

THÈSE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE POITIERS
UFR des sciences fondamentales et appliquées
Institut de chimie des milieux et matériaux de Poitiers - IC2MP
(Diplôme National - Arrêté du 7 août 2006)

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie théorique, physique, analytique

Présentée par :
Francis Ngoye

Les "cokes" dans les zéolithes hiérarchisées (nature/localisation et toxicité/réactivité)

Directeur(s) de Thèse :
Ludovic Pinard, Sébastien Laforge

Soutenue le 21 novembre 2014 devant le jury

Jury :

Président	Jean-Pierre Gilson	Professeur des Universités, ENSI de Caen
Rapporteur	Vasile Hulea	Professeur des Universités, ENSCM de Montpellier
Rapporteur	Franck Launay	Professeur des Universités, Université Pierre-et-Marie-Curie, Paris 6
Membre	Ludovic Pinard	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Sébastien Laforge	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Yannick Pouilloux	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Sylvie Maury	Ingénieur de recherche, IFP Energies nouvelles, Solaize
Membre	Christian Fernandez	Professeur des Universités, ENSI de Caen

Pour citer cette thèse :

Francis Ngoye. *Les "cokes" dans les zéolithes hiérarchisées (nature/localisation et toxicité/réactivité)* [En ligne].
Thèse Chimie théorique, physique, analytique. Poitiers : Université de Poitiers, 2014. Disponible sur Internet
<<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THESE

pour l'obtention du Grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National – Arrêté du 7 août 2006)

Ecole Doctorale : Gay Lussac, Sciences pour l'environnement

Secteur de Recherche : Chimie Théorique, Physique, Analytique

Présentée par

Francis NGOYE

(Maître-ès-sciences)

LES "COKEŒ" DANS LES ZEOLITHES HIERARCHISEES (NATURE/LOCALISATION ET TOXICITE/REACTIVITE)

Directeur de Thèse :

Ludovic PINARD, Maître de Conférences – HDR, Université de Poitiers

Co-directeur de Thèse :

Sébastien LAFORGE, Maître de Conférences, Université de Poitiers

Soutenance prévue le 21 novembre 2014 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs :

Franck LAUNAY

(Professeur, UPMC – Paris)

Vasile HULEA

(Professeur, ENSCM – Montpellier)

Examineurs :

Christian FERNANDEZ

(Professeur, ENSI – Caen)

Jean-Pierre GILSON

(Professeur, ENSI – Caen)

Sylvie MAURY

(Ingénieur de Recherche, IFPEN – Solaize)

Sébastien LAFORGE

(Maître de Conférences, Université de Poitiers)

Ludovic PINARD

(Maître de Conférences – HDR, Université de Poitiers)

Yannick POUILLOUX

(Professeur, Université de Poitiers)

Sommaire général

Sommaire

Liste des abréviations.....	i
Tables des illustrations 1 (Figures).....	iii
Tables des illustrations 2 (Schémas).....	ix
Liste des tableaux.....	x

Introduction générale 1

Chapitre I

Table des matières.....	7
I. Introduction sur les zéolithes.....	9
II. Zéolithes à porosité hiérarchisée.....	11
III. Mécanismes de formation du coke et mode de désactivation des zéolithes.....	17
IV. Méthodes d'étude du « coke » et de ses effets.....	24
V. Prévention de la désactivation et régénération des catalyseurs.....	32
Conclusions.....	43
Références bibliographiques.....	45

Chapitre II

Table des matières.....	51
I. Synthèse et caractérisations des catalyseurs.....	53
II. Tests catalytiques.....	59
III. Caractérisation des espèces désactivantes.....	69
IV. Régénération des catalyseurs désactivés.....	72
Références bibliographiques.....	73

Chapitre III

Table des matières	77
Introduction.....	79
I. Caractérisations des catalyseurs.....	81
II. Transformation du méthylcyclohexane sur zéolithes HZSM-5 hiérarchisées.....	91
III. Propriétés texturales et toxicité du coke	97
IV. Effet des propriétés texturales sur la régénération.....	106
Conclusion.....	110
Références bibliographiques	113

Chapitre IV

Table des matières	117
Introduction.....	119
I. Les bouches de pores (BP) des zéolithes hiérarchisées	120
II. Effets des propriétés texturales des zéolithes sur :	125
III. La(es) réactivité(s) du coke	130
IV. Mode de cokage	136
V. Quantification du coke externe (CE)	139
VI. Effet des propriétés texturales sur les températures de régénération.....	140
Conclusion.....	142
Reférences bibliographiques	145

Conclusion générale	149
----------------------------------	------------

Liste des abréviations

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
ACI	ACcessibility Index
ASE	Automatic Sample Extractor
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BTX	Benzène Toluène Xylène
CE	Coke Externe
CHD	Craquage de Haag-Dessau
CI	Coke Interne
CMR	Cracking Mechanism Ratio
CT	Coke Total
DME	DiMéthylEther
DRX	Diffraction de Rayon X
EA	Elementary analysis
EFAL	Extra Framework Aluminum
ETBE	Ethyl-Tert-ButhylEther
ETG	Ethanol-To-Gasoline
ETH	Ethanol-To-Hydrocarbons
EXAFS	Extended X-ray Adsorption Fine Structure
FAU	Faujasite
FCC	Fuel Catalytic Cracking
FID	Flame Ionization Detector
FTIR	Fourrier Transform InfraRed
GC	Gaz Chromatography
HERI	HERIonite
HMB	HexaMéthylBenzène
HMN	HexaMéthylNaphtalène
HMP	HexaMéthylPyrène
HP	Hydrocarbon Pool
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IC2MP	Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy
IRC	Intermédiaire Réactionnel Commun
LCS	Laboratoire de Catalyse et Spectroscopie de Caen
LDI-TOF	Laser Desorption Ionisation-Time Of Flight

MA	Matrix Assisted
MCH	MéthylCycloHexane
MEB/SEM	Microscopie Electronique à Balayage/ Scanning Electron Microscopy
METH	Methanol Ethanol-To-Hydrocarbons
METO	Methanol Ethanol-To-Olefins
MFI	Mobil Five
MIP	Mercury Intrusion porosimetry
MON	Indice d'Octane Moteur
MOR	MORdénite
MS	Mass Spectroscopy
MTBE	Méthyl-Amyl -MethylEther
MTG	Methanol-To-Gasoline
MTH	Methanol-To-Hydrocarbons
MTO	Methanol-To-Olefins
NMR	Gaz Spectroscopy
PIXE	Proton-Induced X-ray Emission
RON	Indice d'Octane Recherche
RPE	Raisonnance Paramagnetique Electronique
SEM	Scanning Electron Microscopy
SPE	Solid-Phase Extraction
STEM-EELS	Scanning Transmission Electron Microscopy-Electron Energy Loss Spectroscopy
TAME	Ethyl-Amyl -MethylEther
TCD	Thermal Conductivity Detector
TEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
TEOM	Tapered Element Oscillating Microbalance
TH	Transfert d'Hydrogène
TMB	TriMéthylBenzène
TMO	TriMéthylOxonium
TOF	TurnOver Frequency
TOS	Time-On-Stream
Tox	Toxicité
TPD	Temperature programmed desorption
TPO	Temperature Programmed Oxidation
UV	Ultra Violet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZSM-5	Zeolite Secony Mobil Five

Tables des illustrations 1 (Figures)

Chapitre I

Fig. I. 1: Structure de la zéolithe « Mobile Five » (MFI)	10
Fig. I. 2: Formation de nids hydroxyles par traitement de désalumination en milieu acide [4]	12
Fig. I. 3: Craquage du n-heptane à 450°C sur zéolithe HMFI. Activité résiduelle A_R et rapport des volumes poreux réellement (V_R) et apparemment (V_A) occupés par le « coke » en fonction des concentrations des molécules de « coke » (C_{coke}) et des sites actifs de la zéolithe fraîche (C_{H^+}) [44].....	20
Fig. I. 4: Les principaux modes possibles de désactivation de la zéolithe HMFI par le « coke » : Mode (A) limitation et (B) blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage ou canaux contenant une molécule de coke. Mode (C) : limitation et blocage de l'accès aux sites actifs ne contenant aucune molécule de coke. [4]	21
Fig. I. 5: Schéma réactionnel de formation du coke dans les pores et sur la surface externe de la zéolithe HZSM-5 lors de la transformation de l'éthanol à 350 °C [62]	31
Fig. I. 6: Règles générales pour limiter la formation de coke (a) et pour minimiser son effet désactivant (b).	33
Fig. I. 7: Relation entre durée de vie du catalyseur, choix du réacteur et mode de régénération.....	34
Fig. I. 8: Reformage catalytique des naphas en lit mobile. Agencement général de l'installation montrant la circulation du catalyseur.....	38

Fig. I. 9: Schéma d'une unité de craquage catalytique montrant la circulation du catalyseur 40

Fig. I. 10: Lit Bouillonnant: Procédé H-Oil 40

Chapitre II

Fig. II. 1 : Détermination du volume microporeux par la méthode du t-plot..... 56

Fig. II. 2 : Exemple de profil TPD-NH₃ d'une zéolithe HZSM-5 conventionnelle (a) et hiérarchisée (b) tiré de la référence [7] 57

Fig. II. 3 : Spectres IR de la zéolithe HMF1 fraîche (trait pointillé) et obtenue après adsorption de pyridine à 150 °C (trait plein) 59

Fig. II. 4 : Exemple de chromatogramme de craquage du méthylcyclohexane sur zéolithe ZSM -5 67

Fig. II. 5 : Exemple de chromatogramme de conversion de l'éthanol en hydrocarbures sur zéolithe ZSM -5 68

Chapitre III

Fig. III. 1 : Diffractogrammes DRX des zéolithes micro- (a) et nanométriques (b) avant (**M_P** et **N_P**) et après traitements en milieu fluorure (**M_A** et **N_A**) et alcalin (**M_B** et **N_B**) 82

Fig. III. 2 : Images microscopiques des micro-(**MEB**) et nano- (**MEB** et **MET**) zéolithes : « parents » (**P**) et hiérarchisées (**A** et **B**) 84

Fig. III. 3 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur les micro- (a) (**M_P**(●), **M_A**(▲) et **M_B**(■)) et nano-(b) (**N_P** (o), **N_A** (Δ) et **N_B** (□)) zéolithes HZSM-5. 87

Fig. III. 4 : Volume cumulé d'intrusion de Hg (a) et distribution de la taille des pores (b) sur zéolithes HZSM-5 micrométriques; « parent » (**M_P**), macro-micro (**M_A**), méso-micro (**M_B**). 88

Fig. III. 5 : Spectres infrarouge (IR) des zéolithes HZSM-5: Micro (M_P, M_A, M_B) et Nano (N_P, N_A, N_B)	89
Fig. III. 6 : Profils TPD-NH ₃ en fonction de la température de désorption : Zéolithes HZSM-5 micrométriques (a), nanométriques (b) HZSM-5 et (c) tableau des températures maximales de désorption NH ₃ (T _l et T _h).....	90
Fig. III. 7 : Activités résiduelles A _{TOS} /A ₀ (a) et TOF _{TOS} /TOF ₀ (b) en fonction du temps de réaction (Time-on-Stream) sur zéolithes HZSM-5	95
Fig. III. 8 : Rendement molaire en paraffines (P), oléfines (O) et aromatiques (A) en fonction du temps de réaction (h) sur les micro- (symboles pleins) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5	97
Fig. III. 9 : Taux de carbone (% massique) en fonction du temps de réaction (h) sur les micro- (symboles pleins) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5.....	97
Fig. III. 10 : Chromatogrammes du coke externe extrait par lavage (ASE) avec du CH ₂ Cl ₂ des nano-zéolithes HZSM-5 (N_P, N_A, N_B) après 10 h de réaction avec le MCH.	98
Fig. III. 11 : Chromatogrammes du coke interne soluble dans CH ₂ Cl ₂ extrait des micro- (M_P, M_A, M_B) et nano- (N_P, N_A, N_B) zéolithes HZSM-5 après 10 h de réaction avec le MCH.....	99
Fig. III. 12 : Volume microporeux résiduel en fonction du temps de réaction (a) et taux de carbone (b) sur les zéolithes HZSM-5 micro-(symboles pleins) et nano-(symboles vides).....	101
Fig. III. 13 : Concentration résiduelle en ions pyridinium (Py H ⁺) en fonction du temps de réaction (a) et taux de carbone (b) sur les zéolithes HZSM-5 micro-(symboles pleins) et nano-(symboles vides).....	101

- Fig. III. 14 :** Concentration de sites protoniques apparemment neutralisés en fonction de la concentration en molécules de coke par concentration des sites actifs de la zéolithe fraîche. Données calculées en prenant en compte la totalité du « coke » (a) et uniquement le « coke » localisé dans les micropores (b). Zéolithes HZSM-5 micro-(symboles pleins) et nano-(symboles vides). ...102
- Fig. III. 15 :** Rapport V_R , (volume réellement occupé par le coke) sur V_A (volume apparent occupé par le coke) en fonction de la concentration de molécules de coke par site active de la zéolithe fraîche. Données calculées en prenant en compte la totalité du coke (a) et le coke localisé uniquement dans les micropores (b). Zéolithes HZSM-5 micro-(M_P , M_A , M_B : symboles pleins) et nano-(N_P , N_A , N_B : symboles vides) ; parentes (P : ●, ○) et hiérarchisées (A : ▲, Δ et B : ■, □).....102
- Fig. III. 16 :** Spectres du suivi de l'évolution des bandes de coke en fonction de la température d'évacuation (de 150 à 450 °C) sur zéolithe M_B . Chaque spectre étant enregistré à intervalle de 50 °C.....104
- Fig. III. 17 :** Courbes d'allumage pour les catalyseurs usés lors de l'oxydation en température programmée (10 % O_2 / He) du coke. (M_P , M_A , M_B : symboles pleins) et nano- (N_P , N_A , N_B : symboles vides) zéolithes HZSM-5 parentes (P : ●, ○) et hiérarchisées (A : ▲, Δ et B : ■, □).....107
- Fig. III. 18 :** Cycle de réaction-régénération lors de la transformation de MCH sur zéolithe conventionnelle M_P et hiérarchisée M_B . Conversion (a) et (d), rendement en produits de craquage (b) et (e) et aromatiques (c) et (f)..109

Chapitre IV

- Fig. IV. 1 :** Distribution moyenne de la taille des pores des zéolithes micro (a) et nanométriques (b) avant (M_P , N_P) et après traitement fluorure (M_A , N_A) et alcalin (M_B , N_B).....122
- Fig. IV. 2 :** Distribution de la taille des pores dans les zéolithes ; microporeuse (A), méso-microporeuse (B) et nanométrique (C).....122
- Fig. IV. 3 :** Conversion (a), rendement molaire de C_2H_4 (b), DEE (c) et hydrocarbures C_{3+} (d) en fonction du temps de réaction (h) sur les micro- (symboles pleins) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5126
- Fig. IV. 4 :** Distributions initiales en paraffines (P), oléfines (O_{3+}), naphènes (N) et aromatiques (A) obtenues sur les micro-(symboles pleins) et nano-(symboles vides) zéolithes HZSM-5128
- Fig. IV. 5 :** Rendement molaire en paraffines (a), oléfines (b), naphènes (c), et aromatiques (d) en fonction du temps de réaction sur les micro- (symboles plein) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5129
- Fig. IV. 6 :** Blocage dans les micropores (a) et alkylation successives en surface externe (b) des aromatiques A_8 dans une zéolithe microporeuse et méso-microporeuse.....129
- Fig. IV. 7 :** Pourcentage de carbone (% massique) en fonction du temps de réaction (h) sur les micro- (symboles plein) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5.....131
- Fig. IV. 8 :** Concentration en ion pyridinium [PyH^+] (a), pyridine coordonnée aux sites de Lewis [PyL] (b), Volume microporeux (c) et mésoporeux (d) en fonction du temps de réaction (h)131

Fig. IV. 9 : Chromatogramme de coke localisé à la surface externe après 10 h et 60 h de réaction, respectivement pour les micro- (M_P , M_A , M_B) et nano- (N_P , N_A , N_B) zéolithes HZSM-5.....	132
Fig. IV. 10 : Variation des bandes silanol et hydroxyle avec le cokage ; avant réaction (traits en pointillés) et après réaction (traits pleins)	133
Fig. IV. 11 : Chromatogrammes de coke soluble dans le CH_2Cl_2 extrait après 10 h et 60 h de réaction, respectivement pour les micro- (M_P , M_A , M_B) et nano- (N_P , N_A , N_B) zéolithes HZSM-5.....	135
Fig. IV. 12 : Evolution du coke interne (a), externe (b) et total (c) en fonction du temps de réaction (Time On Stream).....	137
Fig. IV. 13 : Evolution du pourcentage massique (mass.) de carbone interne (CI●) et externe (o) calculé à partir de l'acidité résiduelle et des propriétés du coke en fonction du temps de réaction (h) sur les nano-zéolithes HZSM-5; Comparaison du carbone mesuré (-) et calculé (x).....	138
Fig. IV. 14 : Courbes d'allumage pour les catalyseurs usés (8 % massique de coke) lors de l'oxydation en température programmée (10 % O_2 / He) du coke. Les températures indiquées des light-off, T_{50} correspondent à une perte de 50 % de la teneur en coke initial. (M_P , M_A , M_B : symboles pleins) et nano- (N_P , N_A , N_B : symboles vides) zéolithes HZSM-5; parentes (P : ●, o) et hiérarchisées (A : ▲, Δ et B : ■, □)	141

Tables des illustrations 2 (Schémas)

Chapitre II

Schéma II. 1 : Montage de thermosorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge.....	58
Schéma II. 2: Schéma simplifié du montage de craquage du méthylcyclohexane	61
Schéma II. 3: Programme de température du four colonne et injecteur-détecteur.....	61
Schéma II. 4: Dispositif expérimental de transformation de l'éthanol.....	63
Schéma II. 5: Vue en coupe du réacteur chargé	63
Schéma II. 6: Programme de température four colonne et injecteur - détecteur lors de la transformation de l'éthanol.....	65
Schéma II. 7: Schéma simplifié d'extraction automatique du coke externe sur catalyseurs désactivés après réaction.....	70
Schéma II. 8: Programme de température de chauffage de la colonne.....	71
Schéma II. 9 : Programme de température de régénération des catalyseurs « cokés »: Analyse thermogravimétrique (ATG).....	72

Chapitre III

Schéma III. 1: Principales réactions de transformation du méthylcyclohexane sur zéolithes acides [15].....	81
Schéma III. 2: Relation entre la toxicité du coke formé lors du craquage du méthylcyclohexane et des propriétés texturales des zéolithes MFI hiérarchisées par traitements basique ou acide.....	105

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I. 1 : Principales méthodes de synthèse "constructive" de zéolithe à porosité hiérarchisée.....	14
Tableau I. 2: Principales techniques de caractérisation du coke déposé sur zéolithes, et informations obtenues.....	25
Tableau I. 3: Exemples de procédés catalytiques industriels.....	36

Chapitre II

Tableau II. 1: Conditions opératoires de transformation du méthylcyclohexane.....	60
Tableau II. 2: Conditions opératoires de transformation de l'éthanol en hydrocarbures.....	62
Tableau II. 3: Caractéristiques des colonnes	65
Tableau II. 4: Conditions d'analyse.....	65
Tableau II. 5: Conditions d'analyse du « coke » en GC-MS.....	71

Chapitre III

Tableau III. 1: Propriétés physico-chimiques des micro- (M_P , M_A , M_B) et nano- (N_P , N_A , N_B) zéolithes HZSM-5.....	83
Tableau III. 2: Conversion (X) initiale (TOS = 1 min), activité initiale (A_0), activité par site acide ou turnover frequency (TOF) et distribution des produits sur les zéolithes HZMS-5; Parent (M_P , N_P), hiérarchisées (M_A , M_B , N_A et N_B).	92
Tableau III. 3: Propriétés physico-chimiques des catalyseurs HZSM-5 désactivés; micro (M_P , M_A , M_B) et nano (N_P , N_A , N_B) après 10 et 24 h de réaction.....	105

Tableau III. 4: Taux de carbone et température pour laquelle 90 % du coke est brûlé (T ₉₀)	108
--	-----

Tableau III. 5: volumes poreux pour différents cycles de régénération	110
--	-----

Chapitre IV

Tableau IV. 1: Propriétés physico-chimiques des micro- (M_P , M_A , M_B) et nano- (N_P , N_A , N_B) zéolithes HZSM-5.....	123
--	-----

Tableau IV. 2: Températures de combustion (T ₅₀ and T ₉₀) tirées des courbes d'allumage	141
--	-----

Introduction générale

Introduction générale

La **catalyse hétérogène** occupe une place importante dans les procédés industriels de transformation d'hydrocarbures. L'utilisation des catalyseurs acides solides de types zéolithes ou alumines permet la production des essences par craquage d'hydrocarbures à faibles valeurs ajoutées ou l'isomérisation et l'aromatisation des paraffines. La catalyse hétérogène permet en modifiant le chemin réactionnel, d'accélérer la vitesse de réaction chimique. Dans le cas des réactions concurrentes, elle permet de favoriser une réaction par rapport à une autre et ainsi d'augmenter la sélectivité d'un produit chimique plutôt que d'un autre. Le catalyseur est utilisé en quantité beaucoup plus faible que les réactifs. Au cours des réactions, il n'est pas consommé et n'apparaît alors ni dans le bilan de la réaction, ni dans son équation. Ainsi, dans le cas fréquemment rencontré dans l'industrie où la réaction se déroule par catalyse de contact, le cycle catalytique devrait être perpétuel si et seulement si le catalyseur ne se désactivait pas. La vitesse à laquelle les catalyseurs solides perdent leur activité dépend beaucoup des caractéristiques du procédé: nature et pureté du (des) réactif(s), conditions opératoires (température, pression), réacteur et catalyseur choisis. Ainsi, les catalyseurs de craquage catalytique (*Fluid Catalytic Cracking* ou FCC) sont désactivés en quelques secondes seulement. Ce procédé essentiel des raffineries permet la transformation des charges lourdes en essence, alors que les catalyseurs utilisés dans la synthèse de l'ammoniac ou de l'alkylation en phase liquide du benzène par l'éthylène peuvent travailler plusieurs années avant d'être remplacés ou régénérés.

La régénération ou le remplacement d'un catalyseur coûte évidemment très cher tant d'un point de vue strictement pécuniaire qu'environnemental. Prévenir ou limiter sa désactivation est devenu aussi essentiel qu'améliorer son activité et sa sélectivité en produit(s) désiré(s).

La catalyse sur zéolithe est souvent associée à la désactivation par des dépôts carbonés communément appelé entre guillemets « coke ». Le coke désigne l'ensemble des composés lourds (polyaromatiques) retenus sur ou dans le catalyseur et souvent responsable de la désactivation. Cette désactivation est principalement liée au fait que les sites actifs sont pour l'essentiel localisés dans les pores (cages, intersection de canaux, canaux) de caractéristiques parfaitement définies et surtout de taille voisine de celles de molécules organiques. Ces pores sont de véritables nanoréacteurs dans lesquels se déroulent à la fois la réaction désirée et la formation du coke dont la croissance est limitée par la taille des pores. Ces molécules peuvent soit empoisonner les sites acides par adsorption ou bloquer leur accès. Une connaissance approfondie des mécanismes de désactivation et de régénération est indispensable pour la conception des catalyseurs zéolithiques plus stables, résistants à la désactivation par le coke et adaptés aux réactions choisies.

Les zéolithes présentant une porosité additionnelle au système microporeux ont largement été développées ces dernières décennies soit par une approche aval (modifications post-synthèse) soit amont (synthèse directe). Ces **zéolithes** qualifiées de **hiérarchisées** sont une solution prometteuse au problème de la désactivation par le coke. Leurs meilleures performances catalytiques déjà observées dans certaines réactions comme la transformation du méthanol en hydrocarbures (MTH) seraient à la fois liées à la grande sélectivité des micropores et à une meilleure diffusion des réactifs et produits au sein des mésopores et/ou macropores ajoutés. La résistance à la désactivation de ces zéolithes est souvent attribuée à leur plus grande tolérance vis-à-vis du coke. Cette notion reste très vague, et très peu de preuves directes et quantitatives sont données sur ce phénomène de tolérance au coke.

Dans le cadre d'un programme de Recherche ANR Blanc collaboratif (**HiZeCoke**) entre les laboratoires de Catalyse et Spectrochimie de Caen (**LCS**) et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (**IC2MP**), il a été proposé d'étudier et de comprendre les

propriétés des matériaux zéolithiques hiérarchisés sur la toxicité et la réactivité du coke. La structuration du projet était la suivante *i)* **LCS** : synthèse et caractérisation des zéolithes hiérarchisés, *ii)* **IC2MP** : tests catalytiques et caractérisation moléculaire du coke.

Dans le **Chapitre I**, après un bref rappel sur les généralités des zéolithes, en particulier la ZSM-5, l'attention sera portée sur les principales méthodes de synthèses des zéolithes hiérarchisés et l'influence d'une porosité secondaire sur les performances des catalyseurs (activité, sélectivité et stabilité). Les mécanismes de formation du coke, les modes de désactivation des zéolithes, ainsi que les techniques de régénération sont décrits dans ce chapitre. Néanmoins, il existe peu de données établissant une corrélation entre les propriétés texturales de ces zéolithes hiérarchisés (porosité, acidité, taille des cristallites, etc.), et leur plus grande activité et stabilité. La nature et la localisation du coke impactent certainement son pouvoir désactivant. Nous tenterons de répondre à cette problématique dans les **Chapitre III** et **IV** grâce à l'étude de deux réactions modèles : le craquage du méthylcyclohexane (MCH) et la transformation de l'éthanol en hydrocarbures (*Ethanol To Hydrocarbons* ou ETH, en anglais). Le **Chapitre II** est consacré à la démarche expérimentale et à la description des méthodologies et appareil utilisés.

Chapitre I:

Etude bibliographique

Table des matières

I. Introduction sur les zéolithes	9
I.1. Les zéolithes : des tamis moléculaires	9
I.2. La zéolithe H-ZSM-5	10
II. Zéolithes à porosité hiérarchisée	11
II.1. Méthodes de synthèse dites « destructives »	11
II.2. Méthodes de synthèse dites « constructives »	13
II.3. Influence de l'ajout d'une porosité secondaire sur les performances catalytiques des zéolithes.....	15
II.4. Conclusion.....	16
III. Mécanismes de formation du coke et mode de désactivation des zéolithes.....	17
III.1. Comment se forme le « coke » ?.....	17
III.1.1. Modes de formation du « coke ».....	17
III.1.2. Influence des conditions opératoires sur la formation du coke.....	18
III.2. Effet désactivant du « coke » et modes de désactivation des catalyseurs.	19
III.2.1. Toxicité du coke.....	19
III.2.2. Effet désactivant du « coke ».....	21
III.3. Le « coke » est-il toujours un produit toxique ?	22
III.4. Conclusion.....	23
IV. Méthodes d'étude du « coke » et de ses effets	24
IV.1. Méthodes de caractérisation des espèces désactivantes.....	24
IV.2. Méthodes de caractérisations des catalyseurs désactivés.....	28
IV.2.1. Physisorption de molécules sondes.....	28
IV.2.2. Chimisorption de molécules sondes.....	29
IV.3. Détermination de la structure moléculaire du « coke ».....	30
IV.4. Conclusion.....	32

V. Prévention de la désactivation et régénération des catalyseurs	32
V.1. Ajustement du catalyseur.....	32
V.2. Mise en œuvre technologique de la régénération.....	33
V.3. Mécanisme de régénération des catalyseurs	41
Conclusions	43
Références bibliographiques.....	45

I. Introduction sur les zéolithes

I.1. Les zéolithes : des tamis moléculaires

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins hydratés, naturels ou synthétiques de formule structurale $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y(H_2O)_z$. M étant un cation échangeable de valence n et z le nombre de molécule d'eau d'hydratation. Cette eau peut être libérée par simple chauffage, d'où le nom « zéolithe » qui signifie littéralement en grec " pierre (*lithos*) qui bout (*zeo*). Le rapport atomique Si/Al (y/x) peut varier de 1 à l'infini [1]. Leur structure cristalline est constituée d'un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) liés à leurs sommets par des atomes d'oxygène formant ainsi des sous-unités et des larges réseaux constitués de blocs identiques (mailles élémentaires). Les zéolithes sont des matériaux microporeux, c'est-à-dire que leur charpente délimite un espace vacant, organisé en un réseau complexe de pores, cages et/ou cavités dont les ouvertures sont inférieures à 1 nm (micropores). Ces aluminosilicates peuvent être classées en trois catégories selon le nombre d'atomes T (8, 10, 12 atomes) constituant les ouvertures des pores. On distingue donc:

- les zéolithes à **petits pores** avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm;
- les zéolithes à **taille de pores intermédiaires** avec des ouvertures à 10 atomes T et des diamètres libres compris entre 0,45 et 0,6 nm;
- les zéolithes à **larges pores** avec des ouvertures à 12 atomes T et des diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm.

Les zéolithes peuvent donc être assimilées à des tamis moléculaires, puisque le diamètre des pores est relativement proche de ceux des molécules organiques usuelles simples, comme par exemples ; l'éthanol (0,469 nm) et le méthylcyclohexane ($\approx 0,564$ nm). A ce jour, une cinquantaine de zéolithes ont été découvertes à l'état naturel, mais environ 191 structures

différentes (cristallographiquement) ont été synthétisées. Chacune de ces structures est identifiée par un code à trois lettres et peut correspondre à plusieurs zéolithes. Ainsi les zéolithes faujasites, X et Y possèdent la structure cristallographique FAU mais diffèrent par leur composition chimique et leur origine (naturelle pour la 1^{ère} et synthétique pour la 2^{ème}).

Sous forme protonique, les zéolithes sont très acides et capables de catalyser de nombreuses réactions de transformation des hydrocarbures comme l'isomérisation, l'alkylation, l'oligomérisation, la cyclisation et le craquage, etc. C'est la raison pour laquelle ces matériaux sont très utilisés dans de nombreux procédés industriels et plus particulièrement dans le secteur du raffinage et de la pétrochimie.

1.2. La zéolithe H-ZSM-5

La zéolithe ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil Five*), de type structurale MFI, a été synthétisée pour la première fois par la société Mobil Oil vers la fin des années 1960 [2]. Sa structure poreuse, présentée **Fig. I.1**, est constituée d'un réseau tridimensionnel avec deux types de canaux (droits et sinusoïdaux) interconnectés dont les ouvertures sont comprises entre 0,51 et 0,56 nm.

