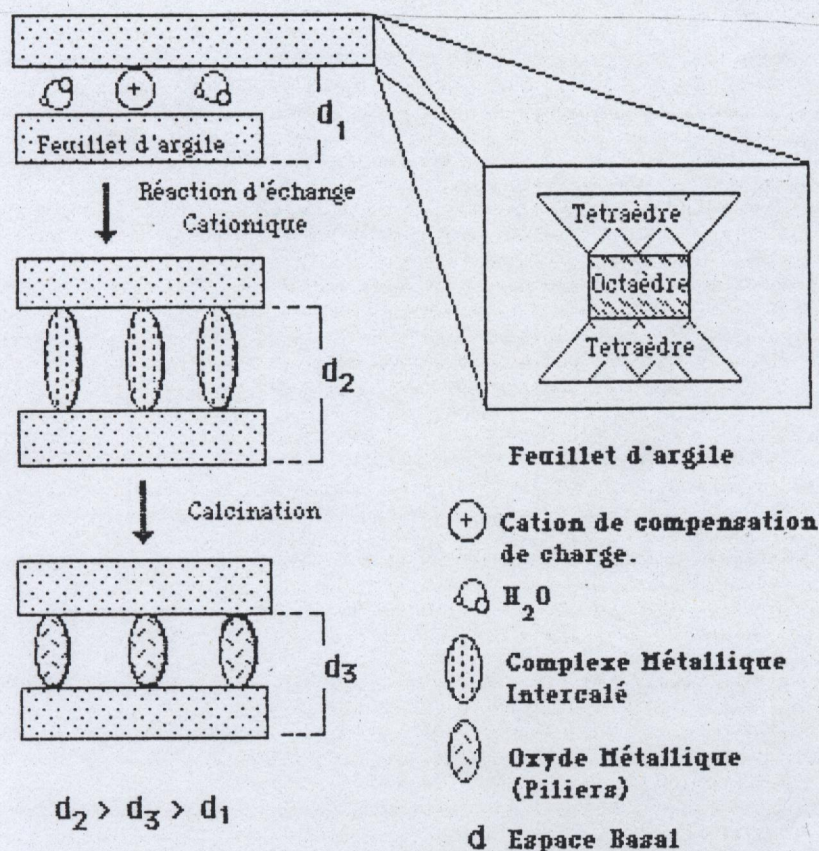


Figure I.4. Description schématique de l'intercalation et formation des argiles à piliers.

On peut diviser les précurseurs des piliers en deux groupes principaux : les dérivés hydroxyliques et les dérivés organométalliques .

Les dérivés hydroxyliques ont été les premiers composés utilisés pour l'obtention des argiles à piliers [15,24] et de loin les plus répandus lors du processus de pontage . Cependant , l'utilisation de composés organométalliques qui par calcination produisent des oxydes métalliques , devient plus fréquente ces dernières années . La bibliographie rapporte deux méthodes principales de pontage:

- la méthode de formation "in situ" : le cation métallique précurseur des piliers est introduit par échange avec l'argile;
- la méthode de formation "ex-situ" pour laquelle l'oligomère du complexe métallique est d'abord obtenu puis échangé avec la suspension argileuse .

La première méthode est employée surtout lorsqu'on utilise des produits organométalliques [47,48] . Cette méthode ressemble au processus naturel d'intercalation si les conditions sont contrôlées de façon à obtenir une transformation lente et graduelle du complexe échangé [35,36] .

Dans le second cas , les oligomères déjà formés sont rapidement échangés pour former le produit intercalé [25]. Dans beaucoup de cas , on travaille avec des solutions de complexes facilement hydrolysables . Le processus de polymérisation peut se poursuivre même après échange. Il est évident que chaque système particulier exige l'étude du comportement chimique du complexe précurseur de l'argile et du système final obtenu par mélange des deux , afin de comprendre et de déterminer les conditions optimales de travail.

I.3.4. Propriétés catalytiques.

Les propriétés catalytiques des argiles sont liées à l'expansion de leur structure en exposant les régions entre les feuillets ainsi qu'à l'acidité qu'elles développent. La structure des piliers d'oxyde de métal ainsi que la nature de l'argile de départ contribuent d'une façon significative à l'acidité totale de l'argile.

L'étude bibliographique a montré qu'une grande diversité de réactions peut être catalysée par des argiles pontées. Nous présentons un aperçu de réactions, classées selon leur type, dans ce qui suit:

1.3.4.1 Réactions de craquage.

Les premières études pour déterminer les performances catalytiques des argiles pontées à l'aluminium ont été réalisées sur le craquage catalytique d'une fraction de gaz oil. Plusieurs auteurs [51,67] ont alors comparé l'activité de craquage des argiles pontées à l'aluminium (particulièrement la montmorillonite) avec celle des zéolites HY. Ils montrent en particulier que ces deux catalyseurs présentent les mêmes performances catalytiques mais que l'argile pontée est capable de craquer des fractions plus lourdes que la zéolite HY. Mais une rapide désactivation due au dépôt de coke, une acidité insuffisante et une stabilité hydrothermale faible ont été les principaux inconvénients dans l'utilisation de ce type de catalyseur dans les réactions de craquage [51,67,68, 69].

Pour tenter de comprendre et surmonter ces difficultés, plusieurs directions ont été explorées. Il a été montré en particulier que:

- l'addition de terres rares [70], par échange cationique sur les argiles pontées augmentent la stabilité thermique et les performances catalytiques dans le craquage du gaz oil lourd. Dans le cas de la montmorillonite pontée au zirconium, la stabilité de la structure peut être augmentée par un dopage des piliers de ZrO_2 par des ions de terres rares [71],
- un traitement acide préliminaire des montmorillonites avant l'étape de pontage conduit à un catalyseur avec une acidité de Bronstéd plus grande et une activité en craquage plus importante [72],
- une amélioration de l'acidité de Bronstéd et de Lewis a été montré également à partir de traitement après pontage avec des solutions diluées d'acide inorganique [73],
- l'utilisation de différents types de smectites comme argile de départ telle que l'hectorite [74] ou la saponite [75] et l'intercalation de différents piliers particulièrement le Zr [76] ou encore des piliers mixtes Zr-Al [76,77] ou

Al-Cr et Al-Mo [78] ont fait l'objet de plusieurs travaux. L'hectorite pontée au Zr ou avec des piliers mixtes Zr-Al a montré une grande stabilité thermique dans l'acidité de Bronstéd et une grande sélectivité en fraction gasoline toujours dans le craquage du gaz oil.

1.3.4.2. Réactions d'hydrocraquage et d'hydroisomérisation.

L'hydrocraquage et l'hydroisomérisation des alcanes saturés enveloppent la déshydrogénation de l'alcane sur le métal, l'étape de craquage-isomérisation des alcènes résultant sur les sites acides et enfin l'étape d'hydrogénation sur le site métallique. De ce fait, il est intéressant de synthétiser des catalyseurs dans lesquels les centres métalliques et acides seront incorporés dans la même structure afin d'obtenir un catalyseur bifonctionnel.

Parulekart et Hightower [79] utilisent les méthodes conventionnelles d'imprégnation pour réaliser la dispersion d'un métal sur une argile pontée. Ils observent une mauvaise dispersion du platine alors que le rhénium se disperse mieux. Le métal de transition accélère la réduction thermique de Fe^{3+} en Fe^{2+} , ce qui augmente la charge du feuillet d'argile composé par les H^+ présents dans les galeries du support. Ceci permet d'augmenter l'acidité de Bronstéd du catalyseur résultant qui s'avère actif dans l'hydroisomérisation.

Notons également que les argiles traitées par de l'acide avant pontage par l'aluminium, présente une acidité de Bronstéd, une distance basale et une porosité plus importantes. De plus l'activité catalytique dans l'hydrocraquage du cumène est plus grande dans le domaine de température compris entre 250 et 400°C [80].

1.3.4.3. Réaction d'alkylation-déalkylation.

Les argiles pontées ont été également évaluées dans ces réactions. On citera à titre d'exemple, l'alkylation de benzène et du toluène avec du méthanol [81] sur les argiles pontées à l'aluminium et échangées avec du Ce et du La. La réaction de déalkylation du cumène [82] (généralement prise comme réaction modèle) montre de

grandes différences quand l'argile de départ est la beidellite ou la montmorillonite. En effet, une meilleure activité et une désactivation plus faible sont observées sur Al-beidellite.

I.3.4.4. Autres réactions.

Les argiles pontées à l'aluminium et au zirconium ont montré une grande sélectivité dans la déshydratation des alcools en oléfines correspondantes. On citera en particulier, la déshydratation du 2 propanol [83], du 1 butanol [84] et du 1 pentanol [85]. La formation d'éthers [86], l'oligomérisation des oléfines [87] et la disproportionation du 1,2,3 triméthylbenzène [88,89] sont également des réactions très étudiées sur argiles à piliers.

Références Bibliographiques.

1. VALNET J. « Traitement des maladies par les légumes, les fruits et les céréales » Ed. Maloine, 419 (1985).
2. VON LIEBIG J. Chemische Briefe- C.F Wintersche Verlagshandug, Leipzig, (1865) 96.
3. MANTALAND L. Process for converting pinene into camphrene- U.S.Pat. 999,667 (1911).
4. GURWITSH L. Z. Chemie Ind. Kolloïde. 11, (1912) 17-19
5. RYLAND L. B. , TAMELE M.W. & WILSON J. N. – Cracking catalysts catalysis (P. H. Emett, ed), vol. VII, 1-93 Reinhold Publ. Co. , New York
6. HOUDRY E. , BURT W.F. , PEW Jr. A.E. & PETERS Jr. W. A. 48 (1938) R 570- R 580
7. MILLIKEN T.H. OBLAD A.G. & MILLS G.A. 1 (1955) 314-326
8. HAY R.G. , MONTGOMERI C. W. & COULL J. Ind. Eng. Chem. 37 (1945) 335-339
9. CONDON F.E. « Catalytic isomerization of hydrocarbons » Catalysis (P.H. Emett ed.), vol. IV. (1958) 2091-2099.
10. GERMAIN J. E. « Catalytic conversion of hydrocarbons » Academic press, New York. (1969)
11. DEN OTHER M. Y. A. MI. Fette Scif en Anstrichmittel. 72 (1970) 667-673.
12. JOHN THOMAS. Pour la science, 176 (1992) 88-94.
13. BARRER R. M. & MAC LEOD D.N. Trans Faraday Soc. 51 (1955) 1290-1300
14. KNUDSON M. I & MC ATEE J. L. Clays clay miner. 21 (1973) 19-26.
15. TRAYNOPR M. F. MORTLAND M. M. & PINNAVAIA T. J. Clays clay miner. 26 (1978) 319-326.
16. BRINDLEY G. W. & CHANG T. S. Amer. Miner. 59 (1976) 152-158
17. BRINDLEY G.W. & SEMPELS R. E. Clays clay miner. 12 (1977) 229-236
18. YAMANAKA S. & BRINDLEY G. W. Clays clay miner. 26 (1978) 119-124
19. CAILLIERE S. , HENIN S. & RAUTUREAU M. « .Minéralogie des argiles » I. Structure et propriétés physicochimiques- Ed Masson (1982).
20. FRIPIAT J. J. & CRUZ-CRUMPLIO M. I., Ann rev. Earth planet Sci. (1968) 239.

21. FRENKEL M. Clays clay Miner., 22 (1974) 435.
22. PLEE D. , SCHUTZ A. , PONCELET G. & FRIPIAT J. J. Catalysis by Acids and Bases. (1985) 343-350
23. BARRER R. M. « Zeolites and clay minerals as sorbants and molecular sieves » Academic Press, London (1978)
24. LAHAV N. , SHANI U. & SHABTAI J. Clays clay miner. 26 (1978) 107-115
25. LUSSIER R.J. MAGEE J. S. & VAUGHAM D. E. W. -Pillared interlayered clays (pilc) cracking catalysts. Preparation and properties- Proc. 7 th canadian symp. Catal. (S.E. Wankee & S.K. Chak Rabarty, eds.) Chem. Inst. Canada. (1980) 88-95
26. BURCH R. & WARBURTON C.I. - Zr J. catal. 97 (1986) 503-510
27. BURCH R. & WARBURTON C. I. Zr. J. catal. , 97 (1986) 511-515
28. BRINDLEY G.W. & YAMANAKA S. Amer. Miner. 64 (1979) 830-835
29. YAMANAKA S. , DOI S. , SAKO & HATTORI M. Mat. Res. Bull. 19 (1984) 161.
30. YAMANAKA S. & HATTORI M. Catal. Tod.2 (1988) 261-270
31. BRINDLEY G.W. & KAO C.C. Clays clay minerals. 28 (1980) 435-443.
32. MC EWAN D. M. C. J. Surf. Sci. 1 (1950) 96-98
33. CAILLIERE S. & HENIN S. 28 (1949) 612-620
34. CAILLIERE S. & HENIN S. -Mécanisme d'évolution des minéraux phylliteux- Trans. 4 th Inter. Congr. Soil Sci. 1 (1950) 96-98
35. JACKSON H. L.-Interlayering of expansible layer silicates in soils by chemical weathering- 11 th National conf. Clays and clay minerals.(1962) 29-46
36. RICH C. I. Clays clay miner. 16 (1968) 15-30.
37. GRIM R. E. & JOHN W. D. Clays clay miner. 327 (1954) 81-103
38. DIXON J. B. & JACKSON M. L. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 26 (1962) 358-362
39. TURNER R. C. & BRYDON J. E. Soil sci. 100 (1965) 176-181
40. TURNER R. C. & BRYDON J. E. Soil sci. 103 (1976) 111-117.
41. CLARCK J. S. Soil sci. 98 (1964) 302-306.
42. OCELLI M. L. J. mol. Catal. 35 (1986) 377-389.
43. VAUGHAM D. E. W. , LUSSIER R. J. & MAGEE J. S, U.S. Patent. 4 (1981) 248, 739.

44. ENDO T. , MORTLAND M. M. & PINNAVAIA T.J. Clays clay miner. 28 (1980) 105-110.
45. MELVILLE CARR R. Clays clay miner. 33 (1985) 357-361.
46. TZOU M. S. & PINNAVAIA T. J. Catal. Today.2 (1988) 243-259
47. CHRISTIAN S. P. , WANG J. & PINNAVAIA T. J. Inorg. Chem. 24 (1985) 1222-1227.
48. FARFAN TORRES E. M. , GRANGE P. & DELMON B. (1987) Phys. of Intercalation, Nato Asi, (Legrand A. P. & Flandrois S. , eds), Plenum Press. (1985).
49. PINNAVAIA T. J. Het. Catal., Proc. 2nd sym of the Ind. Texas (1984) Ap 1-4.
50. OCELLI M. L. , INNES R. A., HWU F. S. S. & HIGHTOWER J. W. Appl. Catal. 14 (1985) 69-82.
51. D. E. W. VAUGHAN & R. J. LUSSIER, Proc. 5th Ind. Zeolite conf., Ed. L.V.C. Rees, Heyden Press (1980) 94.
52. G. J. J. BARTLEY & BURCH R., Appl. Catal. 28 (1986) 209.
53. OCELLI M. L. FINSTH D. H., J. Catal. 98 (1986) 318.
54. YAMANAKA S., NISHIHARA T. & HATTORI M. Chem. Phys. 17 (1987) 87-101.
55. STERTE J. Clays clay Miner. 34 (1986) 658-664.
56. SHABTAIA J. & FIJAL J. U. S. Patent 4 (1986) 579,832, Ap 12 pp.
57. YAMANAKA S. & HATTORI M. Cat. Today 2 (23) (1987) 261-269.
58. BURCH R. & WARBURTON C I., J. Chem. Soc ; Chem. Comm (1987) 117-118.
59. BURCH R. & WARBURTON C. I. Appl. Cat. 33 (1987) 395-404.
60. ENDO T. , MORTLAND M. M. & PINNAVAIA T. J. Clay Miner. 28 (1980) 105-110.
61. ENDO T., MORTLAND M. M. & PINNAVAIA T. J., Clays Clay Miner. 29 (1981) 153-156.
62. LEWIS R. M., OH K. C. & VAN SANTEA R. A. U.S. Patent 4 (1985) 257-510. Ap 9, 10 pp.
63. BURCH R. & WARBUTON C.I, J. Catal. 97 (1986) 511-515 .
64. BARTELEY G. J. J. & BURCH R. Appl. Cat. 19 (1985) 175-185.
65. FARFAN TORRES E. M. & GRANGE P., Cat. today, 15 (1992) 515-526.

66. PLEE D., BORG I., GATINEAU L. & FRIPIAT J. J. *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2362-2369.
67. VAUGHAN D. E. W. *Cat today* 2 (1988) 187.
68. FIGUERAS F. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 30 (3) (1988) 457.
69. OCELLI M. L., *Study Surf. Sci. Cat.* 35 (1988) 101.
70. TICHIT D., FAJULA F., FIGUERAS F. GUEGUEN C., BOUSQUET J., 9th Int. Congr. on catalysis , Calgary (1988) vol 1.
71. TICHIT D., FAJULA F., FIGUERAS F. GUEGUEN C., BOUSQUET J. *Brevet* 85 15983 (1985).
72. MOKAYA R., JONES W. J. *Catal.* 135 (1995) 76.
73. OCELLI M. L. , LESTER J. E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 24 (1985) 69.
74. JIE G. J., ZE P. E., YU Z.O., *Brevet européen* 197012 (1986)
75. CHEVALIER S., FRANCK R., LAMBERT J. F., BARTHOMEUF D., SUQUET H., *Appl. Catal. A* 110 (1994) 153.
76. OCELLI M.L. FINSETH D. H., *J. Catal.* 99 (1986) 316.
77. GUAN J., MINEN ZE, YU Z., *Brevet européen* 197912 (1986)
78. SHABTAI J. & FIJAL J., *U.S Patent* 4579832 (1986) .
79. PARULEKAR V. N., HIGHTOWER. J. W. *Appl. Catal.* 35 (1987) 117.
80. MOKAYA R., JONES W., *J. Catal.* 153 (1995) 76.
81. MILLER J. J., NEVITT T. A., *US Patent* 4497983 (1984).
82. BRADLEY S. M., KYDD R. A., *J. Catal.* 141 (1993) 239.
83. URABE K., KOUNO N., SAKURAI H., IZUMI Y., *Adv. Mater.* 3 (1991) 558.
84. SHEN Y. F., KO A. N., GRANGE P., *Appl. Catal.* 67 (1990) 93.
85. JONES W., *Catal. Today*, 2 (1988) 357.
86. GREGORY R., *Brevet européen* 83970.
87. BODOARDO S., CHIAPETTA R., FAJULA F., *Microp. Mater.* 3 (1995) 613.
88. KIKUCHI E., MATSUDA T., FUJIKI H., MORITA Y., *Appl. Catal.* 11 (1984) 331.
89. KIKUCHI E., MATSUDA T., FUJIKI H., MORITA Y., *Appl. Catal.* 16 (1985) 401.

CHAPITRE II

MONTMORILLONITE INTERCALEE AVEC DES PILIERS DE ZIRCONIUM : SYNTHESE ET CARACTERISATION

INTRODUCTION

Les premiers résultats concernant les argiles à piliers de zirconium ont été rapportés en 1979 par Yamanaka et Brindley [1], puis juste après par Vaughan et al.[2,3]. Ces auteurs utilisent une solution à 0,1M de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ comme solution pontante qu'ils ajoutent à une suspension argileuse. Bien que la méthode générale de synthèse soit la même, il existe des différences quant à la température d'intercalation, la concentration des réactifs et la méthode de séchage. De ce fait, les propriétés physiques développées par les produits obtenus séparément restent fort dépendantes des paramètres de synthèse utilisés.

Hormis ces résultats, plus rien n'a été publié dans ce domaine jusqu'à 1983 quand Kikuchi [4] a étudié certaines argiles à piliers, entre autres, celle au zirconium pour les appliquer à la réaction de disproportionation du triméthylbenzène. En 1985, Burch et Warburton [5,6] et peu après Burch et Bartley [7,8] consacrent leurs intérêts à l'étude de l'influence de la polymérisation du polycation sur les propriétés physiques des argiles pontées au zirconium, notamment au niveau de la texture du matériau résultant. En 1986, Ocelli [9] publie les résultats de la synthèse des montmorillonites à piliers de zirconium et celles à piliers mixtes (Zr-Al).

Toute cette bibliographie montre qu'il existe deux principales méthodes de pontage au zirconium:

- la première méthode [1] utilise l'oxychlorure de zirconium en hydrolyse aqueuse, il se forme des oligomères constitués de tétramères dont l'unité structurale déterminée par Vaughan et al. [10,11] est $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$. La solution ainsi obtenue, est ajoutée à une suspension argileuse mûrie à température ambiante pendant un certain temps,
- la deuxième méthode [3,5,7] utilise le même réactif mais la solution d'intercalation est portée à reflux pendant des laps de temps plus ou moins longs.

Ainsi, on constate que la première méthode est assez douce et conduit à des produits d'intercalation ayant un espacement basal de l'ordre de 16,5 Å à 500°C et une surface spécifique d'environ 300 m²/g, cependant la réaction d'intercalation nécessite un

temps plus long. Le deuxième mode opératoire, plus sévère, aboutit à un espacement basal de 15 Å et une surface spécifique de 100 m²/g seulement à 300°C.

D'après la littérature [9,12], les feuillets de l'argile peuvent s'associer de trois façons différentes: face à face, face à bord et bord à bord (figure II.1).

Le séchage de la suspension argileuse [12] va conditionner d'une façon spectaculaire l'un ou l'autre arrangement. Une prédominance d'association (A) s'observe dans les argiles à piliers, ce qui explique la structure ordonnée. Des systèmes moins stables thermiquement, ont une prédominance (B), ils présentent des raies de diffraction larges et faibles. Tandis que le cas extrême, présentant une prédominance (C), est en fait proposé comme modèle possible de la structure qui caractérise les argiles dites "déaminées", amorphes après intercalation.

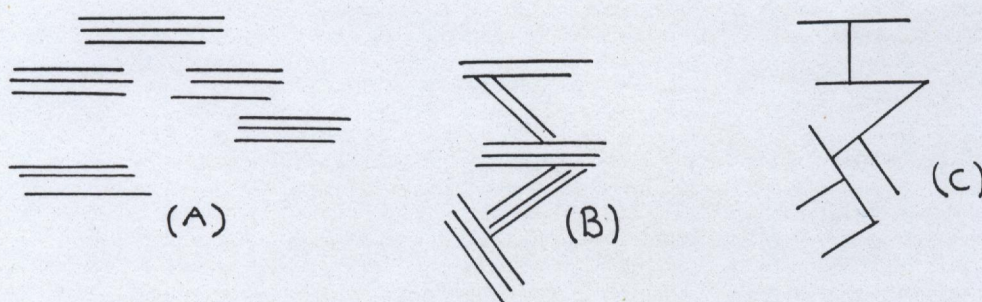


Figure II.1. Modèles d'association des feuillets de l'argile pendant la formation de la suspension argileuse.

La modification d'un oxyde par un composé électronégatif permet d'obtenir des superacides [13]. C'est le cas de la zircone sulfatée, l'effet inductif des groupes S=O accroît la charge sur les ions Zr⁴⁺ voisins. Parmi les premiers travaux sur la sulfatation des argiles à piliers de zirconium, on citera ceux de E.M. Farfan et col. [14] qui optimisent le rapport molaire SO₄²⁻/Zr à 0,35. En effet, pour cette valeur précise, l'espace interfoliaire reste assez important et la surface spécifique d'un tel échantillon est la plus élevée par rapport à celles des échantillons préparés avec des rapports différents.

Il semble très évident donc, que la méthode de synthèse affecte fortement les caractéristiques finales du produit obtenu. C'est pour cette raison que nous nous sommes proposés d'étudier dans un premier temps et pour l'échantillon d'argile considéré, l'effet de certains paramètres de préparation sur les propriétés physico-chimiques de l'argile intercalée, avant de l'utiliser dans une application catalytique.

II.1 Méthode expérimentale.

II.1.1 Préparation de l'argile à piliers de zirconium.

II.1.1.1 Présentation et préparation des matériaux de base.

L'argile utilisée, connue sous le nom commercial de "Bentonite", provient d'un gisement du nord ouest algérien (région Maghnia). La fraction montmorillonitique est extraite de cette bentonite par sédimentation en récupérant la fraction inférieure à $2\mu\text{m}$, et dont la formule de la maille est $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [15].

Pour cela, de l'argile est mise en suspension dans l'eau distillée et maintenue sous agitation pendant quatre heures. Après décantation, l'eau de lavage est soutirée et remplacée par de l'eau propre. Cette opération est répétée trois fois.

La suspension argileuse subit ensuite un traitement avec une solution 1M de NaCl pour être rendue homoionique. L'excès de l'électrolyte est éliminé par centrifugation et l'opération est refaite jusqu'à ce que la suspension ne décante plus. Elle est ensuite introduite dans des éprouvettes de deux litres et la fraction inférieure ou égale à $2\mu\text{m}$ est obtenue par siphonnage des dix premiers centimètres, huit heures après son introduction dans ces éprouvettes. Cette fraction est lavée par centrifugation jusqu'à conductivité constante, puis séchée à 40°C pendant plusieurs jours.

II.1.1.2 Détermination de la capacité d'échange cationique.

La méthode employée consiste à saturer l'argile avec une solution 0,5 N d'acétate d'ammonium pendant toute une nuit. De cette façon, les cations Na^+ migrent pour laisser leur place aux ions ammonium NH_4^+ et ensuite sont éliminés par lavage au

méthanol technique. Enfin, la teneur en ammonium fixé sur l'argile est déterminé par la méthode de micro-Kjeldahl. Elle est estimée à 90 meq/100g d'argile.

II.1.1.3 Protocole d'intercalation.

La méthode utilisée consiste à ajouter à une suspension aqueuse de montmorillonite sodique à 1% ayant un temps de vieillissement donné, un volume donné d'une solution d'oxychlorure de zirconium à 0,1 M. Le mélange est laissé sous agitation à une température donnée, après un temps de contact de deux heures, la suspension est lavée par centrifugation jusqu'à conductivité constante, soit un minimum de 5 lavages. Le solide résultant est séchée à 80°C.

Sur la base de ce protocole général, on fait varier quelques paramètres jugés les plus importants et qui conditionnent les propriétés finales du produit à savoir : la température d'intercalation, le rapport Zr/argile (meq/g), le pH de la solution et le temps de vieillissement de la suspension argileuse.

Nous reportons sur le tableau II.1 qui suit, les différents paramètres et leur variation utilisés dans la synthèse des montmorillonites intercalées au zirconium.

Tableau II.1. Paramètres de synthèse intervenant dans chaque préparation.

Echantillon	T° d'interc. (°C)	Zr ₄ /argile (meq/g)	Ajout de NaOH	pH final	Tps de vielliss.(j)	Sulfatation.
NB1	40	2	Non	1.78	1	Non
NB2	60	2	Non	1.82	1	Non
NB3	25	2	Non	1.76	1	Non
NB4	40	4	Non	1.75	1	Non
NB5	40	8	Non	1.58	1	Non
NB6	40	4	Non	1.78	7	Non
NB7	40	4	Oui	1.80	7	Non
NB8	60	4	Oui	3.90	7	Non
NB9	60	4	Oui	1.80	7	Oui



La variation du pH se fait par ajout progressif d'une solution 0,1 N de NaOH au mélange oxychlorure de zirconium- montmorillonite. L'ajout de NaOH sur le sel de zirconium pure avant intercalation est à éviter [16] car il conduirait à la formation d'espèces polymériques trop grandes pour qu'elles puissent s'intercaler entre les feuillets de l'argile.

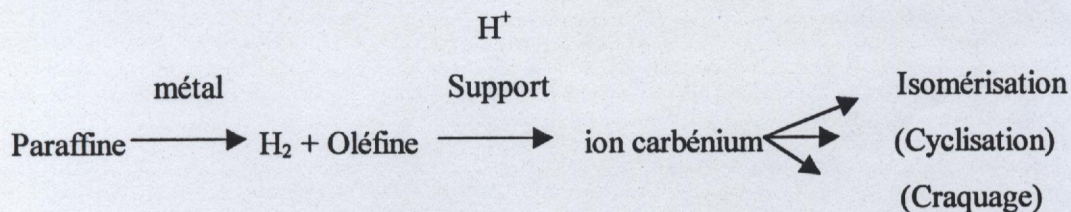
Dans notre cas, la sulfatation est réalisée par ajout d'une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 0.1N. Le dopant est introduit de deux manières différentes:

- in-situ, c'est à dire, en ajoutant goutte à goutte la solution dopante $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ au mélange constitué de montmorillonite-solution intercalante,
- ex-situ, et qui consiste à ajouter la solution dopante à la montmorillonite intercalée et remise en solution.

Le matériau ZMS va être utilisé comme support catalytique. Nous donnons dans ce qui suit la méthode de préparation et d'activation des différents catalyseurs au palladium à mettre en œuvre.

II.1.2. Préparation de catalyseurs au palladium.

Rappelons que notre choix s'est fixé au cours de ce travail, vers l'application de notre matériau, en tant que support catalytique, dans la réaction d'hydroisomérisation des n-paraffines. Cette réaction fait intervenir 2 types de fonctions catalytiques: l'une métallique où a lieu l'hydrogénation, la déshydrogénation, et l'autre, acide où a lieu le réarrangement du squelette de la molécule, comme le montre le schéma global suivant:



II.1.2.1 Préparation du catalyseur au palladium déposé sur montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée (PdZMS).

Une masse de sel de palladium (chlorure de palladium tétrammine) calculée pour obtenir une solution à 10^{-2} M en palladium est dissoute dans de l'eau distillée. Un volume de cette solution, calculé pour avoir un catalyseur à 1% en masse, est ensuite additionné à 5 g de ZMS. Après imprégnation, l'excès d'eau est évaporé lentement sur un bain de sable. Le séchage est ensuite poursuivi dans une étuve à 110°C pendant une nuit.

II.1.2.2 Préparation du catalyseur au palladium déposé sur γ -alumine (PdAl).

Un catalyseur 1%Pd/ γ -alumine est préparé selon le même protocole décrit précédemment.

L'alumine utilisée est une alumine de type γ , de surface spécifique égale à $270\text{m}^2/\text{g}$ et de volume poreux de valeur $0,28\text{cm}^3/\text{g}$, et est totalement inactif dans les réactions d'hydroconversion des n-paraffines. C'est donc le palladium seul qui sera le responsable de l'activité catalytique de ce catalyseur qui nous servira de référence par rapport au catalyseur PdZMS.

II.1.2.3 Préparation du catalyseur au palladium déposé sur zircone sulfatée (PdZS).

Afin de mesurer la contribution de la zircone sulfatée dans l'activité catalytique, un catalyseur 1% Pd déposé sur zircone sulfatée a été préparé.

II.1.2.3.1 Synthèse de la zircone sulfatée.

La procédure de préparation la plus classique de la zircone sulfatée ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4^{2-}$) est celle proposée par Hino et al. [17]. C'est une procédure en deux étapes, avec en premier lieu l'obtention de l'hydroxyde de zirconium et ensuite la sulfatation de celui-ci.

- Obtention de l'hydroxyde de zirconium:

L'hydroxyde de zirconium par précipitation d'une solution aqueuse à 0,1N d'un sel de zirconium ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) par addition d'une solution alcaline (solution ammoniacale à 28%) jusqu'à un pH de 10.

Le précipité $\text{Zr}(\text{OH})_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ obtenu est ensuite lavé et séché à 110°C pendant une nuit.

- Sulfatation:

La sulfatation de l'hydroxyde de zirconium $\text{Zr}(\text{OH})_4$ est réalisée par imprégnation à partir d'une solution de H_2SO_4 à 0,1N, à raison de 6 ml/g, puis séché pendant 24 heures.

L'oxyde de zirconium sulfaté est ensuite calciné sous air à 600°C: il a été montré que c'est aux environs de cette température que l'acidité de la zircone sulfatée est maximale.

II.1.2.3.2 Imprégnation de la zircone sulfatée.

L'imprégnation est réalisée de la même manière que précédemment, c'est à dire en présence de $\text{Pd}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_2$ et selon la méthode d'imprégnation à sec.

II.1.2.4 Activation de catalyseurs.

Pour qu'il soit actif, le palladium doit être à un degré d'oxydation égal à zéro. Il doit donc subir une oxydation sous air suivie de réduction.

De plus, la dispersion du palladium dépend essentiellement de la vitesse de chauffe, la température de calcination ainsi que le flux d'air. En effet, un chauffage rapide et/ou un débit d'air trop faible entraînent une libération importante des ligands amines et leurs produits de décomposition peuvent créer localement une atmosphère réductrice sur le support. Cette atmosphère peut entraîner une distribution non uniforme des particules métalliques.

Les trois catalyseurs préparés sont calcinés à 400°C pendant 6 heures, avec une rampe de montée en température de 2°C/min et un flux d'air de 30 ml/min. L'air est ensuite éliminé par de l'hélium pendant 30 min et le four est refroidi jusqu'à 300°C. Le

catalyseur subit ensuite une réduction à 300°C sous flux d'hydrogène de 30 ml/min pendant 3 heures.

Le choix de la température de calcination et de réduction a été dicté par les propriétés texturale et acide du catalyseur résultant (se rapporter aux paragraphes II.2.1 et II.2.2)

Les différents échantillons préparés sont caractérisés par divers méthodes physico-chimiques. Nous donnons dans ce qui suit, un aperçu bibliographique sur ces techniques d'analyse.

II.1.3 Techniques de caractérisation utilisées

II.1.3.1 La diffraction des rayons X

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux entre les feuillets.

Elle a pris ses débuts en 1912 quand M.Von Laue et ses collaborateurs Friedrich et Knipping ont obtenu le premier diagramme de diffraction des rayons X pour un cristal. La technique des rayons X a vite évolué et un an plus tard, W.L. Bragg a pu déterminer les premières structures cristallines simples [18].

Le principe de la production des rayons X consiste à bombarder par des électrons une cible métallique. Cela nécessite un vide et une haute tension pour accélérer les électrons projectils[19]. Une fois les rayons X sur le cristal et sachant que ce dernier subit un mouvement de rotation autour d'un axe, il y aurait donc des positions de reflexion pour des orientations bien définies.

L'analyse mathématique aboutit à une loi dite de Bragg [18] qui s'exprime par:

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

où d est la distance interréticulaire;

n , un nombre entier;

λ , la longueur d'onde du rayonnement (Å);

θ , l'angle de diffraction exprimé en degrés.

Dans notre cas, l'appareillage utilisé est un Philips modèle INV 7556 doté d'une anticathode de cuivre et d'un filtre de nickel utilisant une raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$). Les diffractogrammes sont obtenus sur l'échantillon soit sous forme orientée par dépôt de la suspension sur des plaques en verre séché lentement à température ambiante, soit sous forme désorientée en poudre.

II.1.3.2 La fluorescence X.

La fluorescence X a été utilisée dès 1932 par Von Hevesy, et avec le développement des techniques de détection elle a pu constituer une méthode d'analyse élémentaire globale de choix en minéralogie, son seul inconvénient est que l'échantillon est irrécupérable en fin d'analyse, du fait de son prétraitement [20]. Le principe de la méthode est basé sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau de rayons X primaires. L'analyse des rayons X secondaires caractéristiques, émis par l'échantillon, renseigne sur la composition de ce dernier.

Dans notre cas, l'utilisation de la solution solide est le seul recours vu que la quantité de nos échantillons se compte en milligrammes. Il s'agit donc d'ajouter l'échantillon à un fondant constitué de 15% d'oxyde de lanthane La_2O_3 et de 85% de tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et de NH_4NO_3 . L'ensemble subit une fusion à 1400°C pour former un verre au borate de lithium parfaitement homogène et commode à utiliser [21]. C'est ce que l'on appelle dans le langage courant minéralogique la méthode de « la perle au borax ».

Toutes les analyses de fluorescence X ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Philips type PW 152 équipé d'une anticathode en rhodium.

II.1.3.3 Mesure de la texture.

Nous accordons un intérêt exceptionnel à la texture étant donné que notre argile fera l'objet d'un support catalytique. Nous jugeons donc utile de détailler certaines notions de base sur la texture, qui nous serviront à mieux comprendre la suite de ce travail.

En pratique, la connaissance des propriétés texturales d'un catalyseur (morphologie externe des particules composant le solide, c'est à dire l'existence fréquente de lacunes, pores ou cavités) est très importante car la taille et la porosité des particules influent directement sur l'accessibilité des sites catalytiques. La texture d'un solide est définie par sa surface spécifique, son volume poreux, la forme de ses pores, ainsi que la distribution de la taille des diamètres poreux.

L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des catalyseurs repose sur quelques techniques de base. Une méthode couramment employée est l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption. Cependant, si l'on désire avoir de plus amples détails sur la morphologie des particules, il est nécessaire de compléter l'analyse par des méthodes microscopiques telle que la STM (scanning tunneling microscopy) qui permet de visualiser les défauts en mettant en évidence les atomes d'une surface rugueuse.

Nous donnerons dans ce qui suit certaines définitions importantes:

i- Le volume poreux total:

Ce volume n'est autre que la quantité d'adsorbat (azote) correspondant à la pression de saturation P_0 et il se calcule par la méthode de Gurvitch [21] comme suit:

$$V_p = 0,001546.V_{ads}$$

où V_p est le volume des pores,

V_{ads} , le volume adsorbé à la saturation,

0,001546, une constante empirique due à la conversion.

ii- La surface:

En fait il n'existe pas de surface parfaite du fait de la présence de défauts microscopiques. Plusieurs facteurs peuvent affecter cette surface, on citera entre autres:

- la taille: plus les particules composant le système sont petites, plus la surface est grande,
- la forme: elle est importante, citons l'exemple de la sphère et du cube ayant le même poids. L'aire du cube est égale à celle de la sphère multipliée par $2.r/l$, où r , est le rayon de la sphère et l l'arête du cube.
- les pores: plus le solide est poreux, plus la surface est grande.

iii- La forme des pores:

Elle est définie par la forme de la boucle d'hystérésis dans l'isotherme d'adsorption et de désorption. On distingue:

- des pores en fentes,
- des pores coniques ou pyramidaux,
- des pores tubulaires réguliers ouverts aux deux extrémités,
- des pores en forme de bouteille,
- des plaquettes non parallèles entre elles.

D'une manière générale, la classification des pores d'après l'IUPAC [22] (tableau II.2) s'opère selon leur largeur.

Tableau II.2. Classification des pores selon l'IUPAC[22].

	Largeur	Indications supplémentaires
Micropores	Moins de 20 Å	Potentiel d'interaction plus grand que pour les mésopores et les macropores.
Mésopores	Entre 20 et 500 Å	Présence d'hystérésis dans l'isotherme d'adsorption, due à la condensation capillaire.
Macropores	Plus de 500 Å	Pores très grands, pas de phénomène physique particulier.

II.1.3.3.1. Adsorption d'un gaz sur un solide.

Ce n'est rien d'autre que l'augmentation de la concentration d'un gaz à la surface d'un solide. Si cette surface est très insaturée, elle est nécessairement réactive et des électrons s'échangent pour créer des liaisons fortes entre le solide et le gaz; il s'agit d'une chimisorption. Si la surface est inerte par rapport aux molécules gazeuses, il existe des interactions faibles du type "Van der Waals"; on parle alors de physisorption. Le volume de gaz adsorbé dépend de la nature du gaz, de sa pression d'équilibre, de la température et de la nature du solide. C'est une fonction croissante de la pression d'équilibre. Une fois que cette dernière atteint la valeur de la pression saturante de l'adsorbat à une température donnée, la relation obtenue est appelée "isotherme d'adsorption". Si par ailleurs, on mesure la quantité de gaz qui reste adsorbée après avoir atteint la pression saturante P_0 , la relation est appelée "isotherme de désorption". Il est cependant très rare que les deux isothermes coïncident, et on observe souvent une boucle d'hystérésis; indice caractéristique d'une mésoporosité (qui dans la plupart des cas est associée à une microporosité).

La forme des isothermes (fig II.2) et la forme des hystérésis (fig II.3) fournissent des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Leur classification a été proposée par BDDT (Brunauer, L. Demming, W. Deming et Teller) [23] puis a été reprise et codifiée par l'IUPAC[22].

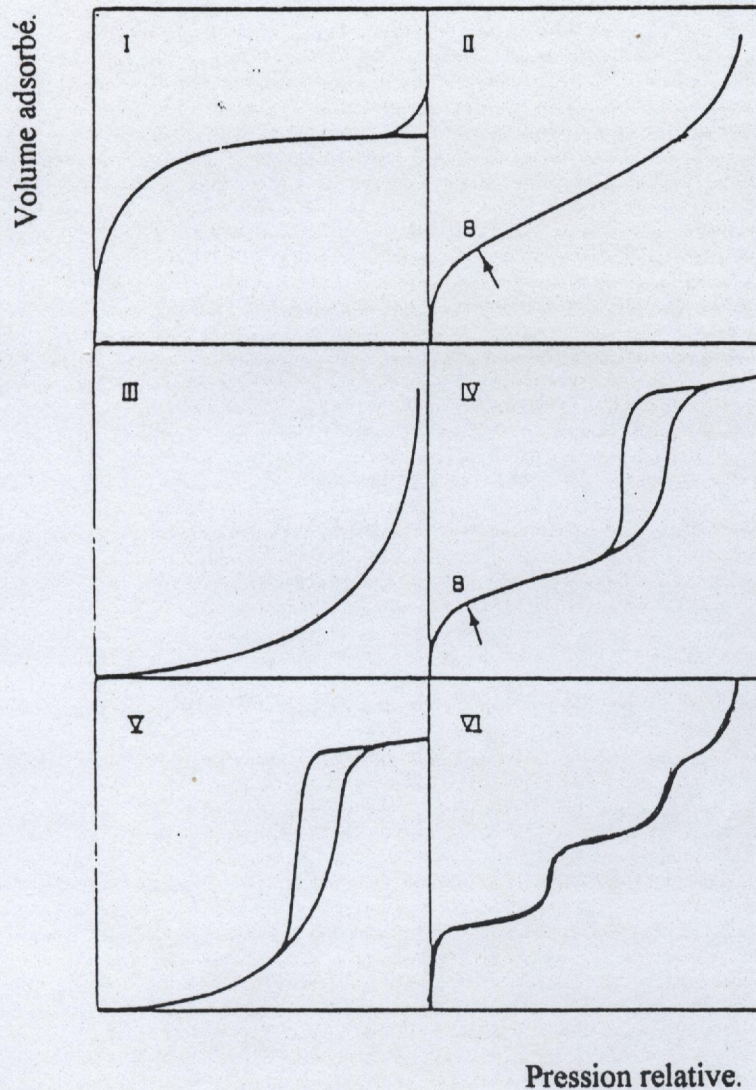


Figure II.2. Différents types d'isothermes d'adsorption et de désorption.

Le type I correspond à des solides microporeux ou qui ne présentent aucune porosité.

Les types II et III correspondent aux solides macroporeux.

Les types IV et V correspondent aux solides mésoporeux.

Les types III, V et VI sont rarement rencontrés.

Le type VI correspond à l'adsorption de gaz rare sur le charbon noir.

Quant à la forme de la boucle d'hystérésis, elle indique la présence d'une porosité, conséquence d'une forme inter et intragranulaire (fig II.3).

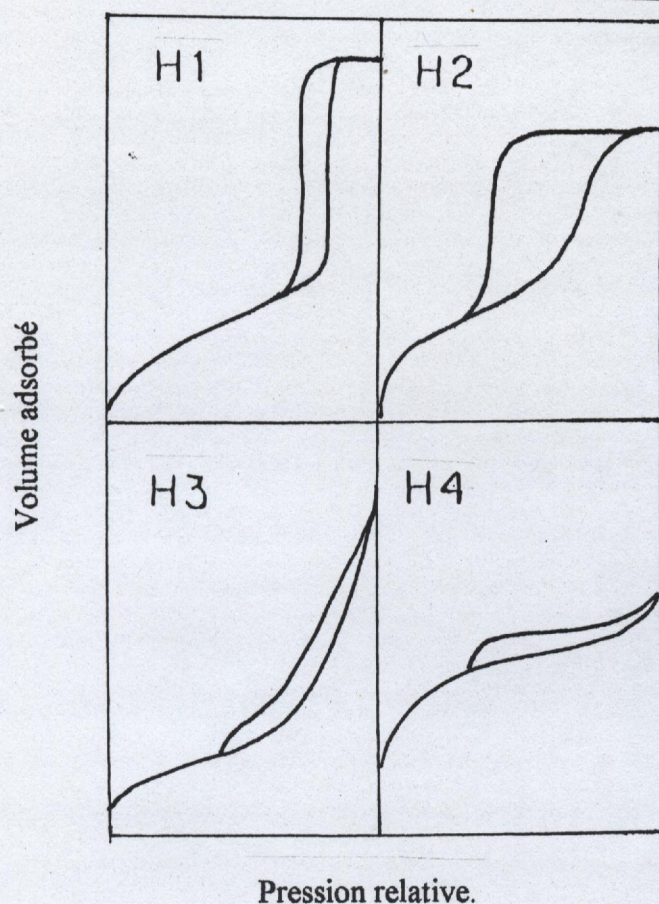


Figure II.3. Les formes possibles de la boucle hystérésis.