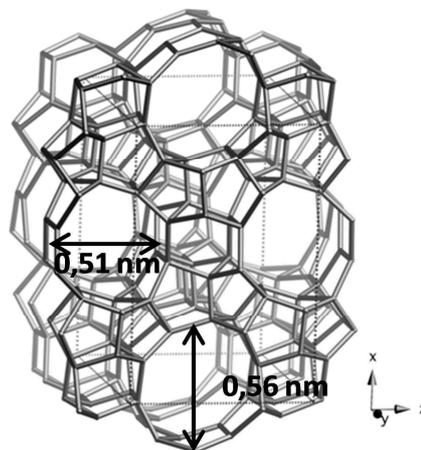


Fig. I. 1: Structure de la zéolithe « Mobile Five » (MFI)

La ZSM-5 fait partie des cinq zéolithes les plus utilisées dans le milieu industriel, le « *big five* »: FAU, MOR, BEA, FER, ZSM-5. Cette zéolithe à taille de pores intermédiaires catalyse de nombreux procédés majeurs comme la transformation du méthanol en essence ou en oléfines (*Methanol To Gasoline/Olefins ou MTG/O*), l'isomérisation des xylènes et craquage catalytique (*Fuel Catalytic Cracking, FCC*) [4] si elle est surtout associée à la zéolithe Y. Parmi les cinq zéolithes les plus utilisées, la ZSM-5 est une des plus résistantes à la désactivation par le « coke ». Sa porosité étroite ne favorise ni les réactions de condensation ni le transfert d'hydrogène des hydrocarbures, ce qui ralentit la formation de composés polyaromatiques : les précurseurs de coke [5, 6].

II. Zéolithes à porosité hiérarchisée

Les zéolithes à porosité hiérarchisée sont des matériaux possédant plusieurs niveaux de porosité. Ces matériaux associent des micropores qui sont propres à la zéolithe et des mésopores voire même des macropores [7]. La conception de tels matériaux est depuis plusieurs décennies au cœur d'une recherche intensive aussi bien fondamentale qu'industrielle. Pour répondre à cette problématique plusieurs stratégies ont été développées comme la hiérarchisation de la porosité et le contrôle de la taille des cristaux. Les synthèses qualifiées de « destructives » et de « constructives » sont les deux principales méthodes d'obtention des zéolithes hiérarchisées.

II.1. Méthodes de synthèse dites « destructives »

Une gamme de porosité supplémentaire peut être introduite au sein des cristallites de la zéolithe par modification post-synthèse, *via* une extraction sélective des atomes métalliques (Si ou Al) du réseau.

La désalumination consiste à extraire l'aluminium de la charpente zéolithique par hydrolyse des liaisons Al–O–Si. Au cours du traitement, il y a formation de nids hydroxyles ou de défauts (**Fig.I.2**) internes qui sont caractérisés en infrarouge par une augmentation de l'intensité d'une large bande entre 3300 cm^{-1} et 3660 cm^{-1} [4]. Les défauts créés dans la structure de la zéolithe lors de l'élimination d'atomes d'aluminium sont alors à l'origine d'un effondrement partiel de la charpente, générant ainsi des mésopores. La désalumination permet bien évidemment d'augmenter le rapport Si/Al mais surtout de contrôler la densité et la force des sites acides.

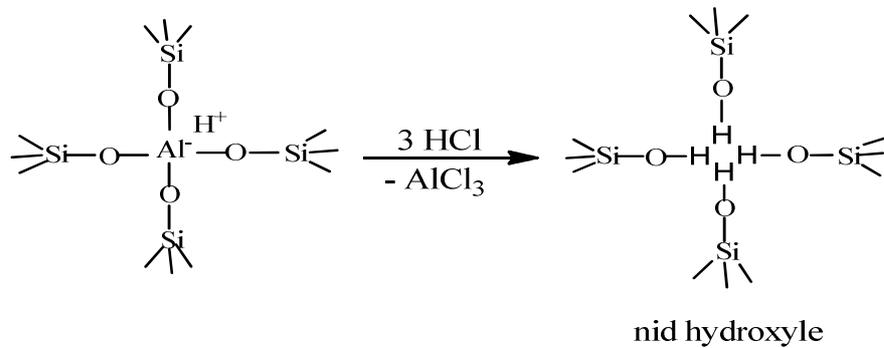


Fig. I. 2: Formation de nids hydroxyles par traitement de désalumination en milieu acide [4]

Lors des traitements thermiques ($\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), la mobilité des espèces aluminiques est augmentée. L'aluminium est ainsi expulsé du réseau pour former des aluminiums extra-réseau (*Extra Framework Aluminum, EFAL en anglais*). Une partie de ces EFAL va se déposer dans les pores et/ou à la surface externe conduisant à un bouchage partiel des micropores. L'élimination des EFAL par lavage acide doux est alors nécessaire pour récupérer l'intégralité de la porosité. La désalumination peut être effectuée sur une large gamme de zéolithes avec des solutions soit d'acides minéraux ou organiques ou soit avec certains agents chimiques tels que l'hexafluorosilicate d'ammonium ($\text{H}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{Si}$), et le tétrachlorure de silicium (SiCl_4). La désalumination par traitements chimiques nécessite une maîtrise parfaite des conditions opératoires (concentration, pH, température) pour générer des mésopores sans que la structure zéolithique ne s'effondre [8, 9].

Un autre moyen de créer les mésopores est le traitement basique. Son principe se base sur une dissolution partielle de la zéolithe par élimination sélective du silicium. Contrairement à la désalumination, les sites catalytiques, c'est-à-dire les aluminiums de la charpente, ne sont pas ou peu affectés par cette technique. Le traitement basique conduit alors à une diminution du rapport Si/Al, une augmentation du volume mésoporeux et de la surface externe [9-13]. L'utilisation des bases organiques comme les hydroxydes de tétrapropylammonium (TPA⁺) ou le tétrabutylammonium (TBA⁺) est une alternative aux bases minérales (ex. NaOH, KOH). Cependant, les bases organiques sont moins sélectives et moins réactives sur la dissolution du silicium; elles nécessitent des temps de réactions et des températures plus élevés. Le rapport Si/Al pour lequel la désilication est optimal est compris entre 25 et 50 [14]. Sur des zéolithes présentant une agglomération des cristallites, le traitement de désilication permet de créer une mésoporosité intra-cristalline supplémentaire à la mésoporosité inter-particulaire de départ [15].

II.2. Méthodes de synthèse dites « constructives »

La synthèse directe des matériaux mésoporeux a commencé autours des années 1980 avec la découverte par Mobil d'une famille de matériaux nanostructurés mésoporeux de type MCM-41 dont le diamètre des pores est compris entre 1,5 et 10 nm [16, 17]. Quelques années plus tard, les chercheurs de l'université de Californie ont synthétisé la SBA-15 [18] (4-30 nm). Ces matériaux mésoporeux ne génèrent aucune limitation diffusionnelle vis-à-vis des molécules organiques usuelles. Par contre, ils sont peu acides et ont une stabilité hydrothermale relativement modérée, ce qui les rend moins compétitifs en comparaison avec les zéolithes, matériaux certes microporeux mais très acides. Au cours de ces dernières années, des méthodes de synthèse ont alors été développées pour limiter les limitations diffusionnelles créées par le réseau microporeux de la zéolithe, notamment en augmentant l'accessibilité des sites protoniques. Ces méthodes de synthèse qualifiées de « constructive »

comme la zéolithisation, l'utilisation concomitante de deux agents structurants, la recristallisation, et la synthèse en solutions claires ou en milieu confiné sont décrites dans le

Tableau

I.1

Tableau I. 1 : Principales méthodes de synthèse "constructive" de zéolithe à porosité hiérarchisée

Méthode	Description	Type de Porosité du matériau	Références
Zéolithisation	imprégnation d'agent structurant directeur de micropores dans une charpente d'un matériau amorphe mésoporeux suivi d'un traitement hydrothermal puis d'une recristallisation	micro-mésopores	Kloetstra <i>et al.</i> [19] Mavrodinova <i>et al.</i> [20] Kristensen <i>et al.</i> [21], Kustova <i>et al.</i> [22],
Double agent structurant (ou Double templating)	Utilisation de deux agents structurants: l'un directeur de micropores et l'autre des méso ou macropores, en présence de précurseurs aluminosilicates. Les deux agents structurants peuvent être de même nature ou de natures différentes, c'est-à-dire organiques et/ou inorganique	micro-mésopores micro-macropores micro-méso-macropores	Kloetstra <i>et al.</i> [19] Karlsson <i>et al.</i> [23] Bhave <i>et al.</i> [24]
Recristallisation	Dissolution partielle de la zéolithe et recristallisation en présence d'agent structurant directeur de mésopores	micro-mésopores	Ivanova <i>et al.</i> [25] Ordonsky <i>et al.</i> [26]
Synthèse en solutions claires	L'excès d'hydroxyde d'alkylammonium et d'eau par rapport aux sources d'aluminium et de silicium permet le contrôle de la nucléation, et de la taille des cristallites	nanozéolithes, mésoporosité interparticulaire	Mintova <i>et al.</i> [27] Tosheva <i>et al.</i> [28]
Synthèse en milieu confiné	Croissance des cristaux dans une matrice poreuse, croissance des cristallites limitée à l'espace disponible	nanozéolithes, mésoporosité interparticulaire	Jacobsen <i>et al.</i> [29] P. Li <i>et al.</i> [30]

II.3. Influence de l'ajout d'une porosité secondaire sur les performances catalytiques des zéolithes

Les propriétés structurales et/ou texturales jouent un rôle important dans l'activité catalytique et dans la désactivation des zéolithes. Une modification de ces propriétés conduit inévitablement à un changement dans les performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité). L'introduction de mésopores dans des zéolithes a pour objectif d'améliorer le transport de matière des réactifs, des produits, voire des intermédiaires réactionnels, entre la surface externe de la cristallite et les sites actifs (localisés dans les micropores). La présence des mésopores intracristallins réduit considérablement les problèmes de limitations diffusionnelles, notamment en diminuant la longueur du chemin de diffusion dans les micropores. De plus, comme leur présence permet d'augmenter l'accessibilité des sites actifs, ces matériaux sont potentiellement plus actifs. L'accessibilité des sites acides peut être quantifiée par l'indice d'accessibilité (ACI). Il est défini comme le rapport de l'acidité totale du catalyseur (déterminée par adsorption de pyridine) sur l'acidité protonique localisée proche de la surface externe. L'acidité, dite « en bouche de pore », est mesurée à l'aide de molécules basiques ayant une taille supérieure à la pyridine (0,57 nm) ; à savoir la lutidine (0,67 nm) ou la collidine (0,74 nm) [31]. La hiérarchisation des micropores permet donc de multiplier l'ACI par plus de 5. Cette accessibilité accrue améliore évidemment l'activité des sites protoniques mais aussi leur résistance à la désactivation par le « coke ». Cette augmentation de la durée de vie est attribuée à l'amélioration du transfert de masse des produits, voire des précurseurs de coke, vers la surface externe [32, 33]. De plus les matériaux hiérarchisés semblent présenter une plus grande tolérance au cokage puisqu'une plus grande quantité de « coke » est nécessaire pour les désactiver [32]. Cette résistance peut être liée soit à une nature, soit à une localisation des molécules de coke différentes entre les matériaux purement microporeux et hiérarchisés. Dans les zéolithes conventionnelles, le « coke » se dépose par

gradient sur le lit catalytique avec une distribution non homogène du « coke » alors que dans les zéolithes ayant une porosité secondaire il est distribué de façon homogène [34]. Cependant, ces questions sur la nature, la localisation et la toxicité du « coke » font toujours débat dans la communauté scientifique.

II.4. Conclusion

Deux principales méthodes permettent de synthétiser les zéolithes à porosité hiérarchisée, les méthodes destructives et les méthodes constructives. Les techniques destructives (désilication et désalumination) sont très intéressantes car elles sont faciles à mettre en œuvre et sont applicables sur la plupart des zéolithes. Leurs coûts, ainsi que les effets sur la santé et l'environnement sont relativement faibles ; ces techniques sont déjà industrialisées. Dans le cas de la désilication, la méthode permet de générer des mésopores tout en préservant l'acidité du catalyseur. Cependant la distribution et la géométrie de ces mésopores au sein du cristal de zéolithe restent encore très aléatoires donc peu reproductibles. La synthèse constructive de matériaux hiérarchisés présente quant à elle, l'avantage de pouvoir contrôler la taille, la forme et la connectivité des mésopores avec le réseau zéolithique. Cette méthode permet alors d'obtenir des matériaux ayant plusieurs niveaux de porosité bien ordonnés. Cependant, le coût des surfactants et la complexité de ces techniques limitent une transposition à l'échelle industrielle.

L'ajout d'une porosité secondaire au système microporeux de la zéolithe, que ce soit par des méthodes destructives ou constructives conduit à une meilleure accessibilité des sites actifs et par conséquent à un gain potentiel sur les performances catalytiques comme l'activité et la stabilité.

III. Mécanismes de formation du coke et mode de désactivation des zéolithes

Le « coke » est le résultat de nombreuses réactions successives lors des transformations des hydrocarbures sur catalyseurs acides. Ce sont généralement des composés organiques non volatiles qui peuvent s'adsorber à la surface et/ou être piégés dans la porosité, causant ainsi sa désactivation. Il paraît donc évident que si on veut minimiser les effets néfastes du « coke », il est nécessaire de connaître sa nature, les mécanismes et les modes de formation, ainsi que les facteurs influençant sa formation.

III.1. Comment se forme le « coke » ?

III.1.1. Modes de formation du « coke »

Le « coke » se forme au cours des processus de transformation catalytique d'hydrocarbures. Son mécanisme de formation fait intervenir une série de réactions intramoléculaires (cyclisation) et intermoléculaires (transfert d'hydrogène), conduisant à haute température à des molécules à haut poids moléculaire et chimiquement stables (les alkylpolyaromatiques). Cependant, une condition nécessaire pour que ces produits lourds soient considérés comme du « coke » est leur rétention dans les pores ou à la surface externe du catalyseur. La rétention de ces molécules est favorisée d'une part par leur très faible volatilité (en phase gaz) ou solubilité (en phase liquide). D'autre part, ces composés peuvent être bloqués stériquement dans les pores ou chimisorbés sur les sites actifs. La chimisorption est favorisée par les interactions du coke polyaromatique (qui est basique) avec les sites acides [35, 36].

III.1.2. Influence des conditions opératoires sur la formation du coke

La composition du « coke » et sa vitesse de formation dépendent beaucoup des conditions de la réaction, notamment de la température, des caractéristiques du catalyseur et de la nature de la charge traitée.

A faible température de réaction (< 200 °C), le « coke » est composé principalement de molécules aliphatiques à longue chaîne et ce quelle que soit la zéolithe. Ces molécules sont retenues dans les micropores en raison de leur faible volatilité (T d'ébullition nettement supérieure à 120 °C) ; leur chimisorption sur les sites acides et leur physisorption dans les micropores jouent probablement un rôle, mais beaucoup plus limité. La formation de ce « coke » basse température est très rapide à partir d'oléfines (composés très réactifs) et lent avec les alcanes comme avec les cycloalcanes [37, 38]. La raison est simple ; à basse température, les oléfines subissent directement des réactions d'oligomérisation, de craquage et de transfert d'hydrogène, alors que les hydrocarbures saturés sont à 200 °C quasi inactifs.

A haute température (> 350 °C), la composition du « coke » dépend beaucoup moins de la nature du réactif. Il est constitué, quel que soit le réactif, majoritairement de polyaromatiques [39]. En revanche, le taux de carbone déposé est plus important si le réactif est un précurseur de coke comme le méthylnaphtalène [40]. La rétention des molécules de coke dans les pores peut être due à leur blocage stérique (piégeage), à leur chimisorption forte sur les sites actifs (empoisonnement). Par ailleurs, la rétention des molécules de coke sur la surface externe est quant à elle essentiellement due à leur trop faible volatilité, leur migration dans le lit de catalyseur pouvant de plus être limitée par leur chimisorption ; c'est le cas pour les composants polyaromatiques lourds, suffisamment basiques pour être retenus sur les sites acides de la surface externe des catalyseurs.

Les caractéristiques du catalyseur jouent également un rôle prépondérant dans le processus de formation du « coke ». La vitesse de cokage est étroitement liée à la nature et à la densité des sites actifs : une densité et une force de sites acides protoniques importantes augmentent la vitesse de formation du « coke ». La structure poreuse est quant à elle déterminante sur sa structure moléculaire. A 450 °C, le « coke » est composé de molécules méthyl-polyaromatiques, celles observées avec la zéolithe HFAU étant plus lourdes et plus polyaromatiques (méthylcoronènes) qu'avec la zéolithe HMF1 (méthylpyrènes). La comparaison de la taille maximale de ces molécules avec la taille des pores de HFAU (supercages) et de HMF1 (intersections de canaux) démontre à la fois leur localisation et la limitation stérique de leur croissance. Le « coke » est donc une empreinte négative de la structure du pore ; la croissance du « coke » suit un processus comparable à celui du mécanisme de sélectivité de forme (*shape selectivity*).

III.2. Effet désactivant du « coke » et modes de désactivation des catalyseurs.

III.2.1. Toxicité du coke

Le « coke » engendre une diminution de l'activité catalytique, soit par un empoisonnement des sites actifs [41], soit par une limitation ou un blocage de leur accès. Les valeurs de la « toxicité » du « coke » sur les zéolithes peuvent être estimées en supposant que tous les sites ont la même activité. Dans le cas d'une désactivation par empoisonnement des sites, la « toxicité » du « coke » est de 1 : une molécule de coke empoisonne un seul site actif. Dans le cas d'une désactivation par blocage des pores la « toxicité » est très supérieure à 1 : une molécule de coke interagit avec plusieurs sites actifs par limitation ou blocage partiel de l'accès aux sites actifs [42, 43]. L'étude de la désactivation de la zéolithe HMF1 lors du craquage du *n*-heptane à 450 °C (**Fig.I.3**) [44] a permis de définir trois zones (A, B et C) de

« toxicité » dont les valeurs sont respectivement 0,25 ; 1 et 4. Ces valeurs sont tirées des figures (I.3a) et (I.3b) présentant l'effet de la teneur en « coke » ($C_{\text{coke}}/C_{\text{H}^+}$) sur l'activité résiduelle (A/A_0) et le volume poreux résiduel (V_R/V_A). Les modes de désactivation peuvent être déduits de ces nombres.

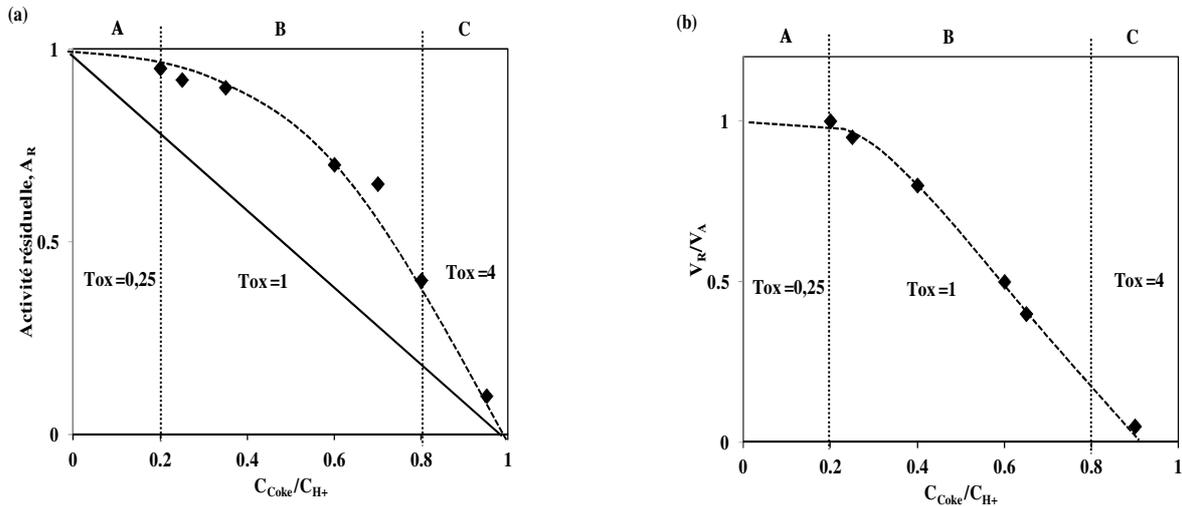


Fig. I. 3: Craquage du n-heptane à 450°C sur zéolithe HMFI. Activité résiduelle A_R et rapport des volumes poreux réels (V_R) et apparents (V_A) occupés par le « coke » en fonction des concentrations des molécules de « coke » (C_{coke}) et des sites actifs de la zéolithe fraîche (C_{H^+}) [44]

Dans le domaine A, (A/A_0) et (V_R/V_A) sont égaux à 1. L'accès aux pores n'est donc pas bloqué. De plus, la faible valeur de Tox (0,25) signifie d'une part qu'un site acide est désactivé par 4 molécules de « coke », et d'autre part que la désactivation est le résultat d'une chimisorption compétitive entre le réactif et le « coke » sur les sites protoniques (**Mode A, Fig.I.4**). Dans le domaine B, Tox est voisin de 1 signifiant une désactivation par empoisonnement des sites (mode B, **Fig.I.4**). Toutefois, V_R/V_A est plus petit que 1, ce qui indique un blocage de l'accès des molécules d'adsorbat à une partie de la microporosité non occupée par des molécules de « coke ». Ce désaccord apparent s'explique si les molécules de « coke » qui sont piégées aux intersections des canaux bloquent totalement leur accès sans occuper la totalité de leur volume. Dans le domaine C, (A/A_0) et (V_R/V_A) sont très petits et Tox est plus grand que 1 (≈ 4), la désactivation est alors due à un blocage des pores (**Mode C, Fig.I.4**). Ce mode se produit lorsque la quantité de « coke » est importante. Ce dernier

déborde jusqu'à la surface externe des cristallites bloquant ainsi l'accès à une grande partie de la microporosité.

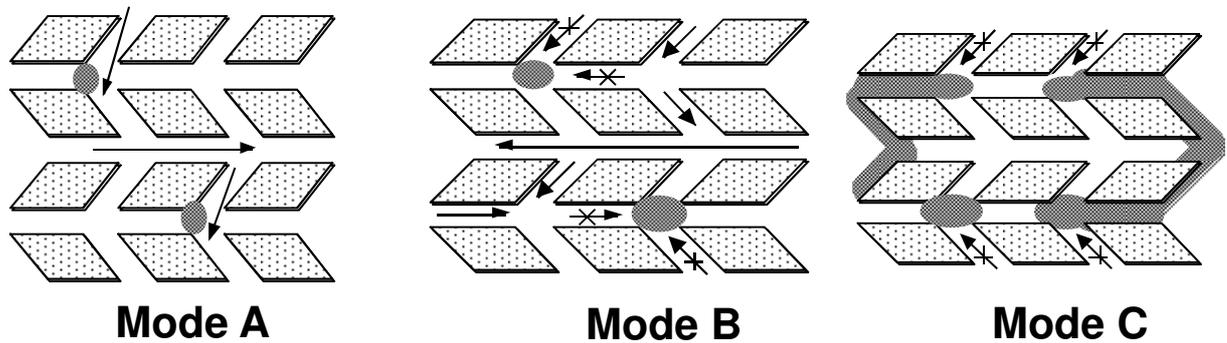


Fig. I. 4: Les principaux modes possibles de désactivation de la zéolite HMF1 par le « coke » : Mode (A) limitation et (B) blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage ou canaux contenant une molécule de coke. Mode (C) : limitation et blocage de l'accès aux sites actifs ne contenant aucune molécule de coke. [4]

La comparaison des graphes A/A_0 et V_R/V_A en fonction de la teneur en coke (C_{coke}/C_{H^+}) sur différentes zéolithes permet de mettre en évidence l'influence de la structure poreuse sur le mode de désactivation. Ainsi, la zéolithe HFAU se désactive par les modes B et C (empoisonnement et blocage des pores) alors que les zéolithes HMOR (monodimensionnelle) et HERI (canaux très étroits) sont rapidement désactivés ($Tox > 20$ et $V_R/V_A \sim 0,1$) par blocage de pores. Dans ces deux dernières zéolithes, la désactivation est beaucoup plus prononcée car le blocage d'un seul canal suffit pour désactiver tous les sites de celui-ci.

III.2.2. Effet désactivant du « coke »

Comme sa vitesse de formation, l'effet désactivant du « coke » ainsi que sa toxicité dépendent intrinsèquement des conditions opératoires (nature du réactif, température, pression), des caractéristiques du catalyseur (structure poreuse, nature des sites actifs), et de sa nature et sa localisation. Des conditions de réaction trop sévères, influencent la nature des

produits, y compris le « coke » et entraînent des Tox élevés. Une quantité importante de « coke » n'implique pas nécessairement un Tox élevé.

Il existe actuellement une controverse dans la communauté scientifique quant à la localisation exacte du « coke » dans les zéolithes. Guisnet *et al.* [44,45] ont montré par adsorption d'hydrocarbures sur zéolithes cokées après la réaction de craquage du *n*-heptane que le « coke » se forme à l'intersection des canaux droits et sinusoïdaux de la zéolithe HZSM-5. D'autres auteurs affirment que sur cette même zéolithe, le « coke » se dépose non pas dans les micropores mais à la surface externe des cristallites [46,47]. Cette différence de la localisation du « coke », même sur les zéolithes de même type, pourrait être la conséquence des propriétés différentes à chaque catalyseur (acidité, taille des cristallites, porosité). En effet, malgré une augmentation de la quantité de carbone déposé, la durée de vie des catalyseurs augmente avec la diminution de taille des cristallites ou avec la création d'une porosité secondaire [32,48-50]. Il serait alors intéressant d'approfondir la(es) relation(s) existant entre la localisation, la toxicité du coke et les propriétés texturales des zéolithes hiérarchisées.

III.3. Le « coke » est-il toujours un produit toxique ?

La réponse à cette question est " *NON* " [51]. Si le « coke » est très souvent considéré comme un produit indésirable de réaction, il permet d'augmenter la sélectivité de forme ou d'améliorer les performances catalytiques des catalyseurs dans de nombreux procédés. Ainsi, lors de la dismutation sélective du toluène à haute température sur zéolithe HMFI, le cokage de la zéolithe en début de réaction augmente la sélectivité en produit souhaité ; le para-xylène. L'efficacité du tamisage des xylènes est améliorée par le dépôt de molécules de « coke » à la surface externe des cristallites en bloquant les sites acides externes ou en bouche de pore non sélectifs [52]. Ce procédé développé par Mobil est connu sous le nom de *selectivation*. Des

observations similaires ont également été établies dans le cas de l'alkylation du toluène par le méthanol et l'éthylène sur la zéolithe ZSM-5 [53].

Le « coke » peut également jouer le rôle d'un « *co-catalyseur* ». C'est par exemple le cas lors de l'alkylation du naphthalène par l'isopropanol [54]. La formation du produit monoalkylé se produit par un mécanisme de transalkylation *via* la participation du « coke » bloqué à l'entrée des pores. On parle alors de « *catalyse en bouche de pores* » (ou « *pore mouth catalysis* »). La participation du « coke » dans la transformation des alcools (méthanol et l'éthanol) en hydrocarbures est aussi un bon exemple du caractère non inerte du « coke » vis-à-vis des réactifs voire les intermédiaires réactionnels. Le mécanisme faisant intervenir le « coke » comme co-catalyseur dans la transformation des alcools est connu sous le nom d' *hydrocarbon pool* [55-57]. Dans ce mécanisme les polyméthylbenzènes, piégés dans les pores de la zéolithe ZSM-5 ou du zéotype SAPO-34, sont les espèces actives. Elles conduisent à la formation de l'isobutène par un mécanisme d'épluchage du cycle benzénique (*paring reaction* ou *mécanisme de Sullivan*). Le site catalytique organique est ensuite régénéré par une succession de réaction d'alkylation des réactifs sur le noyau aromatique toujours piégé dans les pores.

III.4. Conclusion

Au cours de leur utilisation comme catalyseurs dans les réactions de transformations d'hydrocarbures, les zéolithes peuvent se désactiver par formation de molécules organiques restant bloquées dans les pores ou se déposant à la surface externe. Le terme « coke » est surtout associé à la rétention de molécule. L'effet toxique de ces molécules dépend fortement des propriétés de la zéolithe (densité et force des sites acides, structure poreuse, etc.) et des conditions opératoires (température, nature de la charge). Ces paramètres déterminent les vitesses de formation du « coke », sa localisation et surtout le mode de désactivation du

catalyseur (empoisonnement des sites, blocage des pores). Hormis son caractère toxique vis-à-vis du catalyseur, le « coke » peut avoir un rôle positif dans certaines réactions. Il permet dans certains cas d'augmenter la sélectivité du catalyseur (isomérisation des xylènes), et dans d'autre cas, il peut participer comme co-catalyseur à la transformation d'hydrocarbures (transformation des alcools).

IV. Méthodes d'étude du « coke » et de ses effets

L'étude des catalyseurs désactivés et celle de la nature chimique des espèces désactivantes est une étape importante permettant de comprendre les mécanismes de désactivation des zéolithes par les dépôts carbonés, de connaître la nature et la composition des molécules constituant le « coke ».

IV.1. Méthodes de caractérisation des espèces désactivantes

Plusieurs techniques d'analyse permettent de caractériser les zéolithes soit en cours de fonctionnement ou soit après la réaction. Elles donnent des informations sur la quantité du « coke » formé, la nature des composés le constituant ou son effet sur la porosité et les sites actifs. Elles donnent rarement sa composition. Il est important de noter que des précautions particulières doivent être prises après réaction pour éviter toute modification des catalyseurs désactivés lors de leur extraction du réacteur (oxydation des composés du « coke » par contact avec de l'air, contamination, ...). Aussi, les conditions de stockage et de prétraitement avant analyse doivent également être maîtrisées pour éviter la désorption ou la modification des molécules du « coke ».

Les principales techniques d'analyses des catalyseurs désactivés sont présentées dans le **Tableau I.2.**

Chapitre I: Etude bibliographique

Des analyses quantitatives (EA, AA, TGA, etc. cf **Tableau I.2.**) permettent de déterminer la teneur en éléments constituant les molécules de « coke ». La nature de ces éléments dépend de la composition de la charge transformée au départ.