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

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

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

L'adsorption est régie par plusieurs équations résumées dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Equations régissant l'adsorption d'un gaz sur un solide.

Henry	$V = KP$	[24]
Langmuir	$V = V_m KP / (1 + KP)$	[25]
Frundlich	$V = KP^{1/n}$	[26]
Temkin	$V = K_1 \text{Log} KP$	[27]
BET	$V = V_m C.P/P_0 / (1 - P/P_0) (1 - P/P_0 + C.P/P_0)$	[28]

où P est la pression du gaz adsorbé,
 V_m , le volume nécessaire au remplissage de la monocouche,
 P_0 , la pression à la saturation,
 C , la constante de BET,
 K, n, K_1 , des constantes,
 P/P_0 , la pression relative.

De toutes ces équations, c'est celle de BET qui est la plus utilisée pour décrire le phénomène de physisorption. L'équation de BET est basée sur trois hypothèses principales:

- i- L'enthalpie d'adsorption des modèles autres que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction Q_l ,
- ii- il n'existe pas d'interaction entre molécules adsorbées,
- iii- à la pression de saturation le nombre de couches adsorbées est infini.

Ainsi, son application pour la détermination des surfaces spécifiques est la méthode standard la plus utilisée sous la forme pratique suivante:

$$P / V(P_0 - P) = 1/V_m C + (C-1) / V_m C \cdot P/P_0$$

Le tracé de $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 donne une droite dans l'intervalle de P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35. Le volume V_m ainsi que la constante C s'obtiennent graphiquement.

Il existe par ailleurs des équations donnant l'épaisseur de la couche gazeuse adsorbée notée " t " et qui rendent compte des différences existantes entre différents matériaux. Les équations les plus fréquemment utilisées sont celles de Halsey [29], Harkin-Jura [30] et de Boer [31]:

développent une équation empirique applicable au remplissage des volumes microporeux du charbon tel que:

$$V = V_{\mu} \exp[-(A/\beta E_0)^2]$$

Où V est la quantité adsorbée à P/P_0 ,

V_{μ} , le volume microporeux,

E_0 , l' énergie caractéristique d'adsorption de la vapeur référence (benzène),

β , le coefficient d'affinité (il prend la valeur 1 quand il s'agit de la vapeur référence).

En combinant cette équation avec celle de Polanyi [33] on obtient

$$\ln V = \ln V_{\mu} - D [\ln(P/P_0)^2]$$

Où D est le facteur de fonction de la taille des particules.

Le tracé de $\ln V = f [\ln (P/P_0)^2]$ est une droite d'ordonnée à l'origine $\ln V_{\mu}$, ce qui permet d'accéder au volume microporeux V_{μ} .

b- L'équation de Dubinin - Astakhov (D-A) [34] :

Contrairement à D-R , cette méthode suppose que les micropores sont hétérogènes. Ces auteurs proposent l'équation qui suit :

$$V/V_0 = \exp(-(A/E)^n)$$

Où n est un exposant différent de 2,

A , le potentiel d'adsorption,

E , l'énergie d'adsorption,

V , le volume microporeux,

V_0 , le volume limite quand le potentiel vaut zéro.

Le principe de la méthode est le même que précédemment. Cependant, l'équation est plus générale puisque l'exposant n peut prendre n'importe quelle valeur comprise

entre 1 et 3 différente de 2. En effet, pour D-A, cet exposant toujours autre que 2, témoigne de la présence d'une microporosité hétérogène, ce qui est bien souvent le cas des solides microporeux.

B- Modélisation de la taille des pores.

Les micropores ont différentes formes et il est important de connaître la distribution de leurs tailles dans différents domaines d'application, notamment en catalyse. En effet, c'est bien dans les micropores que se déroulent les phénomènes catalytiques. Pour cela, des modèles mathématiques sont utilisés dans le but de faire une analyse de la taille des pores. Parmi les modèles les plus connus, nous citons celui de Horvath-Kawazoe.

a- Modèle de Horvath-Kawazoe [35]:

Ce modèle développe une méthode pour calculer la distribution effective de la taille des pores sur des molécules de charbon en utilisant des isothermes d'adsorption. Cette méthode se base sur le modèle d'Everett et Powl [36] qui décrit le potentiel d'énergie d'une molécule entre 2 plans parallèles constitués de graphite.

Pour H-K, la distance entre les plans parallèles constituant le pore, peut être remplie par le gaz, ces interactions donnent naissance à un potentiel d'interaction qui est lui fonction de la pression relative.

$$V / V_m = f(L-dA) = g(P/P_o)$$

où f et g sont des fonctions implicites,

L , la distance entre les noyaux des couches parallèles du pore,

dA , le diamètre de la molécule de l'adsorbat,

V , le volume adsorbé dans les pores d'ouverture inférieure à $(L-dA)$,

V_m , le volume maximum adsorbé dans les pores et qui correspondrait à $P/P_o=0,99$.

Ainsi, chaque valeur de $(L-dA)$ correspond à une pression bien déterminée, et il est alors aisé d'obtenir une distribution de la taille des micropores à condition de respecter la limite d'utilisation (dA doit être comprise entre 0,35 et 1,34 Å). Enfin, l'utilisation de la méthode de H-K nécessite un grand nombre de points expérimentaux et des pressions relatives très basses (10^{-2} - 10^{-7})

C-Mésoporosité

Les mésopores sont des pores au diamètre compris entre 20 et 500 Å. Les isothermes d'adsorption et de désorption des solides mésoporeux présentent en général une boucle hystérésis caractéristique, qui témoigne de la présence d'une mésoporosité où se produit une condensation capillaire. En effet, l'isotherme de désorption ne suit pas celle d'adsorption car la fraction de gaz déjà condensée à l'intérieur des pores ne peut s'évaporer à une pression inférieure à la pression de saturation. Les équations les plus fréquemment utilisées pour élucider ce phénomène sont celles de Kelvin [37] et Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [38]

a-Equation de Kelvin [37]

L'équation de Kelvin est à la base de l'explication de l'hystérésis observée dans l'isotherme de type IV et V et du calcul de la répartition de la taille des pores; elle s'écrit,

$$\ln(P^*/P_0) = - 2.V_l \gamma \cos\theta / r_m RT$$

- où
- P^* est la pression critique à la condensation;
 - T , la température en Kelvin.
 - γ , la tension superficielle de l'adsorbat liquide;
 - V_l , le volume molaire de l'adsorbat liquide
 - θ , l' angle de contact entre le solide et la phase condensée;
 - r_m , le rayon de courbure du ménisque du liquide;

P_0 , la pression de saturation du solide;

R , la constante des gaz parfaits ;

Il faut toutefois noter que les pores sont considérés comme des cylindres creux ouverts aux deux extrémités et que si $\theta < 90^\circ$ (ménisque concave), la condensation a lieu dans les pores de rayon r_m , pour une pression inférieure à P_0 . Cette condensation capillaire est précédée par la formation de la couche t adsorbée à la paroi du pore. L'épaisseur de cette couche est calculée au moyen des équation de Halsey et de deBoer.

Contrairement à l'adsorption, au cours de l'évaporation, le condensat ne s'évapore que pour une pression supérieure à la pression critique. Il faut toutefois noter que la couche d'épaisseur t persiste même après évaporation de l'adsorbat. Ceci montre bien que la condensation a eu lieu dans un pore apparent r_k dit de Kelvin tel que:

$$r_k = r_p - t \quad \text{où } r_p \text{ est le rayon du pore.}$$

Ainsi, il devient aisé de calculer le rayon r_p en chaque étape, et on obtient ainsi une distribution de la taille des pores en fonction de la pression partielle.

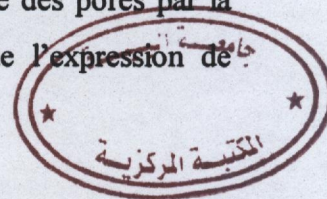
b-Equation de BJH [38] :

Cette méthode consiste à suivre la branche de désorption à partir de l'endroit où les pores sont théoriquement tous remplis, ce qui coïncide avec la pression relative $P/P_0 = 0,995$.

La branche de désorption est alors décomposée en petits segments correspondant à des pressions partielles identiques (0,95;0,90;0,85;0,80...). L'augmentation de la perte du volume du gaz adsorbé convertie en volume liquide représente le volume poreux rempli en gaz condensé que l'on appelle volume cumulé. Il faut noter que connaissant la forme des pores (cylindriques ouverts aux deux extrémités) et en faisant la sommation de toutes les valeurs, on peut déduire la surface spécifique totale du solide examiné qu'on appelle surface spécifique cumulée.

Les mesures de surfaces spécifiques ont été effectuées initialement à l'aide d'un appareil Micromeretics flow sorb 2300 qui permet d'évaluer les surfaces spécifiques par la méthode à un point. Cependant, vu le caractère microporeux de notre système, cette méthode donne des résultats approximatifs, de plus elle ne fournit aucun renseignement sur le volume microporeux, l'épaisseur de la couche adsorbée, ainsi que sur la surface microporeuse. Ceci nous a incité à utiliser un appareil plus performant; il s'agit d'un micromeretics doté d'un logiciel ASAP 2010.

Cet appareil permet de tracer les isothermes d'adsorption et de désorption des différents échantillons. Le logiciel dont il est doté permet d'accéder directement à la surface spécifique globale, la surface microporeuse, le volume microporeux, le diamètre moyen des pores par la méthode de Harkin et Jura, la distribution de la taille des pores par la méthode de BJH; il permet également d'optimiser l'exposant n de l'expression de Dubinin Astakhov.



III.1.3.4 Mesure d'acidité.

Au cours des années 50, beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de la détermination de l'acidité du solide et plusieurs techniques ont été développées dans ce sens, notamment la méthode des indicateurs colorés [39], la mesure de la quantité d'amines désorbées à différentes températures [40,41] et la détermination des spectres IR des amines chimisorbées [42,43]. Cependant, les résultats obtenus pour un même solide par ces différentes techniques n'étaient pas identiques. De plus, aucune des méthodes suscitées ne permettait de distinguer les différents sites acides.

II.1.3.4 Analyse par thermodésorption programmée de l'ammoniac.

Dans le but de mesurer l'acidité globale des solides, plusieurs études ont porté sur la thermodésorption programmée d'amines [44,45] tels que la t-butyl amine, la n-butyl amine, l' NH_3 , ... Le spectre obtenu à partir de la désorption de l'ammoniac sur une silice alumine [46] par exemple (figure II.5) présente deux pics bien séparés. Le premier correspond à la physisorption, tandis que le second représente la chimisorption. Il

P_0 , la pression de saturation du solide;

R , la constante des gaz parfaits ;

Il faut toutefois noter que les pores sont considérés comme des cylindres creux ouverts aux deux extrémités et que si $\theta < 90^\circ$ (ménisque concave), la condensation a lieu dans les pores de rayon r_m , pour une pression inférieure à P_0 . Cette condensation capillaire est précédée par la formation de la couche t adsorbée à la paroi du pore. L'épaisseur de cette couche est calculée au moyen des équation de Halsey et de deBoer.

Contrairement à l'adsorption, au cours de l'évaporation, le condensat ne s'évapore que pour une pression supérieure à la pression critique. Il faut toutefois noter que la couche d'épaisseur t persiste même après évaporation de l'adsorbat. Ceci montre bien que la condensation a eu lieu dans un pore apparent r_k dit de Kelvin tel que:

$$r_k = r_p - t \quad \text{où } r_p \text{ est le rayon du pore.}$$

Ainsi, il devient aisé de calculer le rayon r_p en chaque étape, et on obtient ainsi une distribution de la taille des pores en fonction de la pression partielle.

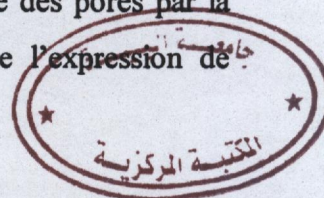
b-Équation de BJH [38] :

Cette méthode consiste à suivre la branche de désorption à partir de l'endroit où les pores sont théoriquement tous remplis, ce qui coïncide avec la pression relative $P/P_0 = 0,995$.

La branche de désorption est alors décomposée en petits segments correspondant à des pressions partielles identiques (0,95;0,90;0,85;0,80...). L'augmentation de la perte du volume du gaz adsorbé convertie en volume liquide représente le volume poreux rempli en gaz condensé que l'on appelle volume cumulé. Il faut noter que connaissant la forme des pores (cylindriques ouverts aux deux extrémités) et en faisant la sommation de toutes les valeurs, on peut déduire la surface spécifique totale du solide examiné qu'on appelle surface spécifique cumulée.

Les mesures de surfaces spécifiques ont été effectuées initialement à l'aide d'un appareil Micromeritics flow sorb 2300 qui permet d'évaluer les surfaces spécifiques par la méthode à un point. Cependant, vu le caractère microporeux de notre système, cette méthode donne des résultats approximatifs, de plus elle ne fournit aucun renseignement sur le volume microporeux, l'épaisseur de la couche adsorbée, ainsi que sur la surface microporeuse. Ceci nous a incité à utiliser un appareil plus performant; il s'agit d'un micromeritics doté d'un logiciel ASAP 2010.

Cet appareil permet de tracer les isothermes d'adsorption et de désorption des différents échantillons. Le logiciel dont il est doté permet d'accéder directement à la surface spécifique globale, la surface microporeuse, le volume microporeux, le diamètre moyen des pores par la méthode de Harkin et Jura, la distribution de la taille des pores par la méthode de BJH; il permet également d'optimiser l'exposant n de l'expression de Dubinin Astakhov.



III.1.3.4 Mesure d'acidité.

Au cours des années 50, beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de la détermination de l'acidité du solide et plusieurs techniques ont été développées dans ce sens, notamment la méthode des indicateurs colorés [39], la mesure de la quantité d'amines désorbées à différentes températures [40,41] et la détermination des spectres IR des amines chimisorbées [42,43]. Cependant, les résultats obtenus pour un même solide par ces différentes techniques n'étaient pas identiques. De plus, aucune des méthodes suscitées ne permettait de distinguer les différents sites acides.

II.1.3.4 Analyse par thermodésorption programmée de l'ammoniac.

Dans le but de mesurer l'acidité globale des solides, plusieurs études ont porté sur la thermodésorption programmée d'amines [44,45] tels que la t-butyl amine, la n-butyl amine, l' NH_3 , ... Le spectre obtenu à partir de la désorption de l'ammoniac sur une silice alumine [46] par exemple (figure II.5) présente deux pics bien séparés. Le premier correspond à la physisorption, tandis que le second représente la chimisorption. Il

apparaît à plus haute température puisque les liaisons chimiques sont plus énergétiques que les liens de Van der Waals. Il est aussi désigné comme l'indice de l'acidité catalytique et dépend en grande partie de la surface spécifique du solide étudié.

Dans notre cas, nous avons tenté de mesurer l'acidité globale de nos différents échantillons en utilisant un système à flux continu équipé d'un détecteur à conductivité thermique (voir fig II.5).

L'échantillon (approximativement 300 mg) préalablement broyé et calciné, est introduit dans un réacteur en quartz. La température du réacteur est mesurée en continu à l'aide d'un thermocouple placé au niveau de l'échantillon. Ce dernier est d'abord prétraité par un courant d'hélium à la température de calcination voulue pendant 2 heures, ceci afin d'éliminer toute impureté adsorbée en surface. On ramène ensuite la température à 100°C avant de procéder à l'adsorption de l'ammoniac durant 15 minutes. L'excès de NH_3 est alors éliminé par balayage sous flux d'hélium pendant 10 minutes à 100°C. On mesure enfin le spectre de désorption de l'ammoniac en chauffant l'échantillon de 100°C à 600°C avec une vitesse de 10°C/min, toujours sous flux d'He de 60 ml/min. Après passage au travers du détecteur, l'ammoniac désorbé est piégé dans une solution d'acide borique.

Deux méthodes sont ainsi utilisées pour déterminer la quantité totale de NH_3 désorbé à partir de l'échantillon considéré:

- Par titration de l'ammoniac désorbé à l'aide d'une solution de H_2SO_4 à 0,01N,
- Par intégration de la surface des pics obtenu par thermodésorption programmé de l'ammoniac après calibration.

La calibration est réalisée par injection de quantité connue de NH_3 dans le réacteur (contenant un lit de particules en quartz) en utilisant le même débit de gaz vecteur (hélium) utilisé dans les expériences de TPD.

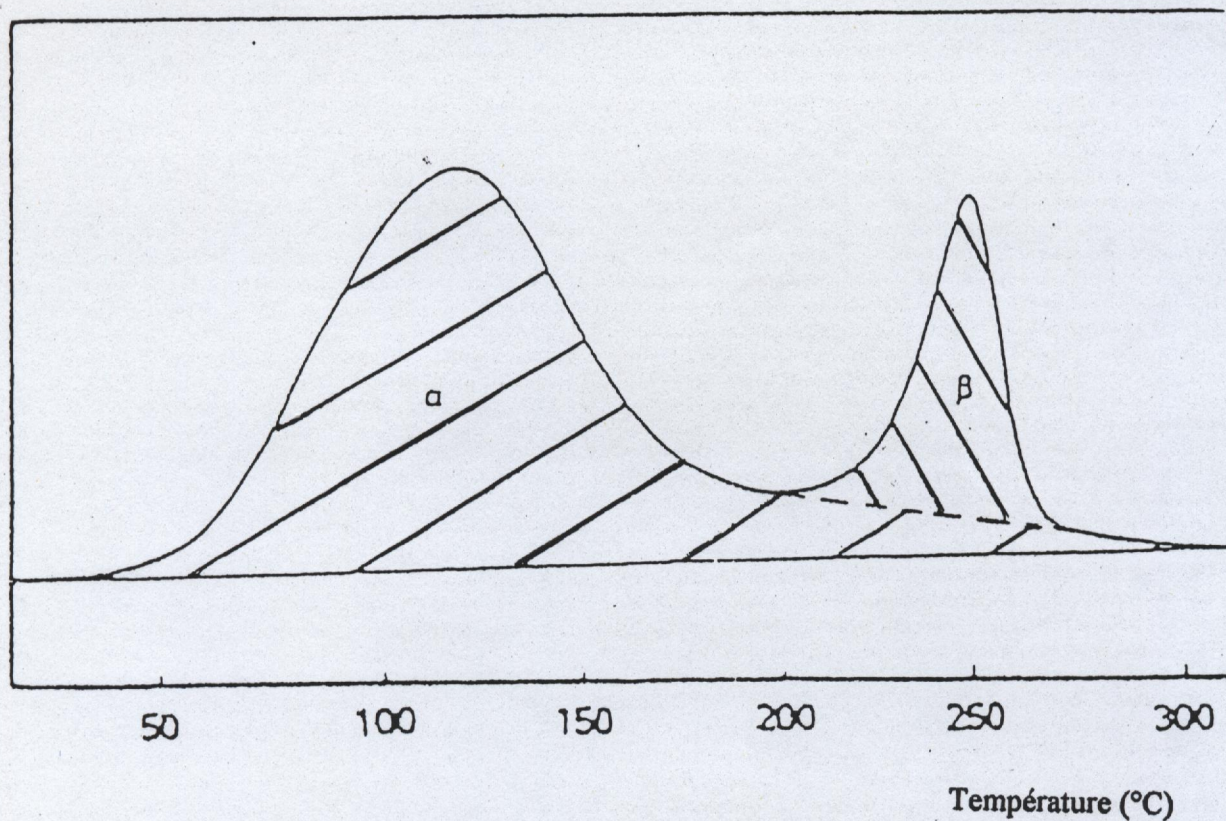


Figure II.4. Thermodesorption programmée du tert-butylamine de la silice alumine[46].

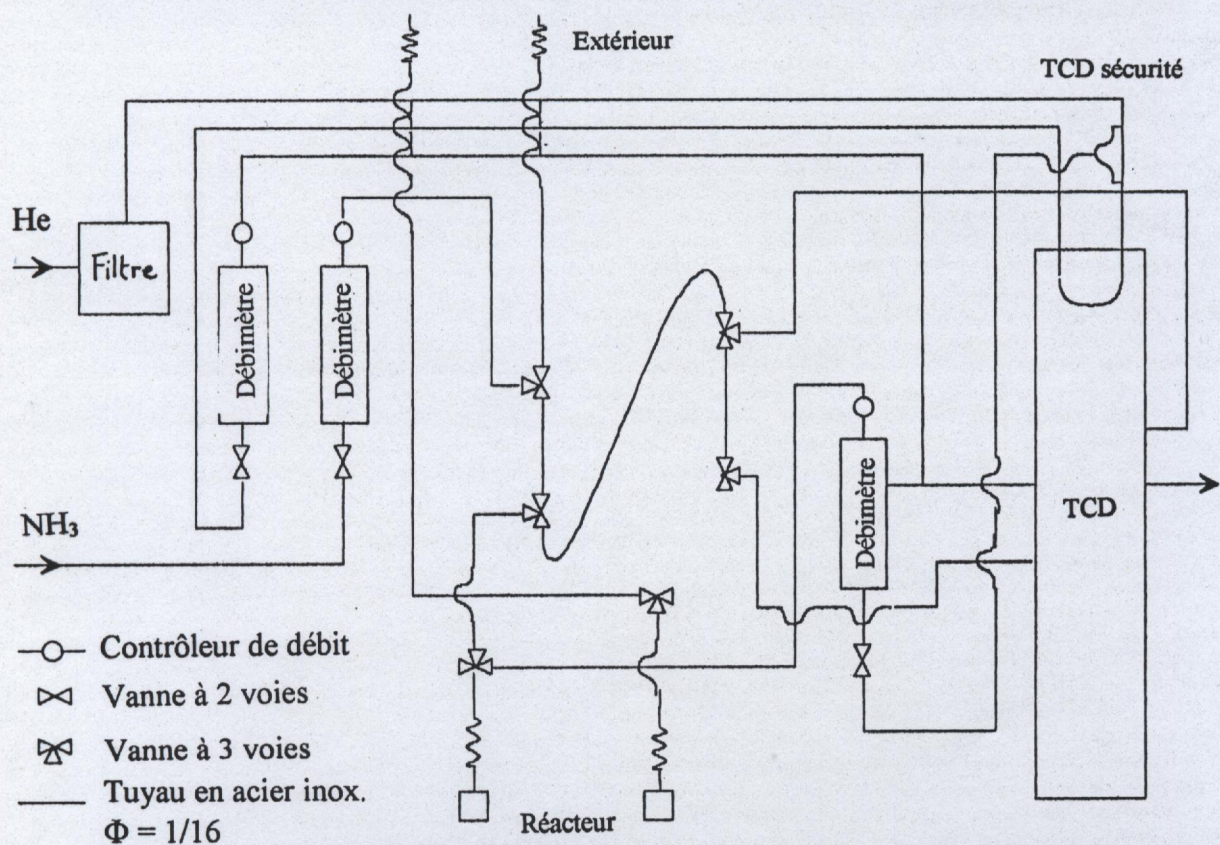


Figure II.5. Schéma de l'installation de l'appareil de TPD.

II.1.3.4.2 Technique de la mesure du spectre IR de la pyridine adsorbée sur des surfaces acides.

En ce qui concerne la chimisorption, de toutes les amines c'est l'ammoniac qui est le plus utilisé. Avec un pK_b de valeur 4, il peut s'adsorber sur des surfaces faiblement acides provoquant ainsi l'apparition de bandes gênantes. Ce problème d'interférence fût résolu plus tard, par l'emploi de la pyridine, base plus faible de pK_b égal à 9 et qui ne s'adsorbe que sur les sites fortement acides [47].

Tandis que beaucoup de travaux ont été consacrés à l'exploitation des spectres IR de la pyridine dans l'intervalle 1400 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} , on connaît peu de choses à propos de la variation du spectre quand la pyridine est coordonnée ou sous forme d'ions pyridinium. C'est pourquoi, Parry [48] s'est fixé comme objectif la différenciation des sites de Lewis et de Brönsted et cela, en reconnaissant la bande de l'ion pyridinium PyH^+ (liée à l'acidité de Brönsted) et celle de la pyridine coordonnée (liée à l'acidité de Lewis).

En effet, la pyridine forme avec les sites accepteurs d'électrons des complexes par liaison de coordination et avec les sites donneurs de protons, l'ion pyridinium. Elle peut également former des espèces liées par ponts d'hydrogène (figure II.6).

Le tableau II. reprend tous les types d'interactions de la pyridine avec les différents sites acides.

Ainsi Parry [48] a pu identifier la bande d'adsorption à 1540 cm^{-1} , celle proche de 1620 cm^{-1} et la bande qui est très intense à 1485 cm^{-1} . Elles correspondent à l'ion pyridinium lié à l'acidité protonique. La pyridine coordonnée est plutôt représentée par les bandes se trouvant entre 1440 cm^{-1} et 1465 cm^{-1} et de manière moins évidente par la bande de 1583 cm^{-1} qui interfère souvent avec celle de 1620 cm^{-1} .

Pour notre part, nous avons opté pour cette technique d'analyse afin de déterminer et quantifier les différents types de sites acides de notre catalyseur. L'adsorption de la pyridine sur l'échantillon préalablement pastillé se fait à l'intérieur d'une cellule (figure II.7) en plusieurs étapes. La cellule peut indépendamment être reliée à une rampe à vide pouvant atteindre une pression de 10^{-6} mm Hg , ou à une rampe d'adsorption de la pyridine.

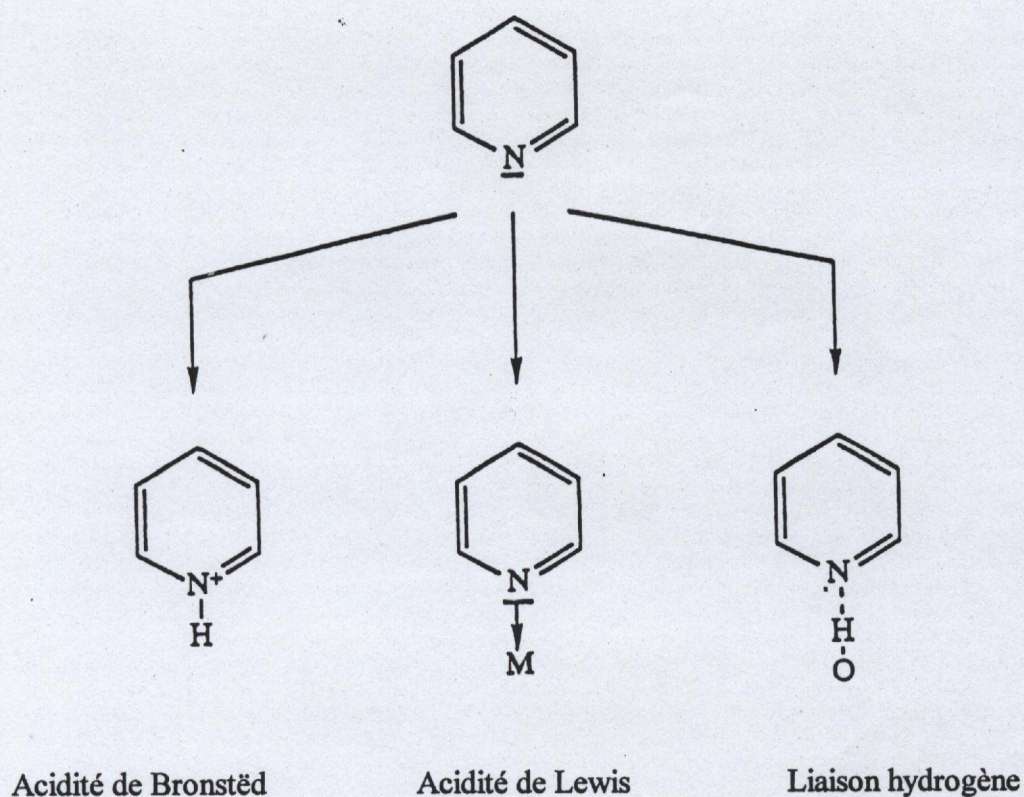


Figure II.6. Schéma de la réaction de la pyridine adsorbée sur une surface acide.

Tableau II.5. Bandes d'interactions de la pyridine avec les différents sites acides[49].

Type d'interaction	Domaine spectral (cm^{-1})			
Liaison OH		1580-1600	1485-1490	1400-1447
Site de Lewis	1630-1600	1580	1488-1503	1400-1460
Site de Bronstëd	1640	1620	1540	1485-1500

La première étape consiste à traiter l'échantillon sous un vide poussé à 350°C pendant 2 heures. Après refroidissement, suit l'étape d'adsorption proprement dite qui se fait à température ambiante et dure 15 minutes. Après l'adsorption, vient l'étape de la désorption de la pyridine. Elle consiste à soumettre l'échantillon à un dégazage à des températures de 120, 250, et 300°C. Chaque température de dégazage est ensuite suivie d'une mesure du spectre IR de la pyridine et dans tous les cas, le spectre des fenêtres de NaCl est pris comme référence.

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker IFS-88.

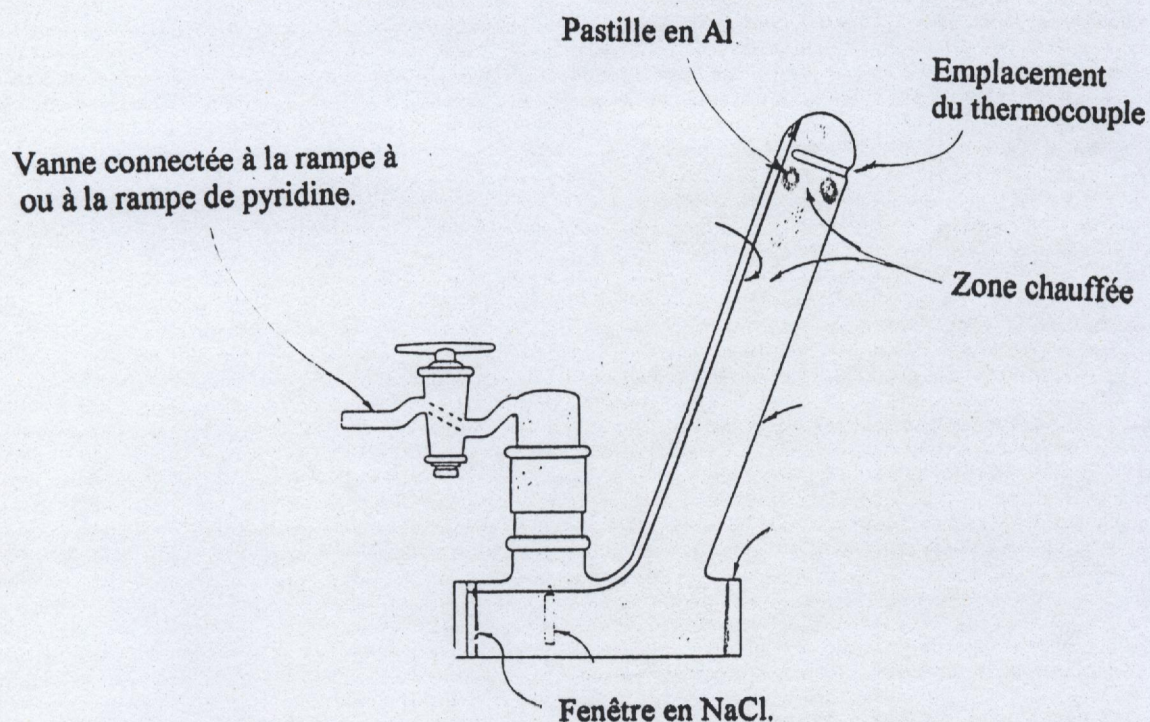


Figure II.7. Schéma de la cellule de pyridine.

II.1.3.5 Détermination de la dispersion du palladium par chimisorption de CO par la méthode des pulsations.

La chimisorption par pulses d'un gaz d'analyse sur un support métallique est une technique particulièrement bien adaptée pour la détermination de la dispersion des atomes de métal sur la surface d'un support catalytique.

Le principe consiste à saturer le catalyseur par des molécules du gaz d'analyse et ce, en envoyant sur une quantité déterminée de catalyseur une succession de volumes connus et identiques de gaz d'analyse appelés pulses. La fraction de pulse non adsorbée est entraînée hors de la chambre d'adsorption par un gaz vecteur, une fois arrivé au catharomètre, celui ci fournit un signal numérique proportionnel à sa quantité.

Il est important de noter que les pics représentent la partie du gaz d'analyse non chimisorbée par l'échantillon, par conséquent un accroissement de ces entités au cours du temps est très visible, jusqu'à ce qu'elles deviennent constantes, signe qu'il n'y a plus d'atomes de métal accessibles.

Dans notre cas, l'appareil utilisé est un Pulse Chemisorb 2700 de Micromeretics. Son schéma interne est représenté par la figure II.8.

L'appareil permet de prétraiter l'échantillon d'environ 100 mg par un flux d'hydrogène à 150°C pendant une heure afin de permettre sa réduction, puis par un courant d'hélium à 200°C pendant 2 heures pour désorber l'hydrogène chimisorbé. La température est réglée par un four couplé à un contrôleur digital modèle 847 Micromeretics. L'analyse proprement dite se fait par la mesure des signaux émis après des injections par pulses de CO d'une pureté de 99,997 %. La boucle d'injection, de volume 58 μ l, est à chaque mesure chargée pendant une minute pour assurer la reproductibilité des volumes injectés.

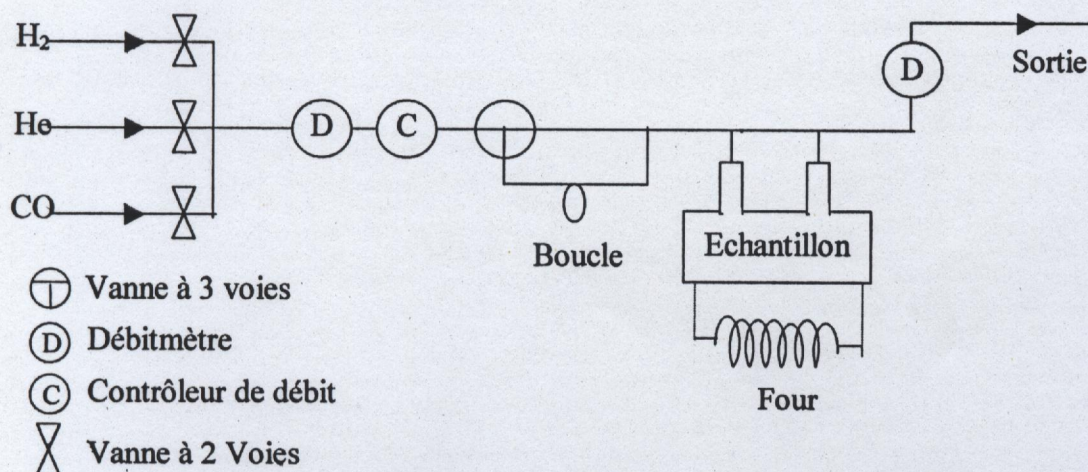


Figure II.8 . Schéma interne simplifié du pulse chemisorb 2700.

II.1.3.5.1 Calcul de la dispersion des atomes de palladium à la surface du catalyseur

La dernière valeur affichée par le détecteur indique la surface du pic correspondant à l'entière du volume de la boucle. Les valeurs des surfaces des pics antérieurs seront converties en volumes gazeux chimisorbés et on calculera le volume total de gaz adsorbé V_t (ml).

Afin de se référer au volume molaire STP, il importe de ramener V_t aux conditions standards STP

$$V = V_t \cdot T_0 \cdot P / T \cdot P_0.$$

Où V est le volume adsorbé STP (ml),
 T_0 , la température standard (273 K),
 P_0 , la pression standard (760 mm Hg),
 T , la température de travail (K),
 P , la pression de travail (mm Hg).

La dispersion des atomes métalliques du catalyseur se détermine de la manière suivante:

$$D (\%) = V \cdot M \cdot 100 / V_m \cdot m \cdot C \cdot P$$

Où D est la dispersion .
 M , la masse molaire du palladium (= 106.44g).
 V , le volume adsorbé STP (ml)
 C , le coefficient stoechiométrique de l'adsorption d'une molécule des gaz d'analyse sur un atome de Pd ($C=1$ dans le cas du CO).

V_m , le volume molaire STP (= 22414 ml).

m , la masse d'échantillon sec (g)

P , le pourcentage de Pd en masse dans le catalyseur.

II.1.3.6 Technique de la miroscope électronique.

Contrairement au microscope électronique à transmission qui étudie la structure interne d'un échantillon donné, le microscope électronique à balayage explore sa surface. Les structures les plus infimes de la matière sont examinées, permettant des avancées considérables dans des matériaux par exemple. Mais cette analyse a ses limites en microscopie électronique. En effet la nécessité d'opérer sous un vide poussé ainsi que l'obligation que l'échantillon soit conducteur pénalisent cette méthode. Ainsi, il devient impossible d'étudier des échantillons vivants au microscope électronique. Pour palier ces manques, de nouvelles recherches ont abouti au microscope ESEM (environmental Scanning Electron Microscopy), il est désormais possible d'examiner des échantillons "frais", qu'ils appartiennent au domaine du vivant ou à celui de la matière.

L'ESEM est le microscope que nous avons utilisé (voir figure II.9), il est commercialisé par la société Philips Optique Electronique. Son originalité technologique consiste à pouvoir bombarder des électrons sur un échantillon logeant dans une chambre d'observation remplie d'air ou de gaz, qui peut être maintenue à une température et une pression relativement élevées. Il est donc possible d'étudier des échantillons hydratés, sans aucune préparation ni dégradation.

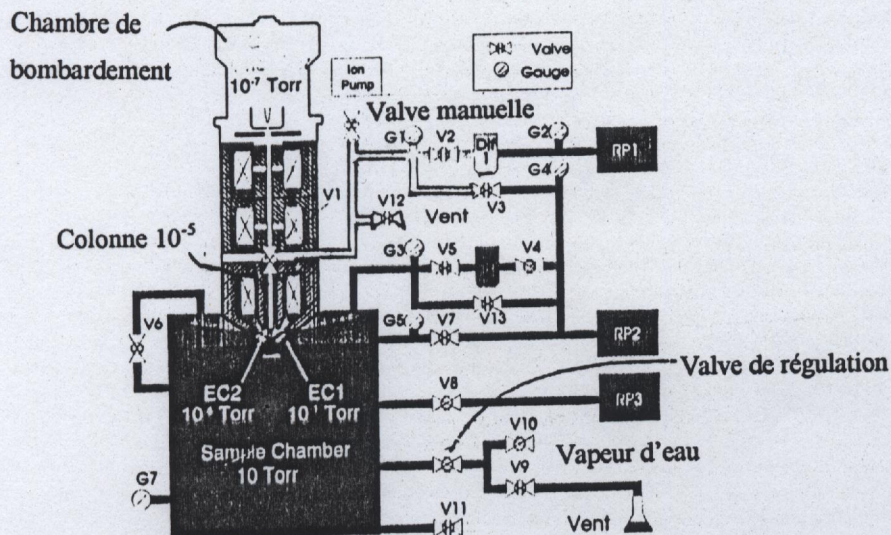


Figure II.9. Schéma interne du microscope à ESEM.

Les argiles n'étant pas conducteurs, l'utilisation d'un tel appareil se justifie donc pleinement. Nos échantillons ont été analysés sous une pression de vapeur d'eau comprise entre 1 et 10 Torr. Après avoir expliqué brièvement les possibilités de l'ESEM, intéressons nous maintenant au principe du microscope électronique à balayage et plus particulièrement aux interactions entre le flux d'électrons et la surface de l'échantillon.

Les interactions entre l'échantillon et le flux d'électrons émis engendrent une série de signaux. Ces signaux sont détectés et transformés en une image virtuelle de l'échantillon qui apparaît sur un écran vidéo. Les signaux les plus couramment utilisés sont les électrons secondaires (Secondary Electrons), les électrons rétrodiffusés (back Scattered Electrons) et les rayons X (X rays) caractéristiques des éléments de l'échantillon (voir figure II.10).

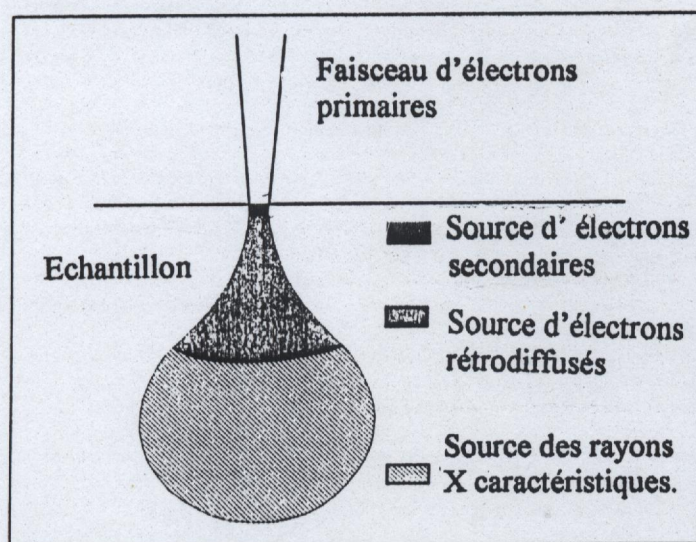


Figure II.10. Schéma des trois types de signaux exploités en ESEM.

Les électrons secondaires (SE) sont des électrons des atomes de l'échantillon qui ont été éjectés lors des interactions avec le flux d'électrons primaires. Ils possèdent généralement une énergie très basse et de ce fait, ne peuvent provenir que de la région la plus superficielle de l'échantillon. Ils offrent une meilleure résolution d'image et permettent de dresser la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés (BSE) sont des électrons du flux incident d'électrons primaires qui ont été renvoyés hors de l'échantillon par des collisions élastiques (conservation de l'énergie) avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ils possèdent une énergie plus importante. La région d'interaction est donc plus profonde et représente un volume plus important, ce qui diminue la résolution de l'image. Par contre, le contraste est amélioré car les atomes de nombre atomique élevé rétrodiffusent plus d'électrons, créant des zones claires sur l'image. On se base donc principalement sur les différences des nombres atomiques afin de mettre en évidence la répartition d'un métal sur un support.

Il y a émission de rayons X (X rays) lorsqu'un électron du flux incident ayant une haute énergie, éjecte un électron du cœur d'un atome de l'échantillon. Pour combler la lacune créée sur le niveau inférieur un électron périphérique du même atome émet un rayon X dont la longueur d'onde est déterminée par la différence d'énergies entre les deux niveaux considérés. Ces longueurs d'ondes (plusieurs transitions sont possibles pour un même élément), sont caractéristiques de l'atome émetteur. Un spectre représentant le nombre de rayons X détectés en fonction de l'énergie est alors tracé. Il fournit des informations qualitatives et quantitatives pour déterminer les éléments présents dans l'échantillon. La résolution de l'image est relativement faible car les rayons X peuvent traverser l'échantillon et proviennent d'une région assez profonde.

II.2 Résultats expérimentaux.

II.2.1 Effet de la température d'intercalation.

II.2.1.2 Diffractogrammes de rayons X et surfaces spécifiques.

Les diffractogrammes, les distances basales d_{001} , ainsi que les surfaces spécifiques (BET) des différents échantillons préparés à différentes températures d'intercalation, et calcinés à 120, 400, et 600°C sont présentés respectivement dans les figures II.11, et II.12 et les tableaux II.6 et II.7. On présente également respectivement l'évolution de la distance basale, ainsi que celle de la surface spécifique de ces échantillons en fonction de la température de calcination par les figures II.13 et II.14, les

conditions de synthèse étant les suivantes: $R = 2\text{meq/g}$; le temps de contact = 2 heures; le temps de vieillissement de la suspension argileuse = 1 jour.

On note en général que l'élévation de la température d'intercalation est favorable à l'ouverture des feuillets de l'argile jusqu'à 60°C . Au delà de cette température et particulièrement à 95°C , nous observons une amorphisation de l'argile se traduisant par un spectre DRX, qui pratiquement, ne présente pas de pic, et représenté plutôt par un bruit de fond.

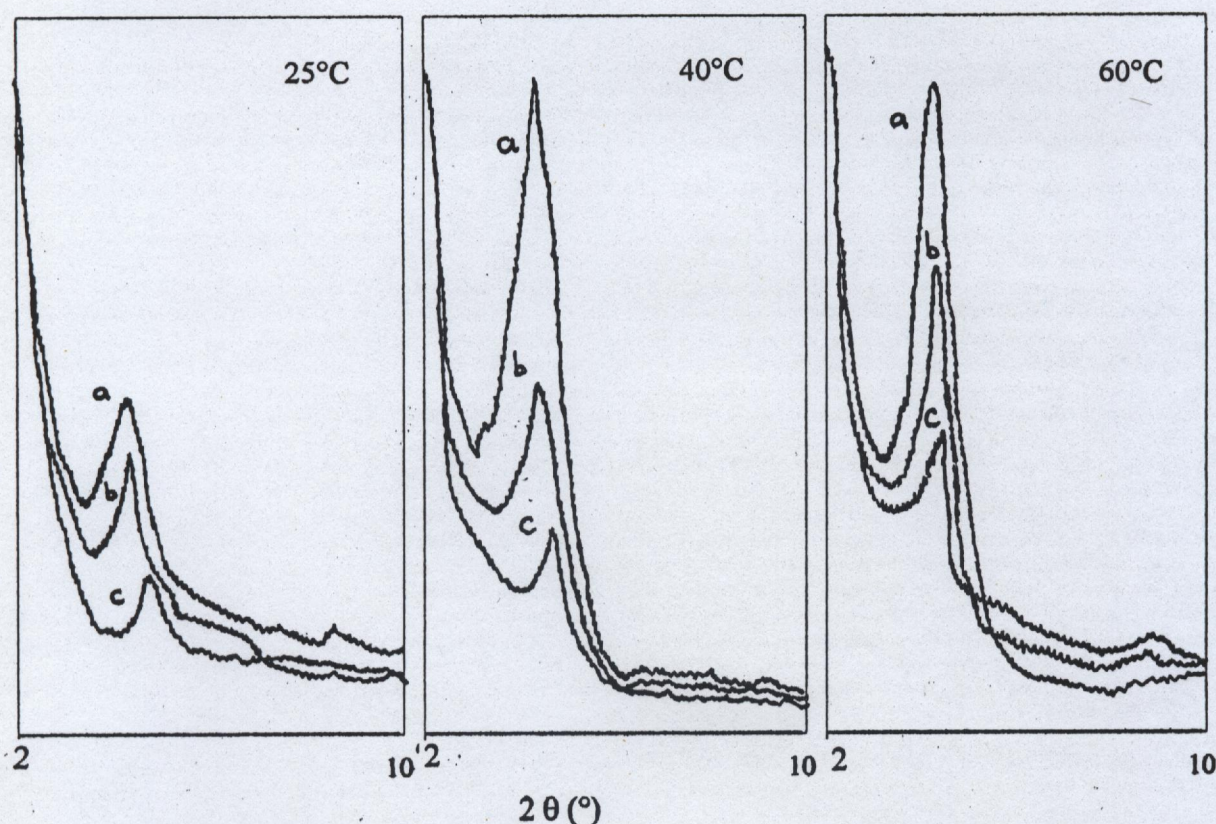


Figure II.11. Diffractogrammes des échantillons intercalés à différentes températures calcinés à : a) 120°C , b) 400°C , c) 600°C .

Quelque soit la température d'intercalation, la calcination de l'échantillon résultant, jusqu'à 600°C , conduit à une légère diminution de la distance basale d_{001} , cette diminution est respectivement de l'ordre de 12%, 7% et 5% quand la température d'intercalation est de 25, 40 et 60°C . C'est donc à 60°C que nous obtenons la plus importante distance interfoliaire et la meilleure stabilité thermique des piliers de ZrO_2 .

L'argile purifiée non pontée notée (NB), présente une d_{001} égale à 9,8 Å, lorsque l'échantillon est calciné à 600°C.

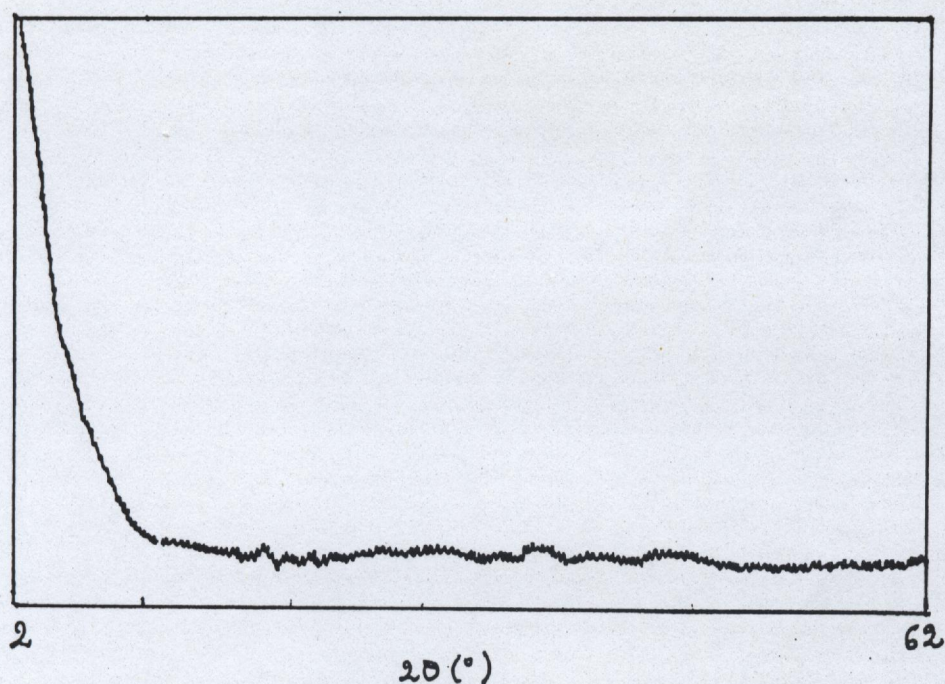


Figure II.12. Diffractogramme de l'échantillon intercalé à 95°C.

Tableau II.6. Distance basale de la montmorillonite pontée au zirconium à différentes températures en fonction de la température de calcination.

Température de calcination (°C)	Distance basale (Å)				
	NB	T°d'intercalation (C)			
		25	40	60	95
120	13,0	16,8	17,6	17,8	--
400	10,0	16,2	17,0	17,2	--
600	9,8	14,8	16,3	16,9	--

L'évolution des surfaces spécifiques des différents échantillons préparés à différentes températures d'intercalation, déterminées par la méthode BET, va dans le même sens que les valeurs des distances basales d_{001} (voir tableau II.7 et la figure II. 14).

Tableau II.7. Variation des aires spécifiques des montmorillonites intercalées à différentes températures et calcinées à 250; 400 et 600°C.

Température de calcination (°C)	Surface spécifique (m ² /g)		
	Température d'intercalation (°C)		
	25	40	60
250	166	200	195
400	183	250	258
600	180	180	220

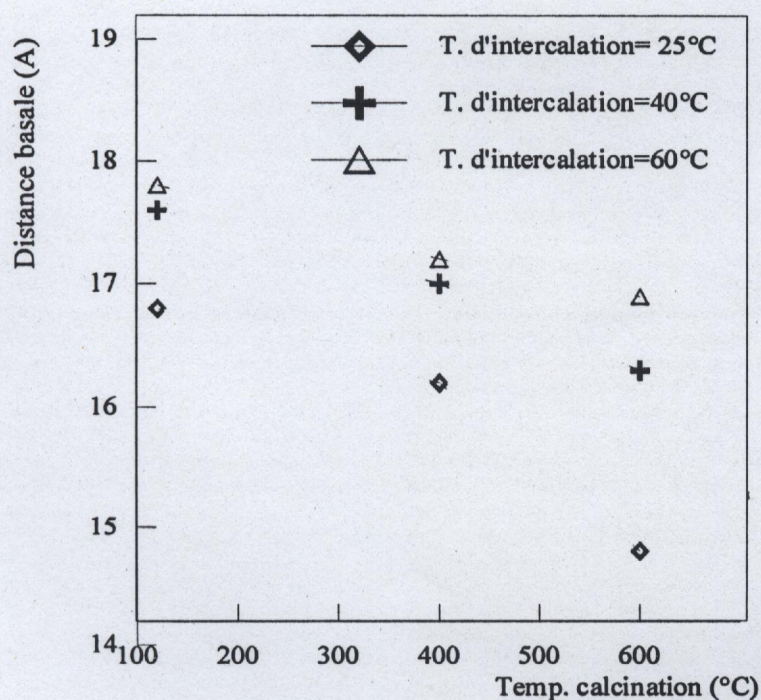


Figure II.13. Distances basales de la montmorillonite pontée au zirconium à différentes températures de calcination.

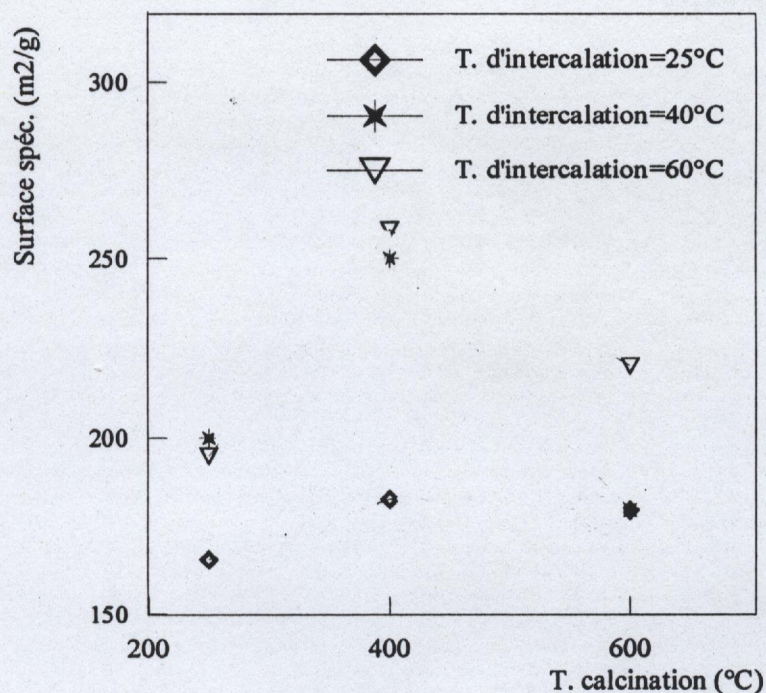


Figure II.14. Variation des aires spécifiques des montmorillonites intercalées à différentes températures et calcinées à 250, 400 et 600°C.

II.2.1.2 Analyse chimique.

L'analyse chimique des différents constituants donne une indication sur la structure de la montmorillonite avant et après traitement. Elle permet également d'observer l'effet de la température d'intercalation sur la composition chimique, plus particulièrement la quantité de ZrO_2 fixé. Le tableau II.8 reprend les résultats d'analyse réalisée par fluorescence X des échantillons pontés à 25, 40 et 60°C, et calcinés à 400°C.

Tableau II.8. Composition chimique des échantillons intercalés à différentes températures.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	ZrO ₂	P.F	Total
NB	56.10	27.29	4.17	0.47	3.58	0.12	0.96	4.04	0.08	0.00	3.13	99.94
NB1	38.31	18.50	3.78	0.07	2.98	0.13	0.96	0.25	0.04	22.73	12.23	99.98
NB2	39.80	13.58	3.56	0.05	2.01	0.12	0.78	0.12	0.06	28.70	11.09	99.87
NB3	43.00	15.18	4.01	0.10	2.03	0.12	0.79	0.52	0.08	22.44	11.78	99.95

La première remarque concerne la montmorillonite purifiée NB, son rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est évalué à 2 environ, ce qui est en accord avec la littérature. En effet, Du Chaufour [50] admet que pour la montmorillonite, ce rapport varie entre 2 et 5,5.

Nous remarquons aussi que la perte totale au feu est faible comparée à celle d'autres bentonites [51].

En ce qui concerne les échantillons intercalés à différentes températures, nous observons une diminution notable de la composition en Na_2O et en CaO par rapport à l'échantillon NB. Ceci montre que ces éléments sont aisément échangeables et ne rentrent pas dans la composition du feuillet. Nous pouvons donc confirmer que les cations Na^+ et Ca^{2+} s'éliminent après pontage et donc participent à la capacité d'échange cationique.

Dans tous les cas, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reste à peu près constant et vaut en moyenne 2,6, ce qui montre que le phénomène d'intercalation n'affecte en aucun cas ce rapport.

Quant à la teneur en zirconium, elle est d'autant plus élevée que la température d'intercalation est grande. Ceci est bien illustré par la figure II.15 où l'on voit que cette quantité passe de 21,8% à 28,7% quand la température d'intercalation passe de 40 à 60°C.

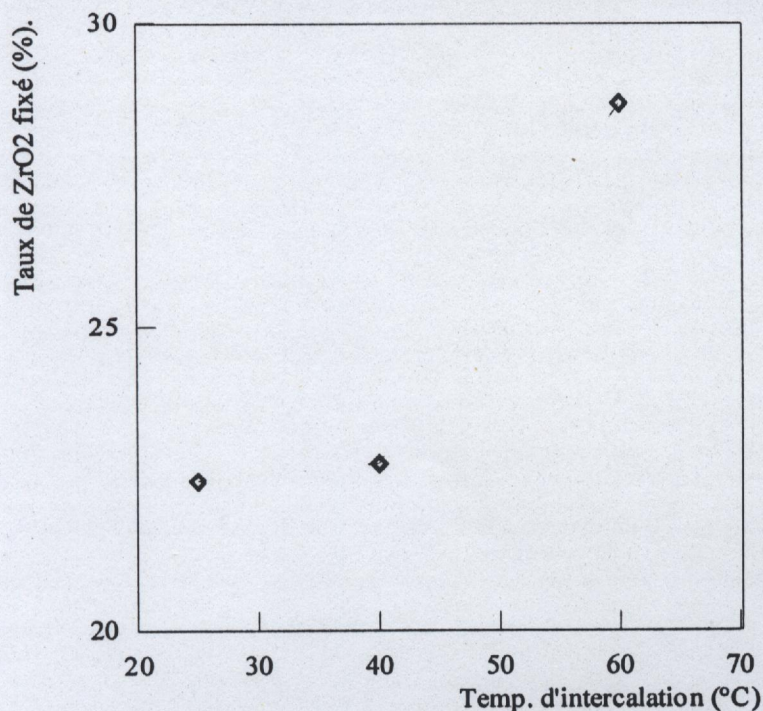


Figure II.15. Effet de la température d'intercalation sur le taux de ZrO_2 fixé (Condition opératoires: $\text{Zr}4/\text{arg} = 2 \text{ meq/g}$, tps de vieillissement 1 jour, tps de contact = 2h).

II.2.1.3 Mesure de la capacité d'échange cationique résiduelle.

Le tableau II.9 reprend l'effet du taux de ZrO_2 fixé sur la capacité d'échange cationique résiduelle pour les échantillons préparés à différentes températures d'intercalation.

Tableau II.9 Effet de la quantité de ZrO_2 fixé sur la CEC résiduelle des échantillons intercalés à différentes températures.

Echantillon	Taux de ZrO_2 (%)	CEC résid. (meq/100g)
NB	00,00	90,00
NB1	22,73	41,00
NB2	28,70	36,40
NB3	22,44	40,98

Il est évident que la CEC résiduelle diminue avec l'augmentation du taux de ZrO_2 fixé, elle passe de 41,00 à 36,40 meq/100g quand la température d'intercalation passe de 25 à 60°C. Ceci semble logique puisque les sites de l'espace interfoliaire préalablement libres deviennent occupés par le polyhydroxymétallique. Cependant, il faut noter que la littérature [52] cite l'effet contraire, particulièrement pour le zirconium qui a la possibilité de créer des sites d'échange supplémentaires après pontage.

II.2.2 Effet du rapport Zr_4 /argile.

II.2.2.1 Diffractogrammes de rayons X et surfaces spécifiques.

L'effet de la quantité de zirconium introduite par rapport à la quantité d'argile a été étudié en faisant varier le rapport Zr_4 /argile. Les trois essais effectués correspondent à des rapports de 2, 4 et 8, et sont réalisés à une température d'intercalation de 40°C et un temps de vieillissement de la suspension argileuse de 24 heures.

Les résultats obtenus dans ce sens, sont repris par les tableaux II.10 et II.11 et la figure II.15 résumant respectivement les distances basales, les surfaces spécifiques et les

diffractogrammes en fonction des températures de calcination. On présente également l'évolution de d_{001} et la surface spécifique de ces échantillons respectivement aux figures II.16 et II.17.

Tableau II.10. Espacements basaux des échantillons préparés à 40°C avec différents rapports à des températures de calcination différentes.
(n.d: non déterminé).

Température de calcination (°C)	Distance basale (Å)			
	Zr ₄ /argile (meq/g)			
	2	4	6	8
250	17,8	17,2	n.d	n.d
400	17,2	17,4	16,1	n.d
600	14,8	16,6	15,8	n.d

Tableau II.11. Surfaces spécifiques de l'argile intercalée avec différents rapports et calcinée à 250; 400 et 600°C. Conditions opératoires: Zr₄/argile=2meq/g, temps de vieillissement de la suspension argileuse=1jour, temps de contact= 2 heures.

Température de calcination (°C)	Surface spécifique (m ² /g)		
	Zr ₄ /argile (meq/g)		
	2	4	8
250	200	205	210
400	250	246	255
600	180	220	200

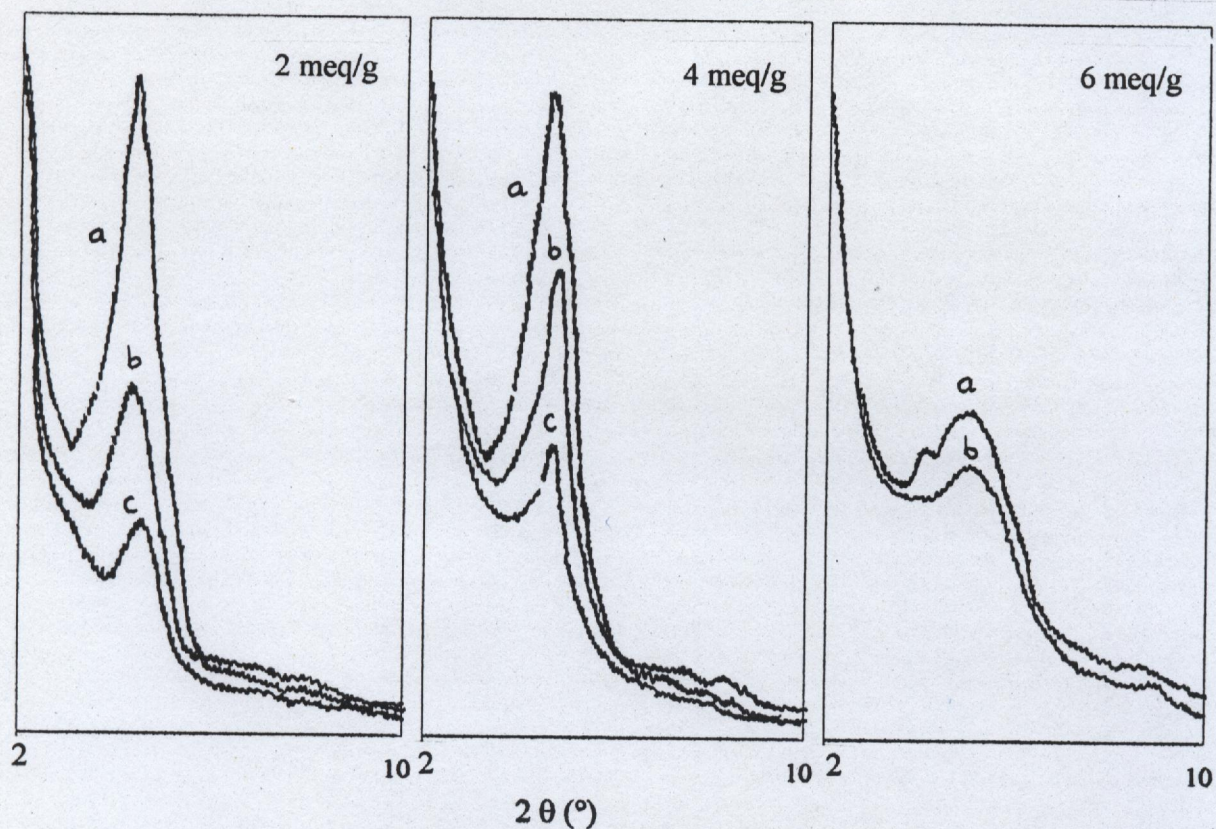


Figure II.15. Diffractogrammes à RX des argiles intercalées à 40°C pour différents rapports et calcinés à : a) 250, b) 400, c) 600°C.

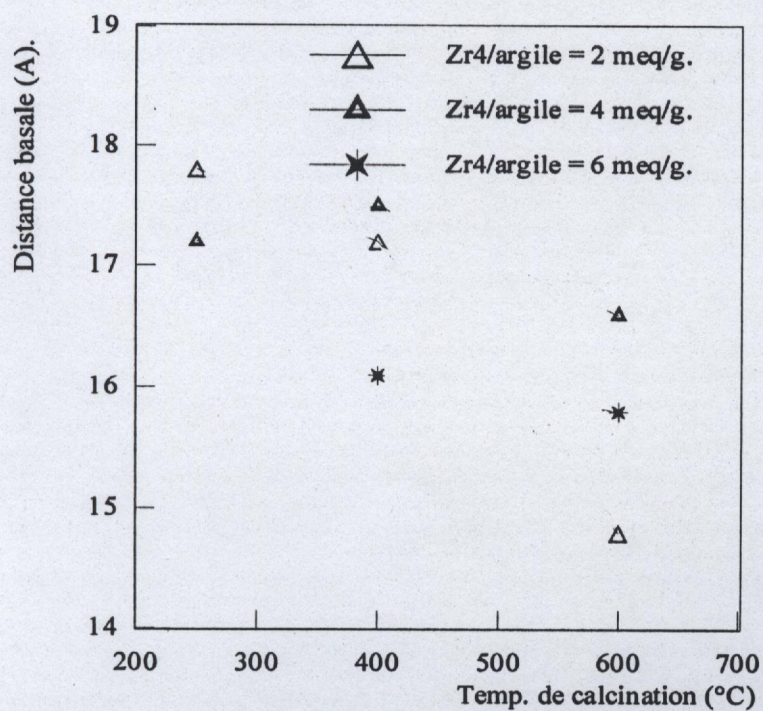


Figure II.16. Influence de la température de calcination sur la distance basale des échantillons intercalés avec différents rapports

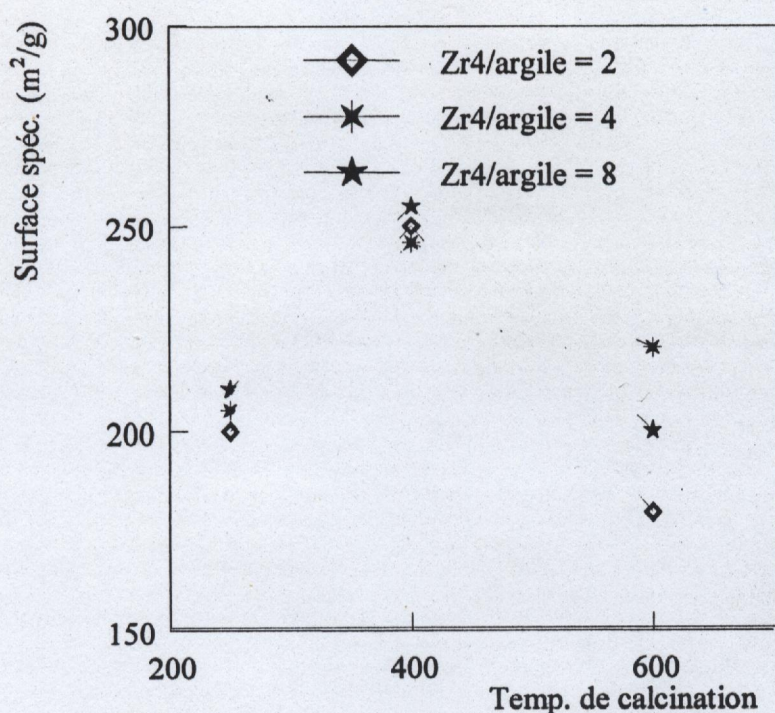


Figure II.17. Représentation des surfaces spécifiques des intercalés avec différents rapports et calcinés à 250, 400 et 600°C.

Nous remarquons une meilleure stabilité de la distance basale et de la surface spécifique de l'échantillon ponté avec un rapport égal à 4 meq/g. La figure II.16 présente un maximum à la température de calcination 400°C. Pour un rapport inférieur, l'échantillon est moins stable: la distance basale atteint 14,8 Å à 600°C. Ceci prouve que les piliers sont peu nombreux et donc dispersés, de ce fait, il se produit un écrasement des feuillets à hautes températures.

Par la figure II.17, nous remarquons que toutes les courbes présentent un maximum à la température de calcination de 400°C. Cependant c'est l'échantillon intercalé avec un rapport Zr/argile de 8 meq/g qui présente la meilleure surface spécifique (220 m²/g à 600°C).

II.2.2.2 Analyse chimique.

Le tableau II.12 présente la composition chimique des échantillons intercalés avec différents rapports Zr/argile et aux mêmes conditions suivantes: température d'intercalation = 40°C, temps de vieillissement = 1 jour, temps de contact = 2 heures.

Tableau II.12. Composition chimique des échantillons intercalés avec différents rapports.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	ZrO ₂	P.F	Total
NB1	38.31	18.50	3.78	0.07	2.98	0.13	0.96	0.25	0.04	22.73	12.23	99.98
NB4	38.02	12.80	3.05	0.09	2.03	0.12	0.85	0.04	0.03	28.30	14.60	99.91
NB5	40.74	19.90	4.11	0.08	2.61	0.11	0.80	0.20	0.03	20.36	11.00	99.94

Si nous observons l'influence du rapport Zr/argile, nous constatons que contrairement à ce que nous attendions, la quantité de ZrO₂ fixée n'est pas proportionnelle à la quantité de zirconium introduite. Elle passe par un maximum pour un rapport égal à 4 meq/g (voir figure II.18). De gros excédents qui devraient assurer un meilleur pontage conduisent plutôt à une situation opposée.

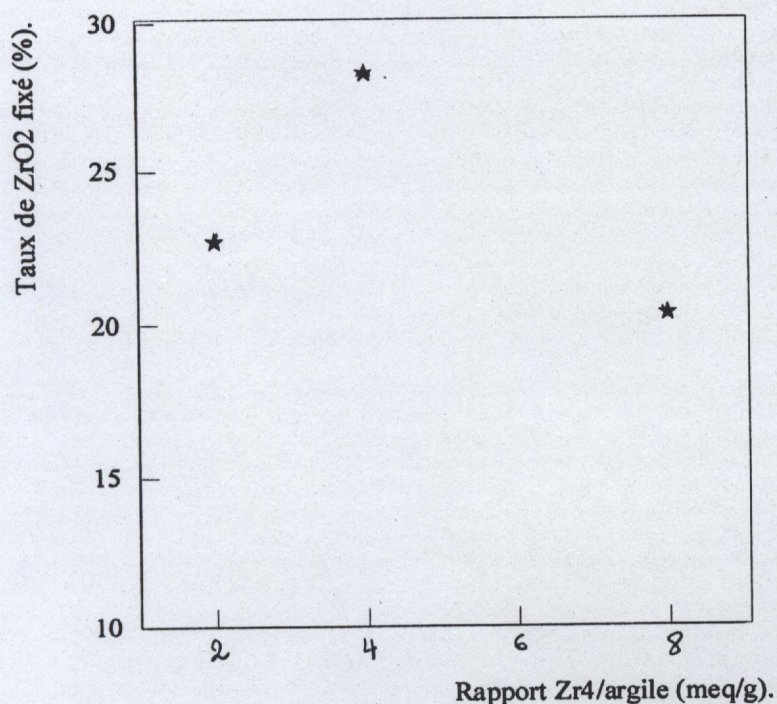


Figure II.18. Effet du rapport Zr4/arg. sur le taux de ZrO2 fixé à 400°C

II.2.2.3 Mesure de la capacité d'échange cationique résiduelle.

Comme précédemment, nous avons mesuré la CEC résiduelle des échantillons intercalés avec différents rapports et calcinés à 400°C. Les résultats sont résumés sur le tableau II.13. Les grandes remarques semblent identiques à celle citées en II.2.1.3. En effet, plus la quantité d'oxyde de zirconium fixé augmente plus la capacité d'échange cationique résiduelle diminue. Ce résultat paraît logique du fait que le polycation se fixe par échange cationique en occupant les sites d'échange. Cela suppose que dans notre cas, et à 400°C, la surface du pilier de zirconium ne présente pas de sites d'échanges cationiques. Cette hypothèse a été avancée par Amphlett et al. [52] où ils observent que les sites d'échanges augmentent avec la quantité de zirconium fixée. En effet, ils ont démontré que les oxydes hydratés de zirconium ont des propriétés d'échange assez importantes, même à l'état cristallin, car des quantités considérables d'eau et de groupes hydroxyles coordonnés sont encore présents. Néanmoins on note que pour un rapport égal à 8 meq/g, la CEC résiduelle est plus grande que celle correspondant à un rapport de 4 meq/g, de plus la quantité de zirconium fixé pour un rapport de 8 meq/g est inférieure à celle fixée pour un rapport de 4 meq/g. Cela pourrait être expliqué par le fait que le polycation formé avant l'intercalation est trop grand pour qu'il puisse s'intercaler entre les feuillets de l'argile et donc les sites d'échange résiduels sont plus nombreux.

Tableau II.13. Effet de la quantité de ZrO_2 fixé sur la CEC résiduelle des échantillons intercalés avec différents rapports.

Echantillon	Taux de ZrO_2 (%)	CEC résid. (meq/100g)
NB	00,00	90,00
NB1	22,73	41,00
NB4	28,30	35,80
NB5	20,36	44,72

II.2.3 Comparaison des textures des échantillons préparés à différentes températures avec ceux préparés avec différents rapports.

Les figures II.19 et II.20 schématisent les isothermes d'adsorption et de désorption de la montmorillonite purifiée comparée à celles des différents échantillons pontés au zirconium et préparés en faisant varier la température d'intercalation et le rapport zirconium/argile et à l'échantillon NB.

A basse pressions, toutes les isothermes sont du type I selon la classification de Brunuaire, Deming, Deming et Teller (BDDT) [23].

Tous les échantillons présentent une boucle hystérésis qui dénote la présence d'une mésoporosité. La forme de cette boucle est du type H3 selon la classification de l'IUPAC [22]: ceci confirme encore une fois que les particules constituant notre matériau s'entassent en feuillets; caractéristique des argiles.

Les tableaux II.14 et II.15 présentent les caractéristiques texturales S_{BET} : surface spécifique déterminée par la méthode du BET; A_{sp} : surface spécifique déterminée par la méthode à un point; $S_{\mu p}$: surface microporeuse déterminée par la méthode de Harkin et Jura; $V_{\mu p}$: volume microporeux total déterminé par la méthode t ; V_p : volume poreux total déterminé par la méthode de Gurvitch; D_p : diamètre moyen des pores déterminé par la méthode de Horvath-Kawazoé à partir des graphes des figures II.21 et II.22 et n l'exposant de l'équation de Dubinin-Astakhov par optimisation.

Tableau II.14. Valeurs texturales caractéristiques des échantillons préparés à différentes températures et calcinés à 400°C et de l'échantillon NB.

	$S_{BET}(m^2/g)$	$A_{sp}(m^2/g)$	$S_{\mu p}(m^2/g)$	$V_{\mu p}(cm^3/g)$	C_{BET}	$V_p(cm^3/g)$	$D_p(\text{\AA})$	n
NB1	250	250	213	0,090	607	0.216	5,20	1,15
NB2	258	267	223	0,095	557	0.208	5,27	0,50
NB3	183	226	186	0,081	562	0.198	5,20	1,99
NB	40	---	---	0,002*	---	0,09	---	---

* méthode "t".

En ce qui concerne le diamètre moyen des pores des différents échantillons, ils sont calculés par la méthode de Horvath-Kawazoé et sont tous proches de 5 Å. Cependant, la technique de la diffraction des rayons X qui mesure la distance du vide additionné de l'épaisseur des deux demi feuillets de l'argile, estime la distance basale à 17Å. Théoriquement, le diamètre du pore devrait mesurer 7 Å, ce qui n'est pas le cas pour la méthode de Horvath-Kawazoé. En effet, celle ci calcule le diamètre moyen du pore pouvant être mesuré perpendiculairement aux feuillets ou encore perpendiculairement au piliers. (voir figure II.23).

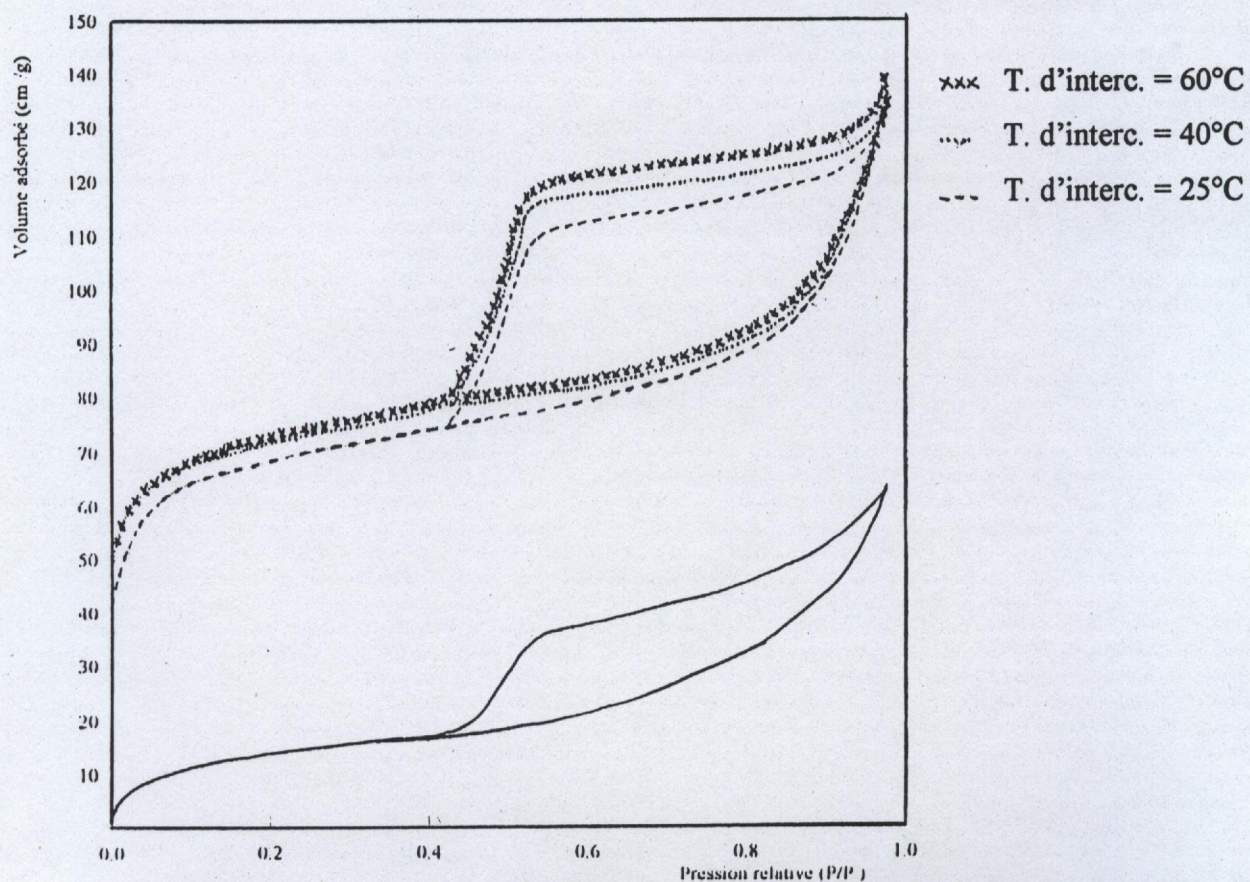


Figure II.19. Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons intercalés à différentes températures, comparés à la montmorillonite sodique purifiée.

A propos de l'exposant n de l'équation de D-A, nous constatons qu'il est d'autant plus petit (s'éloignant de la valeur 2) que la température d'intercalation est grande. En effet, c'est à 60°C que cet exposant prend la valeur minimale (0,5) témoignant d'une ultramicroporosité. Ceci rejoint l'explication que nous avons avancé à propos de l'effet de la température d'intercalation sur l'espacement basal.

Pour ce qui du rapport Zr_4/argile , son augmentation conduit à la diminution de la valeur de n . Cependant, au delà de 4 meq/g n n'évolue plus, ce qui montre que la microporosité reste inchangée. Ceci va à l'encontre de ce que l'on attendait puisque les polycations sont de taille importante et donc ne peuvent accéder à l'espace interfoliaire offert. Toutefois, nous pouvons expliquer ce résultat par le fait que le précurseur a été piégé entre les feuillets au moment où son degré de polymérisation valait celui de l'échantillon intercalé avec un rapport de 4 meq/g.

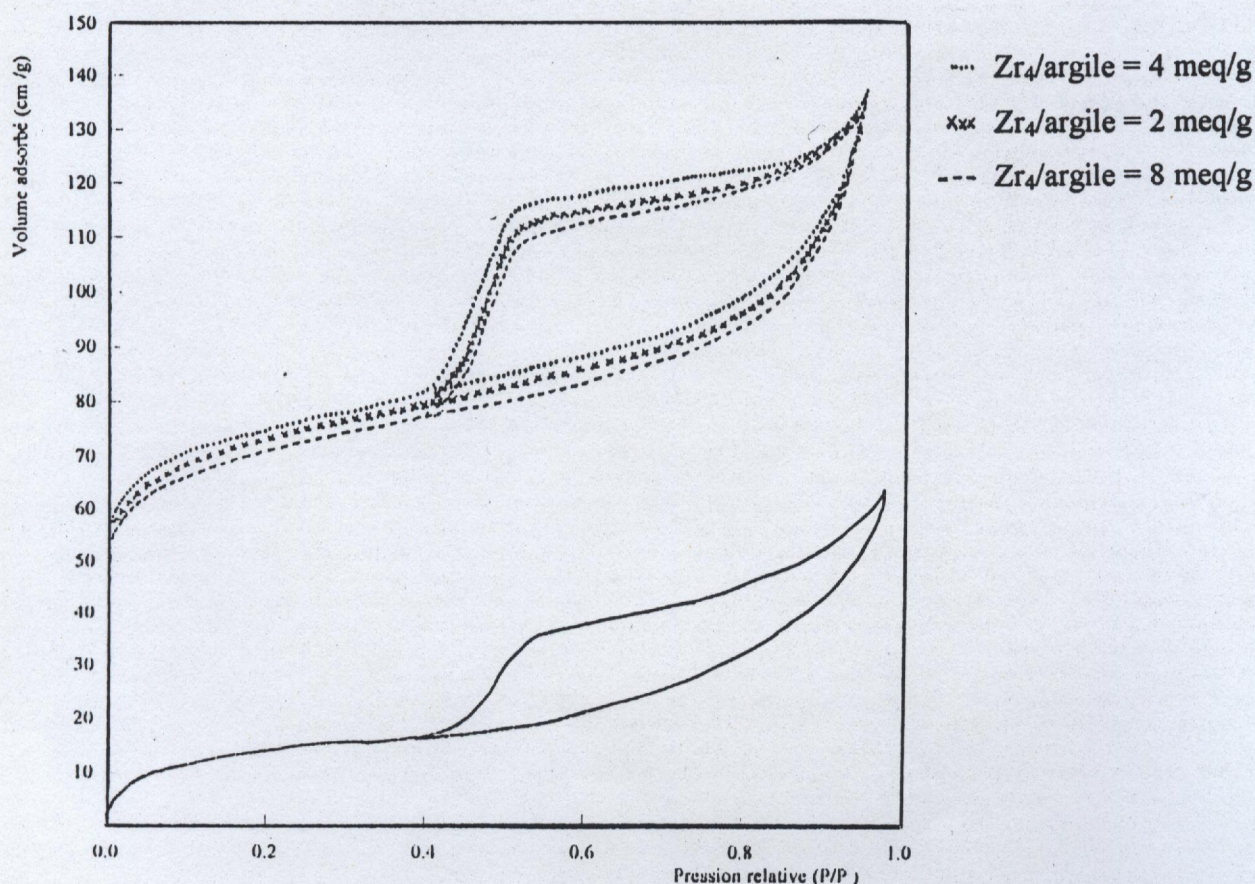


Figure II.20. Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons intercalés avec différents rapports comparée à la montmorillonite sodique purifiée.

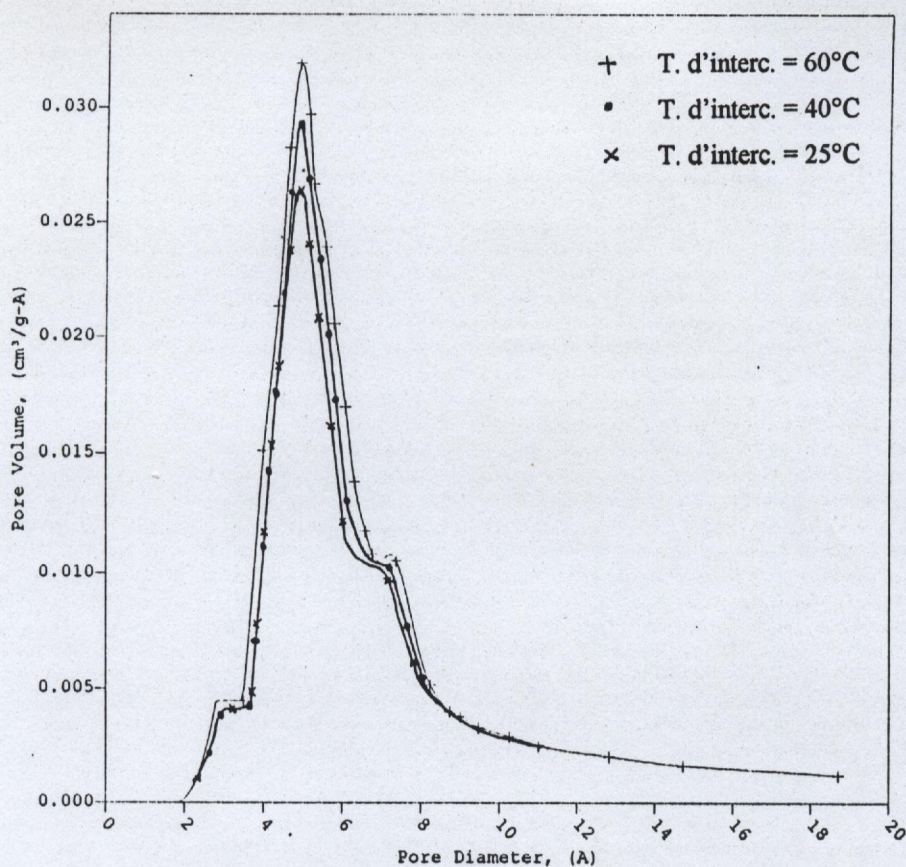


Figure II.21. Distribution du volume poreux en fonction du diamètre des pores des échantillons intercalés à différentes températures.