Tableau I. 2: Principales techniques de caractérisation du coke déposé sur zéolithes, et informations obtenues

Techniques (*)	Informations
EA (<i>Analyse Élémentaire</i>), AA (<i>Adsorption Atomique</i>), XRF (<i>Fluorescence X</i>), ICP (<i>Plasma à Couplage Inductif ou ICP en anglais</i>), PIXE (<i>Emission de photons X induite par particules ou Proton-Induced X-ray Emission en anglais</i>)	Teneur C, H, S, N, etc., Rapport H/C, Teneur en hétéroéléments (alcalins, métaux, halogénures, etc.)
TGA (<i>Analyse Thermo Gravimétrie</i>), GC-MS (<i>Gaz Chromatography – Mass Spectrometry</i>)	Produits de décomposition du « coke » en f(T), teneur total du « coke », nature des composés du « coke »
TPO (<i>Oxydation en température programmée</i>)	Composition (H/C, etc.), localisation du « coke »
Microgravimétrie en f(t)	Cinétique de cokage
TEOM (<i>microbalance inertielle</i>)	Cinétique de cokage et de désactivation (<i>in operando</i>)
FTIR (<i>Infrarouge à transformé de Fourier</i>), DRIFTS (<i>Réflectance diffuse pour la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>), Raman	Nature du « coke » (aliphatique, aromatique, etc.)
UV-VIS (<i>Ultraviolet Visible</i>)	Nature du « coke » (oléfinique, carbocations)
NMR (<i>Resonance Magnétique Nucléaire</i>)	Nature, localisation du « coke »
EPR (<i>Resonance Paramagnétique Electronique</i>)	Nature du « coke », Formation de radicaux
XRD (<i>Diffraction de Rayon X</i>), Physisorption à l'azote	Nature, Localisation du « coke », Dégradations structurales, etc.
TEM (<i>Microscopie Electronique à Transmission</i>)	Localisation du « coke »
XPS (<i>spectrométrie photoélectronique X</i>), (MA)LDI-TOF-MS (<i>Spectrométrie à temps de vol à Ionisation/Désorption ou (Matrix Assisted) Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight Mass Spectrometry en anglais</i>) ASE (<i>Extracteur automatique d'échantillon</i>)	Localisation et composition du « coke »

(*) Sigles anglais et significations entre parenthèse français et/ou anglais

Etant donné que les charges traitées sont souvent des hydrocarbures, le « coke » contient généralement du carbone et de l'hydrogène. Mais il peut également contenir les éléments tels que N, O, S, les métaux, etc. (s'ils sont présents dans la charge). C'est le cas du « coke » issu du craquage catalytique dont la charge peut contenir des poisons basiques qui s'adsorbent fortement sur les catalyseurs et/ou participent à sa formation [58, 59]. Cette complexité dans la composition élémentaire du « coke » rend parfois difficile l'analyse de certains éléments. Ainsi l'hydrogène peut non seulement provenir des molécules du « coke », mais aussi des groupements hydroxyles ou de l'eau adsorbée sur le catalyseur avec pour conséquence une influence sur le rapport atomique H/C. La teneur en « coke » le long d'un lit catalytique n'est pas toujours la même, tout dépend si le « coke » est formé directement à partir du réactif ou des produits de réaction. Dans les premiers cas, le « coke » est déposé en tête du lit (dans un réacteur à lit fixe) alors que dans le second il est plus important dans la partie inférieure du lit.

La détermination de la teneur en « coke » permet d'une part de suivre sa vitesse de formation, et d'autre part d'observer son effet sur la désactivation. Comme exemple de techniques d'analyse citons :

- La microbalance inertielle (*en anglais Tapered Element Oscillating Microbalance ou TEOM*) [60] permet de suivre précisément les changements en masse d'un lit catalytique au travers duquel un mélange gazeux est forcé de passer. Les conditions opératoires (temps de contact, température de prétraitement de l'échantillon, ...) sont très bien définies.
- L'oxydation en température programmée (TPO en anglais) et l'analyse thermogravimétrique (TGA) permettent de déterminer par combustion du « coke » sa teneur totale. Cette combustion débute à faible température par la formation d'eau et de composés oxygénés restant bloqués sur le catalyseur et qui ne sont oxydés en CO et CO₂ qu'à haute température [61]. Ces techniques ne permettent pas d'accéder à la composition du « coke »,

mais sont tout de même utiles pour préciser les conditions optimales (ou températures maximales) d'utilisation du catalyseur à fin d'éviter sa dégradation, désalumination, etc.

- Les techniques spectroscopiques : la spectroscopie infrarouge (IR) permet de suivre l'effet du « coke » sur les sites actifs. Ainsi en comparant le spectre IR d'une zéolithe HMFI fraîche avec celui de la même zéolithe désactivée, de nouvelles bandes caractéristiques des molécules du « coke » apparaissent dans la zone $1700-1300\text{ cm}^{-1}$ [62]. Certaines analyses conduites en mode *operando* permettent de suivre à la fois l'avancement de la réaction et les changements du catalyseur (dépôt de « coke » par exemple). La spectroscopie UV-Visible permet d'identifier les familles de molécules de « coke » grâce aux différents types de transitions de groupement présentant une adsorption caractéristique (Chromophore) dans l'UV ou le Visible (exemple de quelques transition $\pi-\pi^*$, $\sigma-\sigma^*$, $\eta-\sigma^*$, etc.). Ainsi, en transformation du méthanol sur zéolithe H-ZSM-5, la combinaison des spectroscopies (réflectance diffuse) DR-UV et IR a permis de révéler la présence des espèces carbocationiques aromatiques méthylés comme précurseurs de « coke » [63] qui peuvent évoluer à haute température en des molécules très polyaromatiques [64].

- La résonance paramagnétique nucléaire (RMN ou NMR en anglais *Nuclear Magnetic Resonance*) du ^{13}C , ^1H ou ^{15}N (composés azotés) est une autre technique permettant la caractérisation des espèces désactivant le catalyseur. La RMN ^{13}C est la plus utilisée, cependant de faibles teneurs en composés organiques rendent difficiles l'analyse. Les échantillons devront donc être enrichis en ^{13}C ce qui limite l'utilisation de cette technique à des travaux fondamentaux.

- La résonance paramagnétique électronique (RPE ou EPR en anglais pour *Electron Paramagnetic Resonance*), plus sensible (facteur 1000 - 2000) mais moins résolutive que la RMN, permet de mettre en évidence la présence des espèces radicalaires dans le « coke ». Soulignons tout de même qu'une faible proportion d'atomes de carbone génère des radicaux

(1 radical pour 500- 10 000 atomes de C de « coke » formé lors de la transformation de l'éthylène sur HMOR). Le nombre de radicaux est donc proportionnel à la teneur en carbone du catalyseur [65, 66].

- La spectroscopie de perte d'énergie des électrons mise en œuvre dans un microscope à transmission (STEM-EELS acronyme anglais) ou la spectrométrie de masse des espèces désorbées du catalyseur et ionisées par rayonnement laser (en anglais *Laser Desorption ionisation-Time Of Flight Mass Spectrometry* ou LDI-TOF MS) sont des techniques innovantes et sophistiquées permettant de caractériser plus finement le « coke » très polyaromatique et de préciser sa localisation.

IV.2. Méthodes de caractérisations des catalyseurs désactivés

La plupart des techniques physiques utilisées pour caractériser les catalyseurs solides frais peuvent être utilisée pour les catalyseurs désactivés (ex. NMR, FTIR, EXAFS, XRD, XPS, EELS, TEM, SIMS, etc.).

Toute réaction de catalyse hétérogène nécessite la chimisorption d'au moins une des molécules de réactifs (Postulat de Taylor) mais aussi des étapes de transport des molécules de réactifs et des produits dans les pores. L'adsorption (physique ou chimique) de molécules modèles est donc la méthode qui s'impose pour caractériser les catalyseurs solides désactivés et préciser l'origine de la désactivation.

IV.2.1. Physisorption de molécules sondes

L'adsorption d'azote à -196 °C sous pression atmosphérique est couramment employée pour caractériser les modifications de la surface (aire BET) et des pores des catalyseurs subies en cours de réaction. Toutefois, d'autres adsorbats inertes, de taille moléculaire voisine des molécules de réactif et de produit, sont parfois choisis pour simuler leur diffusion dans les pores du catalyseur.

La désactivation des catalyseurs zéolithiques est essentiellement liée à la formation et au piégeage dans leurs micropores de produits secondaires lourds (« coke ») qui limitent ou bloquent l'accès des molécules de réactifs aux sites actifs localisés essentiellement dans ces micropores. En effet, la diminution du volume microporeux d'une zéolithe USHY (FAU) utilisée en transformation du m-xylène à 250 ou à 450 °C [67] est beaucoup plus marquée que celle de son volume mésoporeux. Cette observation quasi générale s'explique par le fait que le « coke » est un produit de réaction non désorbé et que sa rétention (son piégeage) dans des pores est d'autant plus facile que ces pores sont étroits.

IV.2.2. Chimisorption de molécules sondes

La thermodésorption d'ammoniac et la chimisorption de pyridine suivie par infrarouge sont souvent utilisées pour caractériser l'acidité des zéolithes fraîches et désactivées par le « coke » et de déterminer ainsi l'origine de la désactivation : empoisonnement ou blocage de l'accès aux micropores. La caractérisation par IR de la pyridine chimisorbée présente de nombreux avantages : a) elle permet de différencier les sites de Brønsted (généralement les seuls actifs) et de Lewis, ce qui n'est pas possible par thermodésorption de NH_3 ; b) l'effet du « coke » sur les sites protoniques peut être directement tiré de l'analyse comparée des spectres IR des échantillons frais et désactivés ; c) la formation de « coke », la désactivation du catalyseur et l'acidité protonique peuvent être suivies simultanément en associant l'analyse IR et une technique d'analyse des produits de réaction (Chromatographie en Phase Vapeur (CPV), Spectrométrie de Masse (SM)).

IV.3. Détermination de la structure moléculaire du « coke »

Les techniques décrites ci-dessus permettent de connaître : la quantité du « coke » déposée dans/sur le catalyseur, le volume poreux occupé par le « coke », la quantité des sites acides empoisonnés ou les familles des molécules du « coke » (IR), mais précise difficilement leur nature et leur composition. Pour obtenir des informations plus complètes sur la nature des espèces désactivantes, leurs compositions et leurs localisations et comprendre leurs effets sur la désactivation, il faut séparer le « coke » du catalyseur. Cela est possible par lavage du catalyseur par dissolution totale de la charpente zéolithique. La dissolution de la zéolithe désactivée est faite par traitement avec une solution d'acide fluorhydrique (HF) [62, 68]. Les composés organiques extraits et solubles dans un solvant organique sont analysés par des techniques courantes : GC-MS, RMN du proton, IR, etc [69-72]. Des tests de minéralisation de la silice (inerte) imprégnée d'hydrocarbures très réactifs tels que le tétradécène ou le 9-méthylphénanthrène ont montré que le traitement HF ne provoque aucune modification du « coke » purement hydrocarboné. Cependant, lorsque le « coke » contient des molécules azotées, ces dernières peuvent former des sels avec HF et ne peuvent être récupérées qu'après neutralisation de la phase aqueuse. Dans certains cas, selon les conditions de réaction, haute température par exemple (> 350 °C), il peut y avoir une partie du « coke » qui soit partiellement voire insoluble dans le solvant organique d'extraction. L'utilisation des techniques comme le MALDI-TOF-MS [62] permet d'analyser ce « coke » qualifié d'insoluble. Le « coke » localisé en surface externe peut être quant à lui analysé sélectivement par LDI-TOF-MS. En effet seules les molécules adsorbées en surface externe peuvent se désorber par irradiation laser, les autres molécules étant piégées stériquement dans les micropores.

Ainsi, une connaissance approfondie de l'intégralité des molécules composant le « coke » est indispensable pour établir son mécanisme de croissance à la fois dans les pores et

en surface externe [73]. La **Fig. I.5** montre le schéma de formation du « coke » déduit de la nature de ses composants déterminés par GC-MS, MALDI-TOF MS et LDI-TOF-MS au cours de la transformation de l'éthanol à 350 °C

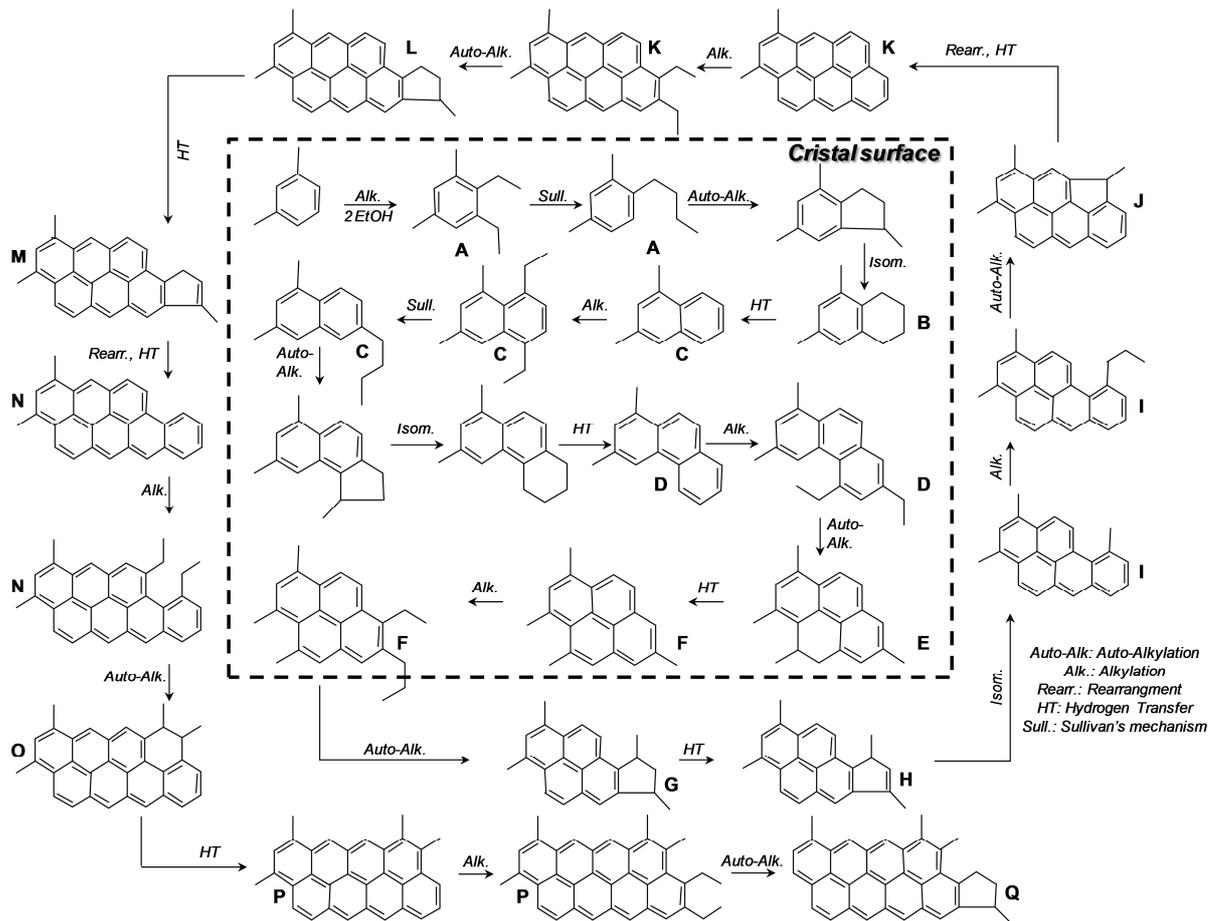


Fig. I. 5: Schéma réactionnel de formation du coke dans les pores et sur la surface externe de la zéolithe HZSM-5 lors de la transformation de l'éthanol à 350 °C [62]

IV.4. Conclusion

L'étude du « coke » nécessite l'utilisation de nombreuses techniques d'analyses, certaines parfois complémentaires permettent d'obtenir des informations plus précises. Les méthodes spectroscopiques *in situ*, non destructives, l'analyse élémentaire et les traitements en température programmée sont de loin les plus utilisées. Cependant, elles ne permettent pas d'obtenir toutes les informations suffisantes pour établir les schémas réactionnels, les mécanismes et les modes de formation du « coke ». La dissolution du catalyseur désactivé par HF est la seule méthode actuellement capable d'extraire les molécules de « coke » piégées dans les pores. L'analyse en GC-MS, (MA)LDI-TOF MS des composés extraits permet d'accéder à des informations beaucoup plus complètes : nature et composition du « coke », voire même sa localisation. Les méthodes classiques restent tout de même utiles et complémentaires aux techniques innovantes car elles permettent de mettre en évidence les effets du « coke » sur les sites acides et les volumes poreux du catalyseur.

V. Prévention de la désactivation et régénération des catalyseurs

V.1. Ajustement du catalyseur

Le cokage est une des causes principales de la désactivation des catalyseurs. L'effet désactivant des molécules de « coke » dépend de la force des sites acides; les sites acides les plus forts donc les plus actifs étant les premiers désactivés. Le cokage dépend beaucoup plus encore de la structure poreuse des zéolithes, ce paramètre détermine en grande partie le mode de désactivation. Des règles générales peuvent être proposées pour limiter la formation du « coke » ou pour minimiser son effet désactivant (**Fig. I.6**).

Structure poreuse

- ✓ Assez larges pour permettre la réaction désirée mais assez étroits pour « limiter » le cokage (a)
- ✓ Permettant la désorption rapide des précurseurs de coke (a)
- ✓ Eviter la désactivation par blocage des pores (b)
(ni cages pièges, ni canaux non interconnectés)

Acidité

- ✓ Densité et force des sites acides juste suffisantes pour la réaction désirée (a)
- ✓ Distribution des sites acides homogènes en force (b)

Autres paramètres

- ✓ Petite taille de cristallite et porosité secondaire (a, b)
- ✓ Liant capable de piéger les précurseurs de coke (a)

Fig. I. 6: Règles générales pour limiter la formation de coke (a) et pour minimiser son effet désactivant (b).

Des propriétés acides optimales peuvent être obtenues par échange ioniques des cations alcalins initiaux et par désalumination. La concentration en sites acides d'une zéolithe peut donc être ajustée afin d'obtenir une densité et force des sites acides juste suffisante pour la réaction considérée. Une augmentation de la stabilité thermique des solides de faible rapport Si/Al initial est nécessaire par une désalumination appropriée de la charpente. Un catalyseur, au cours de sa vie, va devoir supporter des températures élevées, en particulier lors des régénérations. La formation des précurseurs de « coke » peut être aussi limitée en diminuant le chemin diffusionnel dans les pores de la zéolithe soit en réduisant la taille des cristallites au cours de sa synthèse soit en créant un réseau mésoporeux secondaire par des traitements post-synthèse.

V.2. Mise en œuvre technologique de la régénération

Lorsqu'on veut éviter une désactivation rapide d'un catalyseur, il convient d'en tirer les conséquences sur le plan technologique, en prévoyant des procédures simples de régénération, en envisageant le renouvellement continu ou périodique du catalyseur dans le réacteur, par soutirage de catalyseur usé et apport de catalyseur régénéré. La mise en œuvre de

telles pratiques implique que les procédures de régénération du catalyseur soient commodes et efficaces. Le choix d'une technologie pour la régénération dépend essentiellement de la durée de vie du catalyseur (**Fig. I.7** et **Tableau I.3**). Le **Tableau I.3** illustre ce propos en reportant pour différents procédés de pétrochimie et de raffinage la cause principale de la désactivation, la durée de vie du catalyseur et le procédé mis en œuvre.

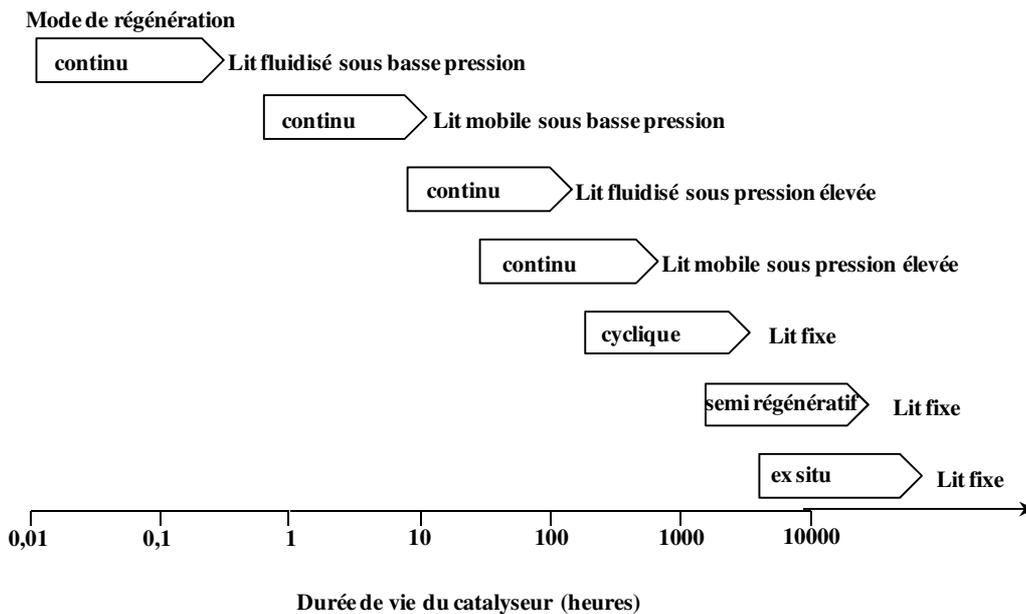


Fig. I. 7: Relation entre durée de vie du catalyseur, choix du réacteur et mode de régénération

Lorsque la durée de vie du catalyseur est supérieure à 1 an (> 10 000 h) comme c'est le cas pour les catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage (**Tableau I.3**), la régénération « *ex-situ* » est préférée car elle permet une simplification des procédures d'arrêt et assure un meilleur contrôle de la régénération par combustion. Lorsque la durée de vie du catalyseur est d'environ six mois (> 5 000 h) les installations dédiées pour la régénération/réactivation sont à considérer sur place, en particulier si le catalyseur est coûteux. Le fonctionnement de l'unité est généralement appelé « mode semi-régénératif »: le catalyseur n'est pas déchargé, il est régénéré dans le réacteur au détriment d'une perte temporaire de la production. Les installations nécessaires à la réalisation de la régénération, tels que des compresseurs pour la

circulation de gaz inerte et d'oxygène peuvent être des éléments permanents de l'unité ou être installés temporairement.

Tableau I. 3: Exemples de procédés catalytiques industriels

Procédé	Echelle de temps de la désactivation	Conditions opératoires	Principale cause de la désactivation	Type de réacteur	Régénération
Craquage catalytique	millisecondes	525-550 °C 2-3bars	Coke	Lit fluidisé	Combustion
MTO	secondes	350-500 °C 2-3 bars	Coke	Lit fluidisé	Combustion
Aromatisation des C ₃ -C ₄	jours	500-550 °C 3-7 bars	Coke	Lit fixe cyclique	Combustion
Reformage catalytique	jours	480-520 °C 3-9 bars	Coke	Lit mobile	Combustion
Isomérisation squelettale	jours	480-550 °C 1-3 bars	Coke	Lit mobile/Lit fixe cyclique	Combustion
Déshydrogénation des paraffines	jours/semaines	450-510 °C 3-6 bars	Coke	Lit mobile/Lit fixe	Combustion/récupération des métaux
Hydroconversion des résidus	mois/années	400-450 °C 150-200 bars	Empoisonnement + coke	Lit bouillonnant/Lit fixe	Aucun
Isomérisation des aromatiques	années	375-415 °C 8-15 bars	Coke	Lit fixe	Combustion
Reformage catalytique	années	480-520 °C 15-20 bars	Coke	Lit fixe	Combustion
Hydrotraitement	années	350-400 °C 30-150 bars	Empoisonnement + Coke	Lit fixe/Lit mobile	Combustion <i>Ex situ</i>
Hydrocraquage	années	350-420 °C 100-200 bars	Empoisonnement Coke	Lit fixe	Combustion <i>Ex situ</i>

Lorsque la durée de vie du catalyseur est plus courte, soit moins de quelques semaines (> 200 h), la fréquence de régénération/réactivation conduit à des installations spécialisées permanentes pour la régénération/réactivation du catalyseur qui sont considérées comme faisant partie intégrante du procédé. Le catalyseur peut soit rester dans le même réacteur qui alterne entre fonctionnement et régénération/réactivation (« procédé cyclique ») ou soit être transporté en discontinu ou en continu dans un autre réacteur dédié à la régénération/réactivation (« procédé à régénération continue en lit mobile », **Fig. I.8**). Le principe de ce dernier, utilisé pour la déshydrogénation des paraffines, l'isomérisation squelettale (**Tableau I.3**) et le reformage catalytique (**Fig. I.9**), est de faire circuler le catalyseur sous forme de bille/extrudé dans le même sens que la charge hydrocarbonée à travers plusieurs réacteurs en série puis le catalyseur du dernier réacteur est soutiré continuellement à faible débit et envoyé vers la zone de régénération. En mode cyclique, le nombre de réacteurs à lit fixe est sélectionné en vue d'assurer une production presque ininterrompue. Comparé au fonctionnement en mode cyclique, la technologie de régénération continue en lit mobile permet de maintenir à la fois le rendement et la sélectivité constants. En outre, cette technologie peut être appliquée dans des conditions favorisant rendement et sélectivité (faible pression), mais conduit à une désactivation rapide et par conséquent une durée de cycle plus courte. Malgré ces avantages, les réacteurs en lit fixe fonctionnant en mode cyclique sont le plus souvent préférés aux réacteurs à lit mobile pour des raisons économiques.

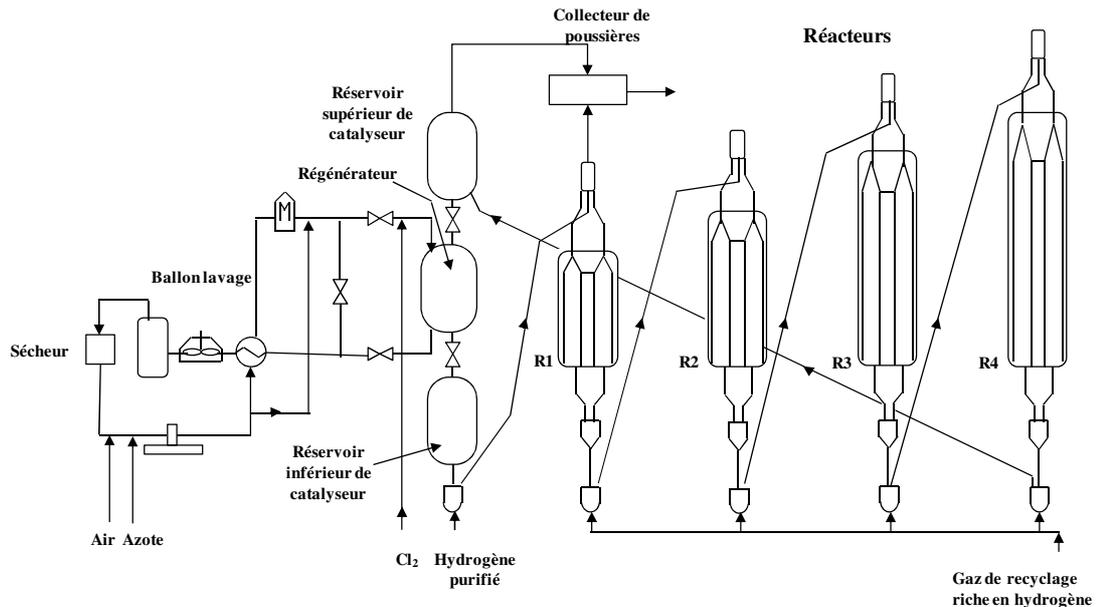


Fig. I. 8: Reformage catalytique des naphthas en lit mobile. Agencement général de l'installation montrant la circulation du catalyseur

Enfin, avec des durées de vie de catalyseur encore plus courtes (quelques secondes à quelques minutes), la technologie associée est le lit fluidisé ($\sim 100 \mu\text{m}$) (**Fig. I.10**) où la particule de catalyseur peut être déplacée beaucoup plus vite que les billes/extrudés de catalyseur dans un lit mobile. Les principaux avantages du lit fluidisé comparé au lit fixe sont (i) la possibilité de soutirer en fonctionnement du catalyseur usé et d'injecter du catalyseur en remplacement, sans arrêter l'unité, (ii) un meilleur contrôle de la température dû à un échange efficace de chaleur à l'intérieur du lit, (iii) une perte de charge à travers le réacteur faible et constante pendant des années, puisque l'encrassement et le colmatage du lit sont quasi-nuls.

Cette technologie est utilisée pour le procédé MTO (*Methanol To Olefins*) et principalement pour le craquage catalytique (**Fig. I.9** et **Tableau I.3**). L'unité comporte deux sections principales : la section catalytique qui englobe la zone réactionnelle et la zone de régénération, et la section de fractionnement où les effluents craqués sont séparés. Dans le bas du riser, la charge préchauffée à 200-300 °C est mélangée au catalyseur chaud (650-750 °C)

provenant du régénérateur, ce qui donne une température de 560-600 °C. La vaporisation et le craquage de la charge provoquent une augmentation importante du volume (x 3) qui, associée à l'introduction de vapeur d'eau, provoque une migration rapide du mélange catalyseur-hydrocarbures dans le riser (temps de contact de 1 à 4s). La pression dans le riser est faible (2 à 3 bars) et la température est comprise entre 560-600 °C à l'entrée et 490-540 °C en sortie par suite de l'endothermicité du craquage. A la sortie du riser, sont installés des cyclones permettant la séparation du catalyseur et des gaz constitués des produits de craquage des réactifs non transformés et de vapeur d'eau. Le catalyseur tombe dans le fond d'un désorbeur (stripper) d'où il est soutiré en continu pour être acheminé vers le régénérateur.

Les réacteurs fluidisés à trois phases ou lit bouillonnant (**Fig. I.10**) sont également assez répandus dans des grosses unités industrielles (hydrotraitement des résidus et des fractions lourdes du pétrole, procédés H-Oil, liquéfaction du charbon, synthèse Fischer Tropsch,). Les phases liquide et gazeuse traversent le réacteur de bas en haut et maintiennent en fluidisation le catalyseur constitué de particules dont la taille est généralement comprise entre 1 et 5 mm. Les deux phases fluides ressortent à la partie supérieure du réacteur sans entraîner le solide, lui reste à l'intérieur du réacteur dans une couche fluidisée.