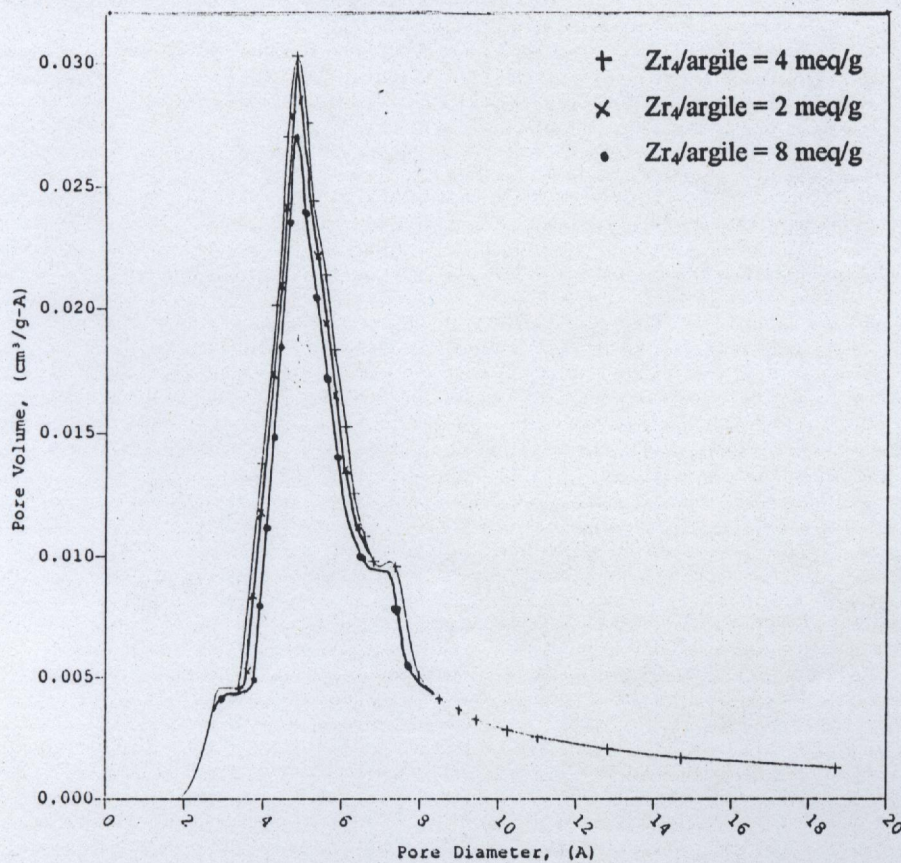


Figure II.22. Distribution du volume poreux en fonction du diamètre des pores des échantillons intercalés avec différents rapports.

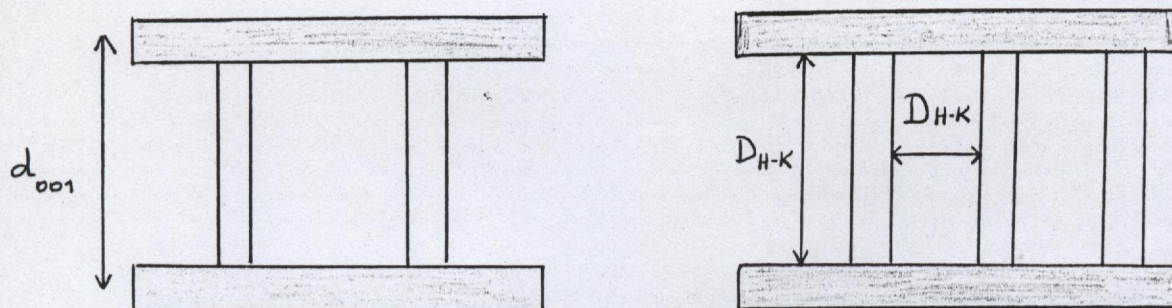


Figure II.23. Schéma comparatif entre le diamètre moyen de Horvath- Kawazoé et la distance basale

II.2.4 Influence du lavage de la montmorillonite intercalée.

L'effet du lavage sur la montmorillonite intercalée a été suivi par la mesure de la distance basale d_{001} de l'échantillon. Pour cela, un échantillon d'argile pontée au Zr a été préparé dans les conditions suivantes: température d'intercalation = 40°C, rapport $Zr_4/argile=4meq/g$.

Après 2 heures de contact, le mélange est centrifugé, le solide récupéré subit alors 0,1 et 5 lavages. Les diffractogrammes obtenus pour ces trois échantillons sont présentés à la figure II.24. Nous remarquons que les pics s'intensifient en fonction du nombre de lavages. On note également que l'intensité du deuxième pic, qui apparaît à 12.9 Å, et correspondant à la fraction d'argile non pontée, diminue avec le nombre de lavages.

Partant de l'hypothèse que le lavage permet d'éliminer les complexes cationiques de zirconium déposés sur la surface de l'argile et/ou entre les feuillets, et par conséquent non fixés par échange cationique avec le Na^+ de l'argile, il a une influence directe sur la mesure de la distance basale. Un mauvais lavage, ou un lavage partiel, entraîne l'obturation partielle et fournit un pic d_{001} moins intense et plus étalé.

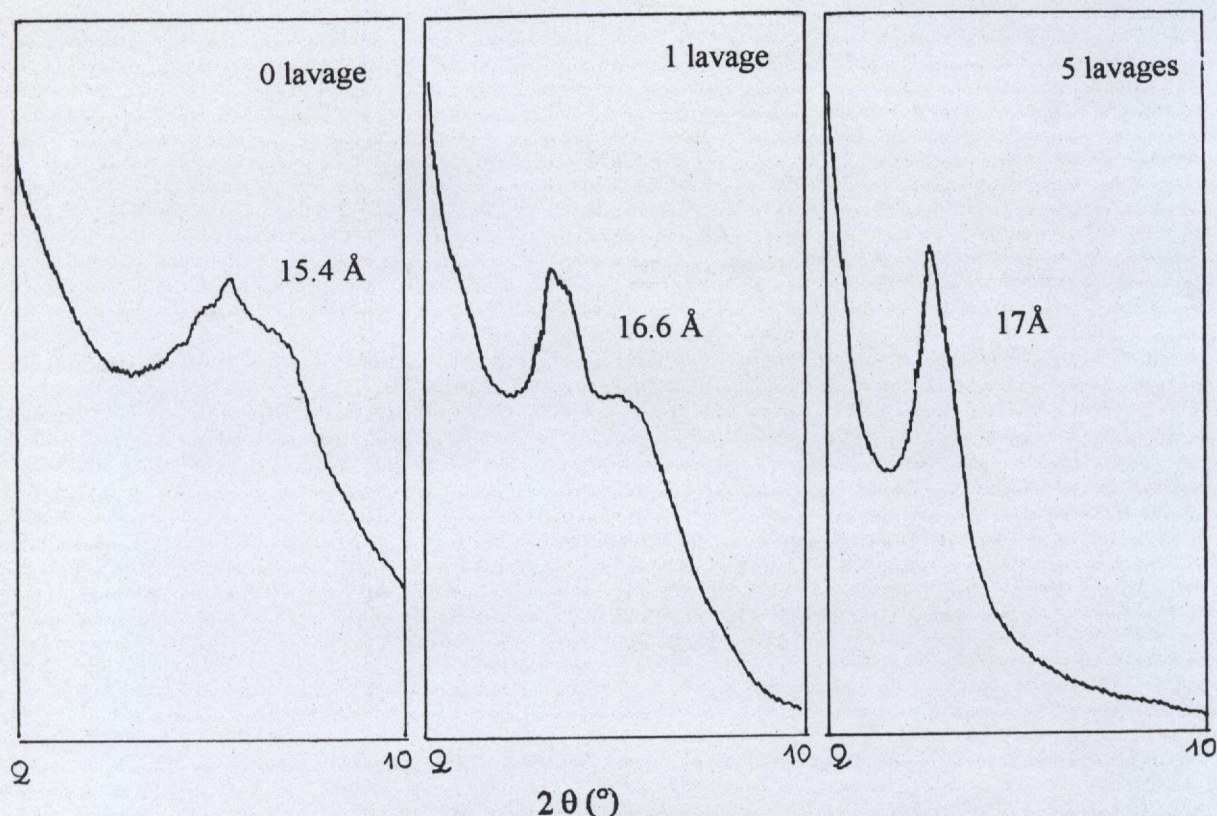


Figure II.24. Diffractogrammes à 400°C de l'échantillon intercalé à 40°C avec un rapport $Zr_4/argile$ de 4 meq/g, lavé 0, 1, et 5 fois.

II.2.5 Influence du temps de vieillissement de la suspension argileuse.

Pour étudier l'influence du paramètre de vieillissement de la suspension argileuse sur les propriétés finales de l'argile intercalée, nous avons considéré deux échantillons d'argile purifiée ayant vieilli respectivement 1 et 7 jours. Les conditions d'intercalation sont: température d'intercalation = 40°C, rapport $Zr_4/argile$ = 2 meq/g, nombre de lavages = 5.

Les diffractogrammes de ces deux échantillons séchés à 120°C sont présentés à la figure II.25. On note une légère amélioration de la distance basale quand la suspension argileuse est plus vieille. Ceci s'explique aisément par le fait qu'après 24 heures, l'argile n'a pas encore atteint un degré de gonflement maximum.

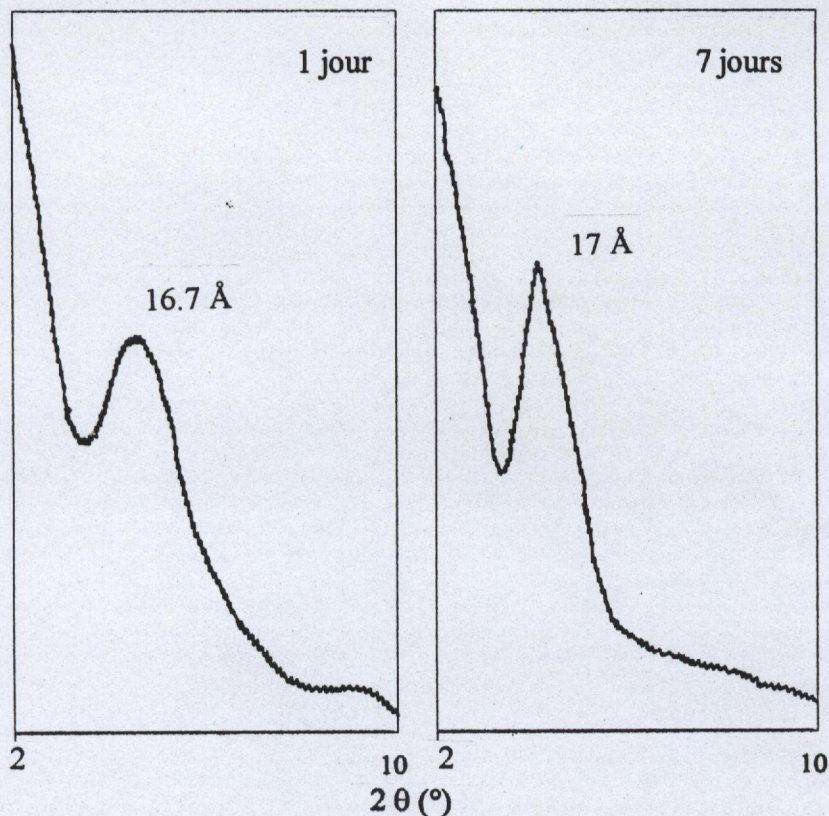


Figure II.25. Diffractogrammes des échantillons intercalés ayant vieilli 1 et 7 jours et calcinés à 120°C.

II.2.6 Effet du pH.

Tenant compte de la valeur théorique du point isoélectrique de la montmorillonite qui se situe autour de 2 à 3 [54], le pH est un paramètre très important pour l'intercalation des argiles. (Nous rappelons que le point isoélectrique est la valeur du pH pour lequel la surface de l'argile est électriquement neutre). La montmorillonite fixe des cations par échange ionique pour des valeurs de pH du mélange supérieures au point isoélectrique. Si on travaille à des pH inférieurs, l'échange cationique est quasi-impossible, et la fixation des cations se fait uniquement par attraction électrostatique (voir figure II.26).

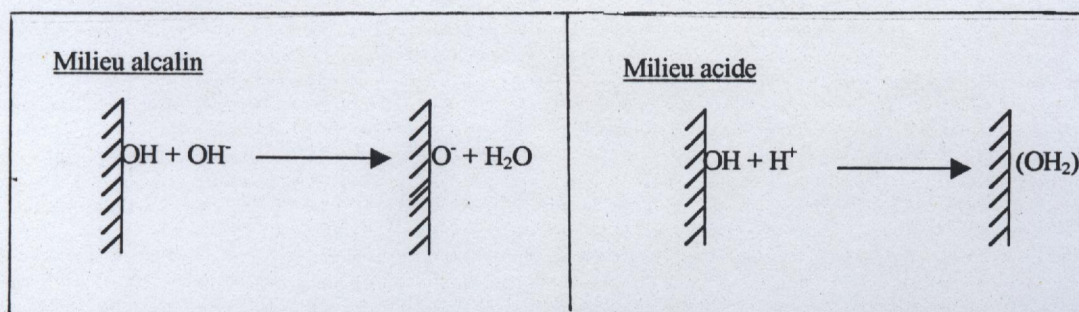


Figure II.26. Schéma montrant le caractère amphotère de la surface des argiles.

De plus, une forte acidité du milieu réactionnel associée à des températures élevées d'intercalation peut conduire à la fragilisation du réseau argileux, voire à sa destruction. Les solutions d'intercalation au zirconium développent un pH fortement acide ($\text{pH} \leq 1$), ce qui, au vu de ce que nous venons d'évoquer, est susceptible de poser problème.

Contrairement à l'aluminium et à l'exception de quelques études, peu d'informations sont disponibles sur les conditions de pontage au zirconium, et des études systématiques font défaut. Seuls Vaughan et al. [2] ont évoqué l'ajout de Na_2CO_3 pour augmenter le pH du système montmorillonite-Zr. Plus tard E.M.Torres et P.Grange[16] ont utilisé de la soude (NaOH) pour élever le pH et étudier son effet sur les conditions de pontage.

Nous avons donc jugé utile d'étudier ce paramètre. Le pH de la solution 0,1M de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ est de 0,78. Lorsque cette solution est ajoutée à une suspension argileuse dans le but d'une intercalation, il augmente et se fixe aux alentours de 1.80 pour un rapport $\text{Zr}_4/\text{argile}$ de 4 meq/g et une température de 60°C . Nous avons augmenté le pH jusqu'à la valeur de 4, seuil de précipitation de l'hydroxyde de Zr $\text{Zr}_x(\text{OH})_y$, par ajout goutte à goutte d'une solution de NaOH 0,1N.

II.2.6.1 Diffraction des rayons X

Les résultats DRX de l'échantillon NB8 calciné à différentes températures sont présentés dans le tableau II.16 et à la figure II.27.

Tableau II.16. Effet du pH sur la distance basale des échantillons intercalés avec et sans ajout de NaOH fonction de la température de calcination.

Température de calcination ($^\circ\text{C}$)	Distance basale ($\text{\AA}$)		
	pH		NB
	1.76 (sans ajout de NaOH)	4 (avec ajout de NaOH)	
120	17,80	16,67	12,98
300	17,15	10,75	12,03
600	16,60	10,07	9,65

Nous remarquons tout de suite qu'avec ajout de NaOH il y a un effondrement spectaculaire de la distance basale dès 300°C. A partir de cette température de calcination, l'échantillon NB8 présente presque le même espacement basal que la montmorillonite purifiée NB. Ceci suppose la destruction totale du "pseudo pilier" de zirconium par déshydroxylation, pour former du ZrO_2 précipité.

Cette hypothèse est vérifiée par les diffractogrammes de la figure II.27. En effet, 4 nouveaux pics apparaissent à 300°C suite à l'effondrement de la structure. Ces pics s'intensifient à 600°C, et correspondent aux espacements basaux de 9.5 Å, 1.54 Å, 2.54 Å, 1.55 Å et sont bien caractéristiques de la zircone ZrO_2 . Ainsi, les résultats de l'échantillon NB8 montrent que le paramètre pH doit être limité à une valeur inférieure à 4.

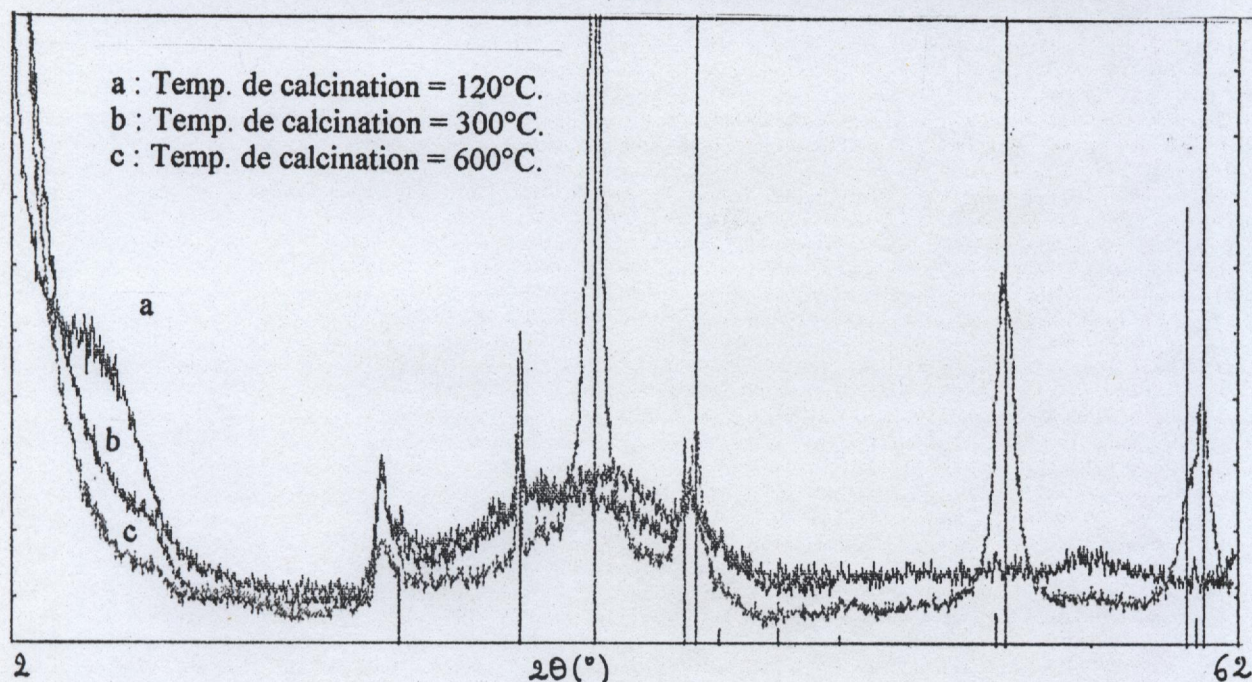


Figure II.27. Diffractogramme de l'échantillon NB8 additionné de NaOH (pH = 4) et calciné à 120, 300 et 600°C.

II.2.6.2 Analyse chimique.

L'analyse chimique, par la technique de la fluorescence X, de l'échantillon préparé à un pH égal à 4 et comparé à celui préparé à un pH égal à 1,78 (dans les mêmes conditions) conduit aux résultats illustrés par le tableau II.17 .

Tableau II.17. Composition chimique des échantillons préparés à différents pH.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	ZrO ₂	P.F	Total
NB1	38.31	18.50	3.78	0.07	2.98	0.13	0.96	0.25	0.04	22.73	12.23	99.98
NB8	23.25	7.70	1.51	0.01	1.16	0.12	0.89	0.22	0.08	51.79	13.20	99.93

Les remarques concernant les éléments Na, Ca, Mg et Al sont identiques que précédemment. Quant au zirconium, on note une augmentation spectaculaire de son taux qui passe de 22,73% à 51,79% quand le pH atteint la valeur 4. Cependant, il faut noter que cette quantité ne sert pas uniquement à l'élaboration des piliers, mais aussi à la formation d'agréats pouvant se déposer à l'extérieur des feuillets de l'argile. En effet, vu l'élévation du pH favorisant une meilleure polymérisation, le précurseur atteint un haut degré de polymérisation jusqu'à ce qu'il atteigne la précipitation. Cette hypothèse semble bien confirmée par le diffractogramme présenté à la figure II.27 montrant l'apparition des quatre principales raies correspondant à la zircone dès 300°C.

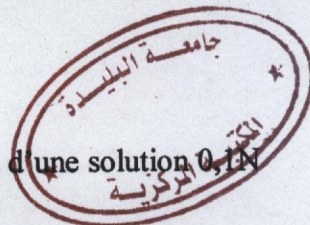
II.2.7 Effet de la sulfatation.

De ces résultats préliminaires de la stabilité thermique (distance basale, surface spécifique), nous pouvons conclure que l'échantillon qui présente les meilleures caractéristiques est celui résultant d'une suspension vieille d'au minimum une semaine et intercalée avec un rapport Zr₄/argile de 4 meq/g à 60°C pendant 2 heures. Cet échantillon désormais noté ZM, subit une sulfatation "in situ" et "ex-situ" avec un rapport molaire SO₄²⁻/Zr = 0,35. Ce rapport optimisé par Grange et son équipe [14], n'a pas fait l'objet d'une étude systématique de la variation de sa valeur sur les propriétés physiques du produit résultant.

La sulfatation dite "in situ" est réalisée de la manière suivante:

A une suspension argileuse de montmorillonite sodique vieille d'une semaine, est ajoutée une solution d'oxychlorure de zirconium sous agitation constante, tel que le rapport Zr₄/argile vaut 4 meq/g. A cette suspension est ajoutée une solution 0,1 N de (NH₄)₂SO₄ tel que SO₄²⁻/Zr égal 0,35, sous agitation pendant 2 heures, avant d'être centrifugée et lavée jusqu'à conductivité constante.

La sulfatation dite "ex-situ" consiste à mettre en contact d'une solution 0,1N $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, l'échantillon ZM préalablement séché.



II.2.7.1 Distance basale et surface spécifique.

Dans le cas où la sulfatation se fait "ex-situ", la distance basale passe de 16.7 Å à 9.0 Å à la température de calcination de 400°C (figure II.28). De même, la surface spécifique passe de 280 m²/g à 86 m²/g. Cette baisse de l'aire spécifique pourrait s'expliquer par un réarrangement des piliers à l'intérieur de l'espace interfoliaire, ou encore à leur effondrement dûs à la force attractive entre ZrO_2 et SO_4^{2-} . En plus de l'interaction des ions sulfates avec les piliers ZrO_2 , il existe une interaction avec les liaisons Si-O-Si et Al-O-Al de l'argile [17]. Ceci a également pour conséquence une chute importante de l'espacement basal et de la surface spécifique.

Le second échantillon sulfaté in-situ présente des propriétés meilleures. Nous observons une petite amélioration à 400°C: la distance basale passe à 10 Å mais les pics sont mieux définis et plus intenses (voir figure II.29) et la surface spécifique à 98m²/g. En effet, les travaux de Torres et Grange [14] ont montré que le degré d'intercalation du sulfate avec le zirconium peut être modifié favorablement, car le zirconium n'est pas encore lié. De plus, la possibilité de voir le sulfate se déposer sur les feuillets de l'argile, en vue d'une éventuelle liaison, se trouve amoindrie et l'excès de SO_4^{2-} est éliminé par lavage.

Quant aux isothermes d'adsorption et de désorption, elles sont pratiquement identiques pour les échantillons sulfatés par les deux méthodes. Nous présentons à titre d'exemple les isothermes de l'échantillon sulfaté, "in-situ" comparées à celles de l'échantillon NB, dans la figure II.30.

De l'analyse de ces isothermes, ressortent les remarques suivantes:

- à basses pressions relatives, les isothermes des échantillons sulfaté et non sulfaté présentent le même comportement, il s'agit du type I.
- lorsque l'échantillon est sulfaté, le volume de gaz adsorbé représente 73% de la quantité adsorbé quand l'argile n'est pas sulfatée. Toutefois, il possède encore une

capacité adsorptionnelle remarquable. En effet, le volume adsorbé est 3.7 fois plus grand que celui de l'argile non pontée,

- la boucle d'hystérésis est pratiquement inexistante dans le cas de l'échantillon sulfaté. Ceci met en évidence l'absence quasi-totale de mésopores, contrairement à l'échantillon non sulfaté qui présente une boucle témoignant de la porosité en forme de lamelles. Enfin, l'apparition de cette nouvelle hystérésis n'est rien d'autre qu'un indice mettant en évidence le réarrangement de la structure de l'argile sulfatée par rapport à la non sulfatée.

Outre ces changements structuraux, la stabilité thermique est altérée par rapport à la montmorillonite uniquement pontée au zirconium. Ces observations s'expliquent par le fait que les ions ammoniums peuvent migrer vers les cavités octaédriques libres, pour y provoquer une déshydratation prématurée de l'argile qui devient plus fragile à des températures moins élevées [14].

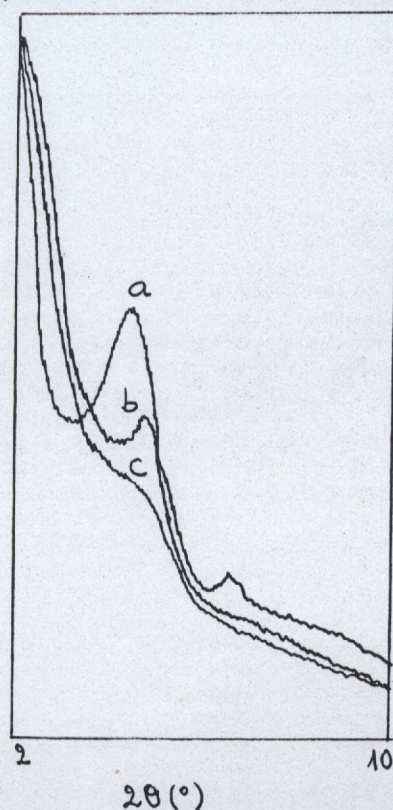


Figure II.28. Diffractogramme des rayons X de l'échantillon sulfaté ex-situ calciné à a) 120, b) 300 , c) 600°C

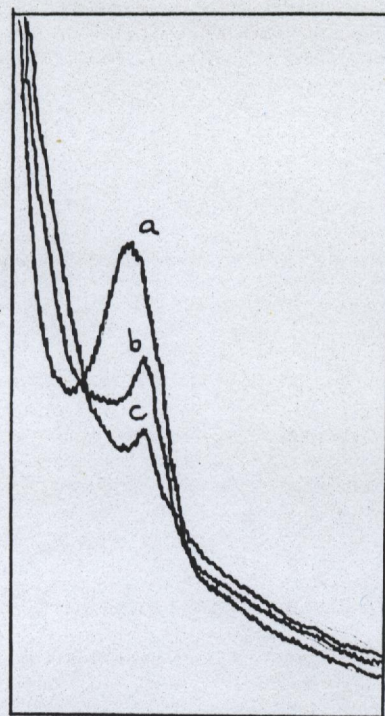


Figure II.29. Diffractogramme de l'échantillon sulfaté in-situ calciné à a) 120, b) 400, c) 600°C.

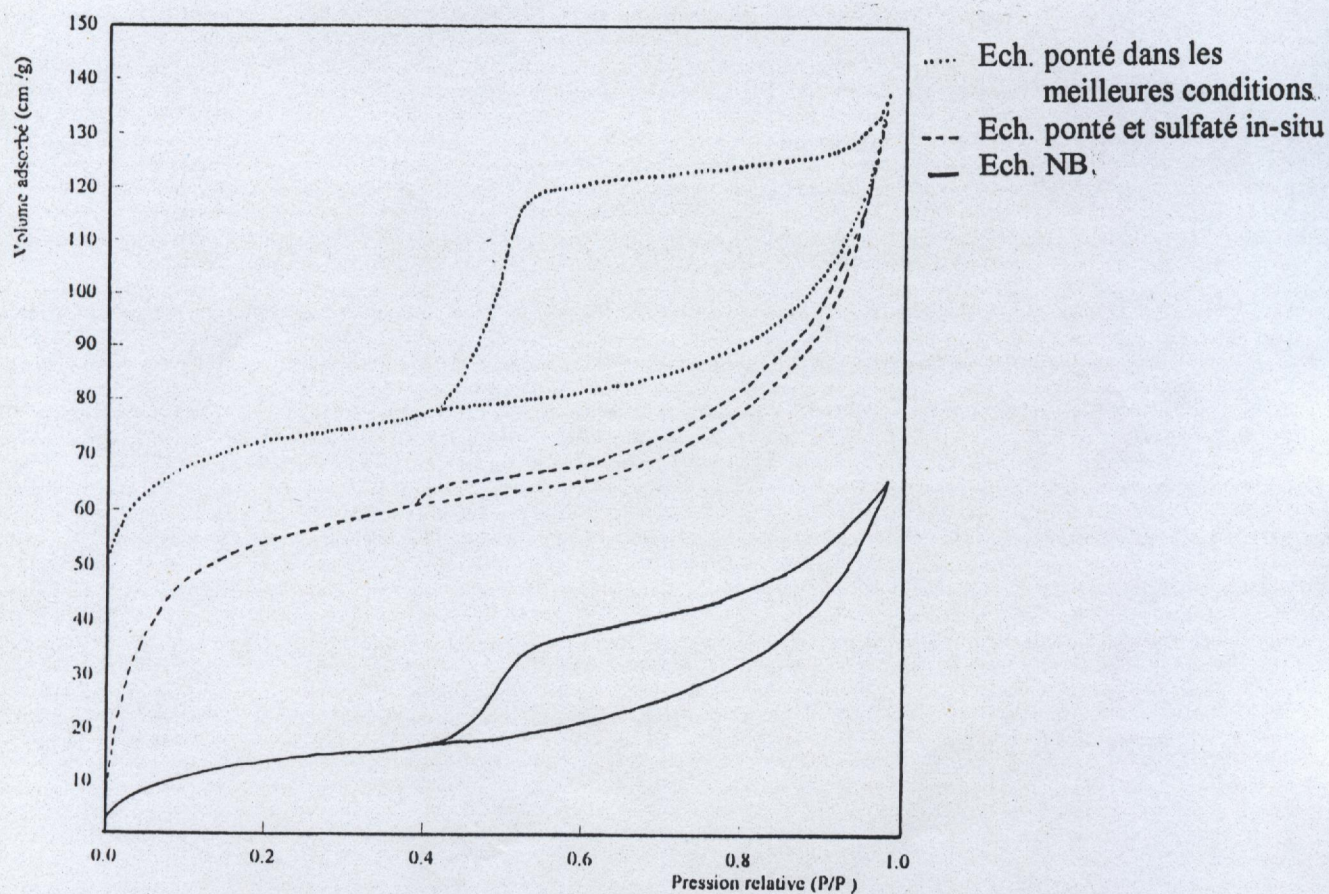


Figure II.30. Isotherme d'adsorption-désorption de l'échantillon sulfaté in-situ compare a celles de NB et de la montmorillonite intercalée dans les meilleures conditions et calcinée à 400°C.

II.2.7.2 Analyse chimique.

La composition de l'échantillon sulfaté est comparée à celle de l'échantillon intercalé dans les mêmes conditions (température d'intercalation = 40°C, R= 2meq/g, temps de contact=2heures, temps de vieillissement de la suspension argileuse = 7 jours). Les résultats sont résumés sur le tableau II.18.

Tableau II.18. Composition chimique de l'échantillon ponté et sulfaté comparé à NB1

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	ZrO ₂	P.F	Total
NB1	38.31	18.50	3.78	0.07	2.98	0.13	0.96	0.25	0.04	22.73	12.23	99.98
NB9	40.35	15.18	3.54	0.04	1.96	0.20	0.95	0.44	0.05	24.06	13.14	99.91

Il n'y a rien de particulier à noter sinon que les compositions en différents éléments sont équivalentes et que la teneur en SO₃ augmente de 0,07 %. Cette augmentation est attribuée à l'apport des sulfates lors du dopage.

II.2.8 Mesure de la dispersion de palladium.

Nous avons étudié l'effet de la température de calcination ainsi que celui de la température de réduction sur la dispersion du palladium sur seulement le support ZMS. La dispersion correspond à la fraction de métal noble accessible, et les tableaux II.19 II.20 donnent celle ci en fonction des températures de calcination et de réduction.

Tableau II.19. Effet de la température de calcination de l'échantillon

PdZMS réduit à 300°C sur la dispersion du Pd.

Température de calcination (°C)	Dispersion de Pd (%)
300	20,50
400	17,32
600	11,90

Tableau II.20. Effet de la température de réduction sur l'échantillon PdZMS calciné à 400°C sur la dispersion du Pd.

Température de réduction (°C)	Dispersion de Pd (%)
300	19,50
350	14,35
400	05,43

L'étude de ces 2 tableaux nous permet de déduire que l'augmentation de la température qu'elle soit de calcination ou de réduction, va à l'encontre de la dispersion. En effet, la dispersion passe de 19.5 à 5.43% quand la température de réduction augmente de 300 à 400°C. Cependant, la température de calcination affecte la dispersion d'une façon moindre; elle passe de 17.32 à 11.90 % quand la température de calcination passe de 400°C à 600°C. On note donc pour des conditions minimales de calcination et de réduction, la dispersion du palladium sur le support ZMS est relativement faible (de l'ordre de 20%).

II.2.3 Mesure de l'acidité.

II.2.3.1 Thermodésorption programmée de l'ammoniac.

Le tableaux II.21 rassemble les résultats obtenus de la mesure de l'acidité globale exprimée en μmole de NH_3/g et μmole de NH_3/m^2 de surface en fonction de la température de calcination respectivement de l'échantillon montmorillonite pontée au zirconium (ZM), de l'échantillon pontée au zirconium et sulfatée (ZMS) et de l'échantillon imprégné de palladium (PdZMS). Le tableau II.21 donne également l'acidité globale de l'échantillon PdZMS en fonction de la température de réduction. Les spectres TPD de ces mêmes échantillons comparés à celui de la montmorillonite purifiée (NB) sont illustrés par les figures II.31, II.32 et II.33. Quant à la la figure II.34, elle illustre l'effet de la température de réduction de PdZMS calciné à 400°C sur son acidité globale.

Tableau II.21. Acidité globale des échantillons ZM, ZMS et PdZMS en fonction de la température de calcination.

Echantillon	Temp. calcination (°C)	Acidité globale.	
		$\mu\text{mole/g}$	$\mu\text{mole/m}^2$
ZM	250	393	1,57
	300	420	1,65
	400	323	1,25
	550	140	0,64
ZMS	250	343	3,81
	300	595	6,61
	400	350	3,88
	550	295	3,28
PdZMS	300	383	4,25
	400	350	3,89
	550	170	1,89

Tableau II.22. Acidité globale de PdZMS calciné à 400°C en fonction de la température de réduction.

Température de Réduction (°C)	Acidité globale ($\mu\text{mole/g}$)
350	477
450	261
600	188

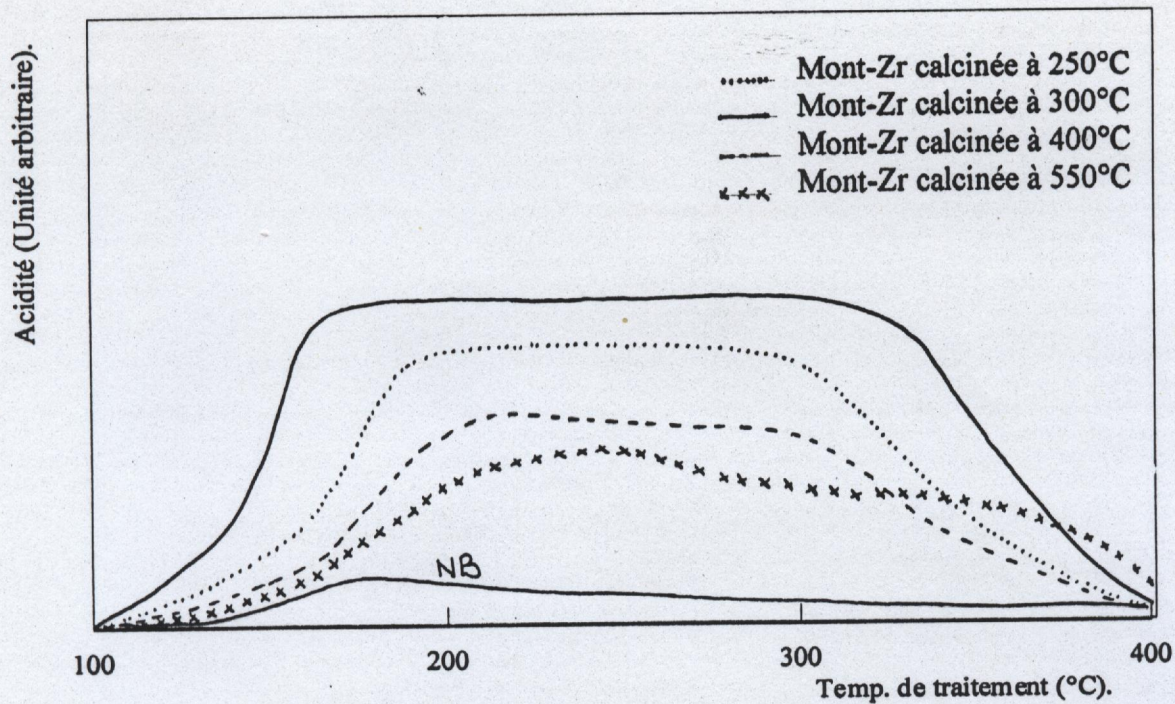


Figure II.31. Spectres TPD de ZM calciné à différentes températures en fonction de la température de traitement (comparé à NB)

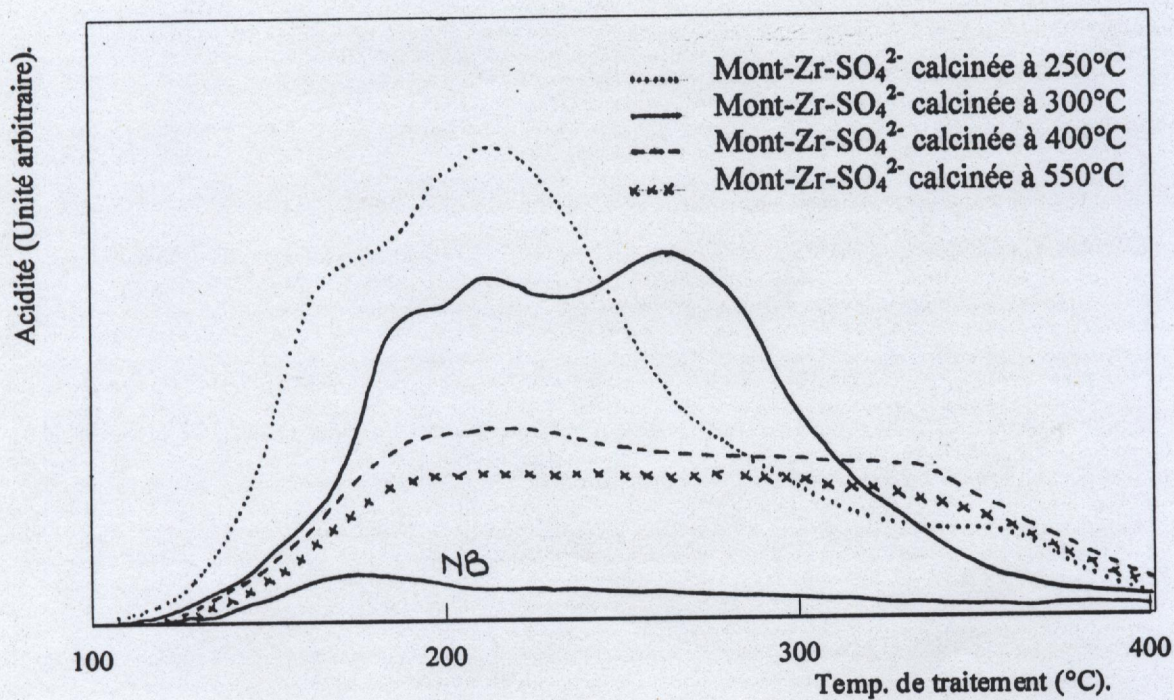


Figure II.32. Spectres TPD de ZMS calciné à différentes températures en fonction de la température de traitement (Comparé à NB).

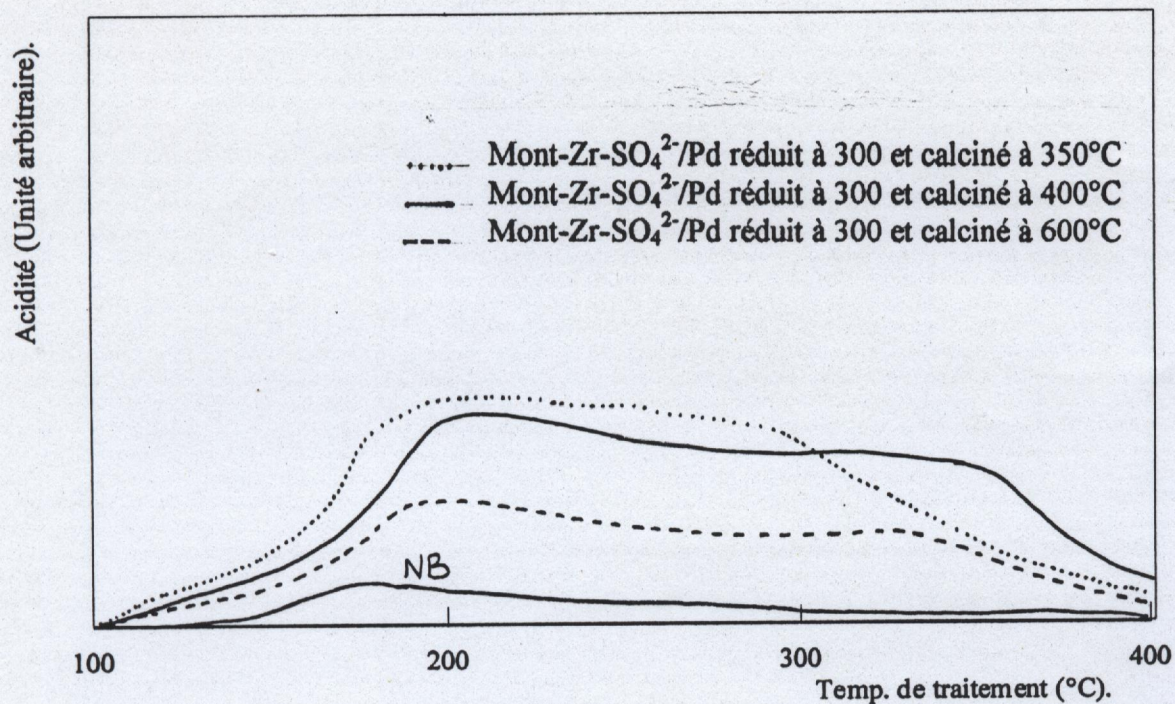


Figure II.33. Spectres TPD de PdZMS réduit à 300°C et calciné à différentes températures en fonction de la température de traitement (comparé à NB).

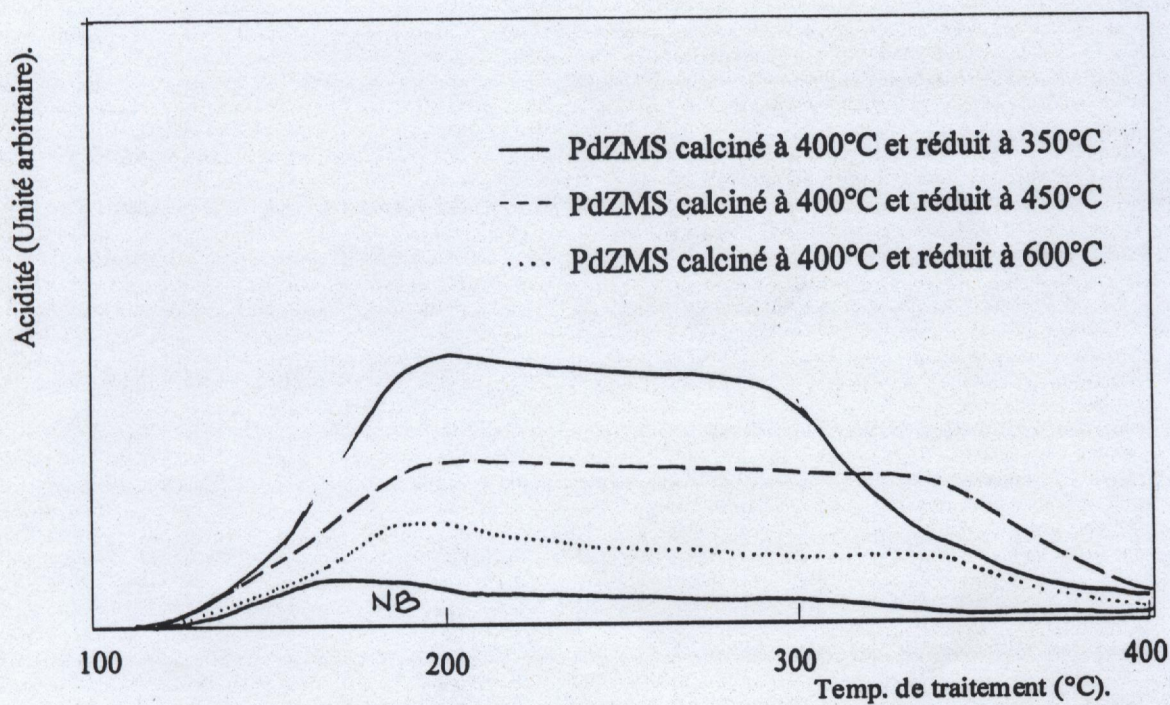


Figure II.34. Spectre TPD de PdZMS calciné à 400°C et réduit à différentes températures.

II.2.3.2 Infrarouge de la pyridine adsorbée.

Nous présentons les spectres IR de la pyridine adsorbée sur les échantillons NB, ZM, ZMS calcinés à 400°C, ainsi que sur les catalyseur PdZMS calcinés à la même température, l'un réduit à 300°C, et l'autre à 400°C respectivement sur les figures II.35, II.36, II.37, II.38 et II.39.

La figure II.35 montre un pic caractéristique de la montmorillonite qui disparaît aussitôt qu'elle est pontée. Il se situe à 1425 cm^{-1} et n'est pas exploitable dans l'étude de l'acidité. Les sites de Lewis sont mis en évidence par la présence de bandes caractéristiques apparaissant à 1485 et à 1600 cm^{-1} . Cependant, leur intensité est très faible, voir nulle dès que la température de dégazage atteint 200°C. La même remarque s'applique pour le pic à 1550 cm^{-1} qui témoigne de la présence de l'acidité de Bronstéd. Ceci montre la très faible acidité de la montmorillonite pure.

L'échantillon ponté au zirconium conduit à un spectre IR de pyridine adsorbée diffèrent de celui de la montmorillonite non pontée. Les spectres des figures II.36, II.37 et II.38, dénotent la présence d'une bande d'adsorption aux alentours de 1447 cm^{-1} attribuée à la pyridine liée par ponts d'hydrogène avec les OH de surface et qui persiste jusqu'à une température de dégazage de 300°C. Au delà de cette température, l'intensité de cette bande diminue fortement. D'après la bibliographie [9] ce phénomène est assez rare, et n'est observé que dans le cas des argiles à piliers de zirconium.

Dans tous les cas, nous relevons la présence de pics aux alentours de 1490 cm^{-1} , à 1540 cm^{-1} , ainsi qu'un épaulement à 1637 cm^{-1} qui mettent en évidence l'acidité de Bronstéd. Celle-ci est fortement altérée avec l'élévation de la température de dégazage.

Quant aux sites de Lewis, ils sont plutôt mis en évidence par la présence de bandes d'adsorption à 1610 et à 1450 cm^{-1} . Bien que ce dernier pic soit de faible intensité, il persiste jusqu'à 300°C. Ceci a déjà été signalé par Ocelli [9]. En effet, le précurseur zirconium est identifié comme étant une zircone hydratée ayant la capacité de garder ses propriétés acides à l'état cristallin [55].

Il faut noter que les sites aussi bien de Lewis que de Bronst d s'intensifient d'une manière considérable après sulfatation de l'argile à piliers. Après introduction du palladium, et pour une température de réduction de 300 C, nous observons que ces pics s'intensifient quelque peu par rapport à l'échantillon ponté et sulfaté. Ceci montre que l'introduction du métal améliore l'acidité du support, contrairement à ce que nous avons observé lors de la mesure de l'acidité globale du même échantillon. Cependant c'est à la température de réduction de 400 C que l'acidité est la plus affectée. En effet, seules les bandes d'adsorption à 1447, 1492 et à 1610 cm⁻¹ apparaissent. Ce qui est important de signaler; c'est bien la très faible intensité de ces pics même   une température de dégazage basse (150 C). Le pic qui devrait se positionner à 1545 cm⁻¹, comme dans le cas de l'échantillon PdZMS réduit à 300 C n'apparaît pratiquement pas. Ceci met en évidence le fait que la température de réduction affecte beaucoup l'acidité du système et par conséquent, un changement de structure doit avoir lieu à partir de la température de réduction de 300 C.

Pour l'étude quantitative proprement dite, il faut tenir compte des travaux de Basila [56]. En effet, dans le souci d'éviter toute région d'interférence on ne considère que les bandes à 1450 cm⁻¹ (vibration 19 b de la pyridine coordin e) et 1544 cm⁻¹ (vibration 19 b de l'ion pyridinium). Cependant, la bande à 1447 cm⁻¹ correspondant à la pyridine liée par ponts d'hydrogène peut influencer la validité de la mesure.

On reporte sur le tableau II.24 les rapports (L+H⁺) / B. On signale l'augmentation de ce rapport en fonction de la température de traitement. L' chantillon ZM présente un rapport qui oscille autour d'une moyennne de 1,12. Cette valeur concorde bien à celle donnée par la littérature. En effet, Ocelli [9] a montré que ce rapport est estimé à 1,2 pour les argiles à piliers de zirconium, et à 1,9 pour celles pontées à l'aluminium.

En effet, dans notre cas, les sites de Bronst d diminuent alors que ceux de Lewis augmentent quand la température de dégazage s'élève ce qui montre que la nature du pilier est de nature protonique.

Tableau II.23. Rapport $(L+H^+)/B$ des échantillons ZM, ZMS et PdZMS en fonction de la température de désorption.

Echantillon	Température de désorption (°C)			
	100	200	300	400
ZM	0.0964	1.3633	1.4273	1.5687
ZMS	0.1735	1.4257	1.4847	1.5831
PdZMS	1.01	1.2300	1.7201	1.7410

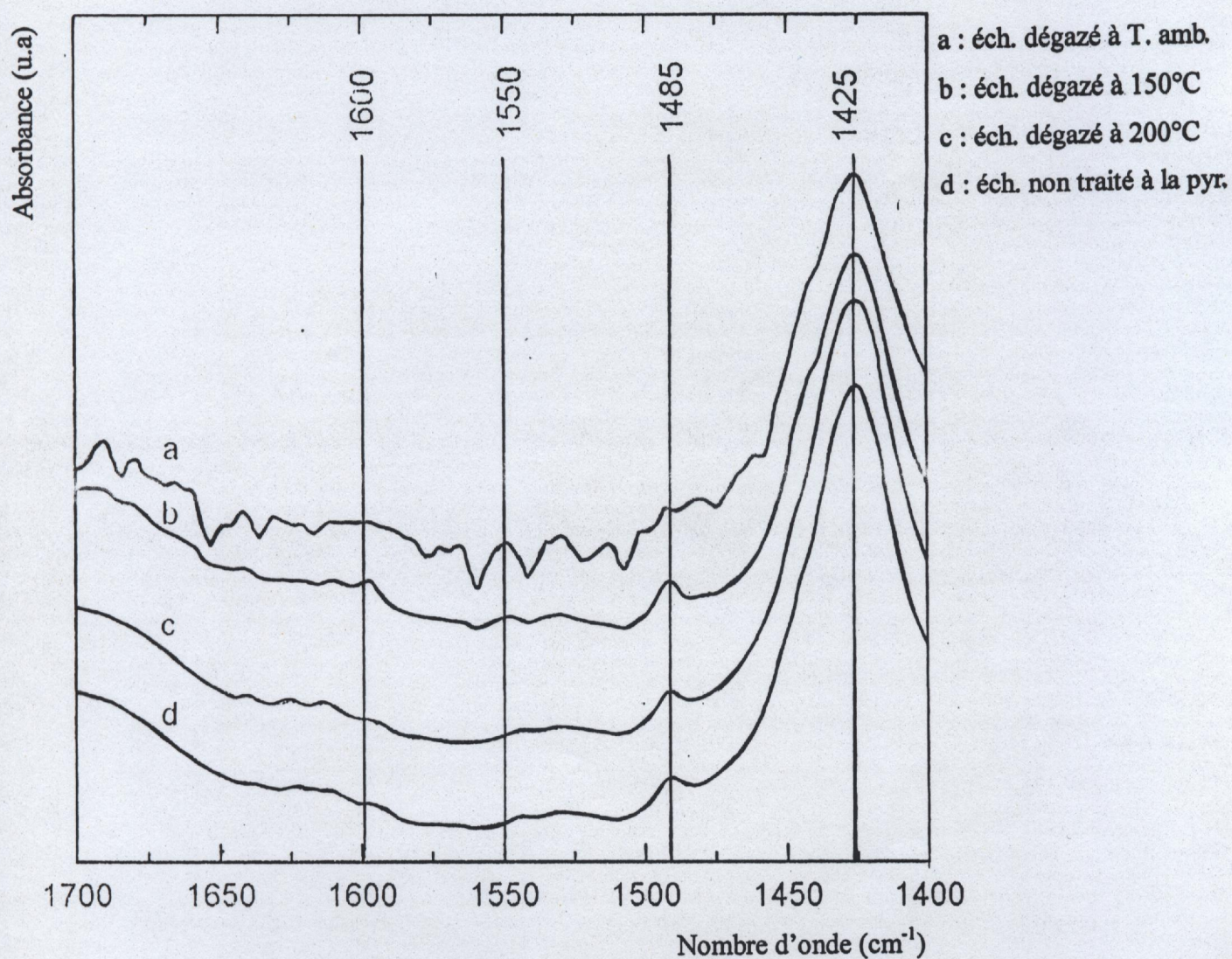


Figure II.35. Spectre IR de la pyridine adsorbée sur NB en fonction de la température de traitement.

- a : éch. dégazé à T. ambiante
b : éch. dégazé à 150°C
c : éch. dégazé à 200°C
d : éch. non traité à la pyridine.

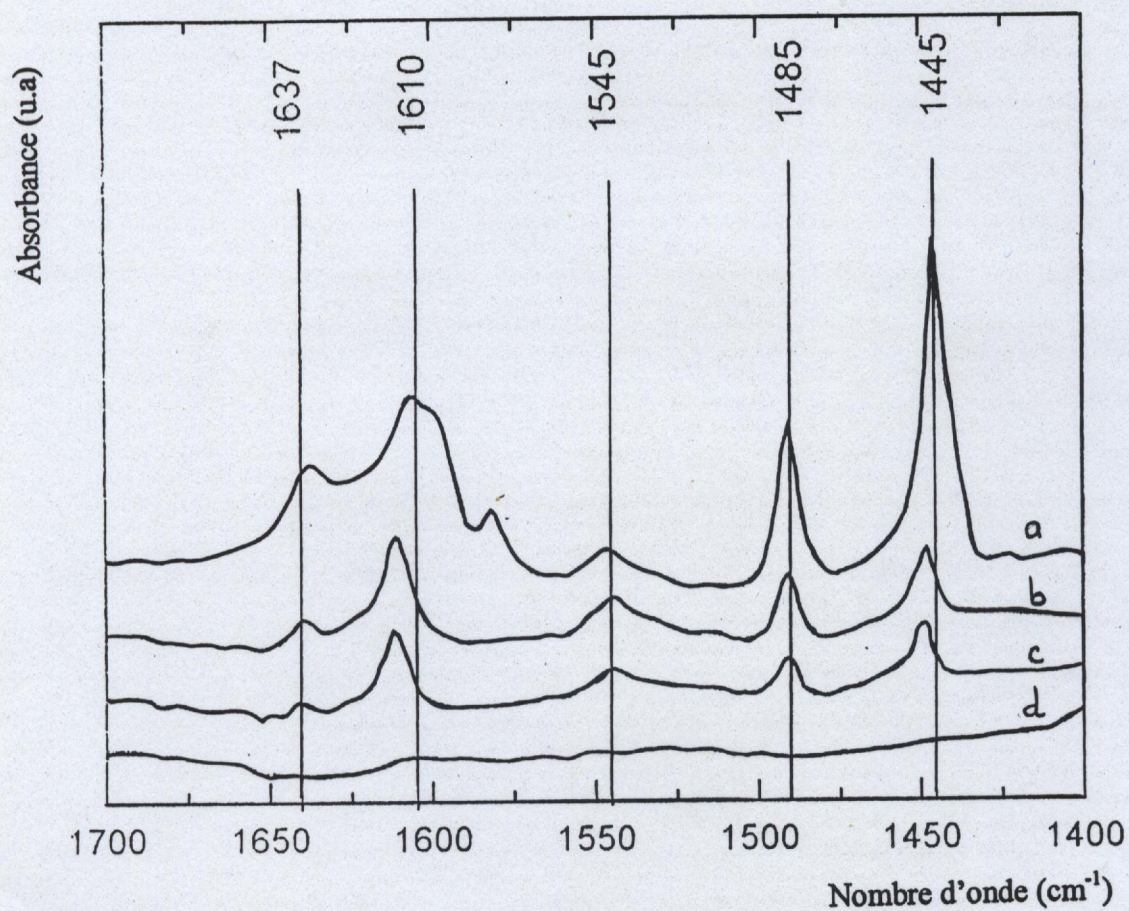


Figure II.36. Spectre IR de la pyridine adsorbée sur l'échantillon ZM en fonction de la température de traitement.

- a : ZMS dégazé à 150°C
- b : ZMS dégazé à 200°C
- c : ZMS dégazé à 300°C

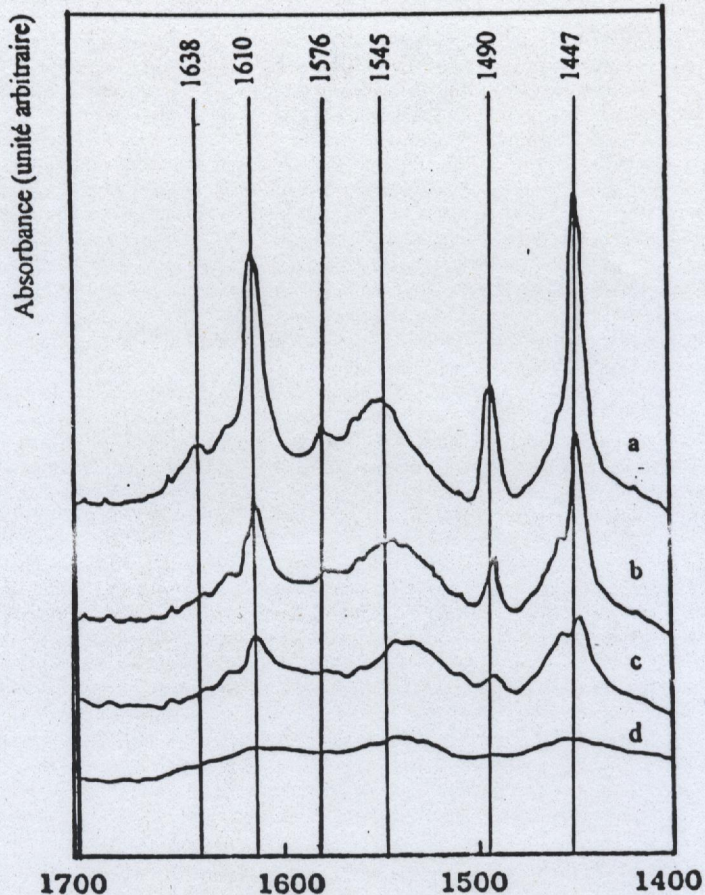


Figure II.37. Spectre IR de la pyridine adsorbée sur l'échantillon ZMS en fonction de la température de traitement.

- a : PdZMS dégazé à 150°C
- b : PdZMS dégazé à 200°C
- c : PdZMS dégazé à 300°C

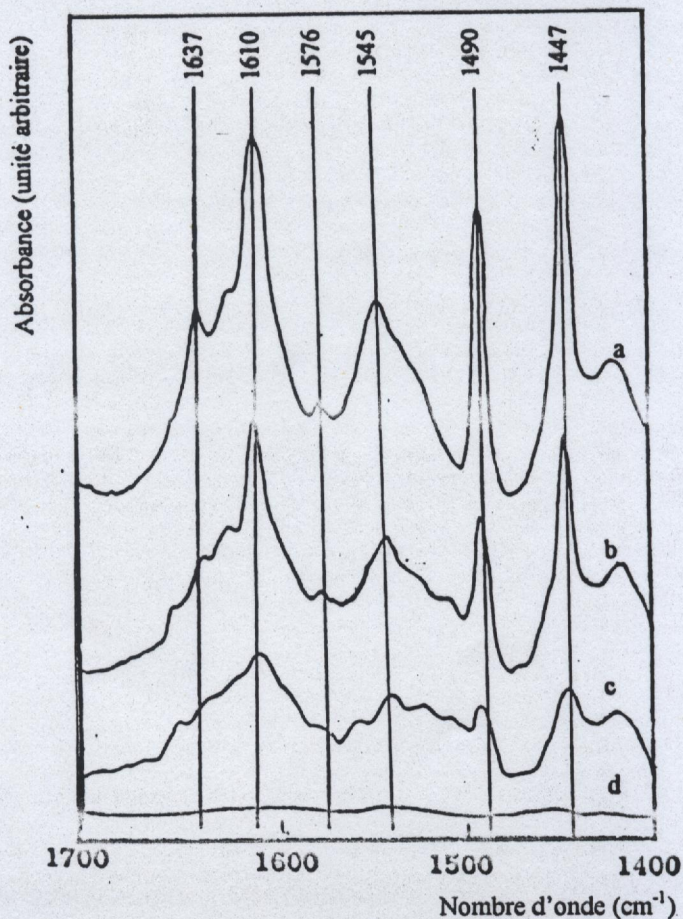


Figure II.38 Spectre IR de la pyridine adsorbée sur l'échantillon PdZMS en fonction de la température de traitement.

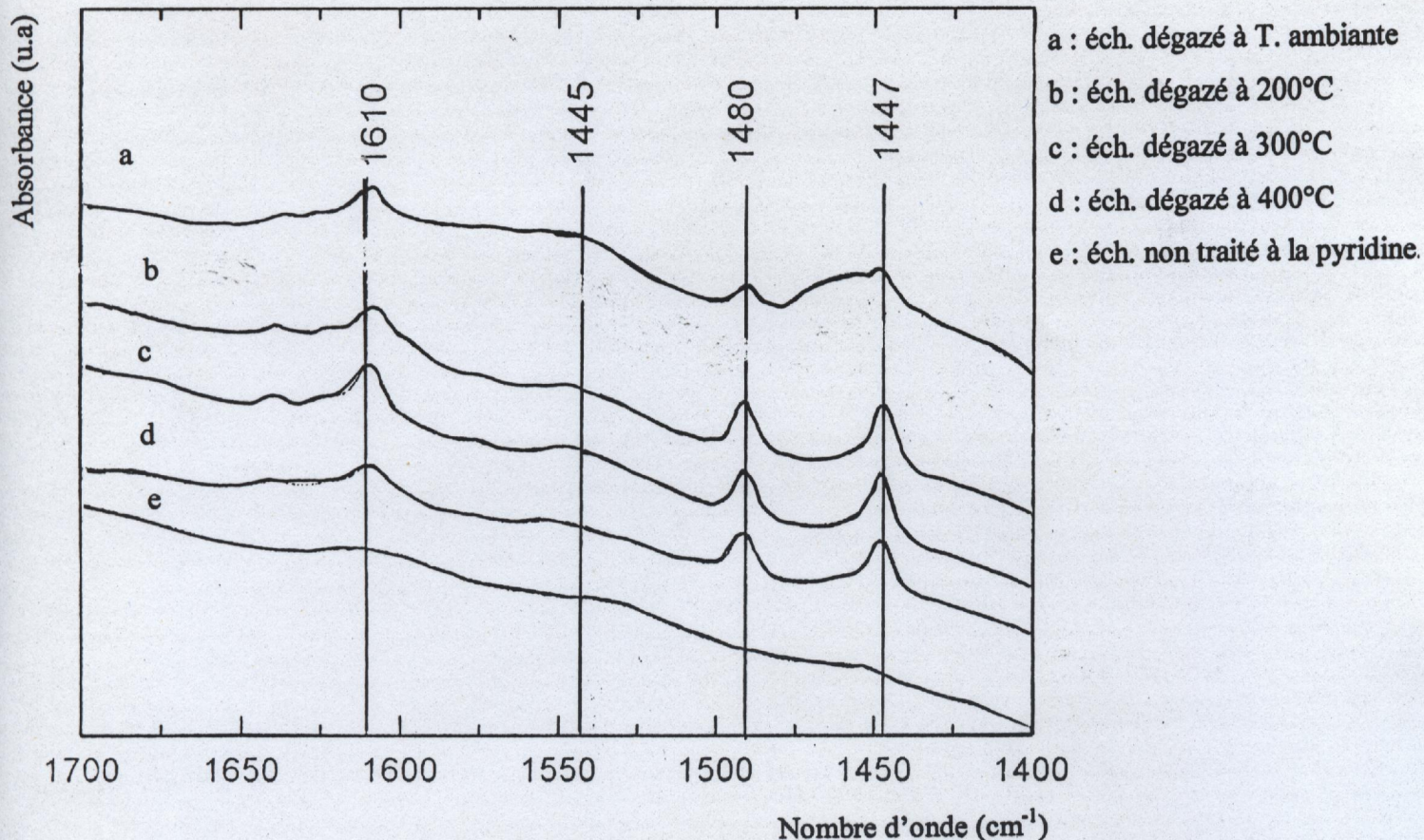


Figure II.39. Spectre IR de la pyridine adsorbée sur l'échantillon PdZMS réduit et calciné à 400°C.

II.2.10. Microscopie électronique environnementale.

Il faut tout d'abord rappeler que cette analyse permet d'exploiter la composition chimique de l'environnement proche d'un point donné.

L'analyse des rayons nous montre les spectres des éléments de constitution des échantillons ZM; ZMS et PdZMS, elle nous donne également la composition élémentaire en pourcentage massique ainsi qu'atomique que l'on reporte également sur les tableaux II.23, II.24 et II.25. En effet, les spectres montrent les mêmes éléments de constitution que l'analyse chimique par fluorescence X. Cependant, on note l'absence de l'élément Ca dans cette analyse et la présence de quelques traces de Cl qui persistent dans l'échantillon

ZMS, probablement dû au mauvais lavage de l'échantillon et que n'avons pas pu détecter par la technique de la fluorescence X. On remarque également que la plus grande proportion est attribuée au silicium (élément principal de la composition des argiles). Le soufre est présent uniquement dans la composition de ZMS et PdZMS, ce qui est parfaitement logique puisqu'il rentre dans la composition des sulfates. En effet, ce sont bien les échantillons ZMS et PdZMS qui sont sulfatés.

Tableau II.24. Quantification des éléments constituant l'échantillon ZM.

Elément	% massique	% atomique
O	40.73	60.4
Na	0.56	0.57
Mg	2.48	2.42
Al	9.53	8.39
Si	25.97	21.96
Zr	16.80	4.37
K	0.73	0.44
Fe	3.21	1.37
Total	100.00	100.00

Tableau II.25. Quantification des éléments constituant ZMS

Elément	% massique	% atomique
O	48.70	68.91
Na	0.68	0.67
Mg	2.46	2.29
Al	7.72	6.48
Si	18.63	15.01
Zr	18.31	4.55
S	1.50	1.06
Cl	0.52	0.33
K	0.59	0.34
Fe	0.89	0.36
Total	100.00	100.00

Tableau II.26. Quantification des éléments constituant l'échantillon PdZMS.

Elément	% massique	% atomique
O	24.51	51.85
Na	0.67	0.98
Mg	2.07	2.88
Al	6.71	8.42
Si	15.60	18.80
Zr	12.36	4.59
Pd	36.80	11.71
Fe	1.27	0.77
Total	100.00	100.00

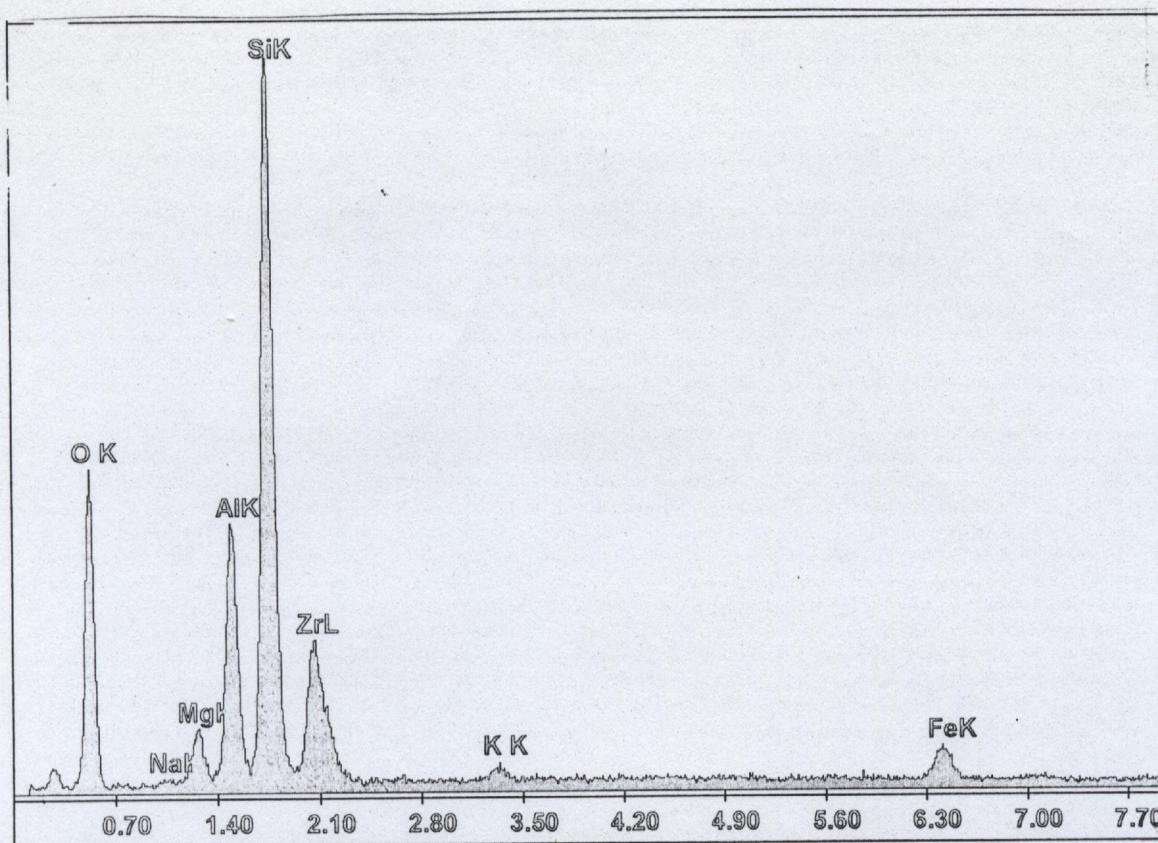


Figure II.40. Spectre des rayons X de l'échantillon ZM

Nous présentons également également les photos prises par le détecteur aux électrons secondaires pour montrer la morphologie externe de la montmorillonite (figure II.43). Il s'agit d'un empilement de feuillets parallèles et réguliers comme le mentionne la littérature. Alors que le détecteur à électrons rétrodiffusés montre la dispersion du métal sur l'échantillon PdZMS (voir figures II.44, II.45 et II.46). On constate dans tous les cas, des agrégats de taille irrégulières apparaissant sur les photographies en plus clair, et qui montrent la mauvaise dispersion du palladium sur le support catalytique. Ceci coïncide avec les résultats précités dans le paragraphe de la mesure de la dispersion et nous donne matière à réfléchir quant à l'amélioration de cette dispersion.

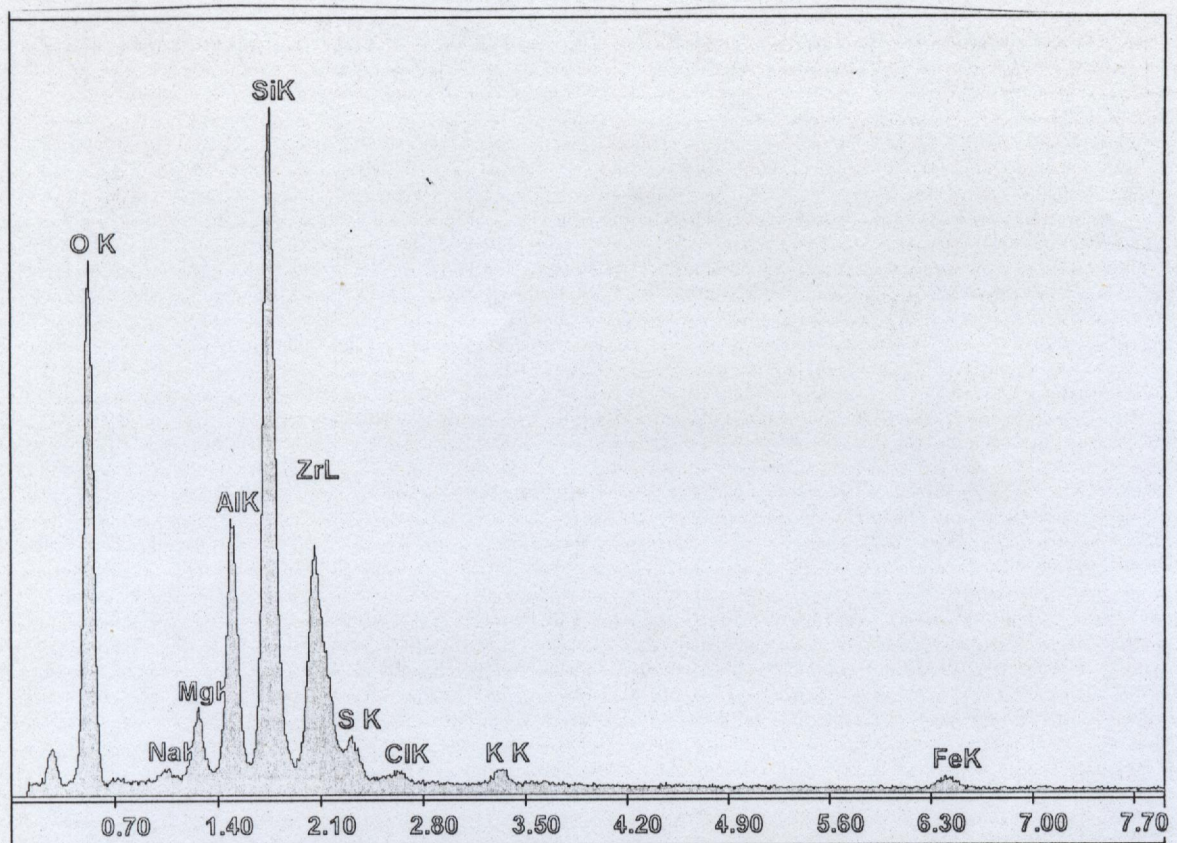


Figure II.41. Spectre des rayons X de l'échantillon ZMS.

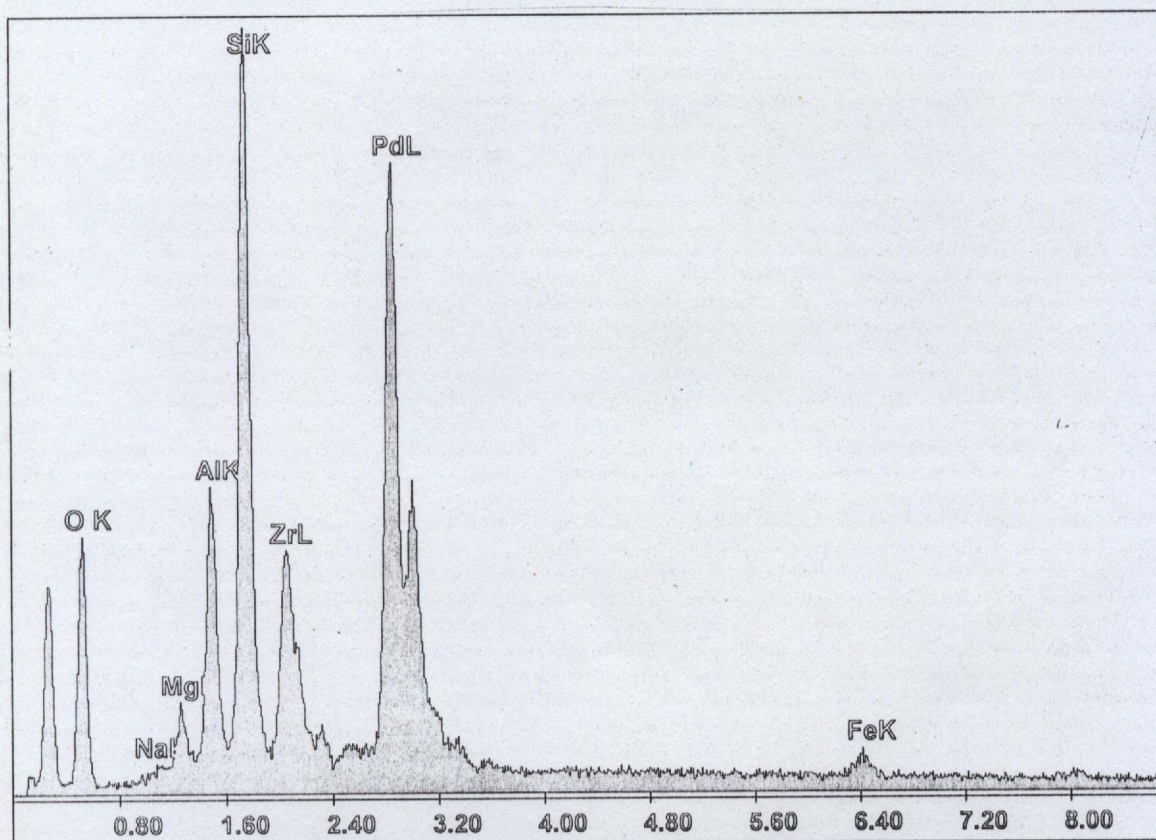


Figure II.42. Spectre des rayons X de l'échantillon PdZMS.

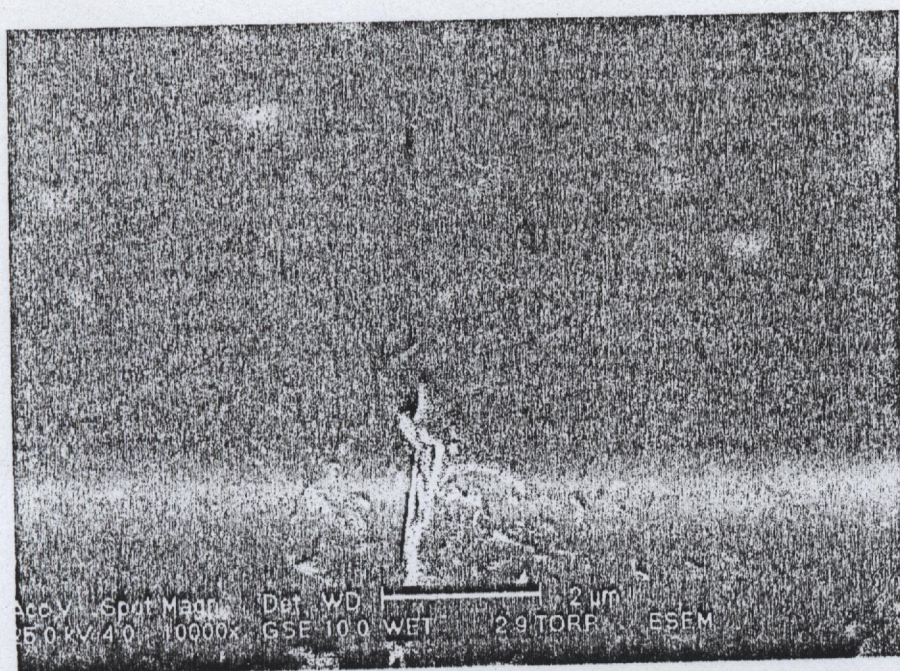


Figure II.43. Morphologie externe de l'argile.

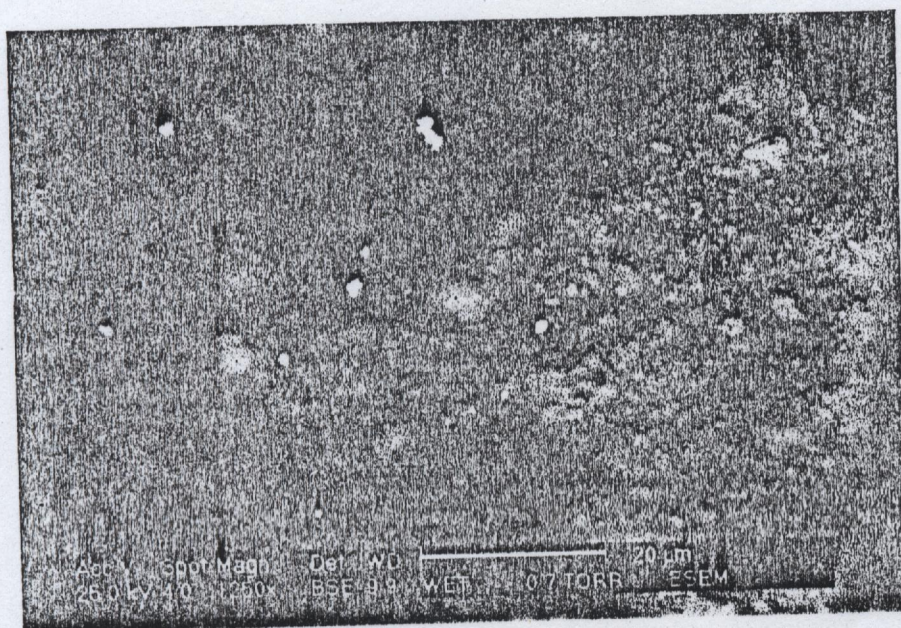


Figure II.44. Photographie 1 de la dispersion du palladium sur le support.

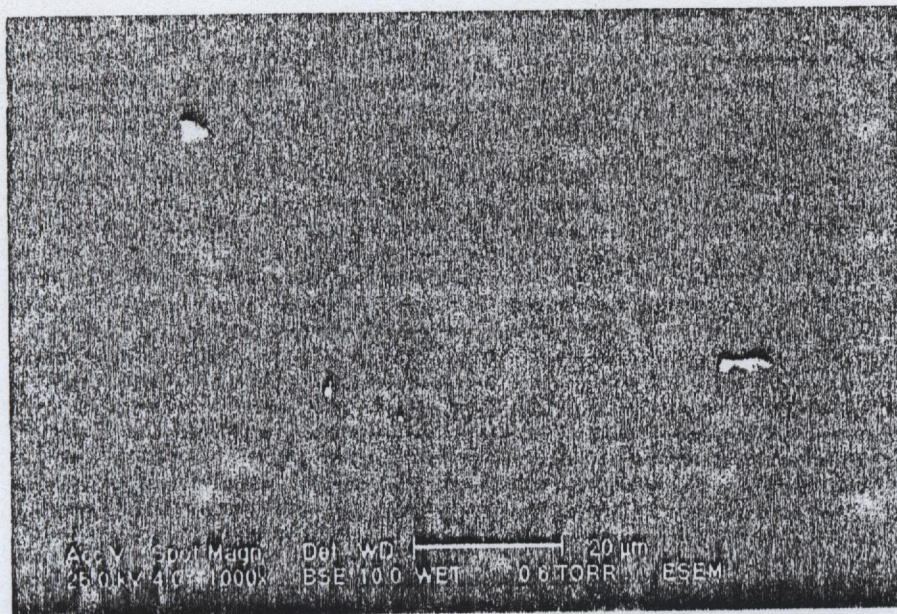


Figure II.45. Photographie 2 de la dispersion du palladium sur le support.

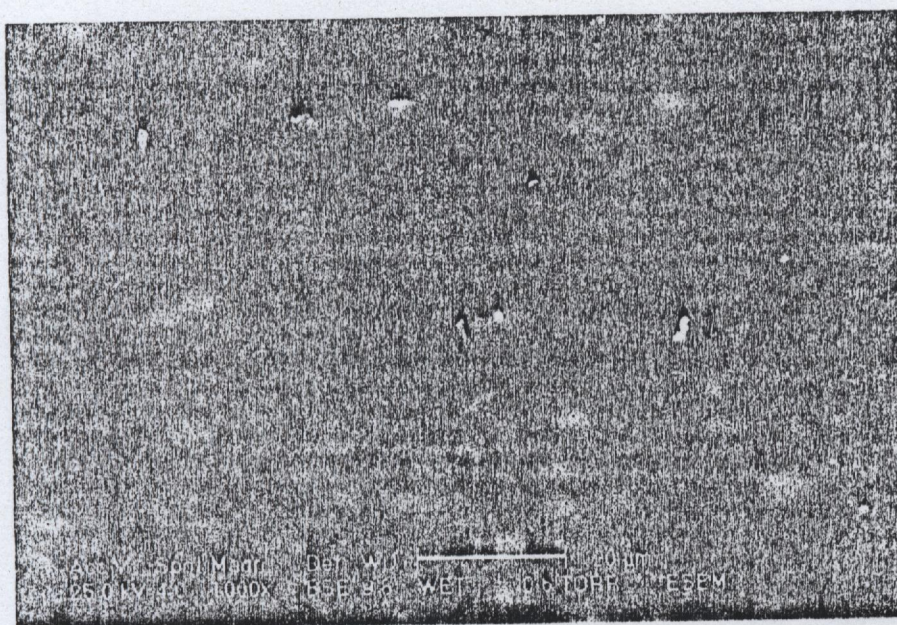


Figure II.46. Photographie 3 de la dispersion du palladium sur le support.

II.3 Discussion générale.

Le but de tout ce travail est l'obtention, à partir d'une argile montmorillonite, d'un matériau microporeux, thermostable et présentant des propriétés acides, et ce, par intercalation d'un polycation de zirconium. Ce matériau fera l'objet d'un support catalytique sur lequel sera déposé du palladium. De ce fait, on a fait varier certains paramètres jugés les plus importants, tels que le temps de vieillissement de la suspension argileuse; le pH du milieu; le rapport Zr_4 /argile; ... Ces paramètres ont une influence directe sur les propriétés finales du produit.

Dans l'eau, l'argile subit un gonflement, ce qui produit une séparation entre les feuillets permettant ainsi l'accès à l'espace interfoliaire. Pour s'assurer d'une expansion maximale, il faut offrir suffisamment de temps aux molécules d'eau de diffuser entre les feuillets d'une façon homogène. Ce temps est estimé dans notre cas à une semaine au minimum. En effet, la figure II.25 montre bien l'effet du temps de vieillissement de la suspension argileuse. On note une amélioration de la distance basale ainsi que la définition de la raie; le diffractogramme d'une suspension ayant vieilli 1 jour uniquement présente une raie large et moins bien définie.

Cependant, il faut signaler le phénomène de l'hydrolyse partielle de l'argile en suspension [57]. En effet, l'ion sodium par exemple, s'échange avec les protons de l'eau hydratante qui finissent par fragiliser le réseau argileux. Yamanaka et Brindley [1] ont pu obtenir de meilleurs résultats en utilisant une suspension préparée à partir d'un mélange eau-acétone. L'eau permet le gonflement de l'argile, tandis que les molécules organiques complexent les particules argileuses hydratées [58], créant un espacement encore plus important.

Quant au précurseur employé et qui est le polyhydroxy de zirconium, il développe une chimie très complexe que l'on n'arrive toujours pas à maîtriser. Sa complexité réside d'abord dans sa rapide polymérisation et ensuite, dans son arrangement. Des études [11] ont montré la présence de $[Zr(OH)_2 \cdot (4H_2O)_4]^{8+}$ formant un tétramère dans les halogénures de zirconium. Les 4 atomes de Zr sont liés entre eux par des groupes OH perpendiculaires à leur plan comme l'indique la figure II.47

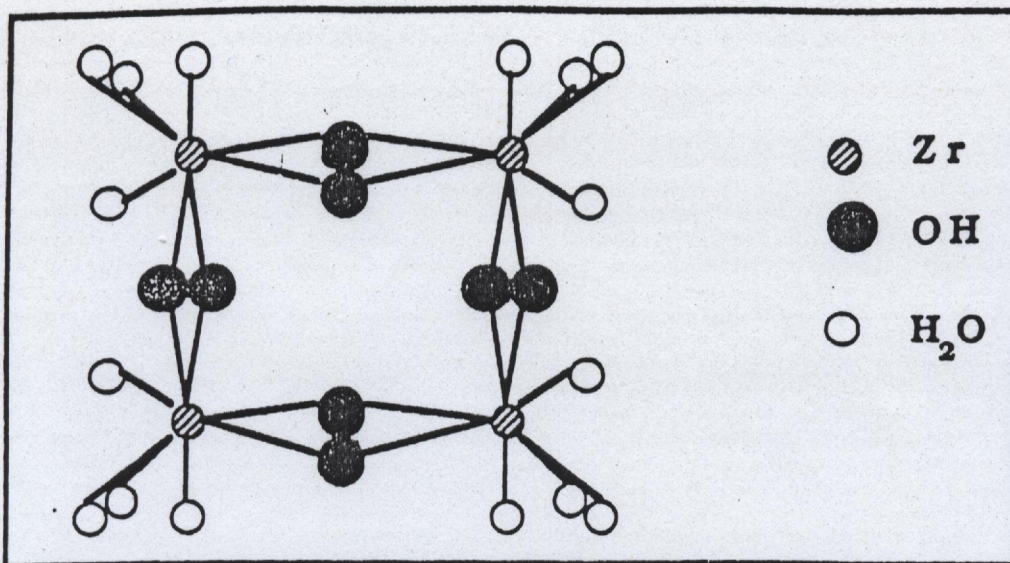


Figure II.47. Schéma de la structure du tétramère du zirconium.