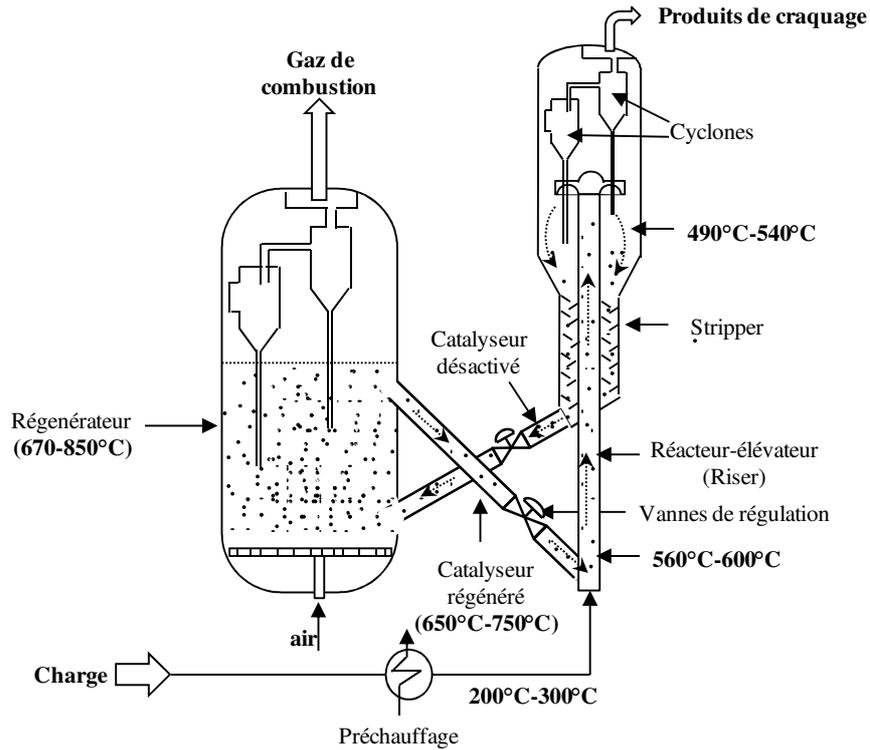


Fig. I. 9: Schéma d'une unité de craquage catalytique montrant la circulation du catalyseur

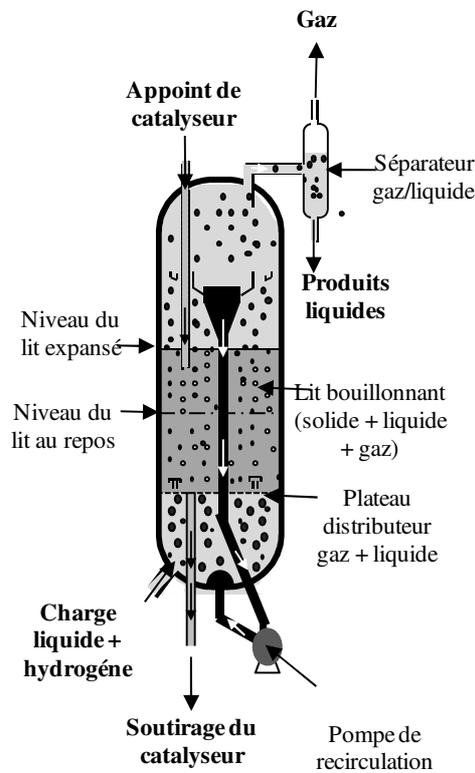


Fig. I. 10: Lit Bouillonnant: Procédé H-Oil

V.3. Mécanisme de régénération des catalyseurs

Le traitement appliqué aux catalyseurs désactivés dépend bien évidemment de la ou des causes de leurs désactivations. La question qui conditionne le devenir du catalyseur désactivé concerne la réversibilité de cette désactivation. Si la désactivation due à l'empoisonnement et au dépôt de composés lourds (« fouling », cokage) est généralement réversible, et par conséquent la régénération possible, c'est rarement le cas pour la désactivation due aux dégradations chimiques (désalumination), thermiques et mécaniques.

Les dépôts carbonés présents dans la charge réactionnelle ou formés catalytiquement ou thermiquement au cours du procédé sont la principale cause de désactivation de nombreux catalyseurs (**Tableau I.3**). Leur composition dépend beaucoup du procédé: nature de la charge, conditions opératoires (en particulier la température), catalyseur. Ces dépôts peuvent être constitués de composés à structure graphitique bien ordonnée, d'alkylpolyaromatiques plus ou moins condensés, de composés di-, tri-, poly- oléfiniques présentant souvent de nombreux branchements et cycles, et même de composés fonctionnalisés (oxygénés, azotés, soufrés, etc.) dans les procédés de Chimie fine. En dépit de cette diversité de composition, le traitement choisi pour l'élimination du « coke » est généralement le même, à savoir la combustion sous air [74,75].

L'oxydation du « coke » induit trois réactions : (i) la condensation des molécules polyaromatiques, (ii) l'oxydation des polyaromatiques en composés oxygénés à basse température, suivit (iii) de la décarboxylation ou de la décarbonylation en CO et CO₂ à haute température [74, 76, 77]. La combustion du « coke » débute par les atomes d'hydrogène avec production d'eau, le carbone pouvant quant à lui être transformé en CO₂ ou en CO :



La forte exothermicité de cette combustion et le caractère isolant de la plupart des supports et catalyseurs rendent difficile le contrôle de la température et des points chauds peuvent apparaître à l'endroit où le « coke » est préférentiellement localisé. Pour éviter un emballement de la combustion, initialement la teneur en oxygène doit être très faible. Au fur et à mesure de la régénération, la concentration en oxygène et la température sont augmentées progressivement. De plus, lors de la combustion du « coke », il est essentiel de limiter à température trop élevée le contact du catalyseur avec l'eau d'oxydation. L'eau à haute température a des effets sur la structure du catalyseur, elle provoque la dégradation de la charpente zéolithique par désalumination. Une première solution pour limiter ces effets est de réaliser la combustion du « coke » en deux étapes successives, la première à une température juste suffisante pour brûler tous les atomes d'hydrogène (qui sont facilement oxydables) et une partie des atomes de carbone, la seconde à température plus élevée pour éliminer le « coke » résiduel. Cette procédure mise en œuvre en craquage catalytique (double régénération) permet de limiter la désalumination et la dégradation de la charpente zéolithique. Celles-ci sont limitées à la fois dans la première étape par suite de température relativement faible (~670 °C) et dans la seconde (~850 °C) par suite de la faible pression partielle d'eau. Une autre solution pour limiter la température maximale d'oxydation consiste à ajouter sur le catalyseur de craquage une très faible quantité de phase oxydante (1ppm de Pt) assurant ainsi une combustion complète à plus basse température et une maîtrise parfaite de l'énergie libérée.

L'oxydation du « coke » dépend beaucoup de la structure de la zéolite et très peu de la quantité du « coke ». En effet, Magnoux *et al.* ont montré que la combustion du « coke » est

plus rapide sur les zéolithes à larges pores (Y et MOR) que sur une zéolithe à taille de pores intermédiaires comme la ZSM-5 [76]. Cette différence est attribuée à une meilleure diffusion de l'oxygène dans les larges pores ou plutôt à une meilleure accessibilité du « coke » vis-à-vis de l'oxygène. La densité des sites acides joue également un rôle dans la vitesse d'oxydation du « coke ». Une densité élevée de l'aluminium du réseau diminue la température de combustion du « coke » [74,78]. Cependant, il existe une controverse quand à l'élimination du « coke » selon sa localisation (micropore ou surface externe). Certains auteurs affirment que le « coke » localisé à l'intérieur des cristallites serait préférentiellement éliminé par rapport au « coke » localisé en surface externe [79]. L'explication serait la proximité du « coke » avec les sites acides. Pour d'autres, le « coke » localisé en surface externe ou dans les mésopores serait plus facilement éliminé que le « coke » localisé à l'intérieur de la zéolithe car plus accessible vis-à-vis de l'oxygène [80]. Ce point reste par conséquent à éclaircir.

Conclusions

Dans tous les procédés de productions de composés chimiques opérant par catalyse hétérogène, les catalyseurs perdent, lentement ou rapidement, leur activité et parfois leur sélectivité ; leur régénération et leur remplacement doivent donc être considérés. Il n'est pas surprenant que la conception du procédé et en particulier le choix du réacteur dépendent de l'échelle de temps de la désactivation et de la fréquence de régénération. Prévenir la désactivation des catalyseurs solides et mettre en œuvre des méthodes efficaces de régénération sont en effet deux approches successives, essentielles à l'économie des procédés. Il existe de multiples façons de limiter ou de prévenir la désactivation comme l'optimisation des caractéristiques des catalyseurs notamment en créant un système poreux supplémentaire au système microporeux de la zéolithe.

Cependant, cette étude bibliographique soulève plusieurs questions fondamentales dans le développement d'un catalyseur à la fois résistant au cokage et facilement régénérable. A savoir quelle est la meilleure stratégie : les méthodes de modifications post-synthèses des zéolithes (désalumination ou désilication) ou les méthodes constructives conduisant aux nanozéolithes? Quelle est l'impact de la présence de méso voire de macropores sur la nature, la quantité et aussi la localisation des molécules de « coke » ? Peut-on-discriminer les molécules localisées dans les mésopores voire les macropores de celles retenues dans les micropores et quelles sont leurs proportions respectives ? Est-ce que la toxicité du « coke » change ? Les vitesses de combustion lors de la régénération sont-elles plus élevées ? La hiérarchisation favorise-t-elle la catalyse en bouche de pores dans le cas particulier des réactions de transformations des alcools en hydrocarbures ?

Pour répondre à ces nombreuses questions, deux réactions modèles seront utilisées : le craquage du méthylcyclohexane (chapitre III) et la transformation de l'éthanol en hydrocarbures (chapitre IV) sur deux zéolithes commerciales ayant des tailles de cristallite micro- et nano-métrique. Ces deux zéolithes seront modifiées par des traitements acide et basique.

Références bibliographiques

- [1] M.G. Gilson, Jean-Pierre, *Zeolites for Cleaner Technologies*, Imperial College Press ed., (2002).
- [2] G.T. Kerr, *Synthetic Zeolites*, in, *Scientific American*, issue 1, (1989) 100-109
- [3] K. Tanabe, W.F. Holderich, *Appl. Catal. A: Gen.* 181 (1999) 399-434
- [4] M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Les zeolithes un nanomonde au service de la catalyse*, (Eds)(2006) Chap6:102.
- [5] M.S. Scurrall, *Appl. Catal.*, 41 (1988) 89-98
- [6] P. Sazama, B. Wichterlova, J. Decek, Z. Tvaruzkova, Z. Musilova, L. Palumbo, S. Sklenak, O. Gonsiorova, *Micro.Meso.Mater.*, 41 (2011) 87-96.
- [7] M. Spangenberg, E. Taarning, K. Egeblad, C.H. Christensen, *Catal.Tod.*, 168 (2011) 3-16
- [8] R. López-Fonseca, B. de Rivas, J.I. Gutiérrez-Ortiz, A. Aranzabal, J.R. González-Velasco, *Appl. Catal. B: Env.*, 41,1-2 (2003) 31-42
- [9] G.T. Kerr, A.W. Chester, D.H. Olson, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 401-402
- [10] L. Zhao, B. Shen, J. Gao, C. Xu, *J. Catal.*, 258 (2008) 228-234
- [11] M. Bjorgen, F. Joensen, M. Spangenberg Holm, U. Olsbye, K. Lillerud, S. Svelle, *Appl. Catal.*, 345 (2008) 43-50
- [12] L. Sommer, D. Mores, S. Svelle, M. Stöcker, B. M. Weckhuysen, U. Olsbye, *Micro. Meso. Mater.* 132 (2010) 384-394
- [13] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Appl. Catal. A: Gen.*, 219, (2001) 33-43
- [14] K. Sadowska, K. Góra-Marek, M. Drozdek, P. Kuśtrowski, J. Datka, J. Martinez Triguero, F. Rey, *Micro. Meso. Mater.*, 168, 1(2013) 195-205
- [15] A. N.C. Van Laak, S. L. Sagala, J. Zečević, H. Friedrich, P. E. de Jongh, K. P. de Jong, *J. Catal.*, 276 (2010) 170-180
- [16] C.T. Kresge, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 148 (2004) 53-72
- [17] C.T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, *J.S. Beck, Lett. Nat.*, 359 (1992) 710-712
- [18] Z. Dongyuan, F. Jianglin, H. Qisheng, M. Nicholas, F.H. Glenn, C.F. Bradley, S.D. Galen, *Sci.*, 279 (1998) 548
- [19] K.R. Kloetstra, H.W. Zandbergen, J.C. Jansen, H. van Bekkum, *Micro. Mater.*, 6 (1996) 287-293

- [20] V. Mavrodinova, M. Popova, V. Valchev, R. Nickolov, C. Minchev, *J. Colloid Interface Sci.*, 286 (2005) 268-273.
- [21] C. H. Christensen, K. Zhu, M. Kustova, K. Egeblad (*Haldor Topsoe*), EP1882676, (2008)
- [22] M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu, C. H. Christensen, *Chem. Mater.*, 19 (2007) 2915-2917.
- [23] A. Karlsson, M. Stocker, R. Schmidt, *Micro. Meso. Mater.*, 27(1999) 181-192
- [24] A. N. Bhave, A. Klemt, S. R. Patwardhan, W. Reschetilowski, *Petroleum Chem.* 41 (2001) 401-404
- [25] I.I. Ivanova, A.S. Kuznetsov, O.A. Ponomareva, V.V. Yuschenko, E.E. Knyazeva, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 158 (2005) 121-128
- [26] V.V. Ordonsky, V.Y. Murzin, Yu.V. Monakhova, Y.V. Zubavichus, E.E. Knyazeva, N.S. Nesterenko, I.I. Ivanova, *Micro. Meso. Mater.*, 105 (2007) 101-110
- [27] L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2494-2513
- [28] S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *Science*, 283 (1999) 958-960
- [29] C.J.H Jacobsen, C. Madsen, T. V.W Janssens, H. J Jakobsen, J. Skibsted, *Micro. Meso. Mater.*, 39 (2000) 393-401
- [30] P Li, Y Jin, S Zhao, J Li, D Wang, *Pet. Sci. Technol.*, 28 (2010) 852-859
- [31] Z. Xue, T. Zhang, I. Ma, H. Miao, W. Fan, Y. Zhang, R. Li, *Micro. Meso. Mater.*, 151 (2012) 271-276
- [32] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.*, 269 (2010) 219-228
- [33] M.Bjorgen, F.joensen, M. Spangsberg Holm, U. Olsbye, K. Lillerud, S. svelle, *Appl. Catal.*, 345 (2008) 43-50
- [34] F. Lønstad Bleken, K. Barbera, F. Bonino, Unni Olsbye, Karl Petter Lillerud, Silvia Bordiga, P. Beato, Ton V.W. Janssens, S. Svelle, *J. Catal.*, 307 (2012) 62-73
- [35] G.D. McLellan, R.F. Howe, L.M. Parker, D.M. Bibby, *J. Catal.*, 99 (1986) 486-491
- [36] D.M. Bibby, G.D. McLellan, R.F. Howe, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 34 (1987) 651-658
- [37] P. Magnoux, M. Guisnet, *Zeolite Microporous solids: Synthesis, Structure and reactivity*, E.G. Derouane et al. (Eds.), NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, (1992) 437, 457
- [38] P. Magnoux, F. Machado, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 435-447
- [39] M. Guisnet et F. Ramôa Ribeiro, *Un nanomonde au service de la catalyse Appl. Catal. A: Gen.* (2006) 111-125
- [40] H. Cerqueira, P. Magnoux, D. Martin, M. Guisnet, *Appl. Catal., A: Gen.*, 208 (2001) 359-367

- [41] I-S Nam, G. F. Froment, *J. Catal.*, 108 (1987) 271-282
- [42] J.W. Beeckman, G.F. Froment, *Chem. Eng. Sc.*, 35 (1980) 805-815
- [43] J.W. Beeckman, G.F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 18 (1979) 245-256
- [44] M. Guisnet, L. Costa, F.R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 305 (1-2) (2009) 69-83
- [45] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal.*, 54 (1989) 1-27
- [46] K. Urata, S. Furukawa, T. Komatsu, *Appl. Catal., A: Gen.*, 475 (2014) 335-340
- [47] H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Chem. Eng. J.*, 207-208 (2012) 490-496
- [48] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, R. Watanabe, S. Namba, J.N. Kondo, T. Tatsumi, *Micro.Meso. Mater.*, 145 (2011) 165-171
- [49] H. Mochizuki, T. Yokoi, H. Imai, S. Namba, J.N. Kondo, T. Tatsumi, *Appl. Catal. A*, 449 (2012) 188-197
- [50] L. Sommer, D. Mores, S. Svelle, M. Stöcker, B. M. Weckhuysen, U. Olsbye, *Micro. Meso. mater.*, 132 (2010) 384-394
- [51] M. Guisnet, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 367 (82), (2002) 182-183
- [52] D.H. Olson, W.O. Haag, *Am. Chem. Soc.*, 248 (1984) 275-307
- [53] J. Cejka, N. Silkova, B. Wichterlova, *Zeol.*, 17, (1996) 265-271
- [54] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A: Gen.*, 212 (1-2), (2001) 83-96
- [55] I. Dahl, S. Kolboe, *Catal. Lett.*, 20 (1993) 329-336
- [56] I. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.*, 149 (1994) 458-464
- [57] I. Dahl, S. Kolboe, *J. Catal.*, 161 (1996) 304-309
- [58] G. Caeiro, A.F. Costa, H.S. Cerqueira, P. Magnoux, J.M. Lopes, P. Matias, F. Ramôa Ribeiro, *Appl. Catal. A: Gen.*, 320 (2007) 8-15
- [59] G. Caeiro, P. Magnoux, J.M. Lopes, F. Lemos, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 249 (1-2), (2006) 149-157
- [60] K.Liu, S.C.Fung, T.C. Ho, D.S. Rumschitzki, *J. Catal.*, 169 (2), (1997) 455-468
- [61] O. Bayraktar, E.L. Kugler, *Appl. Catal. A: Gen.*, 233 (2002) 197-213
- [62] L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, F. Ferreira Madeira, I. Batonneau-Gener, S. Maury, O. Delpoux, K. Ben Tayeb, Y. Pouilloux, H. Vezin, *J. Catal.*, 299 (2013) 284-297.
- [63] L. Palumbo, F. Bonino, P. Beato, M. Bjørngen, A. Zecchina, S. Bordiga, *J. Phys. Chem. C.*, 112 (26), (2008) 9710-9716
- [64] H.G. Karge, M. Lsaniecki, M. Ziolk, G. Onyestyak, A. Kiss, P. Kleinschmit, M. Siray, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 49 (1989) 1327-1337
- [65] H.G. Karge, E.P. Boldingh, *Catal. Tod.*, 3 (1988) 53-63

- [66] H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal*, 58 (1991) 531-570
- [67] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, P. Magnoux, M. Guisnet, *J. Catal.*, 196 (2000) 179-157
- [68] P. Magnoux, P. Roger, C. Canaff, V. Fouché, N.S. Gnep, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 34 (1987) 317-334.
- [69] S.M. Holmes, A. Garforth, J. Dwyer, *Thermonica Acta* , 294 (1997) 57-64
- [70] D. Michel, M. Pruski, B.C. Gerstein, *Carbon*, 32 (1994) 31-40
- [71] M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, *Pol. J. Chem.*, 71 (1997) 1455-1461
- [72] M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, *Micro. Meso. mater.*, 20 (1998) 283-291
- [73] F. Bauer, W.H. Chen, E. Bilz, A. Freyer, V. Sauerland, S.B. Liu, *J. Catal.*, 251 (2007) 258-270
- [74] K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet, *Cat. Lett.*, 25, (1994). 141-147
- [75] D.R. Acharya, M.R. Ghassemi, R. Hughes, *Appl. Catal.* 58 (1990) 53-67
- [76] P. Magnoux and M. Guisnet, *Appl. Catal.*, 38 (1988) 341- 352
- [77] L. Carlton, R.G. Copperthwaite, G.J. Hutchings and E.C. Reynhardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1008-1009
- [78] F. Bauer, H. Ernst, E. Geidel, R. Scodel, *J. Catal.*, 164 (1996) 146-151
- [79] S.-J Jong, A. R. Pradhan, J.-Fu Wu, T.-C. Tsai, S.-B. Liu, *J. Catal.*, 174 (1998) 210-218
- [80] D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Rodriguez, A. Peral, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 79 (2007) 456-464

Chapitre II :
Partie expérimentale

Table des matières

I. Synthèse et caractérisations des catalyseurs.....	53
I.1. Préparation des zéolithes HZSM-5 hiérarchisées.....	53
I.2. Caractérisation des zéolithes mères et hiérarchisées.....	54
I.2.1. Composition élémentaire.....	54
I.2.2. Propriétés texturales : morphologie et volumes macro-, méso- et microporeux.....	54
I.2.3. Propriétés acides des catalyseurs.....	56
II. Tests catalytiques	59
II.1. Craquage du méthylcyclohexane: appareillage et conditions opératoire.....	59
II.2. Transformation de l'éthanol en hydrocarbures: appareillage et conditions opératoires.....	62
II.3. Exploitation et interprétations des résultats.....	66
III. Caractérisation des espèces désactivantes.....	69
III.1. Taux de carbone.....	69
III.2. Extraction du coke externe.....	69
III.3. Extraction du coke total soluble et identification des molécules.....	70
III.4. Détermination de la toxicité (Tox) du coke.....	71
IV. Régénération des catalyseurs désactivés.....	72
Références bibliographiques.....	73

Deux zéolithes conventionnelles commerciales de type MFI ayant des tailles de cristallites différentes ont été modifiées par des traitements post-synthèses et testées sur deux réactions modèles sensibles à la désactivation: le craquage du méthylcyclohexane à 450 °C et la transformation de l'éthanol en hydrocarbures à 350 °C.

Cette partie est consacrée à la démarche expérimentale qui a été mise en œuvre : méthodes de synthèse et caractérisations physico-chimiques des catalyseurs « parents » et hiérarchisés, tests catalytiques, interprétation des résultats, caractérisation des catalyseurs désactivés et des espèces désactivantes (« coke »).

I. Synthèse et caractérisations des catalyseurs

I.1. Préparation des zéolithes HZSM-5 hiérarchisées

Deux zéolithes commerciales (NH₄-ZSM-5), l'une de taille micrométrique (**M_P**) et l'autre de taille nanométrique (**N_P**) ont été fournies par Clariant (ex Süd Chemie) et utilisées comme matériaux de départ. Les formes protoniques de ces zéolithes sont obtenues par calcination sous air (150 mL.min⁻¹) à 500 °C.

Deux zéolithes ZSM-5 hiérarchisées ont été obtenues à partir de chaque zéolithe « parent » protonique (**M_P** et **N_P**) *via* des traitements de modifications post-synthèse soit en milieu acide (**M_A** et **N_A**) ou soit en milieu basique (**M_B** et **N_B**). Ces modifications comme une partie des caractérisations ont été réalisées au Laboratoire de Catalyse et Spectroscopie de Caen (LCS). Les traitements fluorure et alcalin ont déjà été décrits dans les articles de Qin et *al.* et Groen et *al.* [1,2]. La nomenclature utilisée dans ce travail est la suivante : **M** et **N** pour zéolithe micrométrique et nanométrique, les indices **P**, **A** et **B** sont une référence au traitement subit : **P** pour zéolithe « parent » (ou mère), **A** et **B** pour les traitements acide et basique, respectivement. Le traitement fluorure (acide) consiste à traiter la zéolithe dans 15 mL d'une solution acide dont la composition est : 2,5 g de NH₄F + HF 0,3 M + HCl 0,2 M, pendant 6 minutes à température ambiante. Le solide est ensuite filtré et rincé à l'eau distillée, puis

laissé sécher à l'étuve toute la nuit à 100 °C. Pour le traitement basique, la zéolithe est traitée dans une solution alcaline (0,2 M NaOH) pendant 6 minutes à 60 °C. Les formes protoniques des zéolithes modifiées sont obtenues après échange ionique avec une solution NH₄Cl à 0,1 M suivi d'une calcination sous flux d'air à 500 °C.

1.2. Caractérisation des zéolithes mères et hiérarchisées

Les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation (DRX, adsorption de N₂, MEB, MET, FTIR, RMN, ATG-MS, EA, etc.

1.2.1. Composition élémentaire

Les compositions élémentaires (Si, Al et Na) des catalyseurs ont été réalisées à l'IC2MP en utilisant la spectroscopie d'émission atomique à induction (ICP-AES, sigle anglais) sur un appareil Optima 4300 DV (Perkin-Elmer). Elle a permis de déterminer un rapport Si/Al global de chaque catalyseur.

Les rapports Si/Al de réseau sont déterminés par résonance paramagnétique nucléaire (RMN) du ²⁹Si et ²⁷Al. Les spectres RMN ont été enregistrés au LCS sur un spectromètre Bruker Avance-400 (champ magnétique de 9,4 T) en utilisant des rotors de 4 mm. Les spectres RMN du ²⁹Si sont enregistrés à 79,4 MHz sous pulse de 4 µs avec un taux de spin de 12 kHz et un temps de répétition de 20 s, quant aux spectres ²⁷Al, ils sont obtenus à 104,3 MHz avec des pulses de 2,2 µs, un taux de spin de 12 kHz et un délai de répétition de 1 s.

1.2.2. Propriétés texturales : morphologie et volumes macro-, méso- et microporeux

La structure cristallographique des matériaux a été vérifiée par diffraction de rayon X (DRX). Les données de DRX ont été enregistrées avec un diffractomètre PANanalytical

(X'Pert Pro MPD) sur une gamme d'angle 2θ de 5° à 60° avec un scan de 1° min^{-1} en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 154,05 \text{ pm}$).

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été enregistrées sur un microscope Tescan (MIR/LMH) équipé d'un champ d'émission de tir. Les zéolithes $\text{N}_{\text{P,A,B}}$ ont également été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET) en utilisant un microscope Philips CM 120 équipé d'un filament LaB_6 .

Les volumes méso- et microporeux, surfaces spécifiques (BET et externes) et la distribution des pores des catalyseurs frais ont été déterminés par adsorption d'azote à -196°C . La macroporosité a été caractérisée par porosimétrie d'intrusion de mercure (ou *Mercury Intrusion porosimetry* (MIP), en anglais).

L'analyse d'adsorption N_2 a été réalisée sur un appareil " *Micromeritics ASAP 2010* ". Avant chaque analyse les échantillons sont préalablement traités *in situ*, sous vide primaire à 90°C pendant 1h puis sous vide secondaire à 350°C pendant 1 h. Ce traitement permet d'éliminer l'eau et les impuretés qui peuvent s'adsorber dans les pores. Les surfaces externes et les volumes microporeux sont estimés par la méthode du *t*-plot [3]. La surface externe est déterminée par la pente de la tangente au premier plateau de la courbe (**Fig. II.1**) du volume poreux en fonction de l'épaisseur de couche de l'adsorbat, alors que le volume microporeux est donné par son ordonnée à l'origine. Le volume poreux total a été déterminé pour $P/P_0 = 0,97$. Le volume mésoporeux est la différence entre le volume totale et le volume microporeux. Les surfaces spécifiques sont calculées par la méthode de *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) [4] basée sur les hypothèses et la formule de Langmuir [5]. La distribution des pores est donnée par la méthode de *Barrett-Joyner-Halenda* (BJH) [6]. effectuée sur la branche de désorption et non sur la branche d'adsorption.

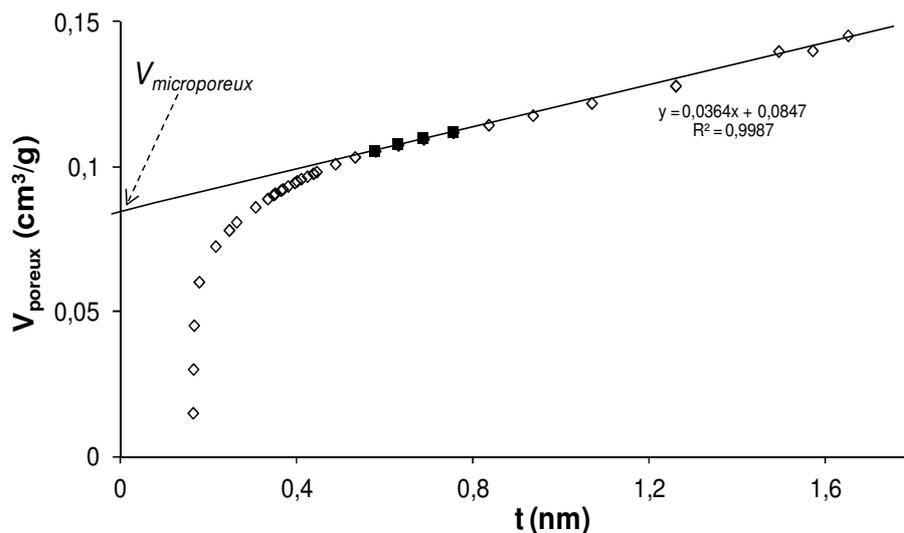


Fig. II. 1 : Détermination du volume microporeux par la méthode du t -plot

La porosimétrie d'intrusion de mercure (Hg) a été réalisée sur un porosimètre mercure "Micromeritics Autopore 9500". La gamme de pressions est comprise entre 0,03 MPa et 414 MPa. Le dilatomètre est rempli avec environ 1g de catalyseur, l'air est ensuite évacué avant d'introduire le mercure par incrément jusqu'à atteindre une pression de 0,18 MPa. Ensuite l'échantillon est pesé puis transféré dans le port haute pression où cette dernière est augmentée jusqu'à 414 MPa. Les volumes (cumulés) d'intrusion de Hg peuvent être estimés en fonction du diamètre des pores.

1.2.3. Propriétés acides des catalyseurs

La désorption en température programmée d'ammoniac (TPD-NH₃) est utilisée pour quantifier le nombre total des sites acides. Cependant, cette technique ne permet pas de discriminer la nature des sites, elle permet d'obtenir une distribution de la force des sites. La TPD-NH₃ a été réalisée dans un microréacteur (en U) connecté à un détecteur à conductivité thermique (TCD). Les échantillons (0,1 g) sont d'abord prétraités à 500 °C sous air pendant 1h, puis refroidis à 100 °C. L'échantillon est alors placé sous flux d'ammoniac durant 30 min. Le NH₃ physisorbé est ensuite éliminé en purgeant avec l'hélium à 100 °C pendant 1 h 30. La

désorption de l'ammoniac chimisorbée est réalisée pour des températures comprises entre 100 et 550 °C avec une rampe de 10 °C.min⁻¹. Un étalonnage préalablement réalisé avec des quantités connues de NH₃ permet d'estimer les densités en sites acides. Les quantités de NH₃ désorbées sont tracées en fonction de la température (profils TPD) et permettent de comparer la force des différents types de sites actifs entre les différents catalyseurs. (**Fig. II.2**)

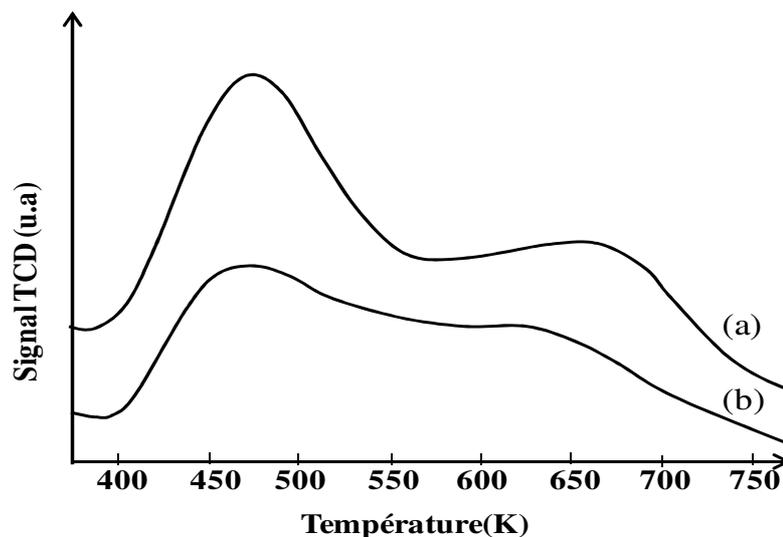


Fig. II. 2 : Exemple de profil TPD-NH₃ d'une zéolithe HZSM-5 conventionnelle (a) et hiérarchisée (b) tiré de la référence [7]

Les acidités de Brønsted et de Lewis des catalyseurs sont déterminées par adsorption de pyridine suivie par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sur un spectromètre “ *Nicolet Magna FTIR 550* ”. La mesure est effectuée sur une pastille (10 mg environ, 2 cm² de surface et 16 mm de diamètre) du catalyseur obtenue à l'aide d'une presse hydraulique (0,5 tonnes.cm⁻²). Avant adsorption de la pyridine, les catalyseurs sont d'abord prétraités à 450 °C sous flux d'air (100 mL.min⁻¹) avec une rampe de 2 °C.min⁻¹ pendant une nuit. Ensuite un refroidissement à 400 °C sous vide secondaire (8.10⁻³ Pa) est effectué durant 1 h. Le montage (**Schéma II.1**) est équipé d'un banc à vide permettant d'injecter des quantités précises de pyridine sur la pastille traitée. Les spectres de références (enregistré juste après activation du catalyseur), les spectres après adsorption de pyridine et d'autres spectres pris à

différentes températures (150, 250, 350 et 450 °C) d'élimination de pyridine physisorbée sont enregistrés dans la région 1300 – 4000 cm^{-1} .

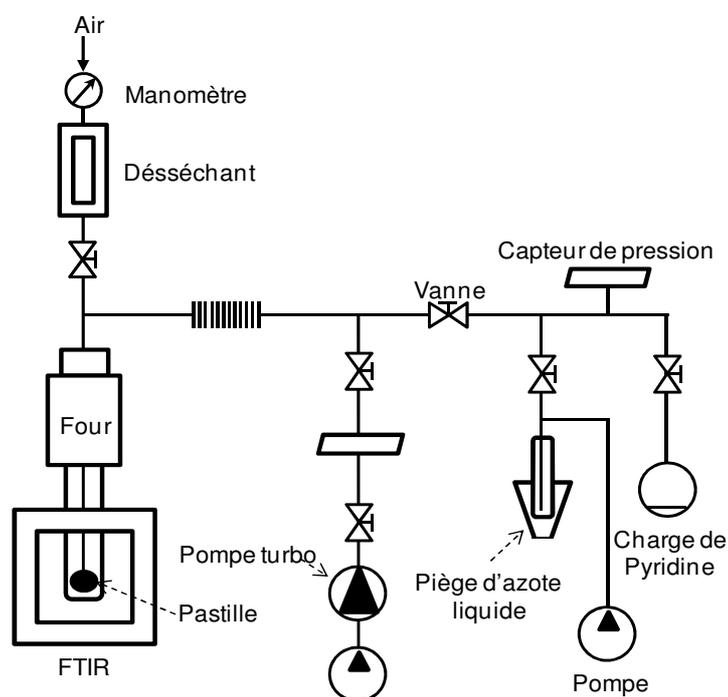


Schéma II. 1 : Montage de thermosorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge

Les quantités en sites acides de Brønsted et Lewis sont calculées en utilisant les aires des bandes (**Fig. II.3**) à 1545 et 1455 cm^{-1} et leurs coefficients d'extinction molaires respectifs (1,13 et 1,28 $\text{cm}^2 \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) déterminés préalablement au laboratoire [8]. Ces bandes sont caractéristiques de la pyridine chimisorbée sur les sites acides de Brønsted (ion pyridinium, PyH^+) et Lewis (coordination, PyL).

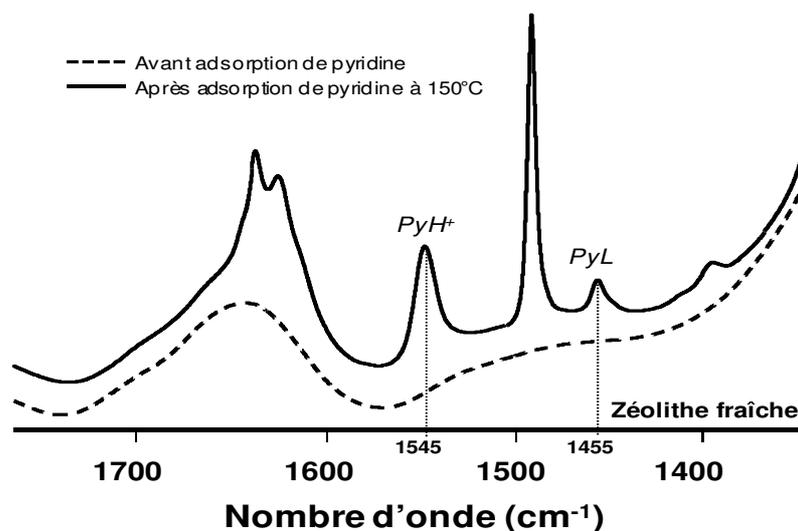


Fig. II. 3 : Spectres IR de la zéolithe HMF1 fraîche (trait pointillé) et obtenue après adsorption de pyridine à 150 °C (trait plein)

II. Tests catalytiques

Afin de s'assurer que les tests catalytiques sont en régime cinétique et non diffusionnel, le catalyseur est préalablement compactés, pastillés et tamisés pour avoir une taille de grains comprise entre 0,2 et 0,4 mm. Cette mise en forme permet dans nos conditions expérimentales (débit, température, géométrie du réacteur,...) d'éviter à la fois les pertes de charge et les limitations diffusionnelles voire les passages préférentiels.

II.1. Craquage du méthylcyclohexane: appareillage et conditions opératoire

La réaction de conversion du méthylcyclohexane (MCH, Aldrich, 99 % de pureté) est effectuée dans un réacteur en verre à lit fixe à flux descendant. Les conditions opératoires standard sont résumées dans le **tableau II.1**.

Tableau II. 1: Conditions opératoires de transformation du méthylcyclohexane

Transformation du méthylcyclohexane	
Température de réaction (°C)	450
Pression (bar)	1
Temps de contact (min)	13
N ₂ /MCH (molaire)	6,8

Un thermocouple (chrome-Nickel) permet de mesurer précisément la température au centre du lit catalytique. Le réacteur est muni à sa partie supérieure d'un serpentin assurant la vaporisation du réactif avant d'atteindre le lit catalytique. Un four vertical à 3 zones de chauffage permet de réguler la température tout le long du réacteur. Les échantillons sont d'abord activés *in situ* sous flux d'air (60 mL.min⁻¹) à 450 °C toute la nuit. L'air est remplacé par le gaz vecteur (N₂), avant de faire percoler le réactif à l'aide d'un perfuseur Metrohm 725 Dosimat. Un schéma simplifié du montage est présenté au **Schéma II.2**.

Les produits de réaction sont directement analysés en ligne par un chromatographe en phase gazeuse " VARIAN 450 " équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (*Flame Ionization Detector* ou FID en anglais) et d'une colonne capillaire (Al₂O₃/KCl, 50 m, d_i =320 µm). Le programme de température du four de la colonne et les conditions d'analyses (détecteur et injecteur) sont présentés au **Schéma II.3**. Une vanne de stockage (10 boucles) permet de garder des échantillons du mélange réactionnel pour des temps de réaction très courts (0-60 min) puis de les analyser les uns après les autres. Toutes les lignes en sortie du réacteur, ainsi que les vannes sont chauffées à environ 200 °C afin d'éviter d'éventuelles condensations des produits.

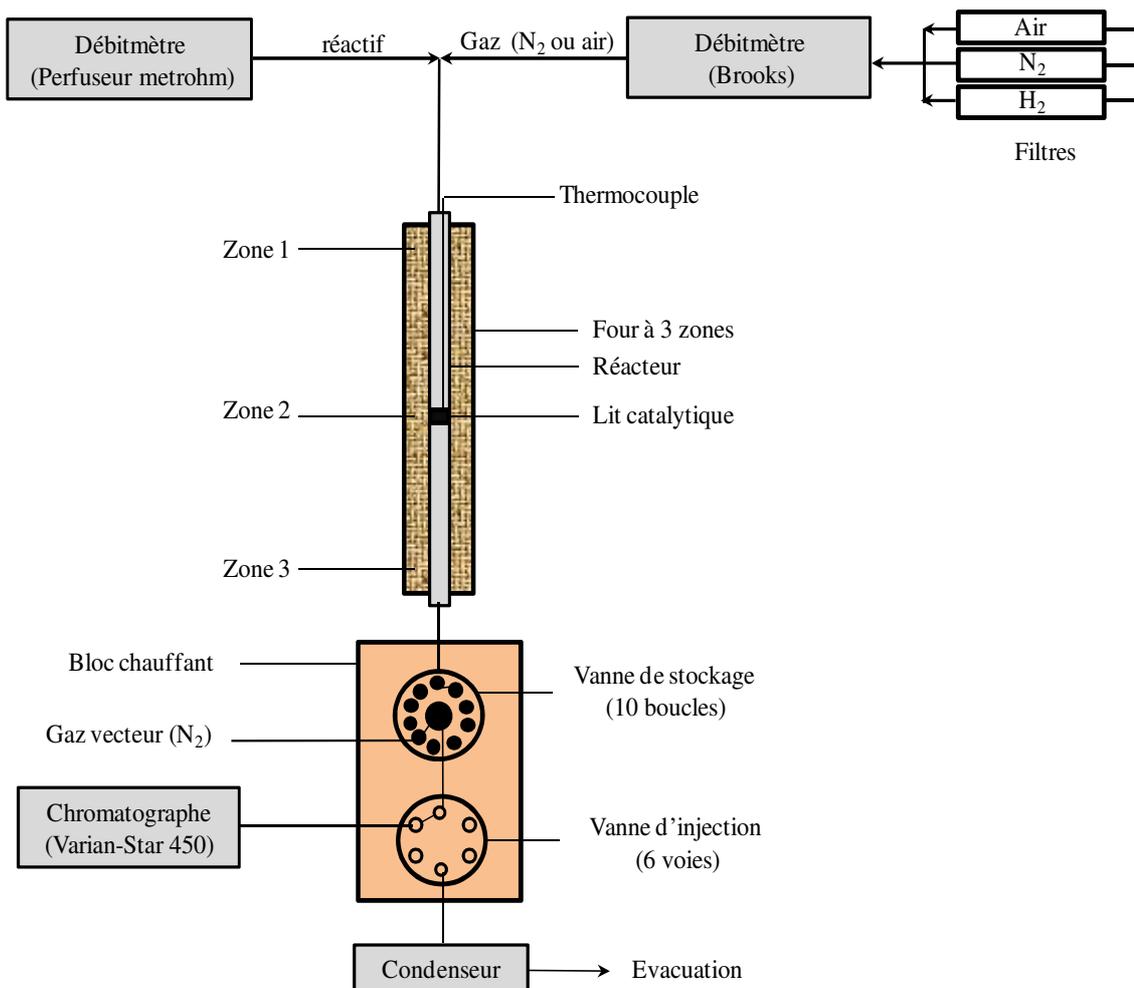


Schéma II. 2: Schéma simplifié du montage de craquage du méthylcyclohexane

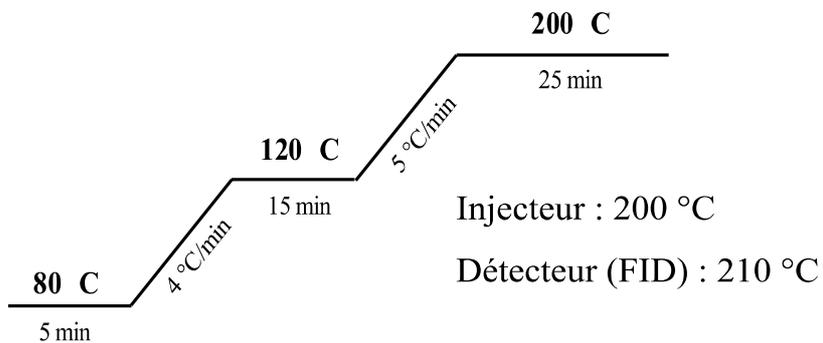


Schéma II. 3: Programme de température du four colonne et injecteur-détecteur

II.2. Transformation de l'éthanol en hydrocarbures: appareillage et conditions opératoires

Les tests catalytiques sont menés à 350 °C sous une pression totale de 30 bar. Le réactif liquide est dilué dans l'azote et son débit est fixé de telle sorte que le rapport molaire N₂/EtOH soit égal à 4. Les conditions opératoires standard sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau II. 2: Conditions opératoires de transformation de l'éthanol en hydrocarbures

Transformation de l'éthanol en hydrocarbures	
Températures de réaction (°C)	350
Pression (bar)	30
Masse de catalyseur (g)	0,3
Débit azote (L.h ⁻¹)	3,3
N ₂ /EtOH (molaire)	4

Le dispositif expérimental (**Schéma II.4**) est constitué de quatre parties principales :

- *Un réacteur* : c'est un tube cylindrique en acier inoxydable de 40 cm de long, 1,72 cm de diamètre extérieur, 1,26 cm de diamètre intérieur et 250 bar de pression d'essai. Le lit catalytique, placé au milieu du réacteur entre deux couches de bille de verre est constitué 0,3 g de catalyseur dilué avec du carborundum (0,7 g, taille des grains: 2 mm). Le réacteur est muni à son extrémité supérieure d'un puit thermométrique permettant de mesurer précisément la température au centre du lit.
- *Un système de chauffage* : il est constitué de trois paires de demi-coquille chauffantes VINCI équipées de thermocouples reliés à des régulateurs électroniques qui gèrent la consigne et assurent la sécurité du montage si les différences de températures sont trop importantes.

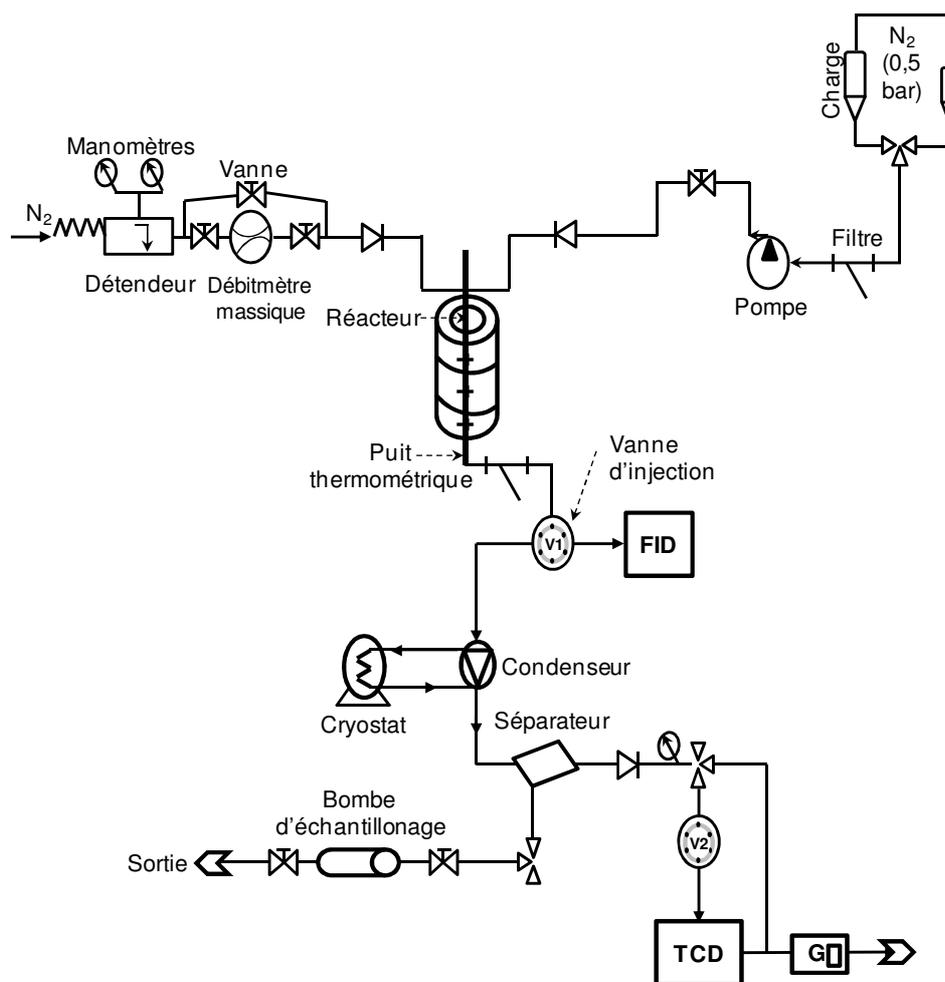


Schéma II. 4: Dispositif expérimental de transformation de l'éthanol

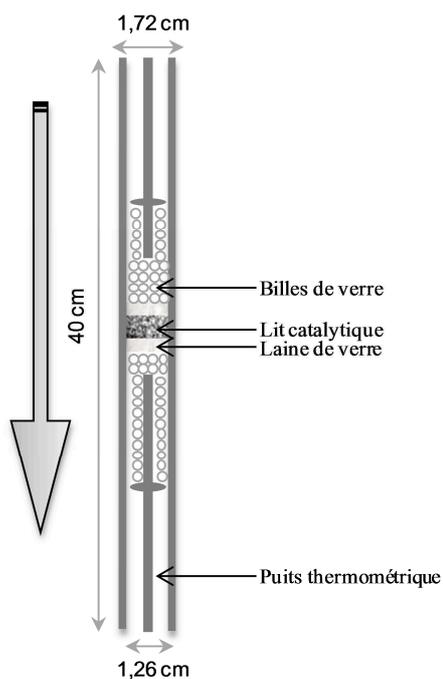


Schéma II. 5: Vue en coupe du réacteur chargé

- *Un système d'alimentation en réactifs* : l'alimentation en gaz vecteur, essentiellement de l'azote, est effectuée par des bouteilles (pureté > 99,9999 %). A l'entrée du montage les pressions sont détendues à 40 bar et les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques « Brooks 5850TR ». L'éthanol (pureté 96 % v/v ; *Carlos Erba*), stocké dans une burette sous 0,5 bar de pression, est injecté dans le réacteur grâce à une pompe HPLC « Gilson 307 ». Le système d'injection "online" est constitué de 2 vannes d'injection 6 voies "VALCO" (V1 et V2). La ligne en sortie du réacteur ainsi que les vannes sont chauffées entre 290 et 300 °C afin d'éviter une possible condensation des produits. Le basculement des vannes de la position chargement à la position injection permet de balayer la boucle d'échantillonnage grâce au gaz vecteur du chromatographe permettant ainsi une analyse en ligne.

- *Un système de condensation des produits* : il est constitué d'un cryostat de type "Minichiller Hüber" permettant de maintenir un séparateur gaz/liquide à 0 °C afin de condenser une partie de l'effluent sortant du réacteur. Les gaz non condensables sont envoyés à l'extérieur via un déverseur "Brooks 5866" qui permet de réguler la pression de réaction.

Les produits de réaction sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse "Varian 3800" équipé de 2 détecteurs, un FID permettant l'analyse des composés organiques (hydrocarbures, éthanol, diéthyléther et alcools) et un détecteur à conductivité thermique (en anglais Thermal Conductivity Detector ou TCD) pour l'analyse des gaz (CO et CO₂, N₂, CH₄ et O₂). L'analyse est effectuée en ligne simultanément sur les 2 détecteurs. Une colonne capillaire de type PONA dont les caractéristiques sont présentées dans le **Tableau II.3** permet la séparation de la charge et l'analyse des composés organiques. La séparation des gaz est effectuée par le passage sur une colonne double montée en parallèle (**Tableau II.3**). Le programme de la température du four et les conditions d'analyses sont reportés dans le **Tableau II.4** et sur le **Schéma II.6**. Un système de refroidissement (cryogénie à l'azote liquide) permet de maintenir la température à 20 °C en début d'analyse afin d'obtenir une

meilleure séparation de produits légers (éthylène, éthane, propène, propane, iso (*n*)-butane, iso (*n*)-butène, iso (*n*)-pentène, iso (*n*)-pentane, des alcools légers (méthanol et éthanol), le diméthyléther, le diéthyléther.

Tableau II. 3: Caractéristiques des colonnes

	PONA	Colonne double	
		Tamis 5A	PORABOND Q
Longueur (m)	100	10	50
Diamètre interne (mm)	0,25	0,32	0,53
Epaisseur de film (µm)	0,5	10	10

Tableau II. 4: Conditions d'analyse

	PONA	Colonne double
Gaz vecteur	H ₂	Ar
Débit de colonne (mL/min)	1	30
Rapport de split	75	-
T injecteur (°C)	250	250
T détecteur (°C)	250	250

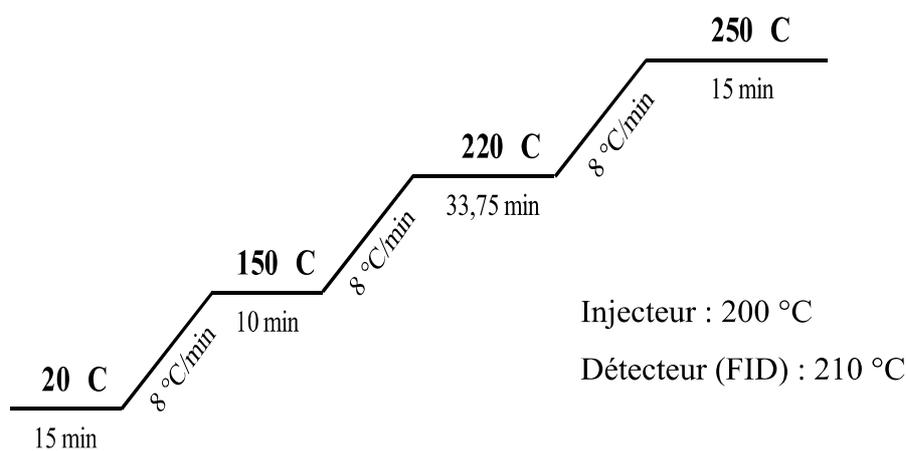


Schéma II. 6: Programme de température four colonne et injecteur - détecteur lors de la transformation de l'éthanol

II.3. Exploitation et interprétations des résultats

Les Fig. II.4 et II.5 présentent des exemples de chromatogrammes obtenus lors de l'analyse des produits de transformation du méthylcyclohexane à 450 °C et celle de l'éthanol à 350 °C sous 30 bar. Les pics ont été préalablement identifiés par GC-MS et/ou par injection d'étalons de composition connue.

Dans les deux cas, les rendements en produits de réaction sont calculés en admettant que les aires des pics chromatographiques sont proportionnelles au nombre d'atomes de carbone et à leur concentration massique dans le mélange. Ainsi, la conversion (X) est donnée par la relation suivante :

$$X(\%) = 100 - 100 * \frac{a_r}{\sum a_i}$$

Où a_r est l'aire du pic correspondant au réactif et a_i l'aire du pic attribué au composé i .

Le pourcentage molaire d'un produit (X_i) est calculé par :

$$X_i (\% \text{ mol.}) = 100 * \frac{\frac{a_i}{nC_i}}{\sum \frac{a_i}{nC_i}}$$

où M_i est la masse molaire et nC_i le nombre de carbone du composé i .

L'activité catalytique exprimée en mol par heure et par gramme de catalyseur est donnée par la relation :

$$A (\text{mol/g}_{\text{cat}}/\text{h}) = \frac{d \times X^*}{M \cdot m_{\text{cat}}}$$

avec : d = débit massique du réactif (g/h)

m_{cat} = masse du catalyseur (g)

M = masse molaire du réactif (g/mol)

X^* = conversion corrigée en supposant le réacteur piston et d'ordre 1, $X^* = \ln [(1-X)^{-1}]$.

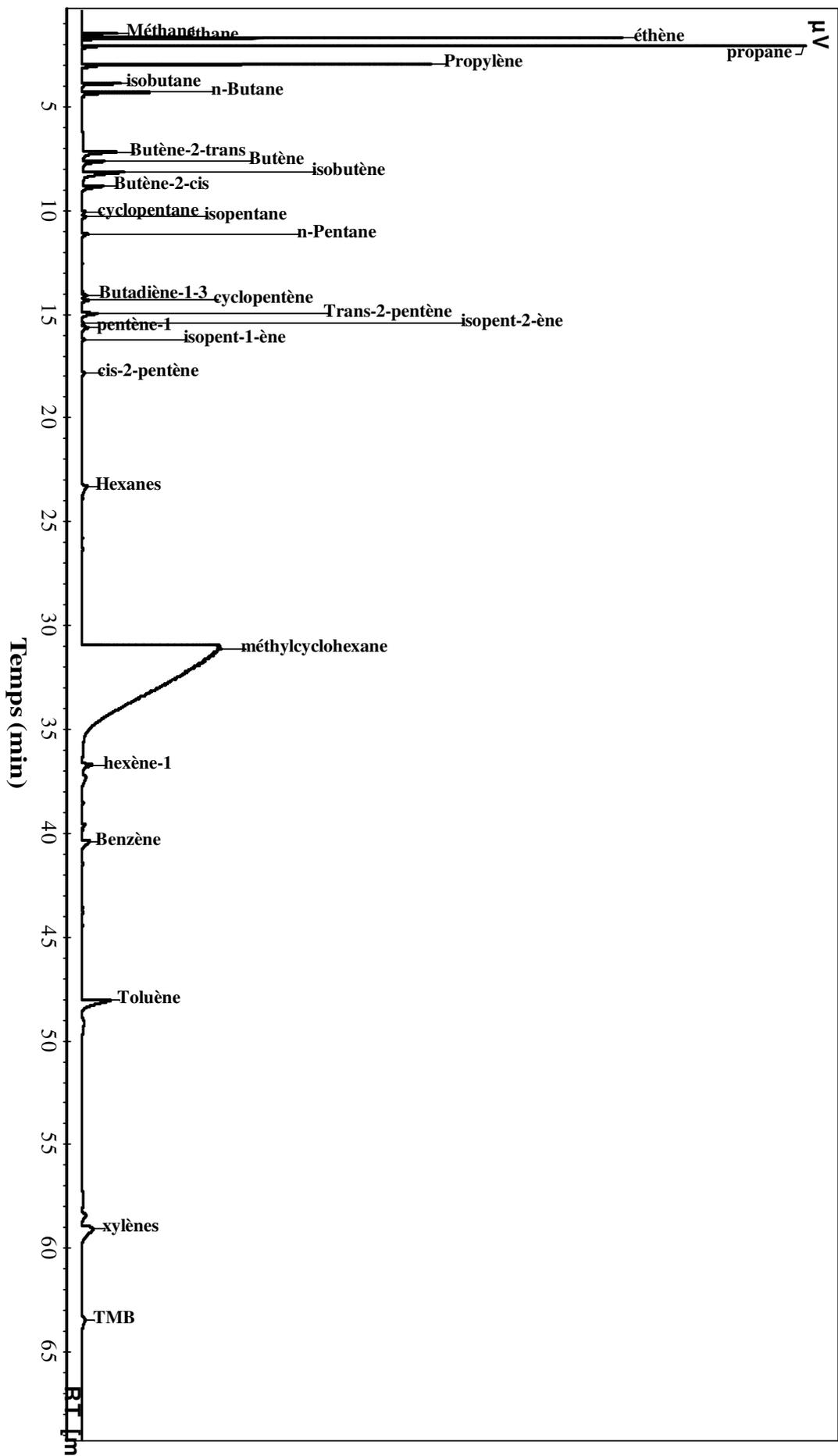


Fig. II. 4 : Exemple de chromatogramme de craquage du méthylcyclohexane sur zéolithe ZSM-5

TMB = Triméthylbenzène

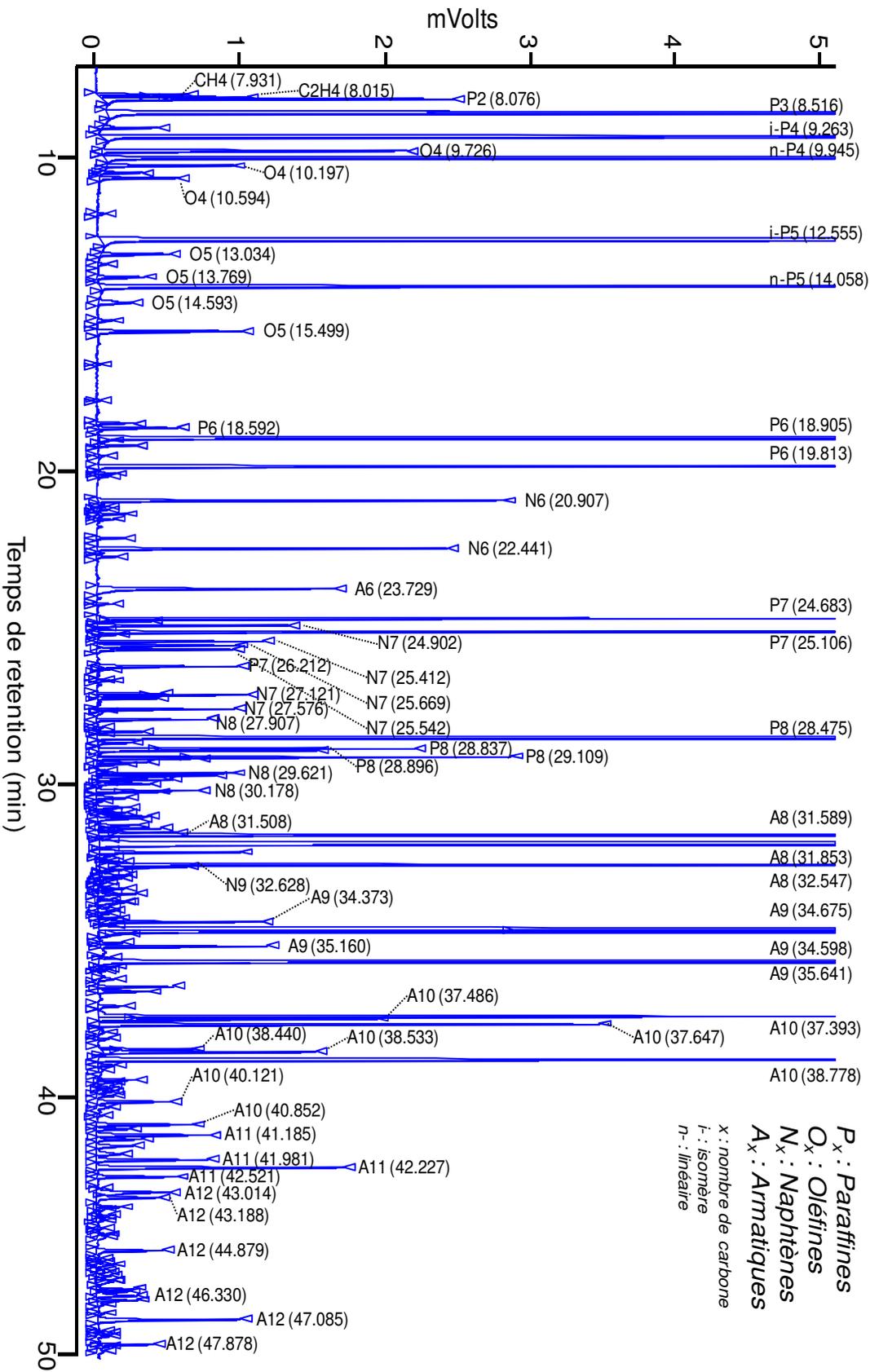


Fig. II. 5 : Exemple de chromatogramme de conversion de l'éthanol en hydrocarbures sur zéolithe ZSM-5

III. Caractérisation des espèces désactivantes

III.1. Taux de carbone

L'analyse élémentaire (AE ou *EA en anglais*) des catalyseurs désactivés permet de connaître la quantité d'espèces désactivantes présentes et de préciser leur nature. Cette méthode classique d'analyse élémentaire, basée sur la combustion des catalyseurs désactivés avec analyse quantitative des produits, permet d'obtenir aisément les teneurs en C, H, N et S. Ainsi, la teneur en carbone est mesurée par combustion totale sous oxygène, à 1020 °C, dans un analyseur "*Thermoquest NA 2100*". Les effluents gazeux sont envoyés sous hélium, *via* un tube en téflon, dans la colonne d'un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à conductivité thermique (TCD), et couplé à un ordinateur. Les résultats sont traités par la méthode "*EAGER 200*".