Seulement, cette espèce s'hydrolyse aux coins rapidement pour former un complexe et des protons abaissant ainsi la valeur du pH jusqu'à 1,0 dans certains cas. De ce fait, il devient plus aisé d'expliquer la forte acidité que développe le zirconium en solution aqueuse.

Une grande concentration de zirconium accompagnée d'un temps de vieillissement assez long et une température élevée favorisent davantage la polymérisation (figure II.48) qui ne fait qu'accentuer l'acidité du milieu. Ainsi, et pour éviter la formation d'un trop grand polymère, pour qu'il puisse s'insérer entre les feuillets argileux, il est impératif d'opérer avec de faibles concentrations.

Nous avons montré qu'avec une solution précurseur de zirconium à 0,1M et en adoptant un rapport $Zr_4/\text{argile} = 4 \text{ meq/g}$ et une température d'intercalation de 60°C , nous arrivons à produire un échantillon ponté avec les meilleures valeurs de la distance basale et de la surface spécifique ($17,4 \text{ \AA}$ et $246 \text{ m}^2/\text{g}$) quand l'échantillon est calciné à 400°C . Pour des conditions plus sévères, une chute notable de ces propriétés est observée.

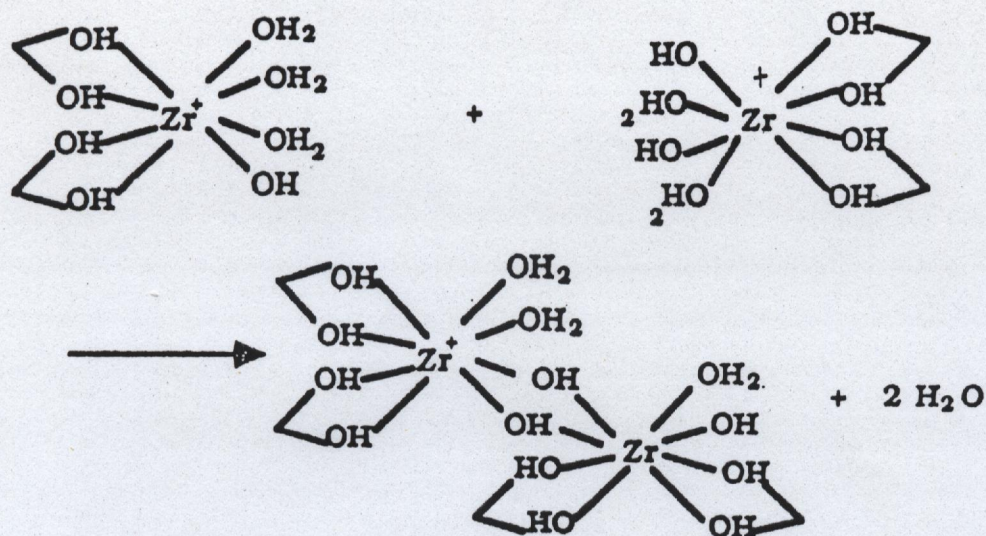


Figure II.48. Réaction de polymérisation des tétramères de zirconium.

En ce qui concerne la température d'intercalation, nous avons montré que son augmentation est favorable jusqu'à une certaine limite. Au delà et s'associant à un faible pH, l'argile est fortement altérée et on peut même penser à une délamination du réseau, c'est à dire un réarrangement face à bord ou bord à bord. L'exemple de l'échantillon intercalé à $90^\circ C$ en est témoin. En effet, son spectre DRX présenté à la figure II.12 montre l'absence totale de raies caractéristiques correspondant aussi bien à un éventuel pontage qu'à la raie propre de la montmorillonite.

L'augmentation du pH par introduction d'une base peut non seulement éviter la destruction du réseau argileux mais permet également de modifier le degré de polymérisation du zirconium.

Selon la méthode d'introduction de NaOH, la polymérisation se trouve conditionnée: elle se fait soit à l'extérieur, soit entre les feuillets argileux. Cependant, et dans tous les cas, il faut signaler la grande difficulté notée pour augmenter le pH, car cela nécessite l'utilisation d'une grande quantité de base.

Le cas le plus intéressant est évidemment où la base est introduite in situ: la réaction de polymérisation se poursuit entre les feuillets et l'oligomère formé sera "piégé" dans l'espace interfoliaire avant qu'il ne soit entièrement polymérisé. En conséquence, on peut conclure que l'espèce cationique est bien entre les feuillets et non à l'extérieur.

L'ajout de la base jusqu'à un pH de 1,80 devrait donner d'assez bons résultats. Cependant, un pH trop élevé conduit à la précipitation du zirconium sous forme de ZrO_2 .

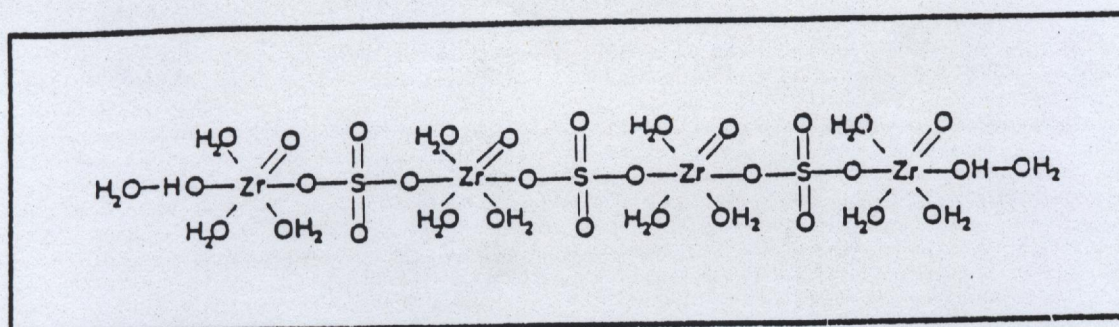
[16] favorisant un resserement dû à la forte interaction entre les groupes OH superficiels résiduels de l'argile et le zirconium. La figure II.27 illustre bien cet effet; Le pseudo pilier formé s'effondre dès 300°C, de plus 4 principales raies apparaissent sur le diffractogramme des rayons X mettant en évidence la formation du précipité ZrO_2 . En dépit de cela, la surface spécifique développée de cet échantillon est assez grande, ce qui prouve qu'il s'agit en fait d'une surface spécifique externe.

Enfin, il faut noter qu'un pH adéquat améliore les propriétés de l'argile à piliers du point de vue homogénéité de la distribution des piliers.

Un schéma très intéressant proposé par Farfan[16] (voir figure II.49) illustre parfaitement l'effet de la méthode d'introduction de la base ainsi que le pH sur la déposition du zirconium. Il montre que le matériau le plus stable s'obtient pour une polymérisation in situ à un pH de 1,9.

En ce qui concerne la sulfatation des piliers de zirconium, la littérature [59,60] montre bien que le système $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ est très complexe. Il dépend d'une part de la méthode de sulfatation et d'autre part du rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$. En effet, la sulfatation réalisée après pontage conduit à l'effondrement des piliers préétablis, par interaction ionique entre le zirconium et les sulfates. En effet, la distance basale chute de 16,7 Å à 10 Å, de même, la surface spécifique passe de 280 m^2/g à 90 m^2/g , à la température de calcination de 400°C. En plus de l'interaction entre le zirconium et les sulfates, ces derniers peuvent également se lier aux groupes Si-O-Si des faces argileuses ainsi qu'à l'ion Al^{3+} de la couche octaédrique.

Certains auteurs [61,62] ont montré que dans un tel cas, on détecte la formation du sel de Hauser ($4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$) et son isomère ($8\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$). Blumenthal [62] a attribué au sel de Hauser la formule développée suivante:



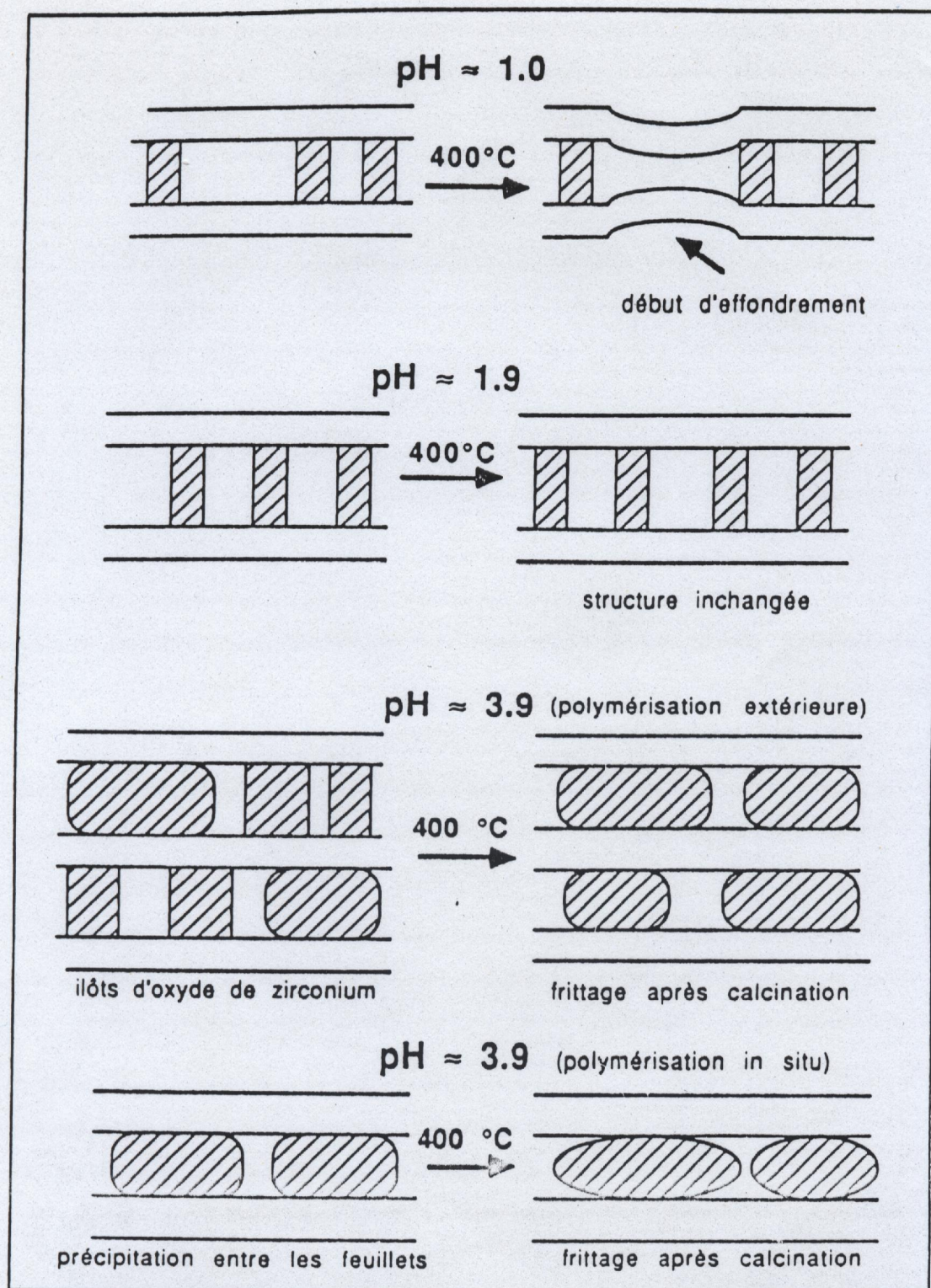


Figure II.49. Représentation schématique de l'effet de la méthode d'introduction de la base et du pH sur l'intercalation [16].

L'insertion d'une telle structure parallèlement entre les feuillets de l'argile justifie bien l'abaissement de la distance basale.

Quant à la sulfatation in situ, le complexe formé est tout autre, il présente la formule [62] $4\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Dans ce cas, une légère amélioration de la surface spécifique et de la distance basale est obtenue.

Les mesures d'acidité ont montré que la sulfatation de l'argile à piliers de zirconium conduit à un matériau plus acide. Par analogie à la zircone sulfatée, et selon Tanabe et al. [63], la forte acidité est attribuée à l'effet attracteur d'électrons, induit par le groupement SO_4 , sur les atomes de Zr voisins selon la figure II.

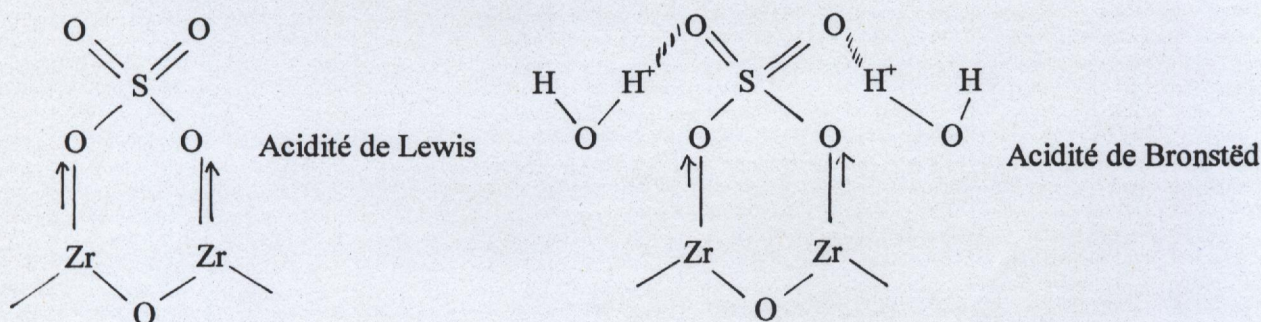
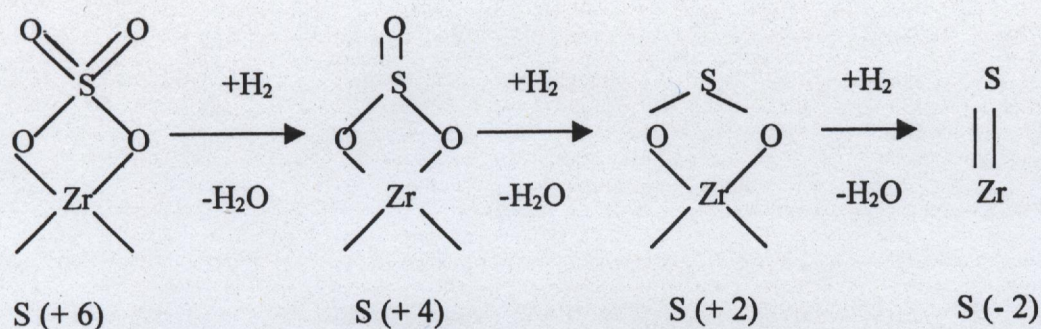


Figure II.50. Structure du site actif des zircons sulfatés proposé par TANABE et al.[63]

L'addition d'une fonction métallique (palladium) à l'argile pontée au zirconium et sulfatée a conduit à un matériau présentant une acidité globale intéressante quand il est calciné aux alentours de $300\text{--}400^\circ\text{C}$ et réduit à 300°C . Au delà de ces seuils de température, l'acidité est fortement altérée.

Pour tenter d'expliquer l'effet de la température de réduction sur l'acidité globale du catalyseur au palladium déposé sur argile à piliers de zirconium et sulfatée, il faut revenir à la structure de la zircone sulfatée proposée par TANABE, dans laquelle l'état d'oxydation du soufre est + 6. Les états possibles d'oxydation du soufre sont + 6, + 4, + 2 et - 2.

A partir de 300°C , en augmentant la température de réduction, on diminue l'état d'oxydation du soufre et donc l'effet inductif et le déficit électronique du zirconium et donc l'acidité de Lewis comme le montre le schéma suivant,



L'étude des spectres IR de pyridine adsorbée, a montré la présence des types d'acidité sur l'argile pontée ZM et sur l'argile pontée et sulfatée. Le rapport Lewis/Bronstéd dépend alors de la température de traitement.

Il s'avère nécessaire de signaler que l'augmentation de l'acidité due à la sulfatation s'accompagne toutefois d'une altération importante de la porosité. La mésoporosité observée quand l'échantillon n'est pas sulfaté disparaît pour laisser place à une microporosité qui se traduit par une boucle d'hystérésis très mince.

En présence d'une base telle que la pyridine, la double liaison S=O est délocalisée partiellement, provoquant l'augmentation de la disponibilité des électrons du site basique par effet inductif. En conséquence la pyridine s'adsorbe sur les sites acides de Lewis du métal. De même, une acidité de Brønsted se développe lorsque les molécules d'eau s'adsorbent sur le métal central. En effet, un proton se libère par polarisation de la structure b.

Enfin, il s'avère nécessaire de signaler que l'augmentation importante de l'acidité s'accompagne toutefois d'une altération importante de la porosité. Ainsi, l'utilisation de ce matériau dans des réactions nécessitant une sélectivité de forme se trouve pénalisée.

L'imprégnation de palladium sur l'argile intercalée au zirconium est en fait la phase finale de la préparation du catalyseur. Seulement, les faibles valeurs de la dispersion ainsi que l'agglomération du métal et qui est bien reprise sur les photos de l'ESEM semblent confirmer que cette imprégnation est très hétérogène et reste perfectible. La recherche d'une méthode pour une meilleure imprégnation s'impose et ce, dans le but d'obtenir une distribution homogène du palladium sur le support.

CONCLUSION

Le but de ce chapitre est la préparation d'un matériau à base de montmorillonite, suffisamment acide pour pouvoir être utilisé comme support catalytique dans les réactions de réarrangement de squelette des n-paraffines via un mécanisme bifonctionnel. La propriété de gonflement de la montmorillonite est judicieusement exploitée pour intercaler un polycation de zirconium entre les feuillets de l'argile. L'oxyde de zirconium est choisi pour les propriétés acides remarquables qu'il développe lorsqu'il est sulfaté.

C'est ainsi que les conditions opératoires suivants de pontage et de sulfatation conduisant à un matériau présentant les meilleures caractéristiques texturales et la meilleure stabilité thermique, ont été sélectionnées:

- temps de vieillissement de la suspension argileuse = 7 jours,
- température d'intercalation = 60°C,
- rapport $Zr_4/argile = 4 \text{ meq/g}$,
- temps d'intercalation = 2 heures,
- sulfatation in-situ avec un rapport $SO_4^{2-}/Zr = 0,35$

L'imprégnation de 1% en poids de palladium sur le support montmorillonite à piliers de zirconium et sulfatée a conduit à définir un catalyseur présentant pratiquement les mêmes caractéristiques physiques que le support montmorillonite pontée et sulfatée et dans les mêmes conditions de traitement thermiques précitées.

Une meilleure dispersion n'est pas recherchée dans notre cas, vu que l'utilisation d'un tel catalyseur est sollicitée dans un mécanisme bifonctionnel (la présence d'une fonction hydrogénante-déshydrogénante est suffisante).

C'est l'objet du chapitre III de la présente thèse, dans lequel nous développons les résultats des tests catalytiques de l'hydroconversion des n-paraffines sur le catalyseur au palladium déposé sur montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée.

Références bibliographiques.

1. YAMANAKA S. BRINDLEY G. W., *Clays Clay Miner.* 27 (2) (1979) 119-124.
2. VAUGHAN D. E. W. , LUSSIER R. J. & MAGEE J. S. U.S. Patent, 4 (1979) 90,176.
3. LUSSIER R. J., MAGEE J. S. & VAUGHAN D. E. W. *Proc. 7th Canadian symp.Catal.* (Wanke S. E. & Chakrabarty S. K. , eds.) (1980).
4. KIKUCHI E. , MATSUDA T. , UEDA J. & MORITA Y. *Appl. Catal.* 16 (1985) 401-410.
5. BURCH R. & WARBURTON C. I. , *J. Catal.* 97 (1986) 503-510.
6. BURCH R. & WARBURTON C. I. , *J. Catal.* 97 (1986) 511-515.
7. BARTLEY G. J. J. & BURCH R. , *Appl. Catal.* 19 (1985) 175-185.
8. BARTLEY G. J. J. & BURCH R. *Appl. Catal.* 28 (1986) 209-221.
9. OCELLI M. L. *J. Mol. Catal.* 35 (1986) 377-389.
10. CLEARFIELD A. & VAUGHAM P. A. *Acta Cryst.* 9 (1956) 555-558.
11. MUHA G. M. & VAUGHAM P. A. *J. Chem. Phys.* 33 (1960) 194-199.
12. PINNAVAIA T. J. *Heterogeneous catalysis, Proc. 2nd Symp. of the Industry. Texas A. & M. University, (1984) ap 1-4.*
13. HOLM V. C. F. & BAILEY G. C. U.S. Patent, 3 (1962) 32, 599.
14. E. M. FARFAN TORRES & P. GRANGE , *Cata. Sci. And Techn.* 10, (1991) 103-108.
15. DEMRI D. "Thèse de magister", Sétif (1986).
16. E. M. FARFAN TORRES, O. DEDEYKER, P. GRANGE, (1991), 337-342.
17. HINO M., ARATA K., J. C. S. *Chem. Comm.* 24 (1979) 1148.
18. S. CAILLERE , S. HENIN et MATUREAU "Les argiles", Ed. Sepmma, Paris (1989) 38,39.
19. OUAHAS R. "Eléments de radiocristallographie ", Ed. OPU, Alger (1980) 70-80.
20. J. P. EBERHART " Méthodes physiques d'étude des minéraux solides " Doin Ed. Paris (1976).
21. GURVITSH L. *J. Phys. Chem. Soc. Resers.* 47 (1915) 805.
22. K. S. W. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI , J. ROUQUEROL & T. SIEMIENIEWSKA , *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985) 603.
23. BRUAUNER S. , L. S. DEMING, W. S. DEMING et E. TELLER, *J. Amer. Soc.* 62 (1940) 1723.
24. LAMBERT B. et D. H. P. PEEL, *Proc. Royal Soc. London*, A144 (1934) 205.
25. LANGMUIR I. , *J. Amer. Chem.Soc.* 38 (1916) 2221 et 40 (1918) 1361.
26. FRENDLICH H. , *Trans. Faraday Soc.*, 47 (1951) 88.
27. TEMKIN M., *Zh. Fiz. Khim.* , 14 (1941) 296.
28. BRUAUNER S. , EMETT P. H. et TELLER E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.
29. HALSEY G. D. , *Chem. Phys.* 16 (1948) 931.
30. HARKINS W. D. & JURA G. , *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1366.
31. LIPPENS B. C. , LINSEN B. G. & de BOER T. H. , *J. CATAL.* 3 (1962) 32.
32. DUBININ M. M. & RADUSHKEVICH L. V. *Proc. Acad. Sci. USSR*, 55 (1974) 331.
33. POLANY M. *Verb. Deutsh. Phyruk* , 16 (1914) 1012.
34. DUBININ M. M. & ASTAKHOV V. A. *Adv. Chem. Soc.* , 102 (1971) 69.

35. HORVATH G. & KAWAZOE K. , J. Chem. Eng. Japan, 16 (1983) 470.
36. GORDON M. BARROW, Physical Chemistry , Mc Graw Hill Ed. (1988).
37. THOMSON W. , Phil. Mg. S. 42 (1871) 448.
38. BARETT E. P. , JOYNER L. G. & HALENDA P. H. , J. Amer. Chem. Soc. 73 (1951) 373.
39. BENESI H., J.Amer. Chem. Soc. 78 (1956) 5490.
40. WEBB A. N. , Ind. And Eng. Chem. 49 (1957) 261.
41. BARTH R. T. & BALLOU E. V. , Anal. Chem. 33 (1961) 1081.
42. MAPES J. E. & EISHENS R. R. , J. PHYS. Chem. 65 (1961) 1146.
43. PLISKIN W. A. & eiskens r ; r ; , J. Phys. Chem. 59 (1955) 1156.
44. TOMIDA M. , TANAKA T. , IWASAWA Y. & OGASAWARA S. , Chem. Lett., 375 (1973).
45. TOUBEK J. , VOLV J. & PASEK J. , J. Catal. 38 (1975) 385.
46. MIEVILLE R. L. , J. Catal. 74 (1982) 196-198.
47. RICHARDSON R. L. & BENSON S. W. J. , Phys. Chem. 61 (1957) 405.
48. PARRY E. P. J. Catal. 2 (1963) 271-379.
49. TANABE K. , MISONO M. , ONO Y. , HATTORI H. "New Solid Acids and Bases : Their catalytic properties, Studies in Surface. Sci. And Catalysis 51, Elsevier, (1989).
50. DUCHAUFOR P. " Précis de pédologie " ed. Masson et Cie, Paris (1974).
51. MOHALLEBI F. " Thèse de magiter " Alger (1983).
52. AMPHLETT C. B., MC DONALD L.A & REDMAN M. J., J. Inorg. Nucl. Chem., 107 (1987) 557-565.
53. A. GIL , A. MASSINON & P. GRANGE, Microporous mater. 4 (1995) 369-378.
54. BENESI H. A., CURTIS R. M., STUDER H. P., J. catal. 10 (1968) 328-335.
55. CLEARFIELD A. , Inorg. Chem. 3 (1) (1961) 146-148.
56. BASILA M. R. , KANTNER T. R. & RHEE K. H. , J. Phys. Chem. , 68 (1964) 3197-3207.
57. JACKSON M. L. Clays clay min. 11th Nat. Conf. On clays and clay min. (1962) 29-46.
58. NOVICH B. E. & MARTIN R. T. , Clays clay min. , 31 (3) (1983) 235-238.
59. CLEARFIELD A. , Inorg. Chem. , 26 (1987) 4240-4244.
60. PASCAL P. " Nouveau traité de Chimie Minérale " Tome IX, Titane , Zirconium, Thorium. Ed. Masson & Cie (1963).
61. HAUSER O. & HERZFELD H. , Z. Anorg. Chem. , 67 (1910) 369-1910.
62. BLUMENTHAL W. B. 3The chemical behaviour of zirconium " Van Nosttrand Corp. Inc. , (1958) 240-278.
63. TANABE K. , ITOH M. , MORISHIGE K. & HATTORI H. Proc. Int. Symp. Prep. Catal. Brussels (1975) 65.

INTRODUCTION

Les catalyseurs supportés et notamment les catalyseurs métalliques supportés, sont une classe particulièrement importante de catalyseurs dont les performances sont étroitement liées aux conditions de leurs préparation et en particulier du support. Comme mentionné précédemment, le chapitre II était entièrement consacré à la préparation et la caractérisation du catalyseur afin de tirer le meilleur parti possible des paramètres de synthèse, avec le but de mettre au point un catalyseur bifonctionnel actif et sélectif dans les réactions d'isomérisation des alcanes linéaires.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à l'hydroconversion et plus particulièrement à l'isomérisation des n-paraffines légères ($n\text{-C}_5$, $n\text{-C}_6$ et $n\text{-C}_7$) en présence du catalyseur palladium déposé sur montmorillonite pontée et sulfatée (PdZMS).

L'activité de ce dernier, sera comparée à celles des catalyseurs au palladium supporté respectivement sur zircone sulfatée (PdZS) et sur γ alumine (PdAl).

III.1 Conditions opératoires des tests catalytiques.

L'étude de la réaction d'hydroconversion des n-paraffines ($n\text{-C}_5$, $n\text{-C}_6$ et $n\text{-C}_7$) est réalisée en phase gazeuse dans un microréacteur à flux opérant à pression atmosphérique et schématisé par la figure III.1.

Le catalyseur de masse variant de 50 à 200 mg selon le catalyseur étudié, est finement broyé et dilué dans un volume de 1 cm^3 de quartz broyé. L'ensemble est introduit dans un réacteur en verre à lit fixe de type tubulaire. Les tests catalytiques sont réalisés en régime dynamique stationnaire dans des conditions isothermes et isobares.

L'introduction du réactif est assurée en faisant passer le flux d'hydrogène par un saturateur contenant l'hydrocarbure désiré ($n\text{-C}_5$, $n\text{-C}_6$ et $n\text{-C}_7$). La tension de vapeur de l'hydrocarbure est déterminée par la température du saturateur. Cette tension de vapeur

est fixée à 60 mm Hg, ce qui conduit à définir la température du saturateur pour chaque hydrocarbure de la manière suivante [1]:

Hydrocarbure	Température du Saturateur (°C)
n-C ₅	-22
n-C ₆	5
n-C ₇	30

Le catalyseur est initialement prétraité sous flux d'hydrogène pendant une demi heure à la température du test catalytique. Le flux d'hydrogène est passé ensuite à travers le saturateur entraînant avec lui l'hydrocarbure vers le réacteur catalytique. Après 10 à 15 minutes (le temps que le débit se stabilise), nous procédons au prélèvement des échantillons des produits de réaction, à l'aide d'une boucle échantillonneuse connectée directement à un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

III.2 Analyse des produits de la réaction et exploitation des résultats.

L'analyse des produits de réaction se fait par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil équipé d'une colonne capillaire de 100 m de long et de 25 mm de diamètre (WCOT- Sil 5).

La durée d'une analyse chromatographique est d'environ 40 minutes dans des conditions isothermes de la colonne à 30°C.

Dans ce paragraphe, définissons les grandeurs caractéristiques qui permettent de caractériser l'activité catalytique de l'échantillon étudié. Ces paramètres sont définis à partir des résultats obtenus lors des analyses chromatographiques.

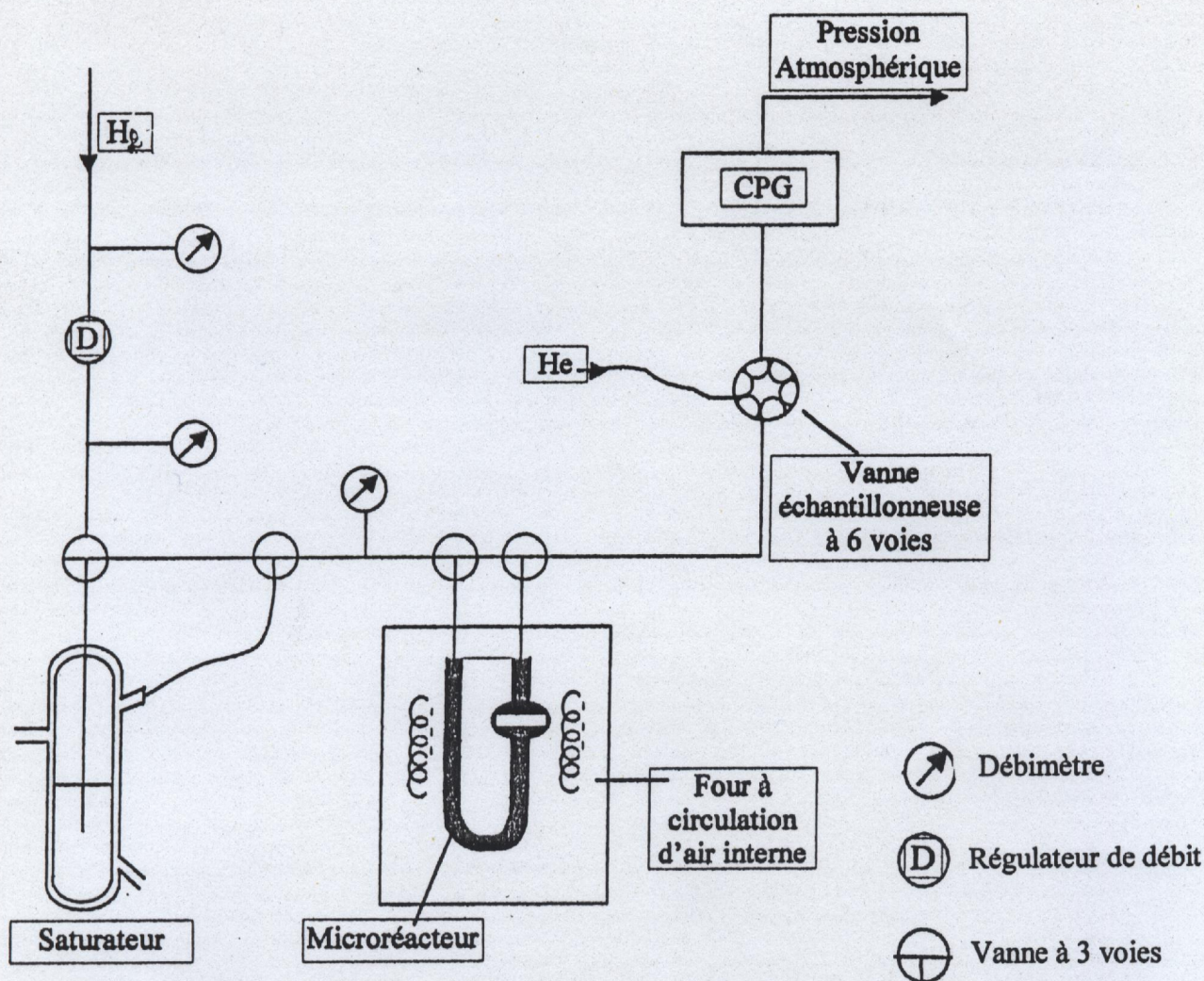


Figure III.1. Schéma de l'installation de l'hydroconversion des hydrocarbures.

L'analyse quantitative des différents produits se fait à partir des surfaces S_i des pics chromatographiques (i étant un produit de la réaction), qui sont proportionnelles aux masses m_i des produits. Vu que le détecteur n'a pas la même sensibilité vis à vis de chaque produit, ces surfaces sont ensuite corrigées par les facteurs de Dietz [2], d'où la relation entre la masse m_i de la surface i ayant traversé le détecteur, et la surface S_i du pic:

$$m_i = S_i / K_i \quad \text{et} \quad N_i = S_i / M_i \cdot K_i$$

où K_i est le facteur de Dietz du produit i ,
 N_i , le nombre de moles du produit i ,

m_i , la masse du composé i .

M_i , la masse molaire du composé i .

A partir de ces données, on peut définir les grandeurs suivantes :

- Si, la sélectivité molaire du composé i par rapport à l'ensemble des produits formés,

$$S_i = 100 (N_i / N_T)$$

où N_T est le nombre total de moles de produits formés, $N_T = \sum N_i$

- α , le pourcentage de conversion qui représente le pourcentage de molécules transformées pendant la réaction. Il est fonction de la molécule sonde, de la température, de la masse de catalyseur, du flux de l'hydrocarbure et du rapport n_{H_2}/n_{HC} .

$$\alpha = [N_T / (N_T + N_d)] \cdot 100$$

où N_d est le nombre de réactifs n'ayant pas réagi.

III.2.1 Calcul de la vitesse globale.

Pour déterminer la vitesse de réaction en réacteur dynamique isotherme, considérons la réaction $A \rightarrow B$ dans un réacteur opérant à flux continu F . Une masse de catalyseur comprise dans une mince tranche du lit catalytique convertit à l'instant t , dans l'unité de temps, dn_A moles de A .

Soit $\zeta_{mol} = \text{degré d'avancement} = (n_A - n_A^0) / \sigma_A$

Où σ_A est le coefficient stochiométrique de la réaction;

n_A , le nombre de moles A au temps t ;

n_A^0 , le nombre de moles initiales de A .

$$\xi = dn_A \text{ avec } \sigma_A = 1$$

Le taux de conversion passe de la valeur α à $\alpha + d\alpha$; on obtient alors

$$-dn_A/dt = r dW = F d\alpha.$$

où r est la vitesse spécifique en moles. $g^{-1} \cdot s^{-1}$;

W, la masse du catalyseur en g;

F, le flux en moles .s⁻¹.

Par conséquent, $dW/F = d\alpha/r$.

Si le taux de conversion α à la sortie du réacteur est faible ($\alpha < 10\%$), on a

$W/F = \alpha/r = \tau$. Cette grandeur exprimée en s.g.mol⁻¹, caractérise le temps de contact du réactif sur le catalyseur.

La vitesse spatiale VVH s'exprime alors $VVH = M/\tau$ où M est la masse molaire du réactif en g.mol⁻¹.

Dans notre cas, la vitesse spatiale est calculée à partir du débit total du flux gazeux (hydrocarbure + H₂) délivré par le débitmètre placé en aval du saturateur, de la manière suivante:

- Calcul de la vitesse spatiale.

Le mélange constitué d'hydrocarbure et d'hydrogène est introduit dans le microréacteur à une température T₁, avec un débit V₁.

Si on considère le mélange gazeux comme un gaz parfait, on a $P_T \cdot V_1 = n_T R T_1$

où P_T est la pression du mélange formé par l'hydrocarbure et l'hydrogène,

V₁, volume du mélange gazeux traversant le réacteur en une minute,

n_T, nombre total de moles du flux gazeux (n_{HC} + n_{H2}),

R, constante des gaz parfaits,

T₁, température du saturateur.

et à 0°C, $P_T V_0 = n_T R T_0$ où V₀ est le volume du mélange gazeux traversant le réacteur en une minute à 0°C,

T₀, la température absolue.

d'où $V_1/V_0 = T_1/T_0$.

D'autre part, à 0°C, 1 mole de gaz occupe un volume de 22414 ml, ce qui donne:

$$n_T = V_0/22414 = V_1(T_0/T_1) \cdot 1/22414.$$

De plus, $P_{HC} V_1 = n_{HC} R T_1$ et comme $P_T V_1 = n_T R T_1$ on a $P_{HC}/P_T = n_{HC}/n_T$ ce qui implique que $n_{hc} = n_T \cdot (P_{HC}/P_T)$.

Si on définit la VVH en moles d'hydrocarbure par gramme de catalyseur et par seconde, elle sera donnée par l'équation:

$$VVH = (P_{HC}/P_T) \cdot V_1(T_0/T_1) \cdot M / (60.22414 \cdot W)$$

Le calcul de la vitesse globale est réalisé dans le cas général par intégration de l'équation:

$$W/F = \int d\alpha / r \quad (1)$$

Pour une réaction du premier ordre $r = KP_A$, le composé A est injecté à l'entrée du réacteur avec un flux molaire F^0 , sous la pression partielle de P_A . En tout point du réacteur on a

$$F_A = F^0 (1-\alpha) \quad \text{et} \quad F_B = F^0 \cdot \alpha$$

avec $F_A + F_B = F^0 = \text{constante}$.

On a également $P_A = P \cdot F_A / (F_A + F_B) = P \cdot (1-\alpha)$ et $P_B = P \cdot \alpha$

Où P_A est la pression partielle du composé A;

P_B , la pression partielle du composé B;

P , la pression totale en hydrocarbures.

Donc pour une réaction du premier ordre $r = K \cdot P \cdot (1-\alpha)$.

En remplaçant la valeur de r dans l'équation (1) et après intégration, la constante de vitesse de la réaction s'écrit aisément

$$K = 1/P \cdot F/W \cdot \ln (1/1-\alpha) \quad (2)$$

où K est la constante de vitesse en $\text{mole} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$;

P , la pression totale en hydrocarbure en atm;

F , le flux d'hydrocarbure en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$;

α , le pourcentage de conversion de l'hydrocarbure.

Cette constante dépend de la température selon l'équation d'Arrhénius:

$$K = \text{cste} \cdot \exp(-E_A/RT) .$$

où R est la constante des gaz parfaits;
 T , la température en Kelvin;
 E_A , l'énergie apparente d'activation de la réaction de transformation de l'hydrocarbure.

La détermination de l'énergie apparente d'activation de la réaction est un élément essentielle dans la comparaison des réactivités entre les échantillons.

Pour un régime stationnaire, il a été montré [3] que le tracé du graphe $\ln K = f(1/T)$ est une droite de pente $-E_A/R$

D'après (2), la vitesse r s'écrit

$$r = F/W \cdot \ln(1/1-\alpha)$$

La vitesse r se note enfin

$$r = \ln(1/1-\alpha) \cdot (V \cdot d / W \cdot M \cdot t)$$

En utilisant cette formule, on peut calculer, pour chaque test catalytique, la vitesse de réaction globale en considérant le pourcentage de conversion de la molécule sonde de départ.

III.2.2 Vérification du régime cinétique.

En présence de systèmes catalytiques nouveaux, il est indispensable de s'assurer que les expériences sont réalisées dans des conditions non diffusionnelles.

En effet, au cours d'une réaction gaz-solide, un certain nombre de processus chimiques est mis en jeu. Ces processus sont regroupés en deux régimes:

- régime chimique, où la vitesse de la réaction est contrôlée par le site catalytique,
- régime diffusionnel, où la vitesse est régie par le transport de matière par diffusion externe et interne ou par phénomène secondaires.

Il est donc indispensable de choisir des conditions expérimentales dans lesquelles, le régime est contrôlé par la réaction sur le site catalytique, c'est à dire dans un domaine où

l'équation de vitesse $r \approx \alpha.F/W$ (pour des conversions faibles) est toujours vérifiée, et donc où il n'y a pas d'influence de la diffusion interne et externe.

La variation linéaire de la conversion avec l'inverse de la vitesse spatiale indique que la diffusion externe n'est pas limitante de la cinétique globale. Nous avons systématiquement tracé ces courbes pour chaque catalyseur et hydrocarbure étudiés.

Le tracé d'Arrhénius $\ln r = f(1/T)$ lors des mesures des énergies d'activation apparentes, permet de définir si la cinétique est limitée par la diffusion interne dans les pores du catalyseur. Ce tracé ne devra montrer aucun changement de pente de moitié indiquant la présence diffusionnel interne. En effet, un accroissement de la température, provoque une augmentation de la vitesse, mais aussi du critère de Thiele [4] quand la diffusion interne devient importante.

De ce fait, la fraction de surface réactive diminue alors et nous n'observons plus une augmentation globale de la vitesse de réaction comme elle aurait dû être, si toute la surface était uniformément accessible aux molécules réactives. Dans ce cas, l'énergie d'activation apparente observé est de moitié la valeur de l'énergie d'activation de la réaction parasitée.

III.3 Résultats des tests catalytiques.

Dans ce paragraphe, nous allons exposer les résultats obtenus lors des études de mesure des propriétés catalytiques du palladium déposé sur montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée. Sur ce support, nous avons imprégné 1% de palladium par échange cationique. Le catalyseur résultant sera noté PdZMS. Les résultats obtenus seront comparés à ceux obtenus sur les catalyseurs 1% Pd supporté sur γ -alumine (PdAl) et sur zircone sulfatée (PdZS) : l'alumine est un oxyde connu pour être "neutre" ne présentant aucune activité catalytique, le palladium sera donc le seul site actif; la zircone sulfaté possède des propriétés acides très accrues qui contribuent aux performances catalytiques du palladium.

III.3.1 Détermination des conditions opératoires où les processus diffusionnels sont négligeables.

Il est important de décrire un domaine de conversion assez vaste et ce pour plusieurs raisons:

- l'évolution des produits de la réaction en fonction du taux de conversion nous permet de déterminer les distributions à taux de conversions proche de zéro ,
- selon le support utilisé, les catalyseurs résultants peuvent présenter des différences d'activité assez importantes et la comparaison de ces catalyseurs doit s'effectuer à isoconversion ,
- une étude cinétique, de la réactivité des catalyseurs quand elle est entreprise, doit se réaliser à des temps de contact où les phénomènes de diffusion sont négligeables.

Pour travailler à des conversions différentes, il faut faire varier le rapport W/F (W: masse du catalyseur et F: flux d'hydrocarbure). On peut donc fixer la masse du catalyseur et faire varier le flux de l'hydrocarbure, ou encore, pour avoir des conversions assez faibles dans le cas d'un catalyseur actif, il faut diminuer la masse du catalyseur sans toutefois que la poudre ne recouvre plus entièrement le fritté du réacteur: l'hydrocarbure ne traverse plus alors le lit catalytique et les conversions sont faussées.

Une étude systématique de l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de contact W/F a été réalisé sur ces trois catalyseurs.

La figure III.2 (a-b-c) donne la conversion du n-C₅, nC₆ et n-C₇ respectivement sur PdZMS à 300°C, PdAl à 320°C et PdZS à 300°C.

Les différentes droites obtenues passent par l'origine et montrent ainsi l'absence d'une influence diffusionnelle externe dans nos conditions de travail.

D'autres résultats expérimentaux peuvent montrer l'existence ou l'absence de processus diffusionnels internes. C'est le cas de mesures réalisée pour la détermination

de l'énergie d'activation apparente. Dans nos expériences (voir paragraphe III.3.4) et dans le domaine de température allant de 250 à 350°C, nous n'observons pas de cassures de la courbe $\ln V = f(1/T)$. Ce qui prouve que dans ce domaine de température, les processus diffusionnels internes n'interviennent pas.

III.3.2 Influence du taux de conversion sur la distribution des produits de la réaction.

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'évolution de la sélectivité des produits de la réaction des n-paraffines n-C₅, n-C₆ et n-C₇, en fonction du taux de conversion. Cette approche est très intéressante dans la mesure où elle nous conduit à définir, par extrapolation à conversion nulle, la distribution initiale en produits de la réaction.