L'analyse de la teneur en carbone seule ne permet pas d'obtenir les informations sur la nature et la composition chimique du « coke ». L'identification des molécules de « coke » ainsi que leur distribution qualitative et quantitative ne sont possibles que par des méthodes d'extractions.

III.2. Extraction du coke externe

Le « coke » localisé en surface externe peut être extrait par lavage du catalyseur avec du dichlorométhane en utilisant un extracteur automatique (*Dionex ASE 350*). L'échantillon (0,5-1 g) est introduit dans une cellule d'extraction (**Schéma II.7**) en inox (5 ou 10 mL) et le volume mort est complété avec des billes de verre, puis la cellule est placée dans un four à 40 °C sous une pression d'azote de 10,0 MPa. La cellule est ensuite remplie avec le dichlorométhane avant de procéder à l'extraction statique. La solution d'extraction est collectée dans un vial puis concentrée par évaporation du dichlorométhane avant d'être analysée en GC-MS (*Gaz chromatography coupled to mass spectrometry*, en anglais). La

durée totale d'extraction est d'environ 10 à 12 min. Le schéma simplifié de l'appareil (ASE) est présenté sur le **schéma II.7**

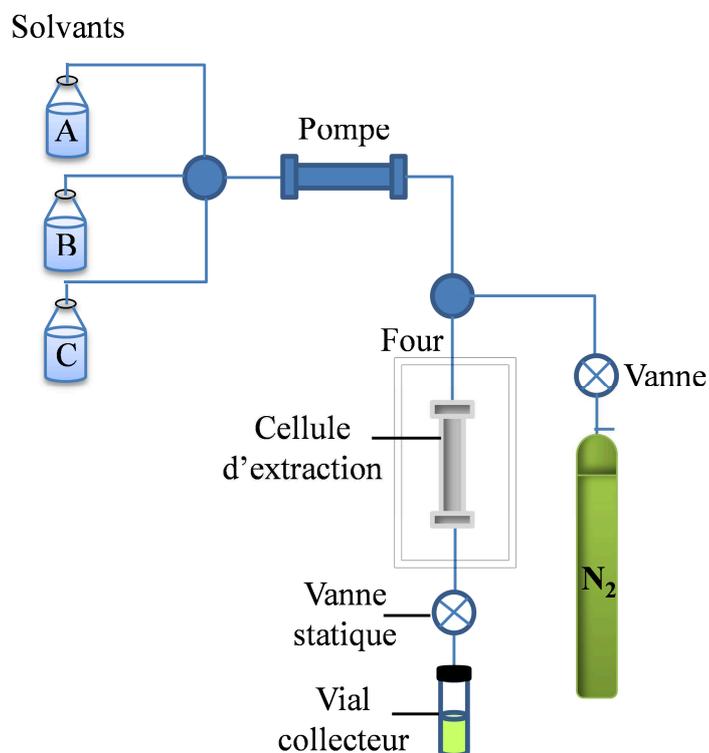


Schéma II. 7: Schéma simplifié d'extraction automatique du coke externe sur catalyseurs désactivés après réaction

III.3. Extraction du coke total soluble et identification des molécules

La composition chimique totale du coke soluble dans le CH_2Cl_2 est déterminée en utilisant une méthode d'extraction du « coke » anciennement développée à Poitiers en 1987 [9] et récemment améliorée [10]. Elle consiste à dissoudre la charpente de la zéolithe dans une solution d'acide fluorhydrique (51 % wt.) à température ambiante. Les composés solubles dans le CH_2Cl_2 sont analysés en GC-MS (*Thermo Electron DSQ*, colonne DB5ms: 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm). Les principales étapes du procédé d'extraction peuvent être résumées comme suit:

- dissolution du catalyseur (0,5 - 1 g) dans 10 mL HF (51 % wt.) ;

- neutralisation des ions F⁻ par NaH₂CO₂ (solution ramenée à pH = 4) ;
- solubilisation des molécules de « coke » dans un solvant organique (CH₂Cl₂)
- extraction de la phase organique sur cartouches SPE (*Solid-Phase Extraction*, en anglais) ;
- analyse des filtrats de SPE en GC et GC-MS.

Les analyses en GC-MS sont réalisées selon les conditions résumées dans le **Tableau II.5** et le **Schéma II. 8**. Elles permettent l'identification des molécules de coke grâce à leurs masses molaires (m/z). L'injection des mêmes échantillons sur un chromatographe en phase gazeuse (*Varian 3800*), munie d'une colonne identique (DB5ms : 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) et d'un détecteur FID, permet la quantification des molécules de « coke » identifiées en GC-MS.

Tableau II. 5: Conditions d'analyse du « coke » en GC-MS

Colonne	DB5ms : 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Injecteur (splits/plitless)	Mode split (20 ml.min ⁻¹), 180 °C
Impact électronique d'ionisation	70 eV
Température de la source	250 °C

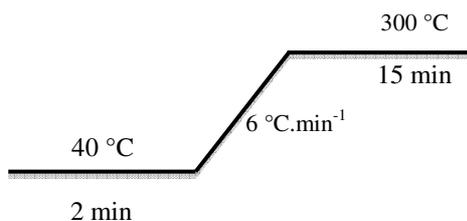


Schéma II. 8: Programme de température de chauffage de la colonne

III.4. Détermination de la toxicité (Tox) du coke

A partir de la composition du coke déterminée en GC-MS, il est possible d'en déduire la densité et la masse molaire moyenne du coke. Les volumes poreux et acidité résiduels ont été mesurés par adsorption d'azote et de pyridine après un prétraitement de 2 h sous vide

primaire à 100 °C. Ces conditions de prétraitement sont suffisantes pour éliminer l'eau et relativement « douces » pour ne pas désorber les molécules de coke.

La combinaison de ces données avec les valeurs des acidités résiduelles ($1 - [\text{PyH}^+]/[\text{PyH}^+]_0$), porosités résiduelles (V_R) et concentrations en molécules de coke (C_k) permet d'une part, de déterminer la toxicité du coke donnée par la pente de la courbe de l'acidité résiduelle en fonction de la concentration en coke par site acide $[C_k/[\text{PyH}^+]$ [11] et d'autre part, de déterminer le mode de désactivation associé à chaque catalyseur. L'étude de l'effet désactivant des catalyseurs a été décrite au chapitre I.

IV. Régénération des catalyseurs désactivés

La régénération des catalyseurs a été effectuée par combustion du « coke » en utilisant un analyseur thermogravimétrique (*SDT Q600*) couplé avec un spectromètre de masse (*HIDEN Analytical QGA*), permettant ainsi de suivre simultanément les quantités des gaz dégagés (H_2O , CO , CO_2) lors de la combustion du « coke ». La régénération est menée sous flux d'oxygène (10 % O_2 /Ar, 100 mL.min⁻¹) jusqu'à 900 °C selon le programme présenté au **schéma II.9**. L'évolution de la perte de masse de l'échantillon et des quantités de CO_2 ($m/z = 44$), CO ($m/z = 28$) et H_2O ($m/z = 18$) dégagées lors de la combustion ont été enregistrées en fonction de la température. L'activité en combustion du « coke » de chaque catalyseur est évaluée à travers les courbes de conversion du « coke » en fonction de la température (ou courbes de " *light-off* ") [12, 13].

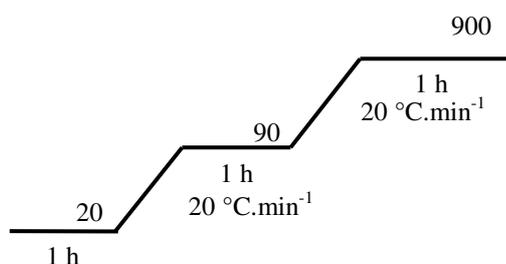


Schéma II. 9 : Programme de température de régénération des catalyseurs « cokés »: Analyse thermogravimétrique (ATG)

Références bibliographiques

- [1] Z. Qin, L. Lakiss, J.-P. Gilson, K. Thomas, J.-M. Goupil, C. Fernandez, V. Valtchev, *Chem.Mater.*, 25 (14) (2013) 2759
- [2] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 156 (2005) 401-408.
- [3] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Tod.*, 41 (1998) 207-219.
- [4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [5] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221-2295.
- [6] E. P. Barrett , Leslie G. Joyner , Paul P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1) (1951) 373–380
- [7] Ling Xu , Shujie Wu , Jingqi Guan , Hongsu Wang , Yuanyuan Ma , Ke Song , Haiyan Xu , Haijun Xing , Chen Xu , *Z. Catal. Comm.*, 9 (6) (2008) 1272 - 1276
- [8] M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, *Pol. J. Chem.*, 71 (1997) 1455-1461.
- [9] P. Magnoux, P. Roger, C. Canaff, V. Fouche, N.S. Gnep, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 34 (1987) 317-330.
- [10] L. Pinard, K.B. Tayeb, S. Hamieh, H. Vezin, C. Canaff, S. Maury, O. Delpoux, Y. Pouilloux, *Catal.Tod.*, 218-219 (2013) 57-64
- [11] M. Guisnet, L. Costa, F. Ramoa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 305 (1-2), (2009) 69–83
- [12] J. H. Lee, D. L. Trimm, *Fuel Proces.Tech.* 42 (1995) 339-359
- [13] F. Duprat, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 901- 911

Chapitre III :

Relation entre la toxicité du coke forme lors de la transformation du methylocyclohexane et les propriétés texturales des zéolithes hzsm-5 hiérarchisées

Accepté à Journal of Catalysis

*Chapitre III: Relation entre toxicité du coke formé lors de la transformation
du méthylcyclohexane et les propriétés texturales des zéolithes HZSM-5
hiérarchisées*

Table des matières

Introduction.....	79
I. Caractérisations des catalyseurs.....	81
I.1. Propriétés structurales des catalyseurs.....	81
I.2. Propriétés texturales des catalyseurs.....	85
I.3. Propriétés acides des catalyseurs.....	88
II. Transformation du méthylcyclohexane sur zéolithes HZSM-5 hiérarchisées.....	91
II.1. Activités initiales et distribution des produits.....	91
II.2. Relation entre les propriétés texturales et la durée de vie du catalyseur	94
III. Propriétés texturales et toxicité du coke.....	97
III.1. Effet de la mésoporosité sur la nature et la composition du « coke »	97
III.2. Localisation et toxicité du coke	100
IV. Effet des propriétés texturales sur la régénération.....	106
IV.1. La combustion du coke externe et interne.....	106
IV.2. Régénérabilité des zéolithes hiérarchisées.....	108
Conclusion	110
Références bibliographiques.....	113

*Chapitre III: Relation entre toxicité du coke formé lors de la transformation
du méthylcyclohexane et les propriétés texturales des zéolithes HZSM-5
hiérarchisées*

Introduction

Les zéolithes sont de loin les catalyseurs solides les plus utilisés dans le raffinage, la pétrochimie et la chimie fine [1,2]. Ce sont des tamis moléculaires cristallins et microporeux dont le diamètre des pores est proche de celui des réactifs, des intermédiaires réactionnels, voire des produits [3]. La taille moléculaire des pores peut s'avérer être un avantage notamment pour améliorer la sélectivité d'une réaction (*sélectivité de forme*) mais cela souvent au détriment de la durée de vie du catalyseur. La formation et l'accumulation de molécules volumineuses dans les micropores sont à l'origine de la désactivation. Ces molécules, appelées coke, peuvent empoisonner les sites actifs, et/ou limiter, voire bloquer la diffusion des réactifs. Si on rapporte le nombre de molécule de coke par rapport au nombre de site actif toujours accessible au réactif, ce nombre qui correspond à la toxicité du coke (Tox), est égal à 1 dans le cas d'une désactivation par empoisonnement et est supérieure à 1 dans le cas d'une désactivation par blocage de l'ouverture des pores. Dans ce deuxième cas, 1 seule molécule de coke est donc capable de désactiver plusieurs sites actifs.

La structure de ces molécules piégées ou retenues dans les pores de la zéolithe dépend de la température de réaction : à « basse » température ($\leq 250^\circ\text{C}$), le coke est constitué de composés non-aromatiques, tandis qu'à « haute » température il est très polyaromatique [4]. La structure moléculaire du coke formé à haute température dépend également de la structure de la zéolithe, et plus particulièrement de la taille et de la géométrie des cages (ou des canaux). On peut alors considérer que ce type de coke est comme une « empreinte » négative du pore.

Le coke n'est pas un produit primaire de réaction mais bien évidemment un produit issu de nombreuses réactions successives (isomérisation, cyclisation, transfert d'hydrogène,). Sa vitesse de formation est alors liée à la vitesse de désorption des précurseurs de coke. Par

Chapitre III: Relation entre toxicité du coke formé lors de la transformation du méthylcyclohexane et les propriétés texturales des zéolithes HZSM-5 hiérarchisées

conséquent, une solution pour prévenir le cokage est de favoriser la désorption des produits de réaction en jouant notamment sur les propriétés texturales de la zéolithe comme la taille des cristallites et/ou la présence de mésopores interconnectés avec les micropores [4, 5-9]. La différence dans la composition du « coke » avec la taille des cristallites a été clairement démontrée dans la transformation du méthylcyclohexane à 450°C sur des zeolithes HBEA. Dans ce cas particulier, le coke (polyaromatique) insoluble dans le dichlorométhane apparaît seulement sur les grands cristaux [4]. Ryoo et *al*, [10] ont montré récemment lors de la réaction de transformation du méthanol en hydrocarbures (Methanol To Hydrocarbon ou MTH), que la durée de vie du catalyseur de type MFI augmente de plus de trois fois après la génération de mésopores. La présence de mésopores interconnectés avec les micropores diminue en effet la longueur du chemin diffusionnel dans les micropores, ce qui favorise la désorption des produits, limitant ainsi les réactions de condensation et par conséquent la formation du coke, [11-13]. L'effet bénéfique de la hiérarchisation des zéolithes est similaire à celle observée avec la diminution de la taille des cristallites.

L'objectif de ce chapitre est d'établir une relation entre les propriétés texturales de différentes zéolithes H-ZSM-5 (taille des cristallites, présence des méso et macropores) et la toxicité du « coke » formé lors de la transformation du méthylcyclohexane à 450°C. Une telle réaction modèle est une bonne approche pour étudier le cokage sur zéolithes. De plus, le MCH peut se transformer selon plusieurs types de réaction (**Schéma III.1**) isomérisation (I), craquage (C), transfert d'hydrogène (TH), aromatisation (Ar), ..., chacune d'entre elle apportant une information importante sur l'état du catalyseur en fonctionnement [14,15].

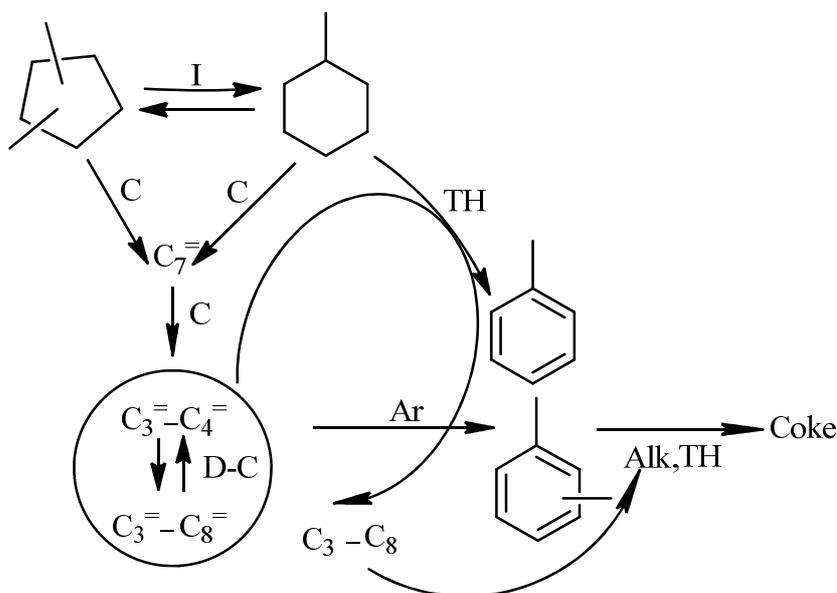


Schéma III. 1: Principales réactions de transformation du méthylcyclohexane sur zéolithes acides [15]

I. Caractérisations des catalyseurs

Les propriétés texturales de deux zéolithes HZSM-5 commerciales, une de taille micrométrique (M_P) et une autre nanométrique (N_P) ont été modifiées par traitements acide (M_A et N_A) et basique (M_B et N_B). Les six catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses: DRX, MEB, MET, adsorption N_2 , FT-IR, RMN ^{27}Al et ^{29}Si .

I.1. Propriétés structurales des catalyseurs

La taille des cristallites, leurs morphologies et la cristallinité des catalyseurs modifiés ont été déterminées par diffraction de rayon X (DRX), microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB, MET). La Fig.III.1 montre les diffractogrammes DRX pour les deux familles des zéolithes M (Fig.III.1a) et N (Fig.III.1b). Quels que soient le catalyseur et le traitement, un spectre typique de la zéolithe HZSM-5 est observé [16] avec les mêmes pics aux mêmes valeurs d'angles 2θ . Ce qui montre d'une part, que les zéolithes utilisées (références) sont bien des zéolithes HZSM-5 et qu'elles ne contiennent aucune phase amorphe. D'autre part, les traitements acide et basique effectués sur les zéolithes « parents »

n'affectent pas la cristallinité (98-100 %) des zéolithes hiérarchisées obtenues. Enfin, les raies des nano sont plus larges que celles des micro-zéolithes ; l'élargissement des pics (**Fig.III.1b**) confirme bien la présence de petits cristaux ($< 1 \mu\text{m}$).

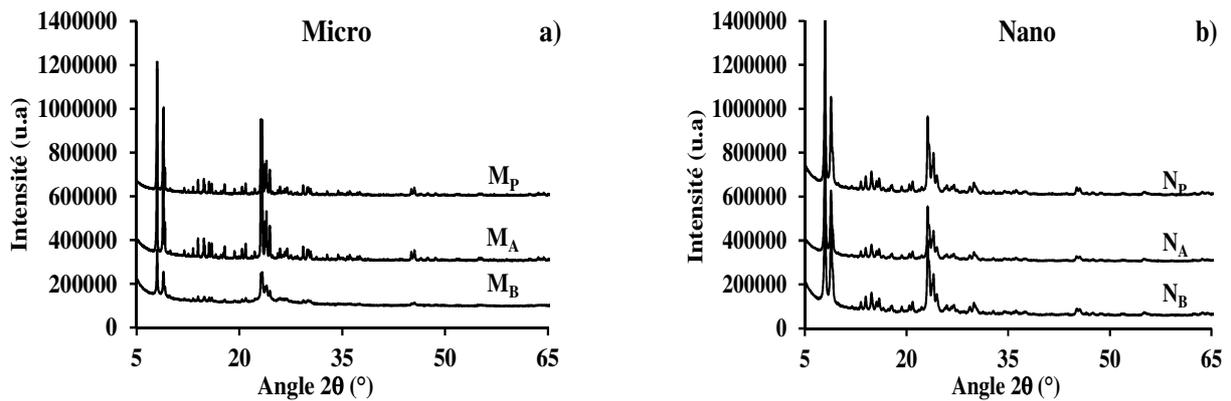


Fig. III. 1 : Diffractogrammes DRX des zéolithes micro- (a) et nanométriques (b) avant (M_P et N_P) et après traitements en milieu fluorure (M_A et N_A) et alcalin (M_B et N_B)

Chapitre III: Relation entre toxicité du coke formé lors de la transformation du méthylcyclohexane et les propriétés texturales des zéolithes HZSM-5 hiérarchisées

Tableau III. 1: Propriétés physico-chimiques des micro-(M_P , M_A , M_B) et nano- (N_P , N_A , N_B) zéolithes HZSM-5

Catalyseurs	Taille de cristallite ^a (μm)	S_{BET}^c ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{ext}^d ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro}^e ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{mésop}}^f$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Si/Al ^g (global)	Si/Al ^h (structure)	PyH ⁺ ⁱ ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	PyL ^j ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
M_P	5 x 2 x 1	377	9	0,18	0,02	19	23	548(456)	91(50)
M_A	5 x 2 x 1	427	14	0,20	0,03	20	23	611(497)	68(48)
M_B	5 x 2 x 1	491	199	0,13	0,33	9	17	502(301)	282(170)
N_P	0,5 (0,045) ^b	488	91	0,17	0,29	41	47	224(176)	67(24)
N_A	0,5 (0,045) ^b	465	83	0,18	0,23	41	43	244(205)	74(25)
N_B	0,5 (0,045) ^b	455	106	0,16	0,31	24	24	234(210)	208(40)

^{a,b}MEB et MET ^cSurface mesurée par BET, ^{d,e} Surface externe et volume microporeux calculés en utilisant la méthode du t-plot; ^fVolume mésoporeux = $V_{\text{total}} - V_{\text{mic}}$ (V_{total} : Volume adsorbé à $P/P_0 = 0,99$); ^g Analyses ICP; ^h RMN du Al²⁷ et Si²⁹, Concentrations en sites acides de Brønsted (Py H⁺)ⁱ et de Lewis (Py L)^j capable de retenir la pyridine à 150 °C et entre parenthèses à 350 °C.

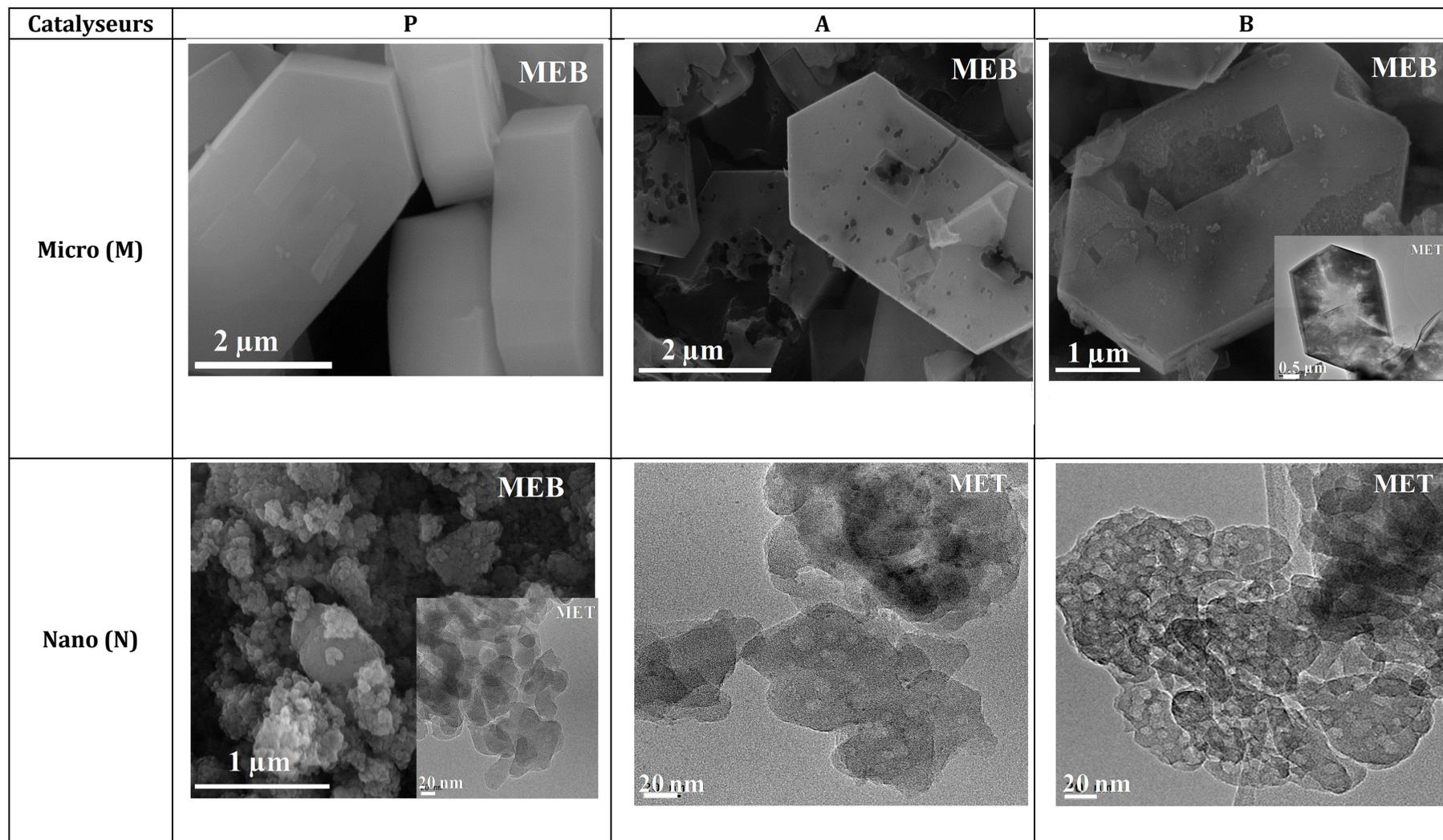


Fig. III. 2 : Images microscopiques des micro-(MEB) et nano- (MEB et MET) zéolithes : « parents » (P) et hiérarchisées (A et B)

La microscopie électronique (**Fig.III.2**) montre que la zéolithe « parent » **M_P**, est constituée de cristallites de forme hexagonale de taille micrométrique (5 μm x 2 μm x 1 μm). Son traitement en milieu fluorure ne modifie pas la forme des cristallites mais génère de larges pores et des cavités (zéolithe **M_A**). Le traitement alcalin ne modifie pas totalement la forme des cristallites, mais certaines parties sont visiblement dissoutes. Bien que n'étant pas visible en MEB, ce traitement conduit à la formation d'une mésoporosité secondaire (zéolithe **M_B**). La zéolithe **N_P** est constituée de petites cristallites (30-45 nm) formant des agglomérats d'environ 0,5 μm . Son traitement en milieu fluorure (**N_A**) conduit à la formation de petits mésopores intra-cristallin qui sont beaucoup plus importants avec le traitement basique (**N_B**).

1.2. Propriétés texturales des catalyseurs

La composition chimique globale en éléments silicium (Si), aluminium (Al) et sodium (Na) de chaque catalyseur a été déterminée par analyse ICP AAS (*Induced Coupled Plasma, Atomic Absorption Spectroscopy*) après minéralisation par voie humide (mélange d'acides). Le rapport global Si/Al de la zéolithe **N_P** (Si/Al = 41) est presque deux fois plus élevé que celui de **M_P** (Si/Al = 19) (**Tableau III.1**). Ces rapports diminuent significativement avec un lavage basique : **M_B** (Si/Al = 9) et **N_B** (Si/Al = 24) en raison d'une élimination préférentielle du silicium lors du traitement alcalin. Par contre, le traitement acide n'a aucune incidence sur la composition globale des zéolithes mères. Les rapports Si/Al de réseau déterminés par RMN du Si²⁹ et de Al²⁷ des zéolithes hiérarchisées par traitement acide **M_A** (Si/Al = 23) et **N_A** (Si/Al = 43) et basique uniquement sur **N_B** (Si/Al = 26) sont similaires à ceux déterminés par ICP. Cela signifie alors que la présence d'aluminium extra-réseau (EFAL) sur ces matériaux est faible. Par contre la différence entre le rapport Si/Al global et celui de réseau de la zéolithe **M_B** suggère que le traitement alcalin des microcristaux génère de nombreux EFAL [17,18]. Il est possible d'éliminer ces derniers par un lavage doux en milieux acide.

L'isotherme de sorption de diazote (N_2) de M_P (**Fig.III.3a**) montre une isotherme de type I [19], caractéristique d'un matériau purement microporeux ($V_{mic} = 0,18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Après traitement de désilication en milieu basique (M_B), une isotherme combinant à la fois un type I et IV a été observée avec une hystérèse aux pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,4 et 1, indiquant la présence des micropores et des mésopores ($V_{més0} = 0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). La taille des pores est centrée autour de 10 nm. La forme des branches d'adsorption-désorption de l'hystérèse indique la présence de mésopores de forme cylindrique connectés avec la surface externe [20]. La zéolithe M_A (traitement fluorure) présente une isotherme de type I avec une petite hystérèse aux hautes pressions relatives $P/P_0 > 0,9$, indiquant la présence de larges pores ou macropores déjà observés en MEB (**Fig.III.2**). L'existence des macropores a également été mise en évidence par analyse d'intrusion de mercure (Hg) (**Fig.III.4**). Le volume cumulé de Hg augmente avec la taille de pore, seulement $0,8 \text{ mL.g}^{-1}$ sur la zéolithe purement microporeuse alors qu'il est d'environ 1,6 et $1,9 \text{ mL.g}^{-1}$ sur M_B et M_A , respectivement. Les nanozéolithes (N_P, N_A, N_B) présentent toutes des hystérèses aux pressions relatives élevées ($P/P_0 > 0,8$) avec deux branches adsorption-désorption parallèles à l'axe des ordonnées, indiquant la présence des mésopores inter-cristallin due à l'agglomération des nanocristaux (**Fig.III.3b**) [21]. Quelle que soit la zéolithe « parent », le traitement alcalin augmente significativement la surface externe (**Tableau III. 1**) des catalyseurs M_B et N_B due à la création de mésopores supplémentaires.

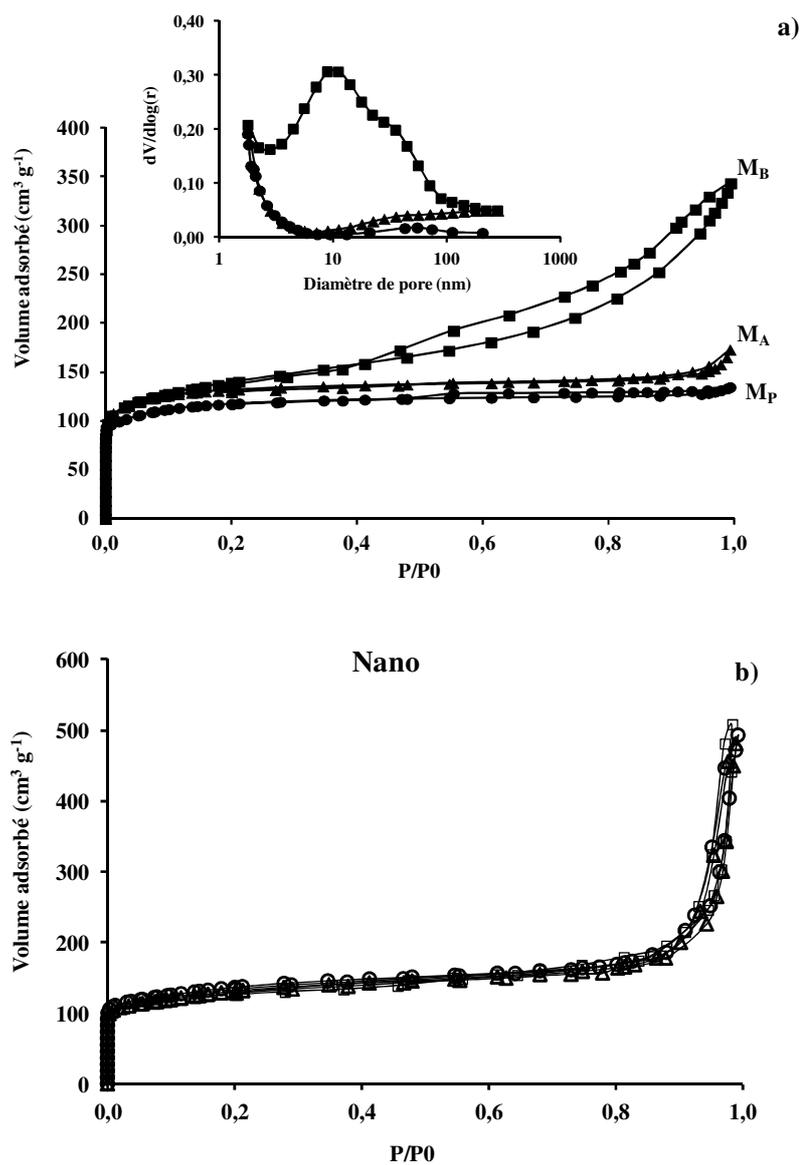


Fig. III. 3 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur les micro- (a) (M_P(●), M_A(▲) et M_B(■)) et nano- (b) (N_P(○), N_A(Δ) et N_B(□)) zéolithes HZSM-5.

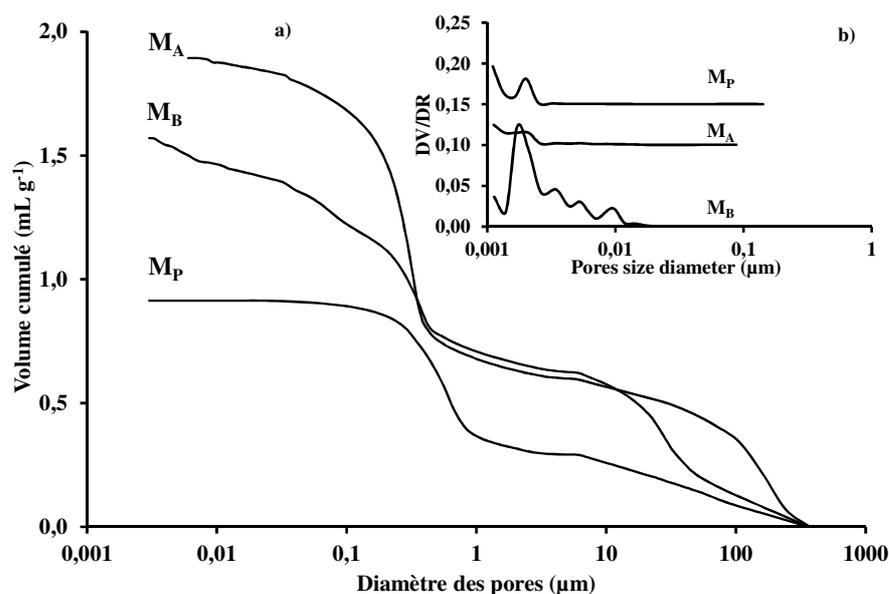


Fig. III. 4 : Volume cumulé d'intrusion de Hg (a) et distribution de la taille des pores (b) sur zéolithes HZSM-5 micrométriques; « parent » (**M_P**), macro-micro (**M_A**), méso-micro (**M_B**).

1.3. Propriétés acides des catalyseurs

Les spectres infrarouge (FTIR) dans la région de vibration des OH des deux familles de catalyseurs, micro- et nano-zéolithes sont présentés **Fig.III.5**. Cinq bandes principales sont identifiées sur **M_P** et ont été assignées d'après la littérature de la manière suivante : 3609 cm⁻¹ aux hydroxyles pontés, 3742 et 3738 cm⁻¹ aux silanols externes et internes, 3666 et 3778 aux aluminiums extra-réseau (EFAL). Lors du traitement en milieu fluorure (**M_A**), les espèces aluminiques extra-réseau sont dissoutes alors que lors du traitement alcalin (**M_B**) une augmentation de l'intensité de la bande silanol due à une plus grande surface externe (mésoporosité) est observée. Sur les nanozéolithes, les espèces EFAL n'ont pas été identifiées mais on observe plutôt une quantité importante de silanols (par rapport à **M_P** et **M_A**), due à une taille de cristallite plus petite et des surfaces externes également plus grandes. (**Tableau III.1**).

Les concentrations en sites acides de Brønsted et Lewis ont été quantifiées en utilisant les bandes IR à 1540 cm^{-1} (Py H⁺) et 1450 cm^{-1} (Py L) après adsorption de pyridine à 150 °C [22]. Le traitement fluorure (**M_A**) sur la zéolithe mère (**M_P**) n'affecte pas de façon significative l'acidité du catalyseur. En revanche, le traitement basique (**M_B**) entraîne une diminution de la concentration en sites acides de Brønsted et une augmentation importante des sites de Lewis (**Tableau III.1**). Cette augmentation en sites de Lewis est en accord avec la formation des espèces aluminiques extra-réseau (EFAL) [17,18]. Sur les nanozéolithes, ces traitements n'ont aucun effet significatif sur la concentration en sites acides protoniques, mais une augmentation des sites de Lewis est cependant observée avec le traitement basique (**N_B**).

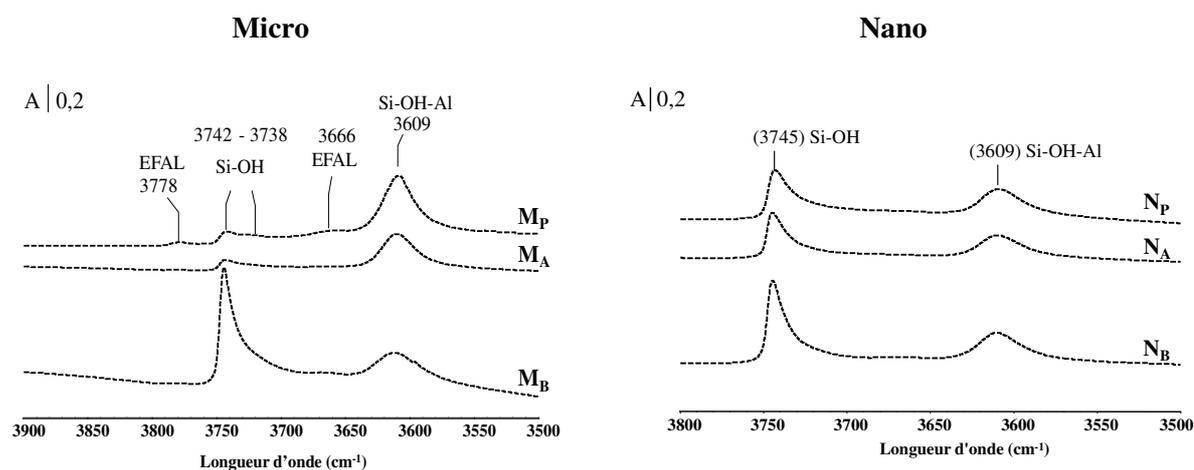


Fig. III. 5 : Spectres infrarouge (IR) des zéolithes HZSM-5: **Micro** (**M_P**, **M_A**, **M_B**) et **Nano** (**N_P**, **N_A**, **N_B**).

La désorption de la pyridine à 350 °C montre une distribution plus large de la force des sites acides sur **M_B** que sur **M_P** et **M_A** (**Tableau III.1**) ; seulement 60 % des sites acides protoniques ont été capables de retenir la pyridine sur la zéolithe **M_B** contre 80 % dans tous les autres échantillons. **M_B** semble présenter une force des sites acides plus hétérogène.

Les profils TPD-NH₃ des micro- et nanozéolithes sont présentés sur la **Fig. 6**. A 100 °C l'ammoniac interagit avec les sites faibles (EFAL et groupements silanols) et les sites acides forts (Brønsted), conduisant à un pic à basse température (**T_i**) centré autour de 200 °C (quel

que soit le catalyseur) et un autre à haute température (T_h). Les T_h des zéolithes M_A , M_B et des nanozéolithes sont légèrement inférieurs (430 et 400 °C, **Fig.III.6c**) à celui de M_P (450 °C), indiquant que la création d'une porosité secondaire (macro- ou mésopores) par des traitements fluorure et alcalin, ou encore que la diminution de la taille des cristallites favorise la désorption de l'ammoniac. La position de T_h peut être liée à la fois à la longueur du chemin de diffusion et à la force des sites acides. Un troisième pic intermédiaire entre T_l et T_h est observé sur M_B .

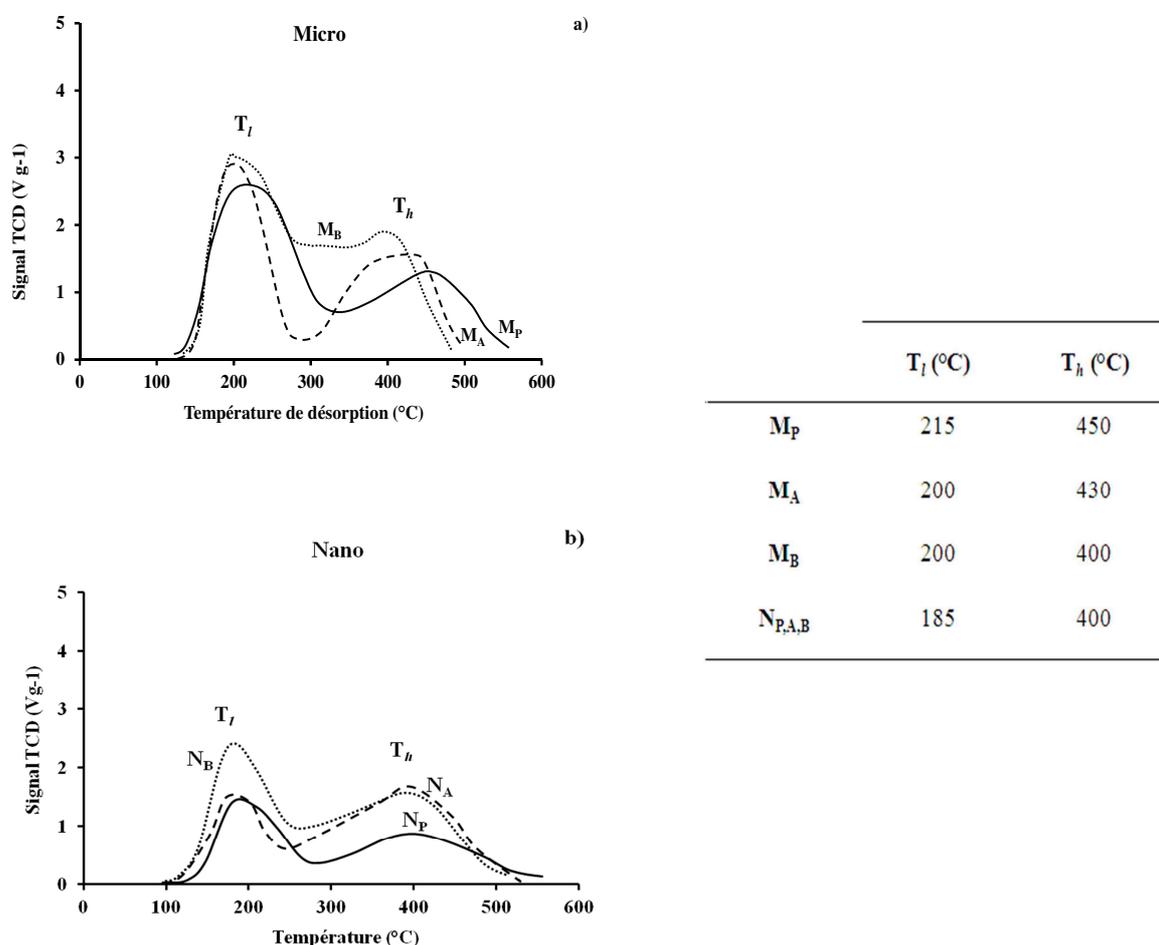


Fig. III. 6 : Profils TPD-NH₃ en fonction de la température de désorption : Zéolithes HZSM-5 micrométriques (a), nanométriques (b) HZSM-5 et (c) tableau des températures maximales de désorption NH₃ (T_l et T_h)

Ce pic caractérise probablement une nouvelle famille de sites acides résultant du traitement alcalin. La désorption plus facile de l'ammoniac par rapport aux sites caractérisés

par le pic à haute température, semble indiquer que ces nouveaux sites pourraient être localisés à proximité des mésopores intra-cristallins. Enfin, en se basant sur les températures du pic à haute (T_h) il peut être souligné que les nanozéolithes et la zéolithe M_B présentent une force de sites acides de Brønsted similaire.

II. Transformation du méthylcyclohexane sur zéolithes HZSM-5 hiérarchisées

II.1. Activités initiales et distribution des produits

La conversion du méthylcyclohexane (MCH) est réalisée à 450 °C avec un temps de contact de 13 min. Les conversions initiales en MCH (TOS = 1 min, **Tableau III.2**) sont presque identiques sur M_P et M_A (79 - 74 %) mais plus élevées que sur les autres catalyseurs M_B (64 %), N_P (49 %), N_A (31 %) et N_B (55 %). Ces différences sont à la fois liées à un nombre de sites acides plus faibles (**Tableau III.1**) et à une diminution de leur force (**Fig.III.6**). Cependant, les activités calculées par nombre de sites acides capables de retenir la pyridine à 150 °C (ou Turnover Frequency en anglais, TOF), sont similaires (sauf pour la N_A). La création de mésopores dans l'échantillon M_B devrait conduire à une diffusion plus facile de réactif et de produits, d'où une augmentation apparente de l'activité catalytique. Mais d'après la TPD-NH₃ le traitement alcalin conduit aussi à une modification de la distribution de la force de sites acides, avec l'apparition de site acides probablement plus faibles que dans l'échantillon M_P . Par conséquent, le traitement alcalin semble exercer deux effets antagonistes sur l'activité catalytique, l'effet positif de la diminution des limitations diffusionnelles étant compensé par la diminution de la force de l'acidité. Les valeurs de TOF des zéolithes nanométriques (sauf la N_A) sont plus élevées que celles des zéolithes micrométriques (**Tableau III.2**), ce qui confirme bien que la réduction de la taille des cristaux

Chapitre III : Relation entre toxicité du coke formé lors de la transformation du méthylcyclohexane et les propriétés texturales des zéolithes HZSM-5

(d'où le raccourcissement du chemin de diffusion) permet d'augmenter la vitesse de réaction apparente.

Dans le **Tableau III.2** sont reportées les distributions initiales des produits des différents catalyseurs. Leurs natures et leurs distributions dans les zéolithes hiérarchisées (M_A , M_B , N_A et N_B) sont comparables à celles de leur zéolithe « parent » respective (M_P ou N_P), malgré la présence d'un réseau de mésopores (ou de macropores) supplémentaire.

Tableau III. 2: Conversion (X) initiale (TOS = 1 min), activité initiale (A_0), activité par site acide ou turnover frequency (TOF) et distribution des produits sur les zéolithes HZMS-5; Parent (M_P , N_P), hiérarchisées (M_A , M_B , N_A et N_B).

Catalyseurs	M_P	M_A	M_B	N_P	N_A	N_B
X (%)	79	74	64	49	31	55
A_0 (mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	73,4	63,4	48,2	31,6	17,4	37,5
TOF (h ⁻¹)*	119	106	97	141	72	161
<i>Distribution (% pds.)</i>						
C_1	1,3	1,1	1,1	1,0	1,0	0,7
C_2	1,6	1,2	1,0	0,8	0,5	0,8
$C_2^=$	3,9	4,5	6,8	7,8	10,0	7,3
C_3	35,9	33,7	30,9	20,4	12,9	23,3
$C_3^=$	7,2	8,9	13,1	17,3	24,6	14,7
iC_4	7,5	8,8	10,0	5,0	3,7	5,6
nC_4	7,0	8,3	7,9	5,8	3,6	6,3
$iC_4^=$	2,3	3,0	4,3	5,6	7,0	4,7
$nC_4^=$	3,1	3,8	3,9	7,6	9,5	6,3
iC_5	1,8	2,2	2,1	1,3	0,8	1,4
nC_5	0,9	1,2	1,1	0,9	0,5	0,9
$nC_5^=$	0,7	1,0	1,3	0,8	1,4	1,3
$iC_5^=$	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3
$CylC_5$	0,3	0,4	0,4	0,6	0,5	0,5
$CylC_5^=$	0,2	0,3	0,4	0,6	0,6	0,5
C_6	0,2	0,3	0,2	0,3	1,1	0,6
$C_6^=$	0,2	0,3	0,4	0,7	3,2	0,6
C_7	0,1	0,3	0,4	3,9	0,9	0,6
$C_7^=$	0,1	0,3	0,1	0,2	2,5	0,2
Isomères	0	0	0	0	0,0	0,0
Benzène	5,8	4,4	3,2	3,1	5,4	3,5
Toluène	17,0	14,3	10,7	10,6	11,8	12,6
Xylènes	2,6	1,9	0,5	4,8	8,0	7,2
<i>Rapports molaires</i>						
$CMR^{**}:(C_1+C_2)/iC_4$	1,6	1,4	1,4	2,0	2,3	1,8
O/P	0,3	0,4	0,6	1,3	2,7	0,3
P/A	5,0	5,6	7,6	4,2	3,3	3,6

*Calculé après correction de la conversion X ($X_{corr} = \ln[(1-X)^{-1}]$)

**CMR : Cracking Mechanism Ratio (Rapport de Mécanisme de Craquage)

En effet, il n'y a pas eu lors des différents traitements, sur les deux zéolithes parents, de modifications notables des volumes microporeux (**Tableau III.1**), la distribution initiale des produits pourrait être le reflet de cette caractéristique. Cependant, la taille étroite des micropores de la structure de la MFI inhibe complètement la désorption des isomères du MCH ($X_{\text{iso}} = 0$, **Tableau III.2**), mais favorise le craquage d'après la littérature selon trois mécanismes différents : *i*) craquage bimoléculaire classique par β scission, *ii*) oligo-craquage classique incluant des étapes d'alkylation pour former des hydrocarbures plus grands suivi de leur craquage consécutif [23], *iii*) le craquage non-classique dit de « Haag-Dessau » [24]. Les principaux produits du craquage bimoléculaire classique sont le propène et l'isobutène alors que l'éthylène et le méthane constituent la signature du craquage de Haag-Dessau (CHD). La contribution relative du mécanisme non-classique de Haag-Dessau est déterminé par le rapport du mécanisme de craquage (Cracking Mechanism Ratio ou CMR, en anglais) qui peut être estimé par le rapport molaire du rendement en méthane et C_2 sur celui des *i*- C_4 ($\text{CMR} = (C_1 + C_2) / (i-C_4)$) [25]. Les CMR des catalyseurs M_P , M_A , et M_B sont tous similaires et plus grands que 1 (1,4 - 1,6; **Tableau III.2**) mais restent plus petits que celui des nanozéolithes (≈ 2), indiquant une contribution importante du CHD sur les nano-zéolithes. Des valeurs similaires ont déjà été trouvées par Raiche et *al.* [26,27] et l'augmentation du CMR peut être également attribuée à une plus faible densité de sites protoniques.

Lors de la transformation du méthylcyclohexane, il se produit également un transfert d'hydrogène (TH) ce qui conduit de manière concomitante à l'aromatisation du réactif (ou des cycloalcanes) et à la saturation des oléfines. Le TH est plus important sur les zéolithes micrométriques que sur les nanozéolithes (N_P , N_A et N_B) provoquant ainsi une forte diminution d'oléfines et donc un faible rapport oléfines sur paraffines ($O/P \approx 0,5$, **Tableau III.2**). Initialement, le TH est très élevé si bien que la plupart des aromatiques sont convertis

en « coke », conduisant alors à un ratio alcanes/aromatiques plus grand que 3 ($P/A \approx 5,0 - 7,6$; **Tableau III.2**) [28]. La distribution des produits (rendement des produits d'ouverture de cycle ($C_7 + C_7^-$) et rapport O/P) sur le catalyseur **N** est légèrement différente de celle de zéolithes micrométriques en raison d'une conversion plus faible (Tableau III.2). A iso-conversion ($\sim 50\%$), la distribution des produits est similaire sur tous les catalyseurs. Ainsi, indépendamment de l'acidité, de la taille des cristallites ou de la présence d'un réseau supplémentaire de mésopores et des macropores, la sélectivité des produits est, tout d'abord, dans le cas de la réaction MCH, régie par la structure des micropores de la zéolithe ZSM-5. En revanche, le faible TH dans les nanozéolithes conduit à une augmentation de la quantité d'oléfines, principalement l'éthylène et le propène. De plus, la désorption rapide des aromatiques limite leur transformation en molécules de coke d'où un rapport P/A (3,3 - 4,2 ; **Tableau III.2**) légèrement plus faible. En conclusion, un chemin de diffusion plus court (au moins 20 fois ($1/0,045$) plus petit sur **N** que sur **M**) diminue le craquage et les réactions de transfert d'hydrogène.

II.2. Relation entre les propriétés texturales et la durée de vie du catalyseur

Pour mieux comparer les vitesses de désactivation, la **Fig.III.7a** montre l'évolution des activités résiduelles (A/A_0) de tous les catalyseurs en fonction du temps de réaction (Time-on-Stream ou TOS en anglais). Les vitesses de désactivation initiales des catalyseurs **M_P**, **M_A** et **M_B** sont identiques. Mais sur la zéolithe **M_B** et les nano-zéolithes (**N_P**, **N_A** et **N_B**) un état quasi-stationnaire est atteint après 4h de réaction alors que sur **M_P** et **M_A** la désactivation est continue.

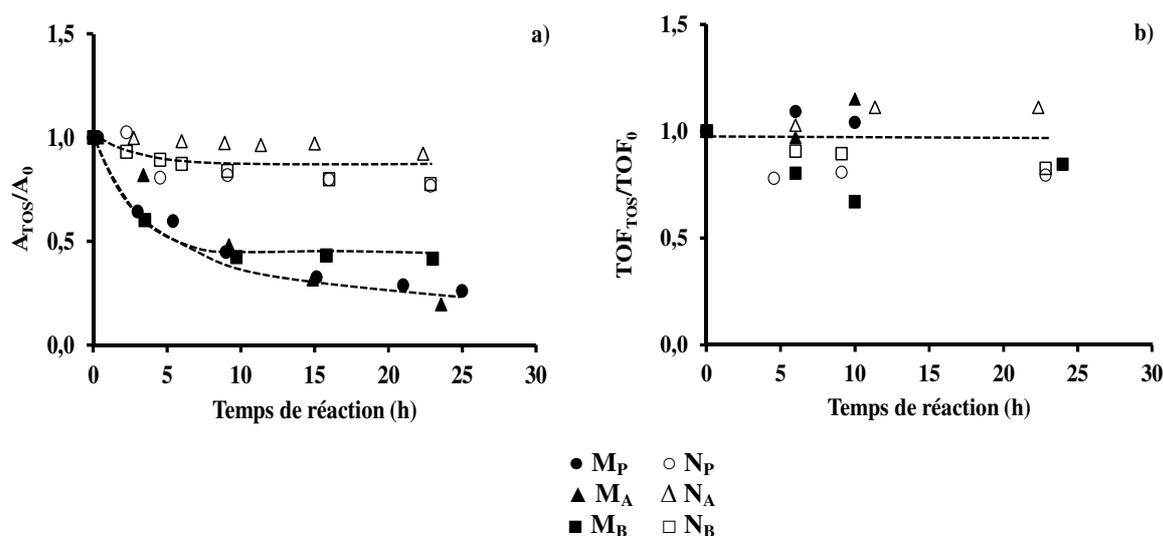
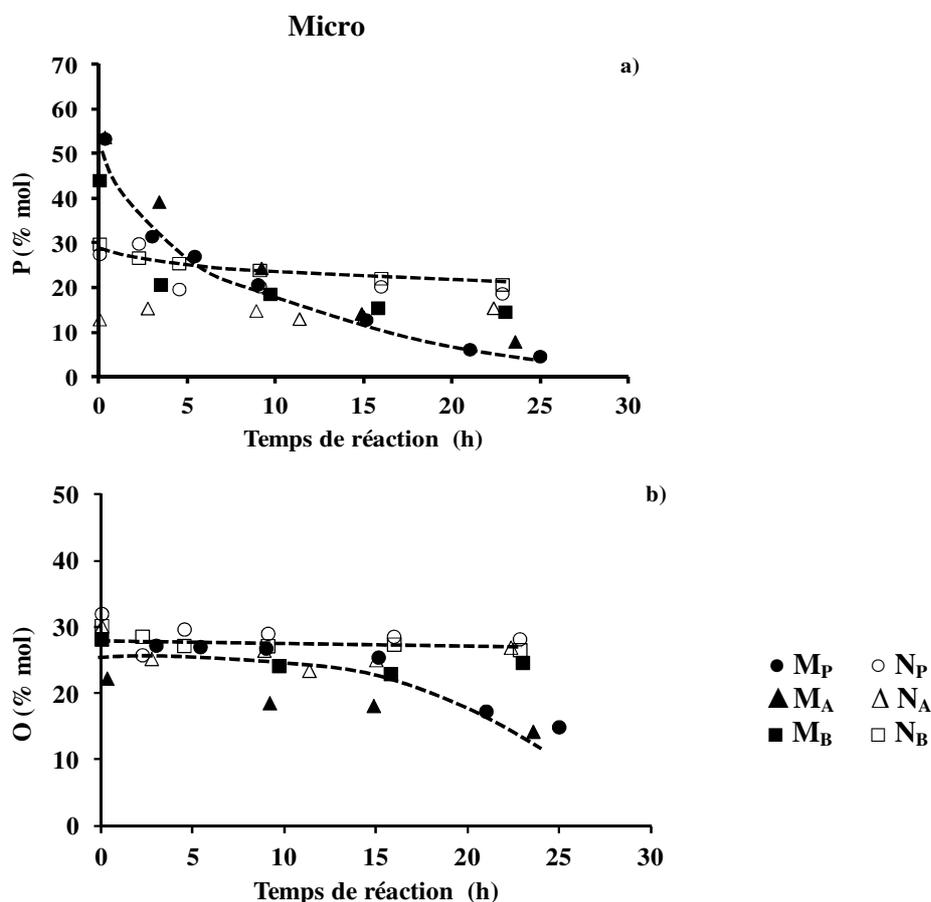


Fig. III. 7 : Activités résiduelles A_{TOS}/A_0 (a) et TOF_{TOS}/TOF_0 (b) en fonction du temps de réaction (Time-on-Stream) sur zéolithes HZSM-5

Les TOF_s résiduels calculés à partir de l'acidité résiduelle restent égaux à 1 pour M_P et M_A (**Fig.III.7b**), impliquant que tous les sites protoniques ont la même activité. Sur M_B et N_P les TOF_s résiduels sont constants ($\approx 0,75$) après une désactivation rapide. Ce qui signifie qu'il y a deux environnements possibles des sites actifs, des sites proches et des sites plus éloignés des mésopores. Les évolutions des activités résiduelles (**Fig.III.7a**) entre les zéolithes M_B et nanométriques sont parallèles. Par conséquent, les sites actifs désactivés pendant les premières heures sont plus actifs que les sites responsables de l'activité catalytique après 5-10h de réaction. Les rendements en produits de craquage (paraffines et oléfines) et aromatiques en fonction du temps de réaction sont présentés **Fig.III.8**. La désactivation affecte à la fois le craquage et plus légèrement le transfert d'hydrogène. Sur les zéolithes M_P et M_A , les rendements en produits de craquage et aromatiques diminuent continuellement alors que sur les zéolithes nanométriques et M_B après 4 h de réaction, aucune diminution n'est observée,

Une telle désactivation est due à la formation et à l'accumulation des composés très polyaromatiques (coke) dans la porosité de la zéolithe. La vitesse de cokage et le taux de coke

dépendent tous les deux des propriétés texturales des catalyseurs. La **Fig.III.9** présente la teneur en carbone des différentes zéolites en fonction du temps de réaction. Quel que soit l'échantillon, la formation de coke se produit essentiellement pendant les premières heures de réaction et se stabilise ensuite. La quantité de carbone déposée sur la zéolite est similaire sur M_P et M_A , alors qu'elle est significativement plus élevée sur M_B . D'autre part, les teneurs en carbone sur les nano-zéolites sont plus faibles. Cette observation est liée à un nombre de site de Brønsted environ deux fois plus faibles sur les nano que sur les micro-zéolites (**Tableau III.1**).