Les figures III.3 (a-b-c), III.4 (a-b-c) et III.5 (a-b-c), donnent respectivement l'évolution de la sélectivité en produits de la réaction à 300°C du n-C₅, n-C₆ et n-C₇ pour les trois catalyseurs PdZMS, PdAl et PdZS. Les tableaux III.1 (a-b-c) résument pour chaque hydrocarbure étudié les distributions initiales obtenues pour nos différents échantillons de catalyseurs ainsi que la vitesse calculée à isoconversion égal à 10%.

a) Réaction du n pentane.

La réaction du n-pentane sur le catalyseur PdZMS conduit à l'isopentane avec une sélectivité de 100% à 300°C. Aucun produit de craquage n'est obtenu à cette température quand on fait varier le taux de conversion, et la sélectivité en isomérisation reste pratiquement égale à 100%. Les mêmes résultats sont obtenus sur le catalyseur PdZS, sauf que la réactivité de ce dernier est 5 à 6 fois plus grande que celle de PdZMS.

L'activité de PdAl dans la réaction du n-C₅ à 320°C est très faible, et on observe un peu de produits de craquage qui se forment. La sélectivité en craquage passe de 3 à 10 % quand le taux de conversion augmente de 5 à 13 % environ. Les produits de craquage sont essentiellement issus d'une réaction de déméthylation (formation de C₁ et C₄).

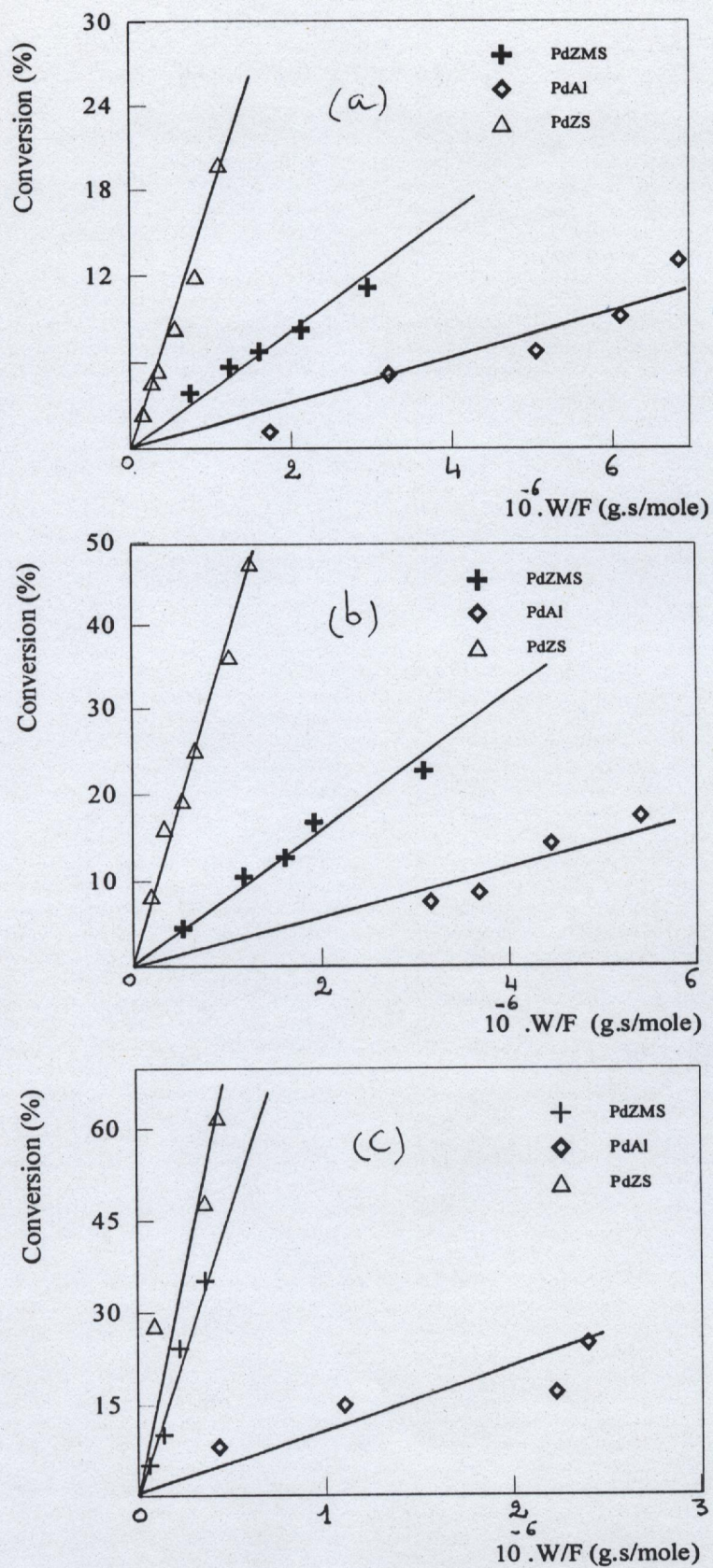


Figure III.2 (a-b-c). Taux de conversion α (%) en fonction du temps de contact (W/F) en g.s/mole, pour : a) $n C_5$, b) $n C_6$, c) $n C_7$.

On observe également en plus de la formation de l'isopentane, du cyclopentane par cyclisation 1-5 du n-pentane et dont la sélectivité a tendance à diminuer quand le taux de conversion augmente.

b) Réaction du n hexane.

La réaction du n C₆ sur le catalyseur PdZMS à 300°C, conduit à une sélectivité en isomérisation très grande et proche de 100%. Parmi les isomères du n-C₆, les isomère monobranchés, le 2méthylpentane et le 3méthylpentane (2MP et 3MP) sont majoritaires, avec respectivement 55% et 37%. Les isomères dibranchés, le 2,2 diméthylbutane et le 2,3 diméthylbutane (2,2 DMB et 2,3 DMB) représentent quant à eux, 6% seulement de sélectivité. Il n'y a pas donc de produits de craquage à cette température. Notons que la distribution de ces produits de réaction est très peu affectée par le taux de conversion.

Sur γ -alumine, le palladium présente des propriétés catalytiques tout à fait différentes. En effet, on note que les réactions de craquage, essentiellement, les réactions de déméthylation (formation de C₁ et C₅), sont très importantes. Ce craquage augmente avec la conversion au détriment des autres sélectivités en particulier celle de la cyclisation 1-5 (formation de méthylcyclopentane (MCP)). Extrapolée à un taux de conversion nulle, la sélectivité en cyclisation 1-5 représente 32% environ et celle du craquage 30%. On note également la formation d'isomères monobranchés du n-C₆ avec une sélectivité de l'ordre de 37%. Il n'y a pas d'isomères dibranchés du n-C₆ qui se forment, et la cyclisation 1-6 (formation de benzène (Bz) et de cyclohexane (cC₆)) est très faible à cette température. Notons enfin que le catalyseur PdAl est environ 4 fois moins actif que le catalyseur PdZMS.

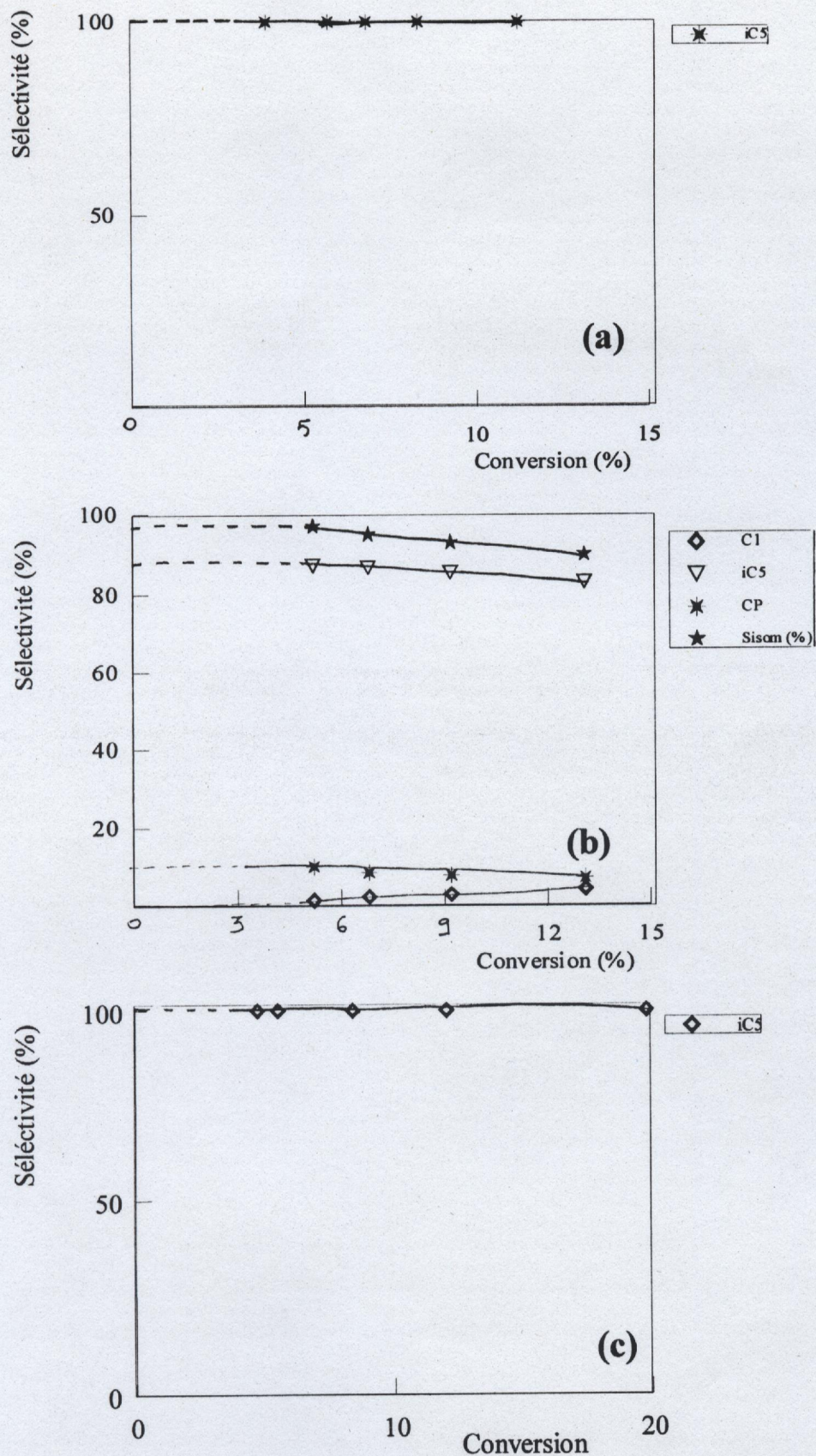


Figure III.3 (a-b-c). Evolution des produits de la réaction du $n\text{-C}_5$ sur :
a) PdZMS, b) PdAl, c) PdZS.

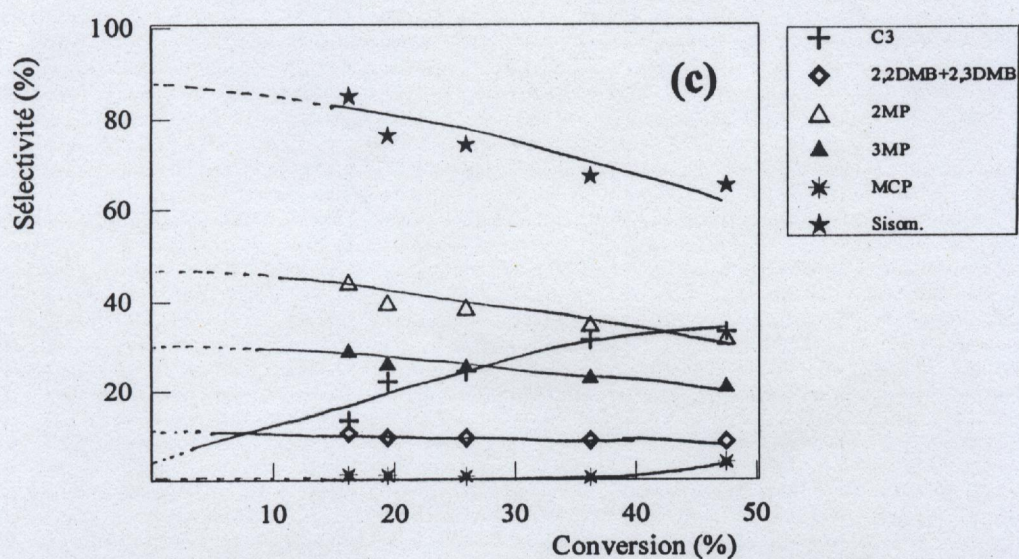
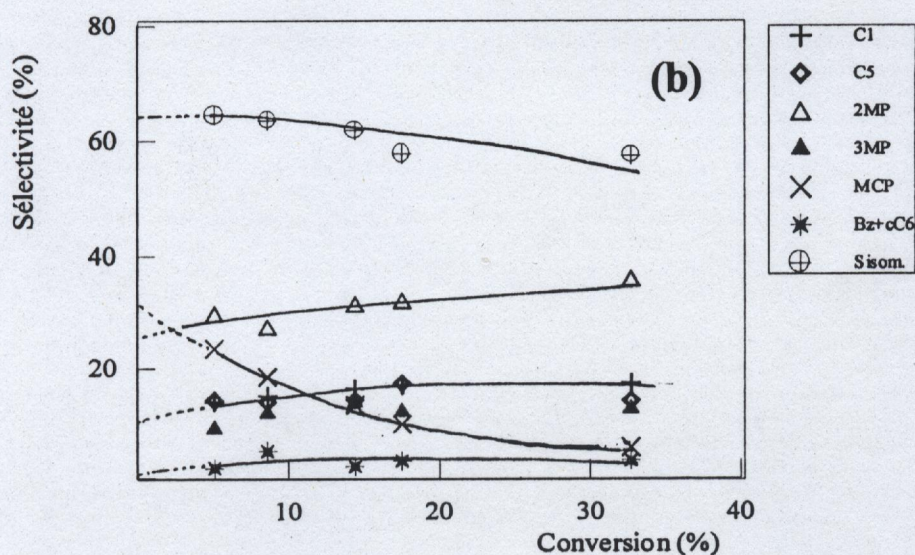
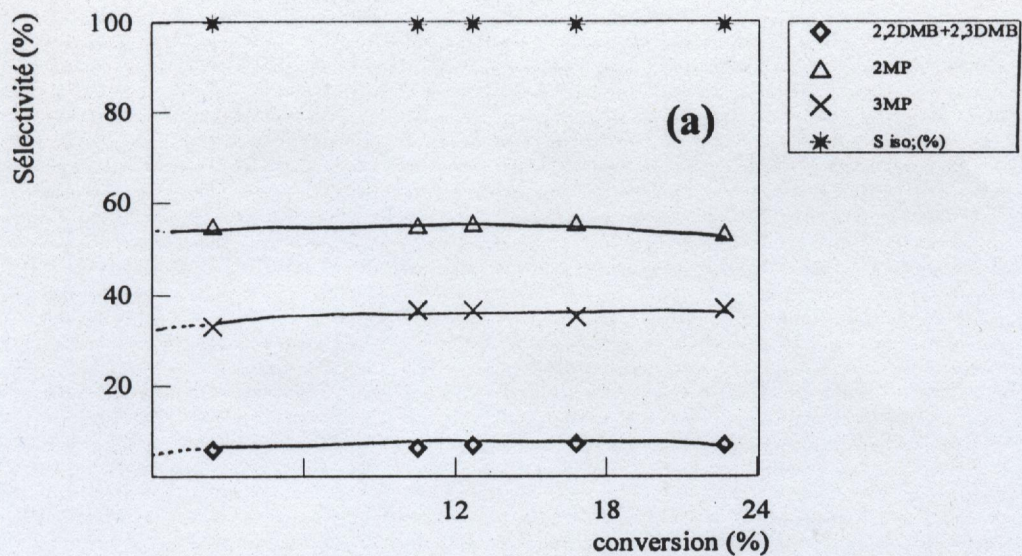


Figure III.4 (a-b-c). Evolution des produits de la réaction du $n\text{C}_6$ sur :
a) PdZMS, b) PdAl, c) PdZS.

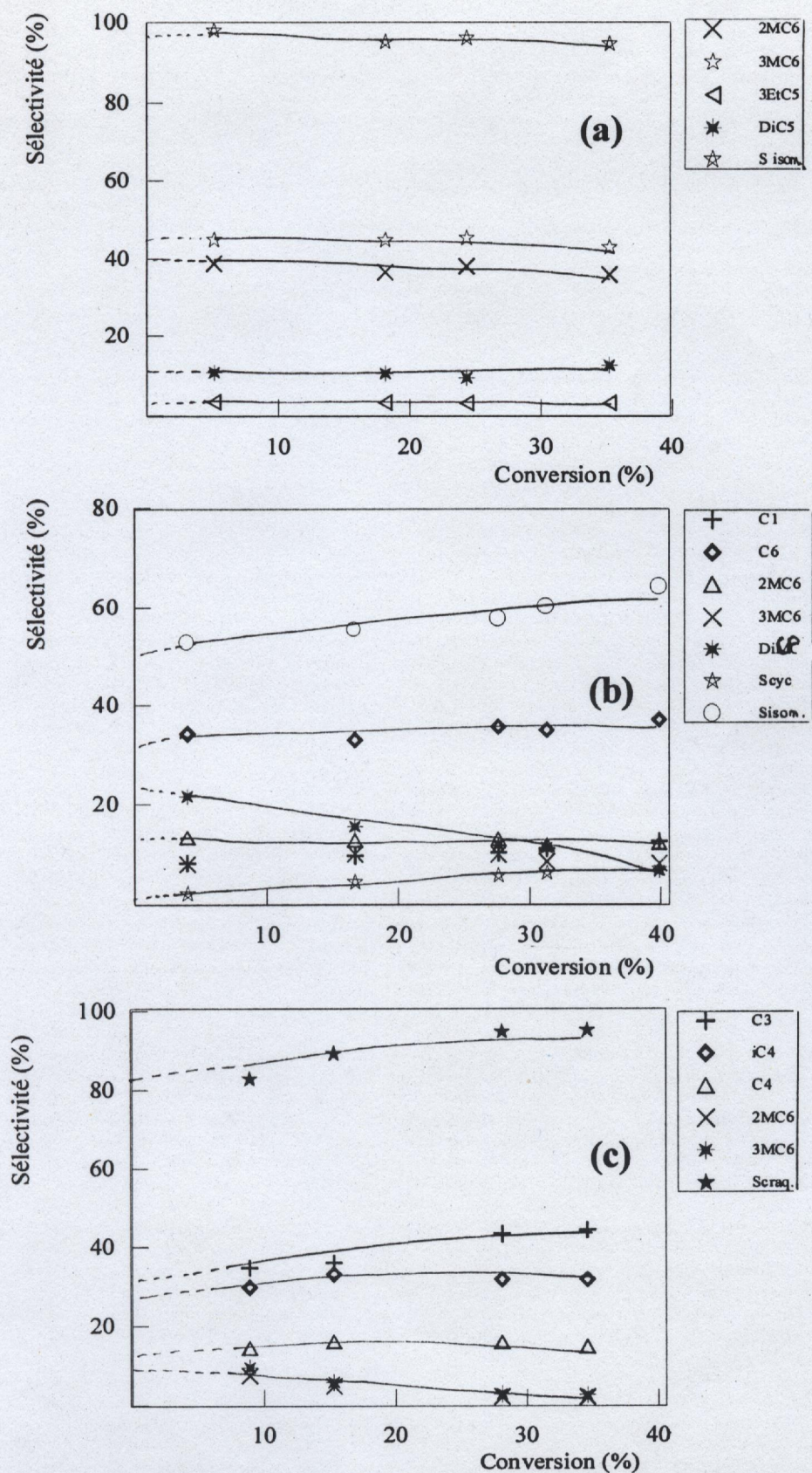


Figure III.5 (a-b-c). Evolution des produits de la réaction de $n\text{-C}_7$ sur:
a) PdZMS, b) PdAl, c) PdZS.

Sur PdZS, la vitesse spécifique de la réaction du n-C₆ est 3 fois plus grande que sur PdZMS à isoconversion égale à 10%, mais la sélectivité en isomérisation est plus faible et dépend fortement du taux de conversion: celle ci diminue de 90 à 70% quand le taux de conversion passe de 15 à 45%. Les produits isomères majoritaires restent le 2 MP et le 3MP, et on observe la formation de plus de diméthylbutanes (isomères dibranchés). Les réactions de craquage observées à taux de conversion élevé, sont constitués essentiellement de réaction de dépropylation (formation de C₃).

Tableaux III. 1 (a-b-c) Vitesse (à taux de conversion égal à 10%) et distribution initiale extrapolée à taux de conversion nul sur les catalyseurs PdAl, PdZMS et PdZS, dans les réactions du:

a- n C₅.

Catalyseur	r (μmole/g.s) x10 ³	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	C ₄	iC ₅	cC ₅
PdZMS	28	0	0	0	0	0	100	0
PdAl	13	1	0	0	0	0	89	10
PdZS	163	0	0	0	0	0	100	0

b- n C₆.

Catalyseur	r (μmole/g.s) x10 ³	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	C ₄	iC ₅	C ₅	2,2DMB	2,3DMB	2MP	3MP	MCP	Bz+cC ₆
PdZMS	116	0	0	0	0	0	0	0	1	5	55	37	2	0
PdAl	29	11	2	4	0	2	0	11	0	0	27	10	32	1
PdZS	333	0	1	6	0	1	0	0	3	10	48	31	0	0

c- n C₇.

Catalyseur	r (μmole/g.s) x10 ³	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	C ₄	iC ₅	C ₅	2MP	3MP	C ₆	2MC ₆	3MC ₆	ΣDiC ₅	DiCP	Tol
PdZMS	10000	0	0	3	2	0	0	0	0	0	0	40	43	12	0	0
PdAl	950	9	1	2	0	2	2	0	1	1	32	16	9	2	23	1
PdZS	20000	0	0	34	25	15	9	1	2	1	0	7	7	0	0	0

ΣDiC₅ : somme des diméthyl pentane,

DiCP : diméthyl cyclopentane,

Tol : toluène.

Nous remarquons donc que le comportement catalytique du palladium diffère selon qu'il soit supporté sur ZMS, Al, ou ZS.

Pour une température de réaction de 300°C, l'ordre d'importance des différentes sélectivités dans la réaction du n-C₆ extrapolé à conversion nulle peut se résumer par:

<u>sur PdZMS:</u>	Isomérisation:		
	100%		
<u>sur PdAl:</u>	Isomérisation ≥ cyclisation 1-5 ≥ craquage (C ₁ et C ₅)		
	36%	34%	30%
<u>sur PdZS:</u>	Isomérisation >>> craquage		
	90%	8%	

c) Réaction du n heptane.

Le catalyseur palladium déposé sur ZMS présente une sélectivité en isomérisation légèrement plus faible dans la réactivité du n C₇ que celle du n C₆, mais reste élevée est égale à 95%. Parmi les isomères du n C₇, le 2méthylhexane (2MC₆) et le 3méthylhexane (3MC₆) sont les produits majoritaires, on note néanmoins la formation d'isomères dibranchés le 2,3diméthylpentane (2,3DMP); le 2,4diméthylpentane (2,4DMP); le 3,3diméthylpentane (3,3DMP) et le 2,2 diméthylpentane (2,2 DMP) avec une sélectivité de 12%. Le 2,3DMP reste le plus majoritaire parmi ces isomères dibranchés. La sélectivité en cyclisation conduisant à la formation de toluène et de méthylcyclopentane est pratiquement nulle sur ce catalyseur.

Le peu de produits de craquage formé est constitué par du propane, et du butane.

Notons enfin, que sur ce catalyseur, et au même titre que les autres réactifs (n C₅ et le nC₆) la distribution des produits de la réaction est très peu affectée par le taux de conversion.

Sur Pd/alumine la réactivité du n C₇ à 320°C est nettement plus faible que sur PdZMS. Un facteur de l'ordre de 10 est observé.

La distribution des produits de la réaction sur ce catalyseur est quelque peu affectée par le taux de conversion, et on observe environ 50% de produits isomères du nC_7 qui se forment quand on extrapole à conversion nulle. Parmi ces isomères obtenus, les diméthylcyclopentanes, et les monobranchés ($2MC_6$ et $3MC_6$) restent les produits majoritaires avec respectivement 23 et 25% de sélectivité extrapolée à taux de conversion nul. Les produits de craquage sont essentiellement le méthane et le n-hexane. La formation de ces produits résulte d'une réaction de déméthylation du n-heptane.

Sur PdZS, la réaction du n-heptane conduit à une grande sélectivité en produits de craquage. Cette sélectivité augmente avec le taux de conversion: elle est de l'ordre de 86 % quand on extrapole à taux de conversion nulle. Cette sélectivité vaut 95 % pour un taux de conversion égal à 34 %. Les produits de craquage obtenus sont essentiellement le propane et les butanes avec respectivement 34 et 40% environ de sélectivité à taux de conversion nul. Le rapport iC_4/C_4 est égal à 2. La faible sélectivité obtenue en produits isomères de l'heptane est relative aux monobranchés ($2MC_6$ et $3MC_6$).

Enfin, nous pouvons résumer l'ordre d'importance des différentes sélectivités dans la réaction du $n C_7$ par:

<u>Sur PdZMS:</u>	Isomérisation >>> craquage
	98% 2%
<u>Sur PdAl:</u>	Craquage $\approx$ isomérisation
	50% 50%
<u>Sur PdZS:</u>	Craquage >> isomérisation
	86% 14%

III.3.3 Influence de la température de réaction.

Dans ce paragraphe, nous allons exposer les résultats obtenus dans l'étude de la réactivité du catalyseur au palladium déposé sur montmorillonite pontée et sulfatée (PdZMS), ainsi que sur les catalyseurs Pd/ γ -alumine (PdAl) et Pd/zircone sulfatée (PdZS), en fonction de la température de la réaction.

Le domaine de température étudié commence à la température à partir de laquelle une activité catalytique est observée et s'étend jusqu'à 350°C. Dans le cas du catalyseur PdAl, cette température est augmentée jusqu'à 390°C.

Les résultats des vitesses, taux de conversion et sélectivité en produits isomères, obtenus sur les systèmes PdZMS, PdAl et PdZS sont résumés respectivement pour le nC_5 , nC_6 et le nC_7 par les tableaux numérotés III.2, III.3 et III.4 présentés en annexe B. Les tableaux III.5, III.6 et III.7 également présentés en annexe B, donnent pour ces mêmes catalyseurs, les distributions en produits de la réaction. Les figures III.6(a-b-c), III.7 (a-b-c) et III.8 (a-b-c) donnent respectivement l'évolution de la vitesse de réaction, la sélectivité en isomérisation et la distribution des produits de la réaction en fonction de la température de réaction.

Quelque soit l'hydrocarbure de départ et le catalyseur étudié, on note en général que la vitesse de réaction et donc le taux de conversion augmente avec la température de réaction, par contre l'évolution des sélectivités en isomérisation et en craquage dépend en plus de la température de réaction mais également du catalyseur étudié. On note également, quelque soit l'hydrocarbure de départ, que la vitesse de PdZS est supérieure à celle de PdZMS qui est elle même supérieure à celle de PdAl. Du point de vue réactivité, plus la longueur de la chaîne de l'alcane est grande plus la molécule résultante est réactive.

a- Réaction du n-C₅.

La réactivité du n-C₅ sur PdZMS commence à partir de 250°C. Dans le domaine de température étudié de 250 à 350°C, la sélectivité en isomères reste très grande et avoisine les 100%.

Les mêmes résultats sont obtenus sur PdZS où un début de conversion est observée dès 200°C; Des produits de craquage (C₁ et C₄) commencent à se former à partir d'une température de réaction de 270°C. a 350°C, la sélectivité en isomérisation est de 90% environ.

Sur PdAl, le n-C₅ conduit à plus de produits de craquage et leur sélectivité augmente avec la température de réaction.

b- Réaction du n-C₆.

Sur PdAl, on note une forte baisse de la sélectivité en isomérisation qui passe de 76,7% à 56,5% quand la température de réaction augmente de 300 à 350°C; Cette baisse de sélectivité se fait en faveur de l'augmentation de la sélectivité en craquage.

Sur PdZMS, la sélectivité en isomérisation reste très élevée et supérieure à 98% quand la température est augmentée jusqu'à 350°C, il n'y a pratiquement pas de craquage.

Sur PdZS, la sélectivité en isomérisation est également très élevée et reste supérieure à 90% pour des températures de réaction allant jusqu'à 250°C. Au delà de cette température, on observe une diminution de la sélectivité en produits isomères en faveur de celle des produits de craquage. Notons que sur ce catalyseur, la vitesse de réaction est environ 8 à 10 fois plus importante que sur PdZMS et 50 à 60 fois plus importante que sur PdAl.

En ce qui concerne les produits isomères formés, nous pouvons noter que leur distribution relative évolue de manière différente selon le catalyseur étudié :

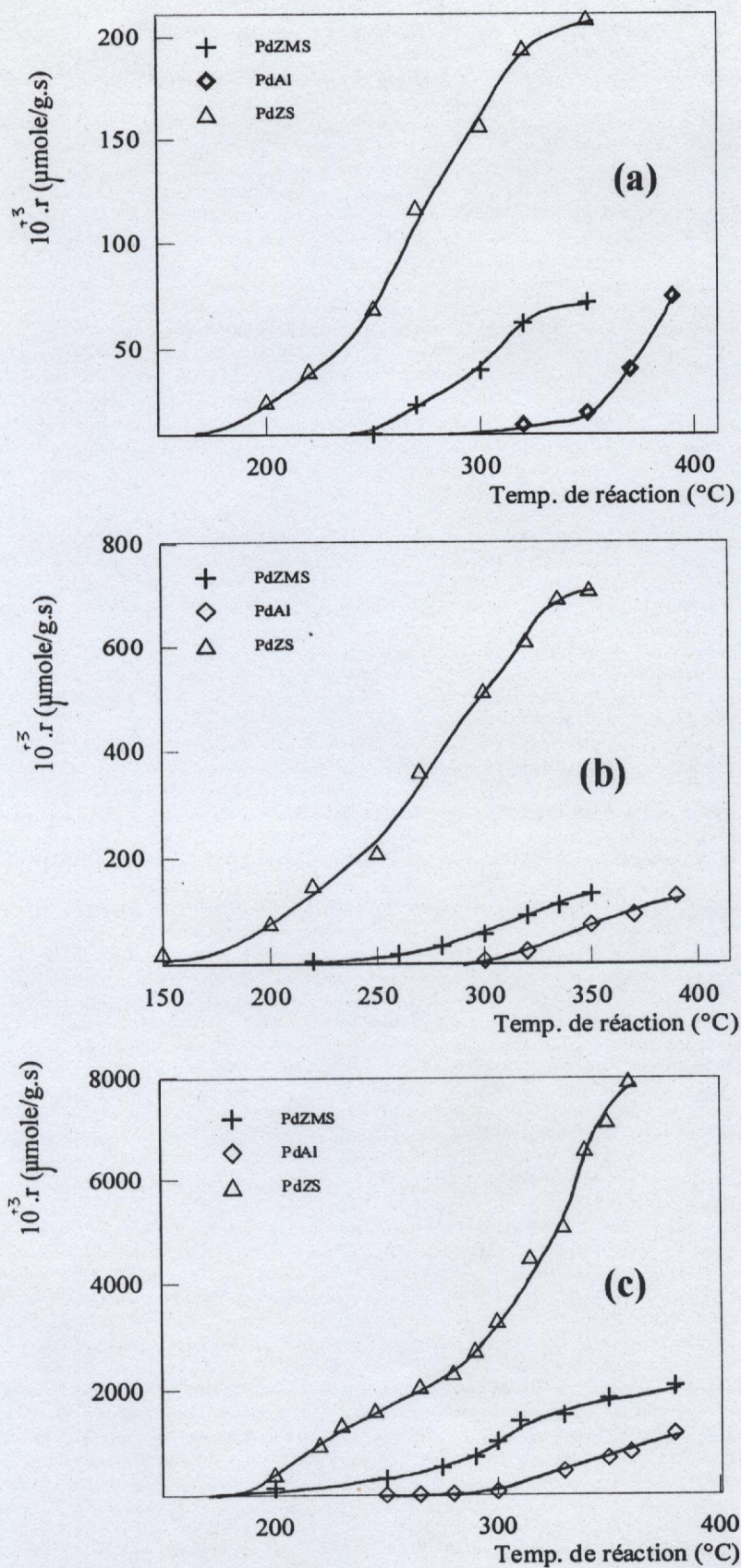


Figure III.6 (a-b-c). Evolution de la vitesse sur les catalyseurs PdZMS, PdZS et PdAl, en fonction de la température de réaction dans la réaction de a) $n\text{C}_5$, b) $n\text{C}_6$, c) $n\text{C}_7$.

Sur PdAl, on note la formation de 2MP, 3MP et de MCP avec un rapport 2MP/3MP qui passe de 3 à 2 quand la température augmente de 300 à 350°C. Le rendement en MCP est presque égal à celui du 3MP et diminue avec la température. On note également la formation de produits de déhydrocyclisation (benzène + cyclohexane) qui augmente avec la température de réaction jusqu'à environ 20% à 390°C.

La contribution en produits de craquage est relativement importante et augmente avec la température. De l'ensemble des réactions de craquage, la réaction de déméthylation représente la quasi-totalité du craquage. Cette déméthylation augmente fortement avec la température. Toutefois, les réactions de dépropylation et de dééthylation sont également présents et représentent environ 10 à 15% du rendement total en craquage. A partir de 350°C, on note la formation de plus de C₁ que de C₅. Ce qui prouve l'existence d'un craquage multiple des produits de la réaction.

Sur PdZMS, quand la température augmente de 260 à 320°C, nous observons que les principaux produits isomères restent le 2MP et le 3MP. Le rapport 2MP/3MP reste constant et égal à 1,5. On note également la formation d'isomères dibranchés (2,2 et 2,3DMB) dont la sélectivité augmente avec la température de réaction. Il n'y a pratiquement pas de formation de produits de craquage.

Sur PdZS, on observe également que les isomères du n C₆ majoritairement formés restent les isomères monobranchés (2 MP et 3 MP). Les isomères dibranchés sont également formés. Leurs sélectivités respectives a tendance à diminuer quand la température de réaction augmente.

Les réactions de craquage observées sur ce catalyseur sont essentiellement des réactions de dépropylation.

c- Réaction du n C₇.

Sur PdZS, l'activité apparaît dès 180°C, à cette température la sélectivité en produits isomères est maximale, toutefois, elle très faible (environ 20%) et diminue avec

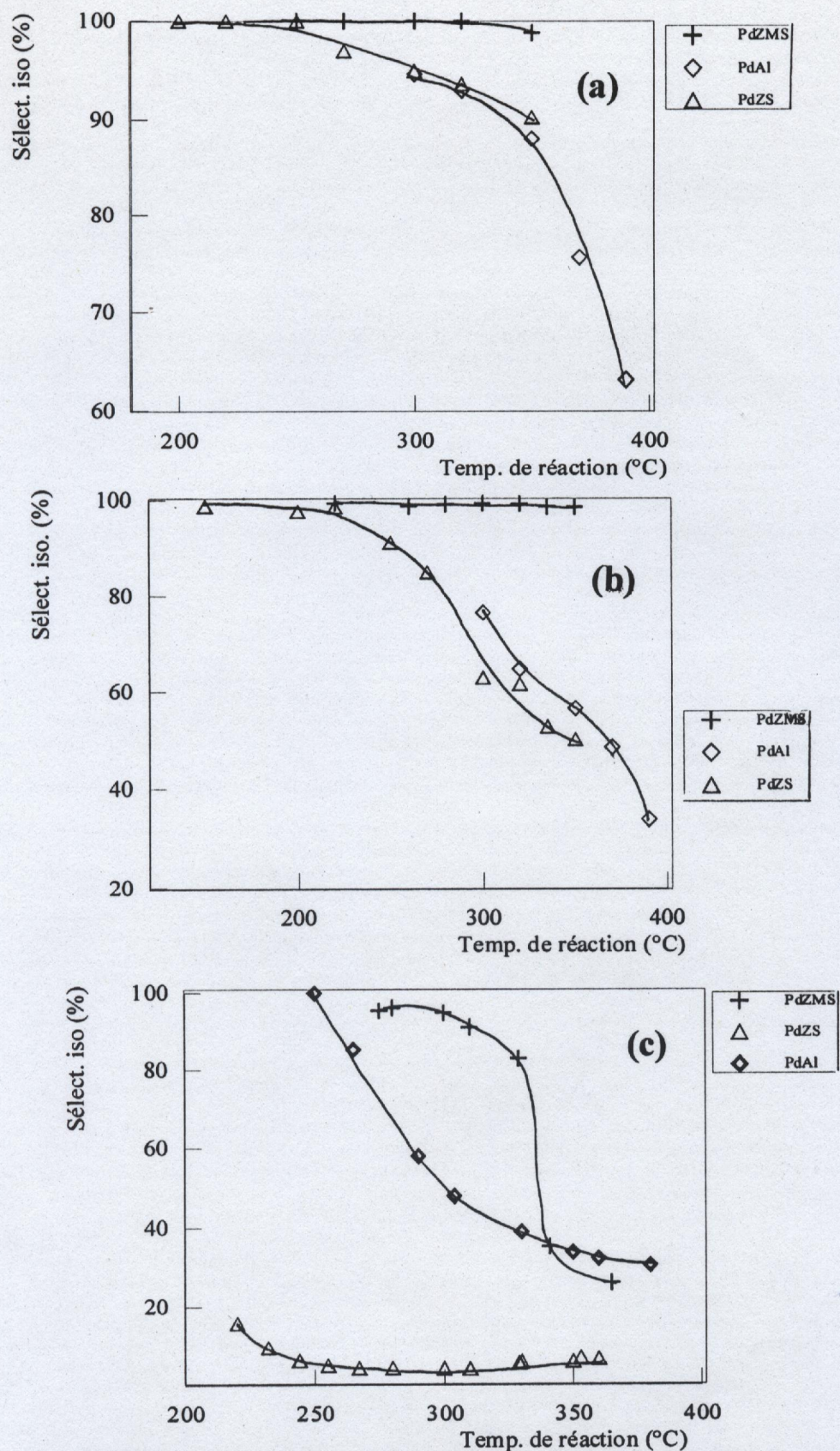


Figure III.7 (a-b-c). Evolution des sélectivités en produits isomères des réactions de a) nC_5 , b) nC_6 et c) nC_7 sur les catalyseurs PdZMS, PdZS et PdAl, en fonction de la température de réaction.

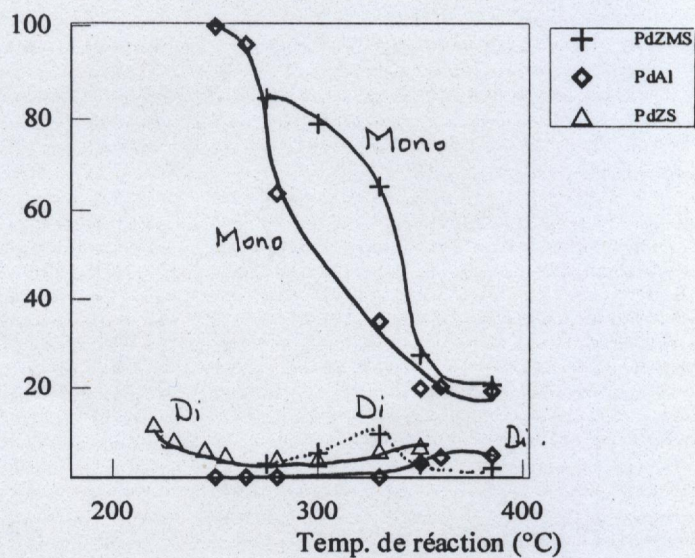
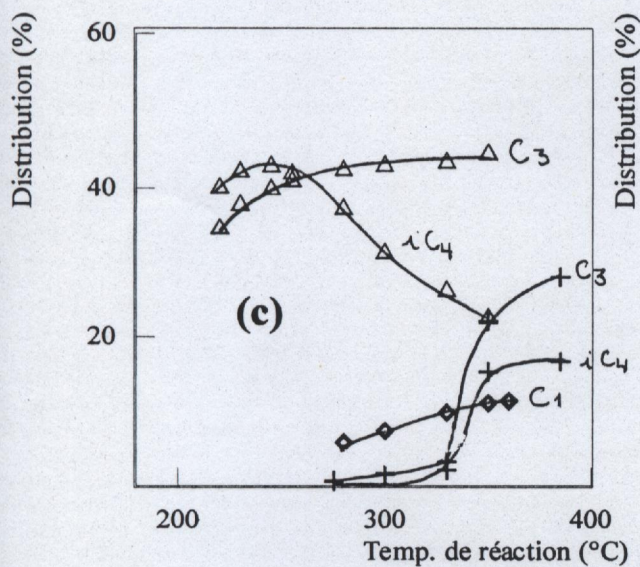
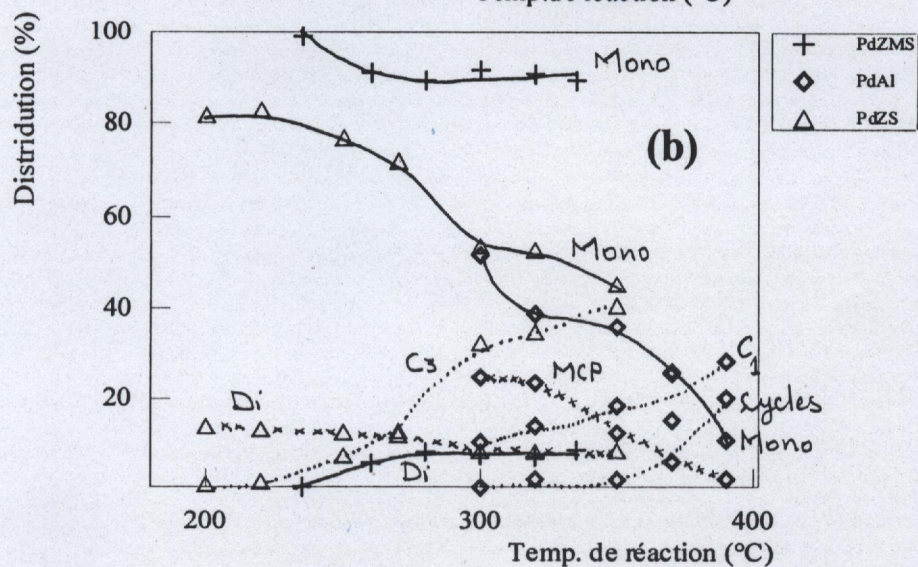
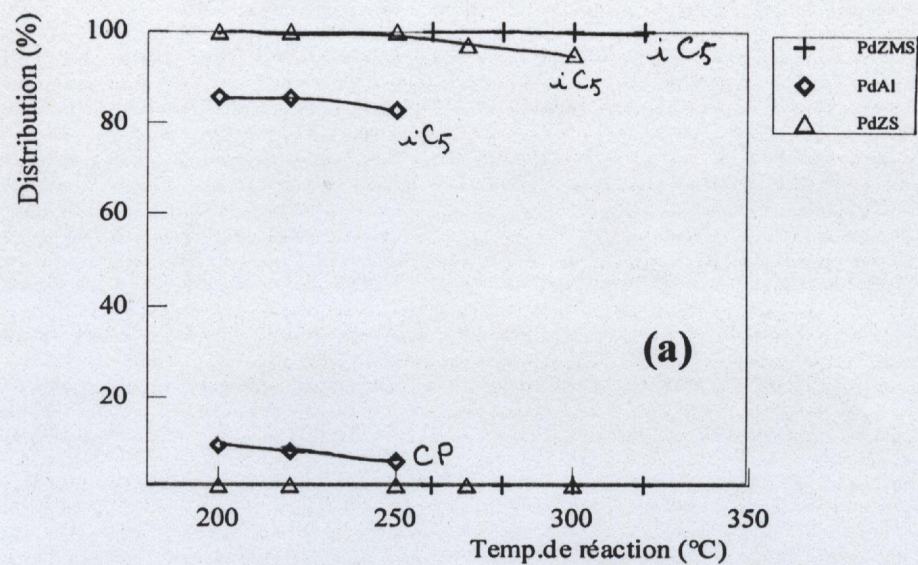


Figure III.8. Evolution des produits de la réaction de a) nC_5 , b) nC_6 , c) nC_7 sur les catalyseurs PdZMS, PdAl et PdZS, en fonction de la température de réaction.

la température de réaction. Le craquage qui représente donc l'essentiel de la réaction de $n-C_7$ sur ce catalyseur, conduit essentiellement à la formation de propane et de butane.

Sur PdAl, l'activité commence à température plus élevée ($250^{\circ}C$), la sélectivité en produits isomères diminue rapidement quand la température de la réaction augmente. Elle chute de moitié quand la température passe de 250 à $280^{\circ}C$. La vitesse de réaction est nettement inférieure à celle développée en présence du catalyseur PdZS.

Sur PdZMS, l'activité commence à $200^{\circ}C$ et la sélectivité en isomérisation est importante ($\approx 95\%$) et reste pratiquement constante jusqu'à $300^{\circ}C$. Au delà de cette température, on note une baisse sensible de cette sélectivité jusqu'à $330^{\circ}C$, ensuite une diminution plus importante est observée quand on augmente la température de réaction.

Du point de vue distribution, les isomères monobranchés restent les produits majoritairement formés. Pour des températures supérieures à $350^{\circ}C$, les produits de craquage formés sont le propane et les butanes. La vitesse de réaction est intermédiaire entre celles développées en présence des catalyseurs PdAl et PdZS.

III.3.4 Energie d'activation apparente.

L'étude de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction nous permet de déterminer les énergies apparentes d'activation de la réaction globale des alcanes étudiés sur les trois catalyseurs précédemment étudiés. Les énergies d'activation apparentes sont déterminées, rappelons le, à une pression partielle de l'hydrocarbure égale à 60 mm Hg et une pression d'hydrogène de l'ordre de 700 mm Hg.

Les figures III.9 (a-b-c) donnent le logarithme népérien de la vitesse de réaction en fonction de l'inverse de la température pour chaque catalyseur et pour différentes réactions étudiées. Le calcul de l'énergie d'activation apparente et du facteur de fréquence est résumé par le tableau III.8.

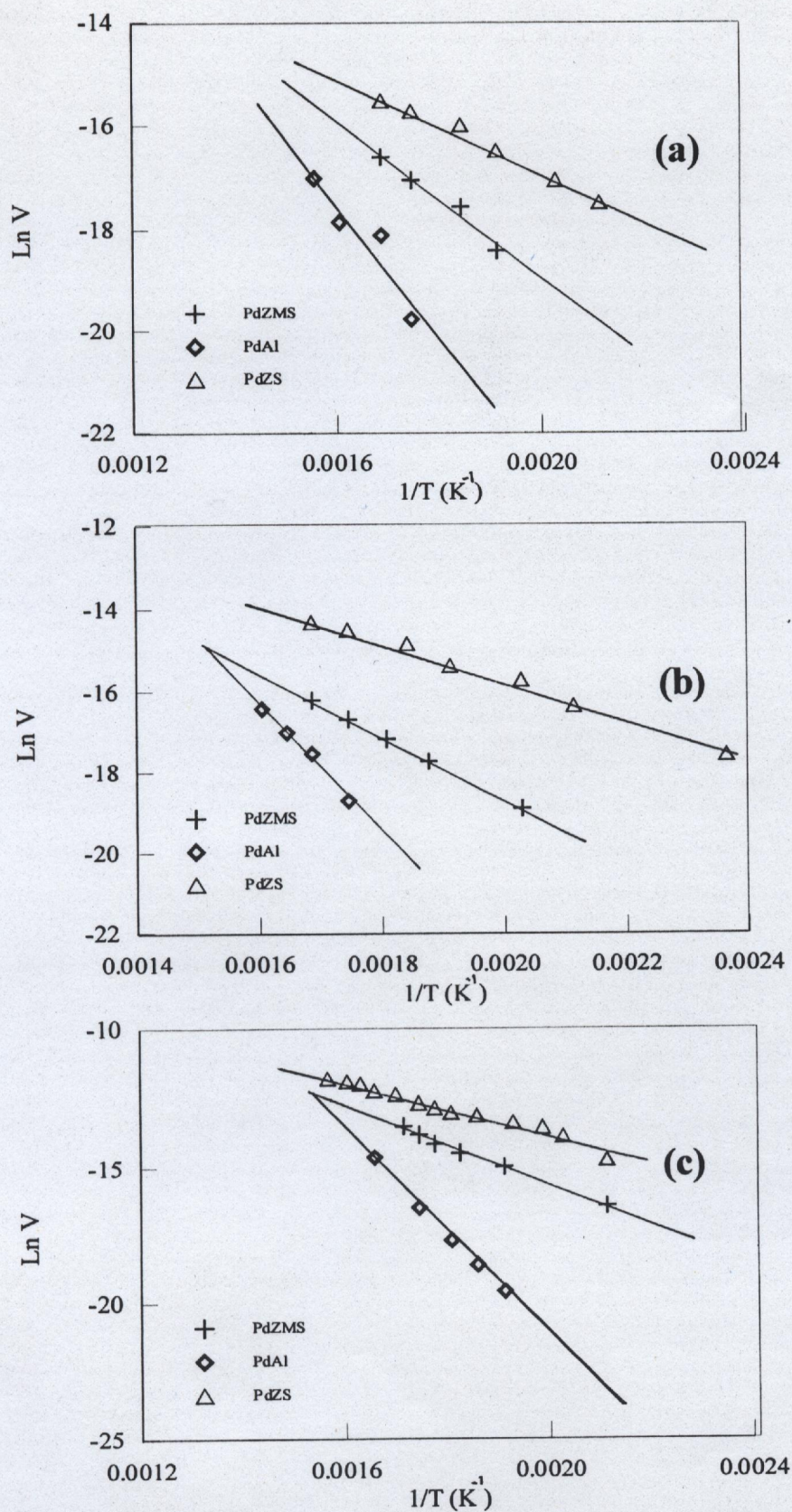


Figure III.9 (a-b-c). Evolution du logarithme népérien de la vitesse en fonction de l'inverse de la température de réaction de a) nC_5 , b) nC_6 et c) nC_7 sur les catalyseurs PdZMS, PdAl et PdZS.

Tableau III.8. Energies d'activation apparentes et facteurs de fréquence des réactions du n-C₅, n-C₆ et n-C₇ sur les catalyseurs PdZMS, PdAl et PdZS.

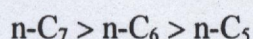
Catalyseur	Réaction du n-C ₅		Réaction du n-C ₆		Réaction du n-C ₇	
	Ea (Kcal/mole)	Ln A	Ea (Kcal/mole)	Ln A	Ea (Kcal/mole)	Ln A
PdZMS	15	-3,6	16	-2,8	14	-1,4
PdAl	26	+3,1	33	+9,8	39	+17,7
PdZS	9	-7,5	9	-5,9	10	-3,9

Pour l'ensemble des réactions, nous remarquons que les valeurs d'énergie apparente obtenues sur le catalyseur PdZMS sont intermédiaires entre celles trouvées sur PdAl et PdZS. En effet, c'est le catalyseur PdAl qui présente la plus grande énergie d'activation apparente. Cette énergie augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Pour le catalyseur PdZMS, l'énergie reste constante et égale à 15Kcal/mole, quelque soit le réactif utilisé. Il en est de même pour le catalyseur PdZS mais la valeur est plus faible et égale à 10 Kcal/mole.

III. 4 Discussion.

L'étude catalytique du catalyseur palladium déposé sur montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée a montré que ce dernier conduit à des vitesses de réaction très intéressantes. Quelque soit le réactif de départ, ces vitesses sont nettement plus grandes que dans le cas où le palladium est déposé sur γ -alumine, mais sont plus faibles lorsque le support est constitué de 100% de zircone sulfatée. Rappelons que la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée (ZMS) renferme dans sa structure 20% de zircone sulfatée seulement. D'un autre côté, ce catalyseur a montré des capacités sélectives en isomérisation très grandes. En effet, et pour les alcanes étudiés, la sélectivité en produits isomères dépassent les 95% à la température de réaction de 300-320°C. Ce n'est pas le cas pour le catalyseur au palladium déposé sur zircone sulfatée (PdZS) et en particulier dans l'hydroisomérisation du n-heptane, où ce dernier conduit essentiellement à du craquage.

On a pu constater également que plus la chaîne hydrocarbonée est grande, plus la molécule résultante est réactive. C'est ainsi que la réactivité des n-paraffines étudiés suit l'ordre décroissant suivant:



Du point de vue thermodynamique, ce résultat s'explique facilement.

Le tableau III. 9 suivant donne à deux températures différentes de réaction les vitesses de réaction pour chaque réactif étudié et avec chaque catalyseur.

Figure III.9. Evolution des vitesses de réaction (10^{-9} mole/g.s) en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

	PdZMS		PdAl		PdZS	
	270 (°C)	320 (°C)	270 (°C)	320 (°C)	270 (°C)	320 (°C)
n C ₅	23,6	61,9	0	14,6	117,2	194,4
n C ₆	27,0	92,5	0	24,7	362,2	611,9
n C ₇	535	1530	8,5	461	2086	5130

Quant à la distribution des produits de la réaction, les trois catalyseurs PdZMS, PdAl et PdZS, de par leur support, se comportent différemment.

Sur alumine, le comportement catalytique du palladium est prédominant, et on est présence d'une catalyse du type métallique. En effet, des tests catalytiques effectués, trois points importants sont à signaler :

- La formation, par déshydrocyclisation, de cyclopentane, méthylcyclopentane et d'éthylcyclopentane, respectivement dans les réactions du n pentane, n hexane et n heptane. La sélectivité de ces produits dépend fortement de la température de réaction, et diminue quand celle-ci augmente,
- La déméthylation est la réaction la plus présente parmi les réactions de craquage.

Ces deux premiers points sont caractéristiques d'une catalyse métallique sur palladium [5].

- Les valeurs de l'énergie d'activation (26, 33, et 39 Kcal/mole respectivement pour les réactions de n C₅, n C₆ et n C₇) sont très importantes et montrent bien qu'on est en présence d'une catalyse métallique. En effet, et d'après Belloum et al. [6], il existe trois domaines de valeurs des énergies d'activation apparentes auxquels correspondent trois modes d'isomérisation des alcanes qui sont : le mode monofonctionnel acide, le mode monofonctionnel métallique et le mode bifonctionnel.

Tableau III.10. Propriétés catalytiques de l'isomérisation de C₄ à C₇.

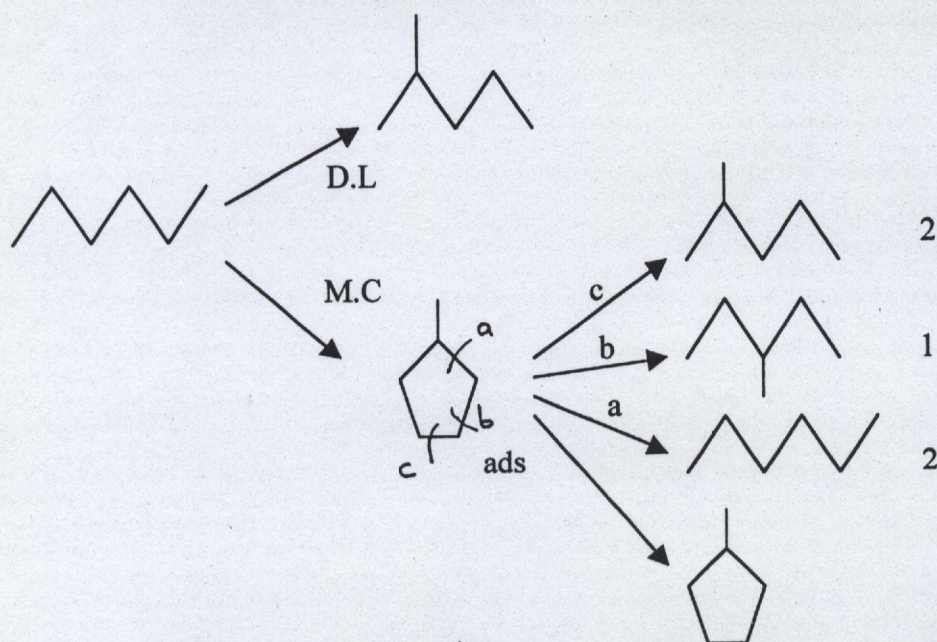
Fonction catalytique	E _a (Kcal/mole)
Acide	10 à 12
Bifonctionnel	25 à 32
Métallique	50 à 70

Il faut signaler également la formation d'isomères monobranchés des différents réactifs étudiés. Ces résultats montrent donc que le métal (palladium) est actif dans les réactions d'isomérisation

Des recherches sur l'isomérisation squelettale sur certains métaux, ont montré l'existence de deux mécanismes fondamentaux d'isomérisation [7]:

- le mécanisme par déplacement de liaisons (D.L),
- le mécanisme cyclique (M.C).

Pour le n-hexane, par exemple, ces mécanismes se schématisent par :



La sélectivité importante obtenue en méthylcyclopentane ainsi que l'absence complète de 2,2 et 2,3diméthylbutane dans les produits de la réaction sur le catalyseur au palladium déposé sur l'alumine, suggèrent donc un mécanisme cyclique.

En effet, l'intermédiaire réactionnel cyclopentanique peut subir une désorption ou encore une ouverture de cycle. Cette ouverture peut être non sélective (correspondant à une égale chance de rupture de toutes les liaisons C-C du cycle) ou sélective (les liaisons $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ du cycle sont sélectivement rompues). Cet état de fait est observé sur des catalyseurs Pt/alumine [8] où le type d'ouverture du cycle dépend de la taille des particules et de la concentration du platine. Dans le cas de catalyseurs au palladium, il a été montré [9] que l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane est insensible à la taille des particules de palladium.

Le rapport statistique 2MP/3MP de l'ouverture du cycle est égal à 2, alors que dans nos expériences, il varie de 3,4 à 1,9 quand la température de réaction augmente de 300 à 350°C.

- 1- déshydrogénation de l'alcane sur le site métallique,
- 2- adsorption de l'oléfine sur le sites acides pour former un ion carbénium,
- 3- isomérisation de l'ion carbénium sur le site acide du support,
- 4- désorption de l'isooléfine,
- 5- hydrogénation de l'isooléfine sur le site métallique pour former l'isoalcane.

La figure III.10 schématise l'isomérisation d'un alcane selon le mécanisme bifonctionnel.

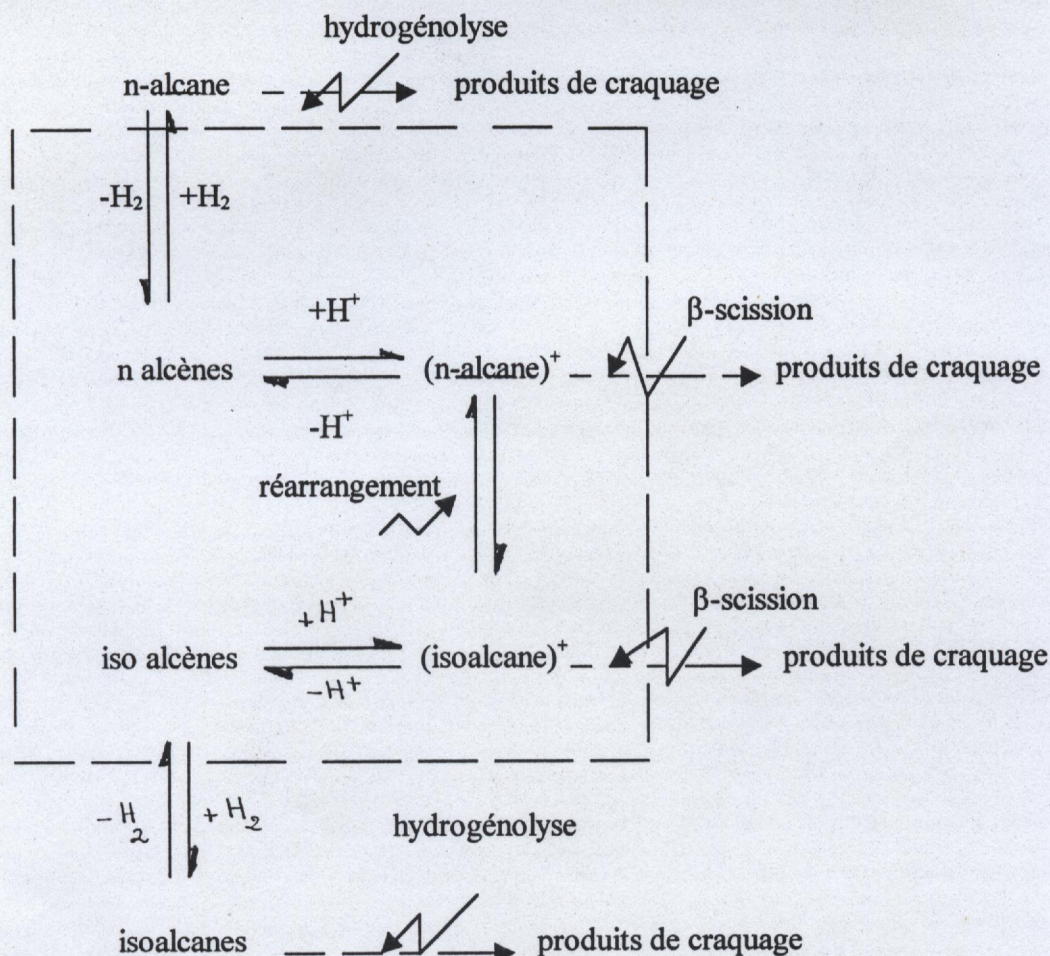
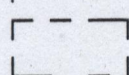


Figure III.10. Schéma du mécanisme réactionnel des alcanes sur un catalyseur bifonctionnel avec des possibilités de modes de craquage.

 Limite du mécanisme bifonctionnel.

A ce mécanisme bifonctionnel, peut se greffer 4 principales réactions irréversibles de craquage:

- hydrogénolyse (craquage métallique) du n-alcane,

- craquage par β -scission de l'ion carbénium linéaire,
- craquage par β -scission de l'ion carbénium ramifié,
- hydrogénolyse de l'isoalcane formé.

La vitesse de la réaction de craquage dépend essentiellement de la température de réaction, de l'acidité du support et de la concentration en ions carbéniums

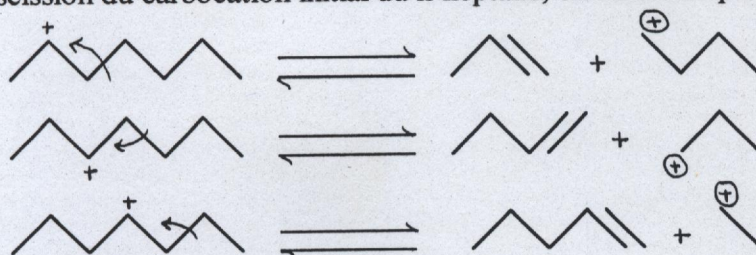
Pour des températures allant jusqu'à 350°C, et dans la réaction d'hydroisomérisation du n-hexane, sur PdZMS on n'observe pas la formation de produits de craquage, donc le mécanisme ayant lieu se limite au mécanisme bifonctionnel précédemment décrit. Par contre, dans la réaction du n-heptane, des produits de craquage commencent à se former à partir de 330°C: cette température est suffisante pour commencer à provoquer des β -scissions des liaisons C-C du carbocation.

La rupture observée dans le type de réactivité sur zircone sulfatée, en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée nous conduit à envisager un mécanisme capable d'expliquer l'isomérisation et le craquage.

Dans les réactions du n-C₅ et n-C₆, on obtient des sélectivités assez importantes en isomérisation et le mécanisme réactionnel envisageable serait donc un mécanisme bifonctionnel classique.

De part l'acidité importante de la zircone sulfatée par rapport à la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée, on peut imaginer un craquage de l'ion carbénium par β -scission qui prend place dès 250°C dans la réaction du n-hexane. En effet, c'est à cette température qu'on observe le début de formation de produits de craquage (essentiellement du propane) dans la réaction du n-hexane sur PdZS.

Dans la réaction du n-heptane, si on suppose également un mécanisme classique en β -scission du carbocation initial du n-heptane, on obtient 3 possibilités :



Le premier cas impose l'isomérisation du fragment linéaire à quatre atomes. Cependant des études ont montré qu'aucune conversion n'apparaît à 200-220°C de la réaction du n-butane sur Pt/ZrO₂-SO₄ [10] et sur Pd/ZrO₂-SO₄ [11]. Alors qu'à cette température, on observe la formation d'isobutane dans la réaction de n-C₇, la possibilité selon le cas (1) est donc à écarter.

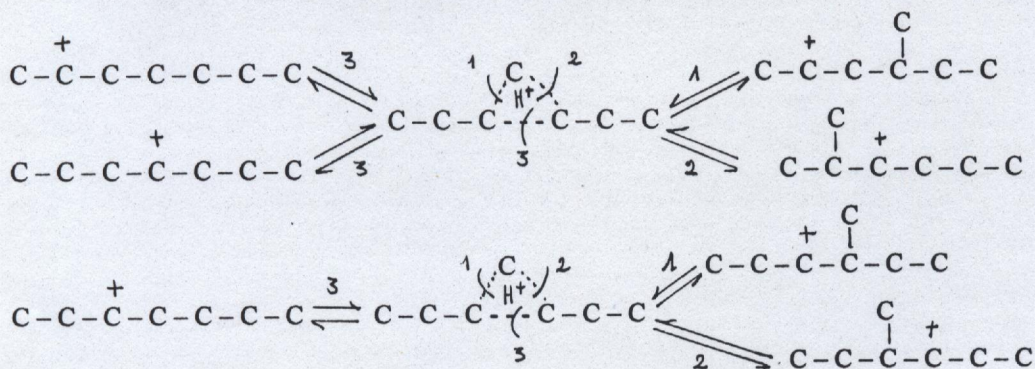
Le deuxième cas n'est pas compatible avec les résultats des tests puisqu'il ne conduit pas à la formation de l'isobutane.

Enfin la troisième possibilité est thermodynamiquement très peu favorable car il conduit à la formation de 2 atomes de carbones instables.

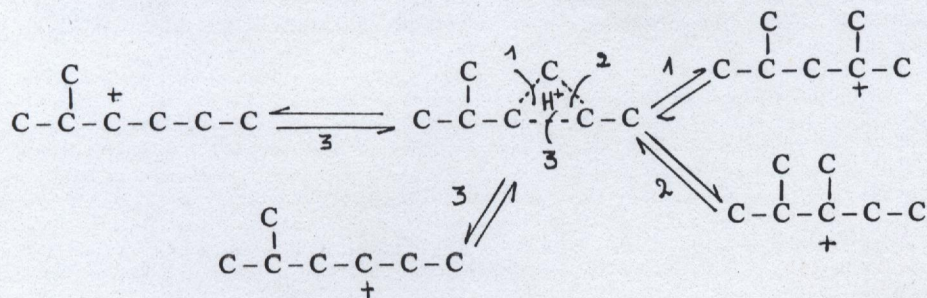
Il est donc par conséquent difficile d'envisager une β-scission suivie d'une isomérisation, pour expliquer le craquage ainsi que la distribution importante des produits de craquage observés dans la réaction du n-C₇ sur PdZS.

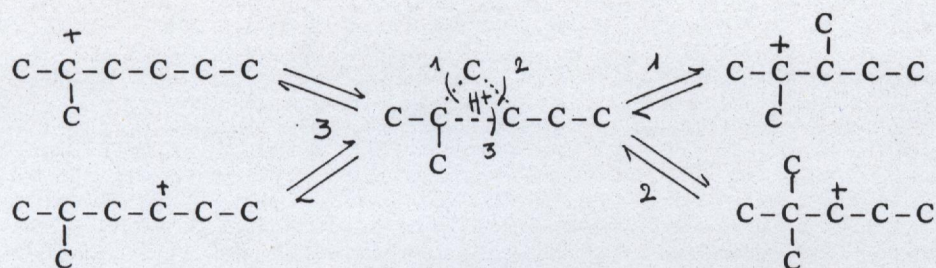
Par contre, un mécanisme avec passage par un intermédiaire du type cyclopropane protoné [12,13] peut rendre compte des résultats obtenus. En effet, le mécanisme suivant illustre parfaitement le phénomène :

Etape 1: Formation de l'ion carbénium monobranché

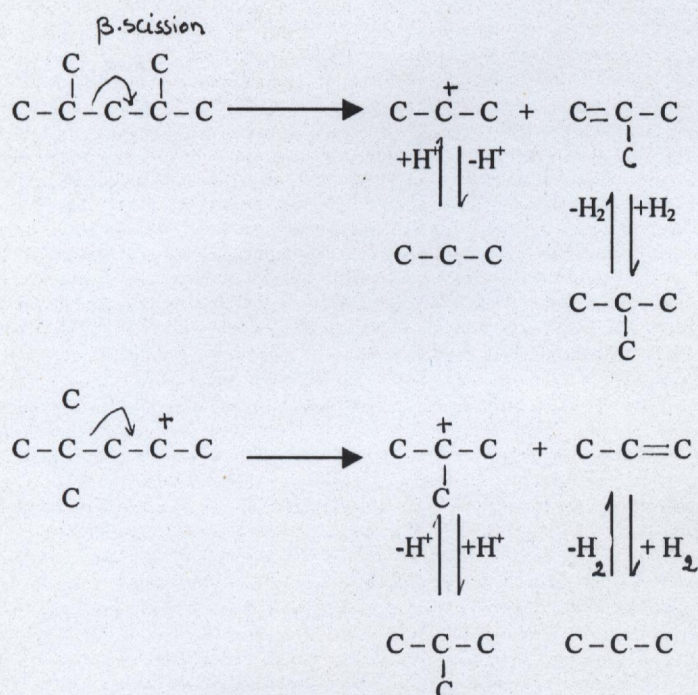


Etape 2: Formation du carbocation dibranché.





Etape 3 :



Ce mécanisme passe par trois étapes principales :

- la première étape est relative à la formation de l'ion carbénium monobranché à partir de l'ion carbénium linéaire, cette formation se ferait selon un intermédiaire cyclopropanique protoné,
- la deuxième étape est relative à la formation d'un ion carbénium dibranché à partir de l'ion carbénium monobranché, toujours via un intermédiaire cyclopropanique protoné,
- la troisième étape conduit par β -scission de l'ion carbénium dibranché à la formation de l'isobutane et de n-propane.

CONCLUSION

L'étude catalytique effectuée sur le catalyseur palladium déposé sur montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée a montré que ce dernier était très sélectif dans l'hydroisomérisation des alcanes légers (C_5 , C_6 , C_7). Il conduit essentiellement à la formation d'isomères monobranchés, et le mécanisme réactionnel ayant lieu est un mécanisme bifonctionnel classique. Les résultats obtenus sur ce catalyseur ont été comparés avec ceux obtenus avec un catalyseur palladium déposé sur γ -alumine et palladium déposé sur zircone sulfatée.

Les résultats obtenus sur γ -alumine ont montré une prédominance d'un mode de mécanisme monofonctionnel métallique. Ce catalyseur conduit essentiellement à des réactions de déméthylation et de déshydrocyclisation: ces deux réactions sont caractéristiques du palladium. De plus, l'hydroisomérisation des alcanes étudiés sur ce catalyseur se fait selon un mécanisme faisant intervenir un intermédiaire réactionnel cyclique.

Les résultats obtenus sur PdZS, ont montré également une grande sélectivité dans l'hydroisomérisation du pentane et de l'hexane, par contre la réaction du n-heptane a montré une grande sélectivité en hydrocraquage avec une formation préférentielle de propane et d'isobutane. Pour expliquer ce résultat, nous avons proposé un mécanisme réactionnel dans lequel intervient un cyclopropane protoné, suivi d'une β -scission d'un ion carbénium dibranché. Cette β -scission étant favorisée par la forte acidité du support.

Ainsi, l'étude comparative de ces trois catalyseurs, nous permet d'affirmer que dans l'activité et la sélectivité des réactions d'hydroisomérisation et d'hydrocraquage des n-alcanes sur des catalyseurs bifonctionnel, le rapport du nombre de sites métalliques sur le nombre de sites acides est un paramètre important.

Le catalyseur 1% palladium déposé sur montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée présente une balance (sites métalliques/ sites acides) qui lui permet d'être actif et sélectif dans les réactions d'hydroisomérisation des alcanes légers dans un domaine de températures de réaction de 300 à 320°C.



CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, qui a été structuré selon deux grandes parties, plusieurs résultats importants ont été obtenus :

- Dans une première partie, nous avons synthétisé à partir d'une bentonite de Maghnia, une montmorillonite pontée à l'oxyde de zirconium. Ce matériau a montré des propriétés texturales et une stabilité thermique très intéressantes et comparables à celles des zéolites à larges pores. Durant la synthèse de ce matériau, les paramètres tels que la température d'intercalation, le rapport zirconium/argile, le temps de vieillissement de la suspension argileuse ou encore le pH et le nombre de lavages ont été étudiés et leur influence sur les propriétés texturales, et la stabilité thermique du matériau résultant, examinés.

Par analogie à l'oxyde de zirconium quand il est sulfaté, la montmorillonite pontée au zirconium présente de meilleures propriétés acides une fois qu'elle est sulfatée, par contre, ses propriétés texturales et sa stabilité thermique se trouvent fortement altérées.

- Dans une deuxième partie, nous avons utilisé la montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée précédemment mis au point, comme support catalytique dans la réaction d'hydroconversion des n-paraffines (n-pentane, n-hexane et n-heptane). Une fonction métallique (palladium) a été imprégnée sur ce support pour obtenir un catalyseur bifonctionnel. Les résultats des tests catalytiques, comparés avec ceux obtenus sur des catalyseurs 1% Pd / γ -alumine et 1% Pd / zircone sulfatée ont montré que :

. la réactivité des alcanes linéaires dépend de la longueur de la chaîne hydrocarbonée. En effet, plus la chaîne est grande, plus la réactivité est importante, et ce, quelque soit le catalyseur utilisé,

. le catalyseur à base de montmorillonite pontée au zirconium et sulfatée présente des vitesses de réaction nettement plus importantes que celle développées sur le catalyseur Pd / γ -alumine, par contre elles sont plus faibles que celles développées sur le catalyseur Pd / zircone sulfatée,

. le catalyseur PdZMS présente une grande sélectivité en isomérisation. L'isomère monobranché représente l'essentiel de la composition des produits de la réaction. Cette

distribution en produits de la réaction ainsi que la valeur déterminée de l'énergie d'activation apparente suggèrent un mécanisme bifonctionnel classique sur ce catalyseur,

le rapport (sites métalliques / sites acides) du catalyseur PdZMS est de telle sorte qu'il présente une activité et une sélectivité en isomérisation dans l'hydroconversion des n-paraffines légères à la température de réaction de 300 à 320°C. En effet, un rapport élevé (Pd / γ -alumine) conduit à une catalyse du type métallique caractérisée par des réactions d'hydrogénolyse du réactif (réactions de déméthylation dans le cas du palladium), et des réactions d'isomérisation sur le métal mettant en jeu un intermédiaire cyclopentanique dans le mécanisme réactionnel (mécanisme cyclique).

Sur un catalyseur présentant un rapport faible (PdZS), une catalyse monofonctionnelle acide est prédominante dans laquelle des réactions de β -scission sont plus favorables, conduisant à des produits de craquage à faible température de réaction. Pour expliquer la distribution des produits de craquage obtenue, nous avons proposé un mécanisme réactionnel dans lequel intervient un intermédiaire cyclopropanique protoné, en particulier dans la réaction du n-heptane.

Ce travail laisse cependant, en suspens de nombreuses questions, en effet :

1. une étude cinétique plus détaillée, sur le catalyseur PdZMS est à envisager, en étudiant l'influence des pressions partielles de l'hydrocarbure et de l'hydrogène,
 2. une étude détaillée de la désactivation du catalyseur PdZMS doit être entreprise, les mécanismes de formation du coke pourrait permettre d'envisager des conditions réactionnelles pouvant limiter sa formation,
 3. une étude détaillée de l'influence des conditions de prétraitement sur les propriétés catalytiques du catalyseur PdZMS, s'avère également nécessaire, afin de compléter au mieux l'étude de ce catalyseur,
 4. l'association d'un deuxième métal au palladium (catalyse bimétallique) tel que le rhodium, est intéressante à étudier tant sur l'activité que sur la stabilité, sachant que ce métal est ajouté dans la composition des catalyseurs industriels pour minimiser la désactivation,
 5. qu'en est-il du pontage par d'autres polycations tels que le fer ou encore le titane sur les propriétés texturales, acides et la stabilité thermique du matériau résultant ?
- Ces métaux conduisent également à des super-acidité quand ils sont sulfatés.

Références bibliographiques.

1. R. H. PERRY, "Chemical Engineers' Handbook", 6th Ed. Mc Graw Hill, (1984).
2. W. A. DIETZ, J. gaz chromatography, 68 (1967).
3. J. CORNET, "Techniques de l'ingénieur", J-1250-1
4. E. W. THIELE, Ind. Eng. Chem. , 31 (1939) 916.
5. F. LENORMANA, K. KILI, J. L. SCHMITT, J. Catal. , 139 (1993) 234-255.
6. M. BELLOUM, Ch. Travers, J. P. BOURNONVILLE, Revue de IFP, 46 (1991) 89.
7. X. BARRON, G. MAIRE, D. CORNET, F. G. GAULT, J. Catal., 2 (1963) 152.
8. F. G. GAULT, Compte rendu, Sci. Paris, 245 (1957) 1620.
9. S. FUENTES, F. FIGUERAS, Trans. Faraday Soc. ,174 (1978) 174.
10. J. DESPRES, F. GARIN, en cours de rédaction.
11. G. LARSEN, Appl. Catal. General, 130 (1995) 213.
12. D. M. BROUWER, Rec. Trav. Chem., 87 (1968) 1435.
13. F. CHEVALIER, M. GUISET, R. MAUREL, 6th Int. Congr. Catal. London (1976), The Chemical Society, London 1977, vol. 1, pp 478-485.
14. G.E. GIANNETTO, G. R. PEROT, M. R. GUISET, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Sev. , 25 (1986).
15. J. M. CAMPELO, F. LAFONT, J. M. MARINAS, J. Catal. , 156 (1995) 11.
16. M. GUISET, F. ALVAREZ, G. GIANNETTO, G. PEROT, Catal. Today 1 (1987) 415-433.

ANNEXE A

Smectite :

Famille de tous les minéraux ayant des couches de silicates expansibles. On rencontre 3 types de smectites dans les sols : la montmorillonite, la beidellite et la nontonite. Elles sont responsables des échanges cationiques dans le sol.

Chlorite :

Famille des silicates ferreux hydratés, contenant Mg^{2+} , Al^{3+} et Fe^{2+} comme cation dans le réseau des couches de silicates. La structure d'une chlorite est formée d'une succession de 2 octaèdres et de 2 tétraèdres ayant une distance basale de 14 Å.

Polygorskite :

Famille des silicates de magnésium hydraté, de texture fibreuse, de texture fibreuse, présentant des proportions non négligeables d'aluminium, de calcium et de fer.

Brucite :

Il s'agit d'un autre nom pour désigner l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$.

Mica :

Les micas appartiennent au groupe des phyllosilicates à épaisseur foliaire de 1nm, dont le feuillet élémentaire est constitué par deux couches de tétraèdres SiO_4 réunies par une couche octaédrique contenant des anions supplémentaires OH^- ou F^- et des cations hexacoordonnés comme Al^{3+} ou Mg^{2+} .

ANNEXE B

Tableau III.2. Réactivité du n-C₅ en fonction de la température de réaction sur PdAl, PdZMS et PdZS.

Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)	10 ⁺³ x vitesse (μmole/g.s)	S isom (%)
Pd Al (0,385 μmole/g.s)	300	0.7	2.8	94.7
	320	3.8	14.6	93.0
	350	5.2	20.0	88.0
	370	10.5	40.3	75.6
	390	19.4	74.7	63.2
Pd ZMS (0,385 μmole/g.s)	250	2.6	10.0	100
	270	6.1	23.6	100
	300	10.3	39.7	100
	320	16.1	61.9	100
	350	18.7	71.9	98.8
Pd ZS (1,54 μmole/g.s)	200	1.7	25.6	100
	220	2.6	39.7	100
	250	4.5	69.4	100
	270	7.6	117.2	97
	300	10.2	156.9	95
	320	12.6	194.4	93.7
	350	13.6	208.9	90.3

Tableau III.4. Réactivité du n-C₇ en fonction de la température de réaction sur PdZMS, PdAl et PdZS.

Catalyseur	T (°C)	Conversion (%)	10 ⁺³ x vitesse (μmole/g.s)	S isom (%)
Pd ZMS (2,935 μmole/g.s)	220	4.6	135.2	97.7
	250	10.8	316.8	96.8
	275	18.2	534.2	95.3
	290	25.2	739.2	96.1
	300	35.2	1032.7	94.7
	310	48.0	1408.7	91.0
	330	52.3	1533.3	82.9
	350	63.0	1848.0	35.3
	380	70.7	2074.0	26.1
Pd Al (2,935 μmole/g.s)	250	0.1	3.2	100
	265	0.3	8.4	85.2
	280	0.7	21.1	58.1
	300	2.4	70.7	48.1
	330	15.6	458.3	39.1
	350	24.3	712.8	33.9
	360	28.2	826.85	32.4
	380	40.1	1176.4	30.7
Pd ZS (11,74 μmole/g.s)	200	3.5	411.8	16.1
	220	8.4	982.1	15.8
	230	11.5	1351.7	9.6
	245	13.9	1636.8	6.2
	255	16.0	1877.5	5.1
	265	17.8	2083.5	4.4
	280	19.9	2334.8	4.3
	290	23.4	2745.6	4.3
	300	28.1	3300.0	5.7
	315	28.3	4492.2	4.2
	330	45.5	5104.7	6.0
	340	56.2	6589.4	6.6
	350	60.8	7149.1	7.1
	365	67.6	7932.7	6.8

Tableau III.5. Distribution des produits de la réaction de n-C₅ sur les catalyseurs PdAl, PdZMS et PdZS.

Catalyseur	T (°C)	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	C ₄	iC ₅	CP
Pd Al	300	2.0	0.2	0.1	0	3.3	85.6	9.1
	320	2.7	0.2	0.1	0	3.9	85.4	7.6
	350	5.4	0.8	0.7	0	5.1	82.7	5.3
	370	15.1	1.3	1.0	0	7.0	71.7	3.9
	390	20.4	1.7	1.2	0	13.5	61.1	2.1
Pd ZMS	250						100	
	270						100	
	300						100	
	320						100	
Pd ZS	200	0	0	0	0	0	100	
	220	0	0	0	0	0	100	
	250	0	0	0	0	0	100	
	270	1.2	0	0	0	1.2	97	
	300	2.5	0	0	0	2.5	95	
	320	3	0.1	0.1	0	3.1	93.7	
	350	5.2	0.1	0.2	0	4.2	90.3	

Tableau III. 6. Distribution des produits de la réaction de n-C₆ sur les catalyseurs PdAl, PdZMS et PdZS

Catalyseur	T (°C)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	2,2 DMB	2,3 DMB	2 MP	3 MP	MCP	Bz+C ₆
Pd Al	300	10.3	0.6	3	0.6	10.3	0	0	39.9	11.9	24.9	0
	320	13.9	1.6	4.1	1.7	13.9	0	0.5	29.9	9.0	23.6	1.8
	350	18.5	1.9	2.6	1.9	18.6	0	0.5	23.5	12.5	12.3	7
	370	25.7	3.9	1.9	2.5	17.5	0	1.5	16.9	9.2	5.7	15.2
	390	28.5	9.1	2.6	7.3	18.4	0	1.4	6.6	4.1	1.8	20.2
Pd ZMS	220	0	0.1	0.4	0.1	0	0	0.1	60.8	38.3	0.2	0
	235	0.2	0	0.6	0.3	0.2	1.6	5.3	53.6	37.1	0.8	0
	250	0.3	0	0.7	0.3	0.2	2.1	6.4	52.9	36.4	0.5	0
	260	0	0.1	0.4	0.1	0	0	0.1	60.7	38.4	0.2	0
	280	0	0.1	0.6	0.2	0	0.4	5.1	57.4	33.6	2.7	0
	300	0	0.1	0.5	0.1	0	1.2	6.9	53.8	35.6	1.5	0
	320	0	0.1	0.5	0	0	1.2	6.2	55.6	36.0	1.0	0
Pd ZS	150	0	0	0.7		0	1.8	11.3	50.7	32.0	3.5	0
	200	0	0	0.7		0	1.7	12.1	50.5	31.2	4.6	0
	220	0	0	1.3		0	1.3	11.8	50.4	32.5	2.3	0
	250	0.3	0.2	7.2		0.2	1.3	11.2	47.0	30.0	1.5	0
	270	0.4	0.3	12.7		0.3	1.5	10.4	43.7	28.4	0.9	0
	300	0.6	0.6	32.5		0.6	1.2	7.1	32.6	21.2	0.8	0
	320	0.2	1.3	34.9		0.6	1.5	6.7	32.0	21	0.5	0
	350	3.1	2.1	40.7		1.1	0.4	4.3	27.3	18.2	0	0

Tableau III.7. Distribution des produits de la réaction de n-C₇ sur les catalyseur PdAl, PdZMS, et PdZS.

Catalyseur	T (°C)	C ₁	C ₂	C ₃	iC ₄	C ₄	iC ₅	C ₅	2 MC ₅	3 MC ₅	C ₆	2,2 DMC ₅	2,4 DMC ₅	2,2,3 TMC ₄	3,3 DMC ₅	2,3 DMC ₅	2 MC ₆	3 MC ₆	3 EtC ₅	Tol	DiCP
Pd Al	250	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0
	265	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	3.2	0	0	0	0	0	55.11	40.91	0	0	0
	280	5.6	0	5.2	0	4.1	0	0	0	0	23.5	0	0	0	0	0	41.3	20.1	0	0	0.2
	300	7.4	0	4.9	0.5	4.7	0	2.5	0	0	30.9	0	0	0	3.1	0	27.0	17.9	0	0	1.0
	330	9.8	0.9	2.9	0.4	3.7	0	4.0	1.6	1.0	33.1	0	3.2	0	5.4	1.3	10.2	9.7	9.7	0	4.0
	350	11.1	0.7	2.4	0.3	2.5	0.3	4.9	2.3	1.4	34.6	0	4.5	0	6.0	1.0	10.7	9.6	2.0	0	5.7
Pd ZMS	360	11.4	0.7	2.1	0.3	2.3	0.4	5.5	2.7	1.5	34.4	0	4.9	0	5.8	0.9	10.1	9.0	1.8	0	6.2
	275	0	0	0.7	0.6	0.1	0	0	0	0	0.1	0.8	2.1	0	0.1	3.9	38.9	45.9	3.0	3.7	0
	300	0.1	0.1	1.7	1.5	0.3	0.1	0.1	0	0	0.1	1.7	3.7	0.1	0.7	6.2	36.1	42.9	3.1	1.5	0
	330	0.4	3.0	2.1	3.2	2.7	1.4	1.7	0.1	0.1	0.2	5.2	4.4	0.1	1.4	5.0	29.8	35.6	2.6	1.0	0
	350	0.5	4.1	22.1	15.3	0.8	2.3	2.0	0.9	2.2	1.1	2.9	2.5	0.2	0.5	3.3	14.2	15.1	1.3	0.6	0
	385	0.7	4.3	28.2	16.7	11.5	2.0	1.8	1.1	2.5	2.8	1.6	1.4	0.2	0.4	2.5	8.7	11.9	0.9	0.8	0
Pd ZS	220	0	0	34.4	40.4	1.2	3.5	0.6	1.6	0.7	0	0	0	0	0	5.8	5.6	6.2	0	0	0
	230	0.4	0	38.2	42.5	1.3	3.4	0.7	1.3	0.6	0.5	0	0	0	0	3.9	3.0	4.1	0	0	0
	245	0.4	0	40.2	43.2	2.2	3.1	0.7	1.2	0.5	0.5	0	0	0	0	1.8	2.9	3.3	0	0	0
	255	0.5	0	41.3	42.5	3.1	2.8	0.8	0.8	0.4	0.5	0	0	0	0	2.0	2.3	2.9	0	0	0
	280	0.7	0	43.2	37.8	7.9	2.3	1.2	0.5	0.3	0.5	0	0	0	0	1.2	1.9	2.4	0	0	0
	300	0.6	0	44.3	33.8	10.9	2.1	1.7	0.4	0.3	0.5	0	0	0	0	1.0	2.0	2.3	0	0	0
	330	0.4	0.1	44.7	26.7	16.9	1.8	1.5	0.3	0	0.4	0	0	0	0	1.1	2.7	3.3	0	0	0
	350	0.3	0.2	44.8	22.8	20.7	2.1	1.6	0.3	0	0.3	0	0	0	0	0	3.0	3.8	0	0	0