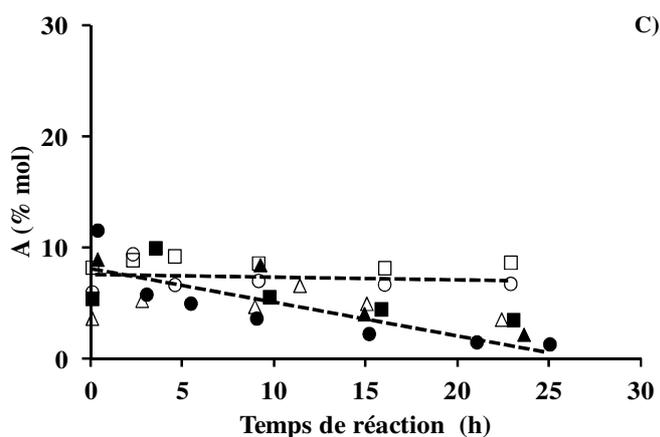


Fig. III. 8 : Rendement molaire en paraffines (P), oléfines (O) et aromatiques (A) en fonction du temps de réaction (h) sur les micro- (symboles pleins) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5

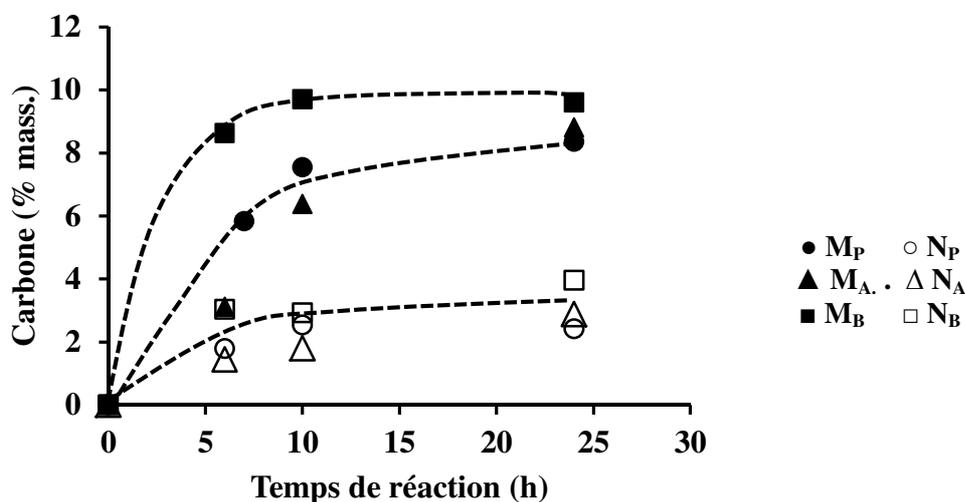


Fig. III. 9 : Taux de carbone (% massique) en fonction du temps de réaction (h) sur les micro- (symboles pleins) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5

III. Propriétés texturales et toxicité du coke

III.1. Effet de la mésoporosité sur la nature et la composition du « coke »

Sur les zéolithes M_P, M_A et M_B, les molécules de coke n'ont pas pu être extraites des catalyseurs cokés par un simple lavage avec le dichlorométhane. Par conséquent, cela signifie que ces molécules sont piégées dans les micropores et/ou sont fortement

adsorbées sur la surface externe voire dans les méso ou macropores. Par contre, sur les nano-zéolithes, des polyalkylbenzènes ont pu être extraits par lavage (**Fig.III.10**). La faible longueur du chemin diffusionnel et la force modérée de sites acides dans ces matériaux favorisent la désorption de ces molécules vers la surface externe.

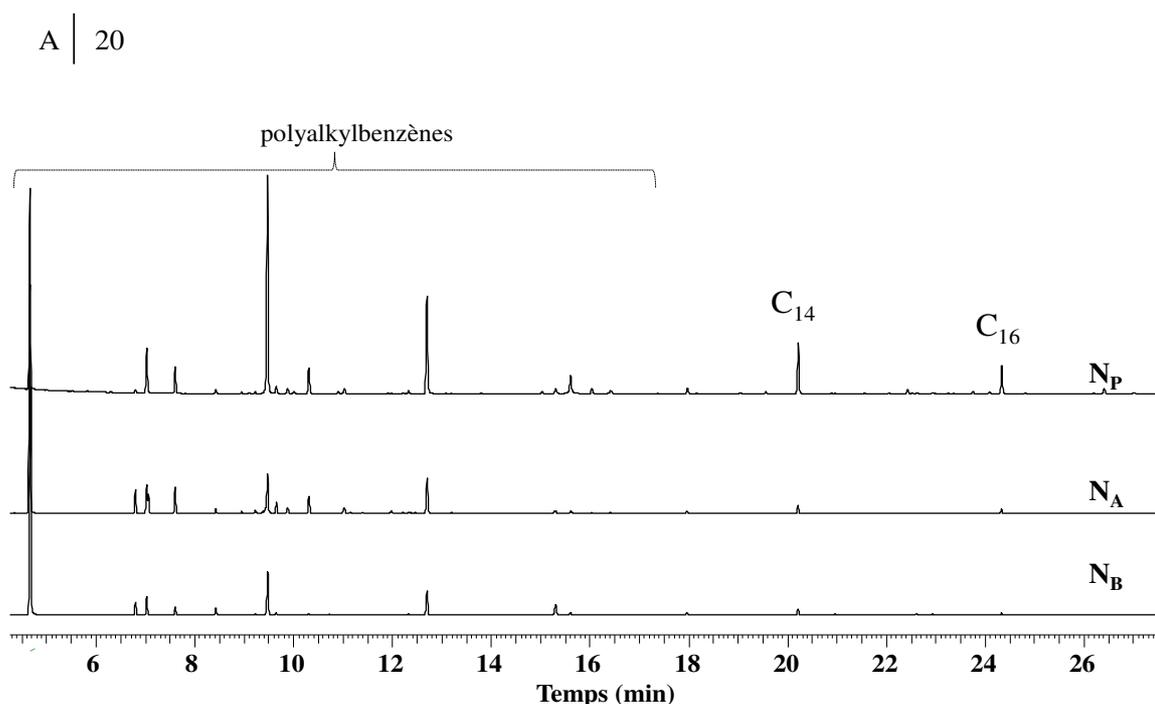


Fig. III. 10 : Chromatogrammes du coke externe extrait par lavage (ASE) avec du CH₂Cl₂ des nano-zéolithes HZSM-5 (N_P, N_A, N_B) après 10 h de réaction avec le MCH.

La composition interne (CI) du coke a été déterminée par minéralisation de la matrice zéolithique dans une solution d'acide fluorhydrique (HF, 51 %) et en analysant la phase organique récupérée dans du dichlorométhane (CH₂Cl₂) [29,30]. Pour chaque extraction, les molécules de coke se sont avérées être totalement solubles dans le solvant organique. Par conséquent, leur composition a pu être déterminée par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) et leur proportion par chromatographie couplée à un FID. La **Fig.III.11**. montre les chromatogrammes de coke extrait sur les deux familles de zéolithes (micro- et nano) après 10h de réaction de transformation du méthylcyclohexane.

Quatre principales familles de molécules de coke ont été clairement identifiées et classées en fonction de leur nombre de cycles aromatiques:

- I- alkylbenzènes avec les fragments de masse m/z de 148, 162 et 176 ;
- II- alkylnaphtalènes avec les fragments de masse m/z de 142, 156 et 212 ;
- III- alkylphénanthrènes (ou alkylanthracènes) avec les fragments de masse m/z de 192 et 205
- IV- alkylpyrènes avec les fragments de masse m/z de 272 et 286.

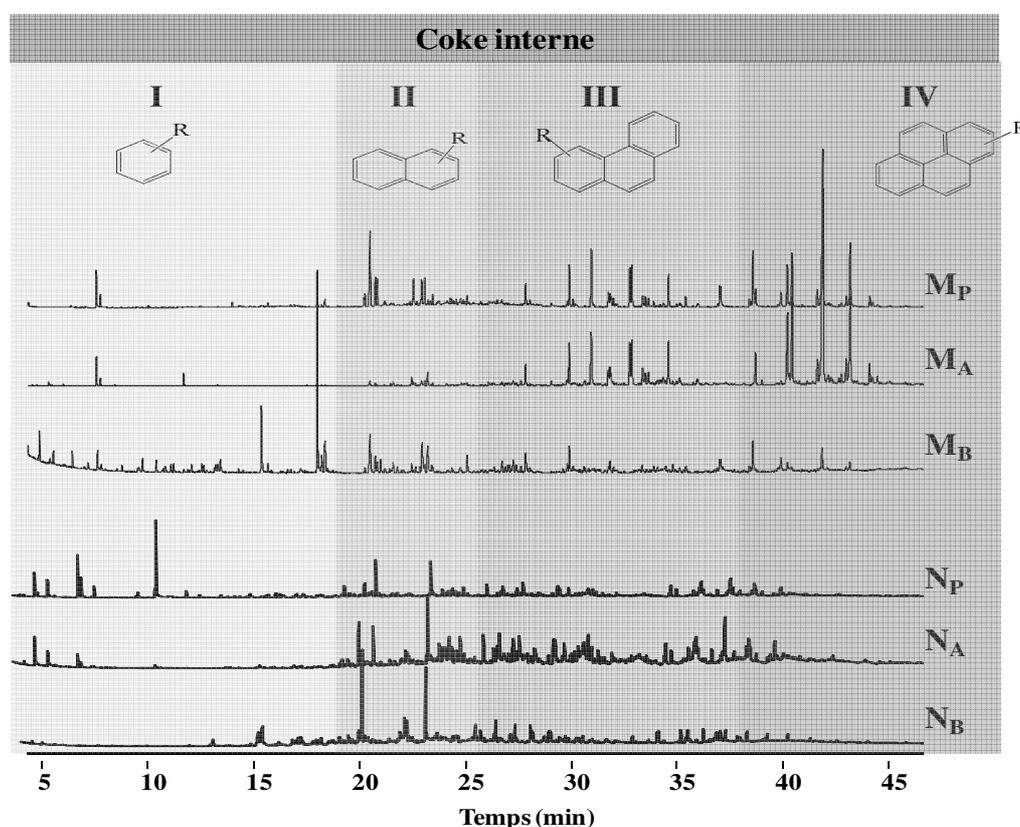


Fig. III. 11 : Chromatogrammes du coke interne soluble dans CH_2Cl_2 extrait des micro- (M_P , M_A , M_B) et nano- (N_P , N_A , N_B) zéolithes HZSM-5 après 10 h de réaction avec le MCH.

Sur les zéolithes M_P et M_A les compositions du coke sont similaires. Les principaux constituants sont les alkylnaphtalènes (I), alkylphénanthrènes (III) et alkylpyrènes (IV). La taille des molécules de coke varie entre celle des dimensions des ouvertures des pores de la HZSM-5 (0,55 nm) et celle des intersections de ses canaux (0,8 - 0,9 nm). La masse molaire

moyenne et la densité du coke estimées à partir de ces résultats sont respectivement de 200 g.mol⁻¹ et 1,1 g.cm⁻³. Sur tous les autres catalyseurs contenant des mésopores intra- et/ou inter-cristallin (**M_B**, **N_P**, **N_A**, **N_B**), la composition du coke est plus complexe, elle contient en plus des molécules détectées sur les zéolithes **M_P** et **M_A** (famille II à IV), une grande quantité de molécules plus légères composées de polyalkylbenzènes (famille I) et polyalkylnaphtalènes (famille II). La désorption rapide des précurseurs de coke certes piégées en surface externe (**Fig.III.10**) limite la croissance du coke « *lourd* ».

III.2. Localisation et toxicité du coke

Le coke affecte à la fois le volume poreux accessible à l'azote (V_{mic} et $V_{més}$) et la densité des sites acides (Brønsted et Lewis) capables de retenir la pyridine à 150 °C. Son impact dépend clairement des propriétés texturales des catalyseurs zéolithiques.

Sur les catalyseurs non mésoporeux, c'est-à-dire les zéolithes **M_P** et **M_A**, le blocage des pores et l'empoisonnement des sites actifs caractérisés respectivement par les rapports des volumes microporeux résiduels (V_{mic}/V_0) (**Fig. III.12b**) et par les ions pyridiniums résiduels ($[Py H^+]$) (**Fig.III.13b**) sont inversement proportionnels à la quantité de carbone déposée sur la zéolithe. Seulement 50 à 60 % de la microporosité et de l'acidité de la zéolithe **M_B** sont affectées par le coke, alors que sur les nano-zéolithes il n'y a quasiment pas d'effet. La toxicité (Tox) des molécules de coke (famille III-IV) peut être déterminée en considérant la pente de la courbe représentant la concentration des sites protoniques apparemment neutralisés ($1-[Py H^+]/[Py H^+]_0$) en fonction de la concentration en molécules de « coke » par site actif de la zéolithe fraîche ($C_k/[Py H^+]_0$) (**Fig.III.14a**) [31,32].

Sur les zéolithes **M_P** et **M_A** la toxicité (Tox) est égal à 1, ce qui signifie qu'une seule molécule de coke (alkylphénanthrène ou alkylpyrène) affecte un seul site protonique. Les rapports V_R (volume réellement occupé par le « coke » en supposant une densité du coke de

1,1 g.cm⁻¹) et V_A (volume apparemment occupé par le « coke » déduit de la mesure de sorption de N₂), sont tous plus petit que 1 (Fig.III.15a).

Ce désaccord apparent entre une toxicité de 1 et un rapport V_R/V_A inférieur à 1 peut être expliqué comme proposé par Guisnet et *al.* [32], c'est-à-dire que les molécules de coke piégées dans les intersections des canaux bloquent complètement leur accès, sans occuper nécessairement la totalité du volume microporeux.

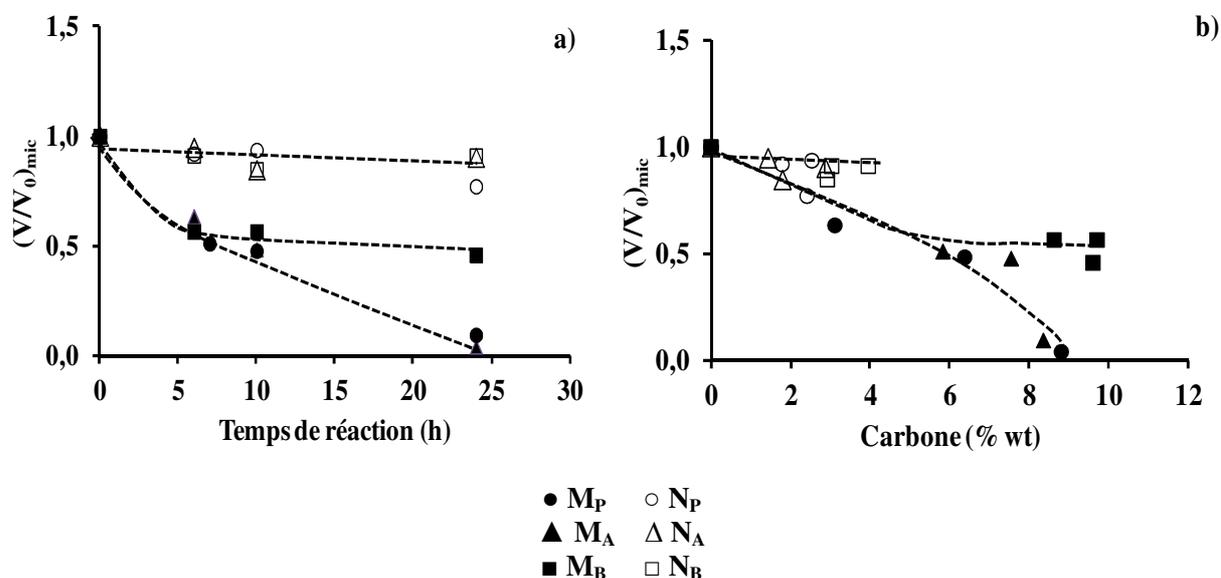


Fig. III. 12 : Volume microporeux résiduel en fonction du temps de réaction (a) et taux de carbone (b) sur les zéolithes.HZSM-5 micro-(symboles pleins) et nano-(symboles vides)

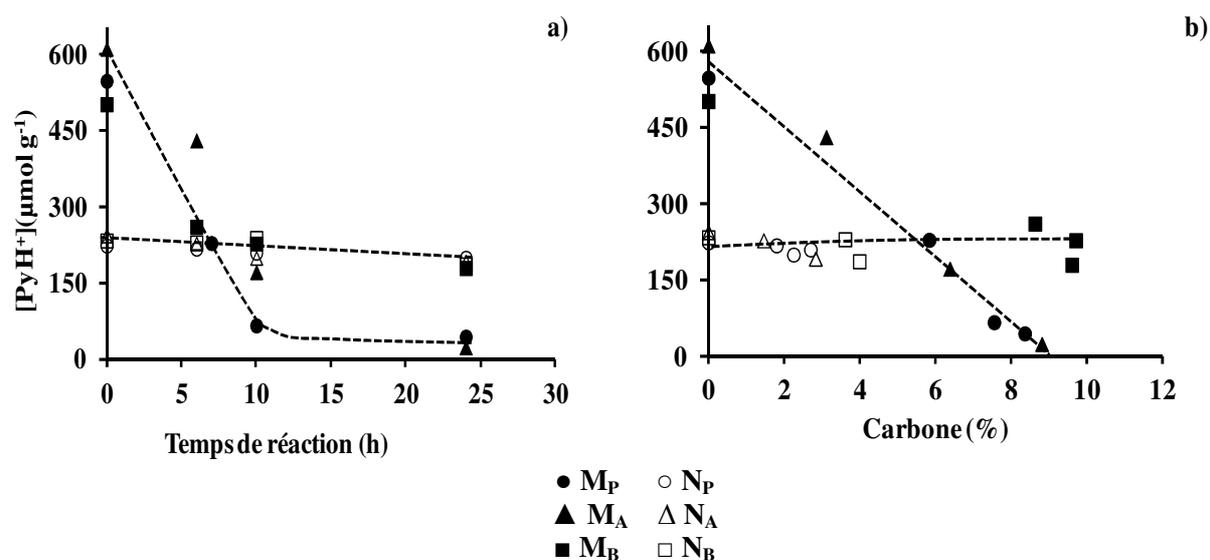


Fig. III. 13 : Concentration résiduelle en ions pyridinium (Py H⁺) en fonction du temps de réaction (a) et du taux de carbone (b) sur les zéolithes HZSM-5 micro-(symboles pleins) et nano-(symboles vides)

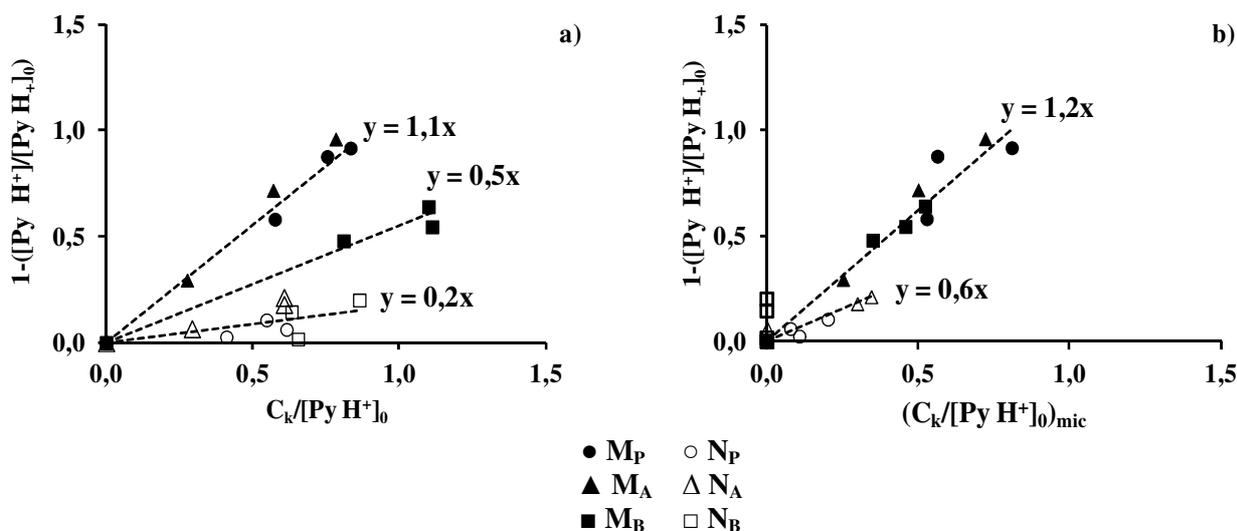


Fig. III. 14 : Concentration de sites protoniques apparemment neutralisés en fonction de la concentration en molécules de coke par concentration des sites actifs de la zéolithe fraîche. Données calculées en prenant en compte la totalité du « coke » (a) et uniquement le « coke » localisé dans les micropores (b). Zéolithes HZSM-5 micro-(symboles pleins) et nano-(symboles vides).

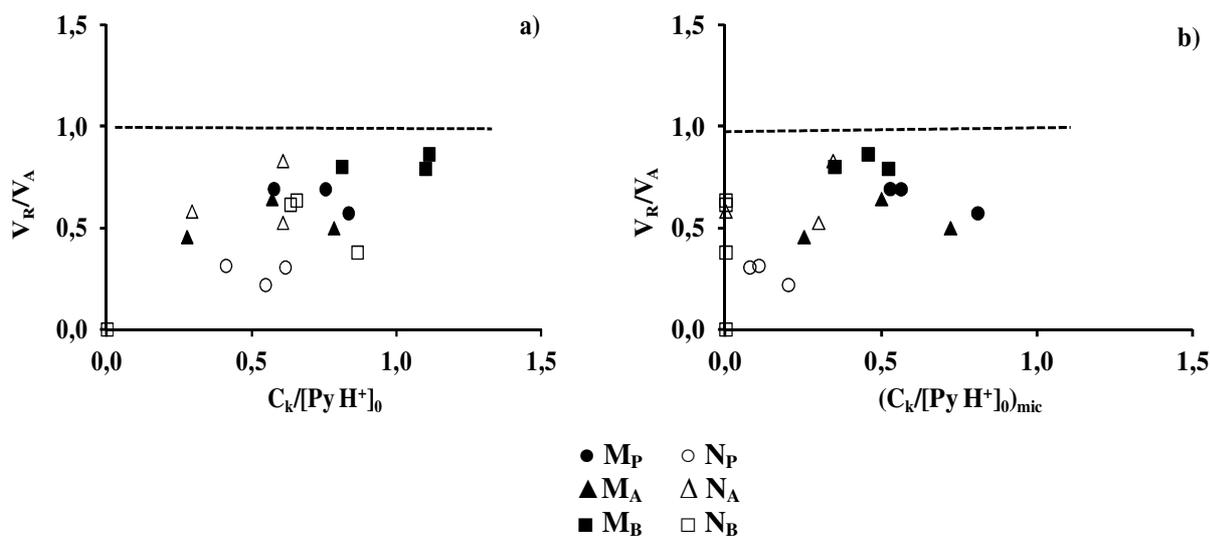


Fig. III. 15 : Rapport V_R , (volume réellement occupé par le coke) sur V_A (volume apparent occupé par le coke) en fonction de la concentration de molécules de coke par site actif de la zéolithe fraîche. Données calculées en prenant en compte la totalité du coke (a) et le coke localisé uniquement dans les micropores (b). Zéolithes HZSM-5 micro- (M_P , M_A , M_B : symboles pleins) et nano- (N_P , N_A , N_B : symboles vides) ; parentes (P : ●, ○) et hiérarchisées (A : ▲, △ et B : ■, □)

L'ajout des mésopores interconnectés aux micropores (M_B) créés lors du traitement alcalin sur la zéolithe « parent » M_P limite à la fois le blocage total des pores et l'empoisonnement des sites actifs (**Fig.III.12a** et **III.13a**), évitant ainsi une désactivation complète du catalyseur (**Fig.III.7a**). Malgré une quantité de coke plus importante déposée sur la zéolithe M_B comparé à la zéolithe mère M_P (**Fig.III.9**), une large proportion de ses sites actifs (40 %) semble insensible au coke. Le Tox apparent de 0,5 signifie que 2 molécules de coke sont nécessaires pour désactiver un site actif, suggérant une compétition entre le réactif et les molécules de coke pour les sites actifs. Toutefois, il faut rappeler que la zéolithe M_B contient deux systèmes de pores différents: les micropores, dans lesquels la transformation du MCH (où la formation de coke) a lieu, et les mésopores. Si l'on considère le volume microporeux apparemment occupé par le coke après 10 h de réaction ($0,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), (**Tableau III.3**) et qu'on corrige cette valeur en utilisant le rapport V_R/V_{mic} obtenue pour l'échantillon M_P (0,6, **Fig.III.15**), il est possible d'estimer la quantité de coke correspondante ($\approx 0,04 \text{ g/g}_{zeo}$). Cette quantité correspondant à seulement 45% de la quantité totale de coke ($0,09 \text{ g/g}_{zeo}$, **Fig.III.9**) pourrait être située à l'intérieur des micropores. Si l'on ne tient compte que du coke localisé dans les micropores, le Tox est maintenant proche de 1 (**Fig.III.14b**). Par conséquent, il peut être proposé que deux types de coke sont présents sur les zéolithes mésomicro-poreuses : le « *coke léger* » composé d'alkylbenzènes localisés dans les mésopores ou sur la surface externe, et le « *coke lourd* » (alkylphénanthrènes et alkylpyrènes) piégé aux intersections des canaux de la zéolithe. Pendant que les familles de coke I et II n'ont aucun impact sur la stabilité du catalyseur, ($Tox = 0$), les familles III et IV empoisonnent sélectivement les sites actifs ($Tox = 1$). De plus, la rétention des alkylbenzènes ($T_{éb} < 150 \text{ °C}$) et alkylnaphtalènes ($T_{éb} < 250 \text{ °C}$) à la température de réaction (450 °C) ne peut être due aux contraintes stériques, puisque les mésopores sont connectés à la surface externe, leur rétention est due à une forte adsorption sur les sites de Lewis (**Tableau III.3**) et sur les groupements

silanols (**Fig.III.5**) formés lors du traitement alcalin. Les silanols [33-35] et les sites de Lewis sont connus pour agir comme des pièges à « coke ». En effet, le suivi de l'évolution des bandes de coke (**Fig.III.16**) en IR en fonction de la température d'évacuation, sous flux de gaz inerte (N_2), sur la zéolithe M_B présentant une quantité importante de sites de Lewis et des silanols montre qu'il n'y a aucune diminution des bandes avec l'augmentation de la température. Ce qui confirme une adsorption forte du « coke » sur ces sites. Le **schéma III.1** résume la relation entre la toxicité du coke formé lors du craquage du méthylcyclohexane et les propriétés texturales des zéolithes MFI hiérarchisées par traitements basique ou acide.

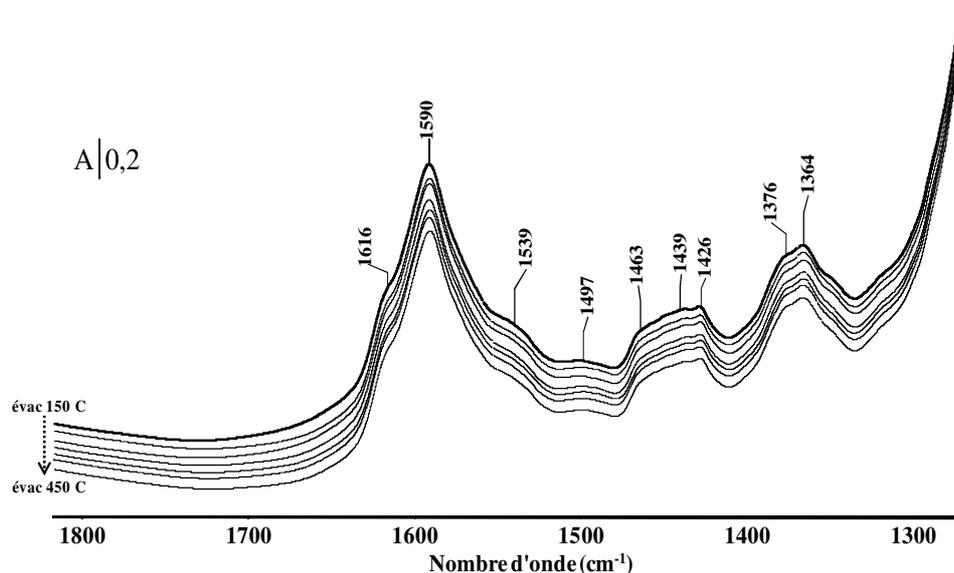


Fig. III. 16 : Spectres du suivi de l'évolution des bandes de coke en fonction de la température d'évacuation (de 150 à 450 °C) sur zéolithe M_B . Chaque spectre étant enregistré à intervalle de 50 °C

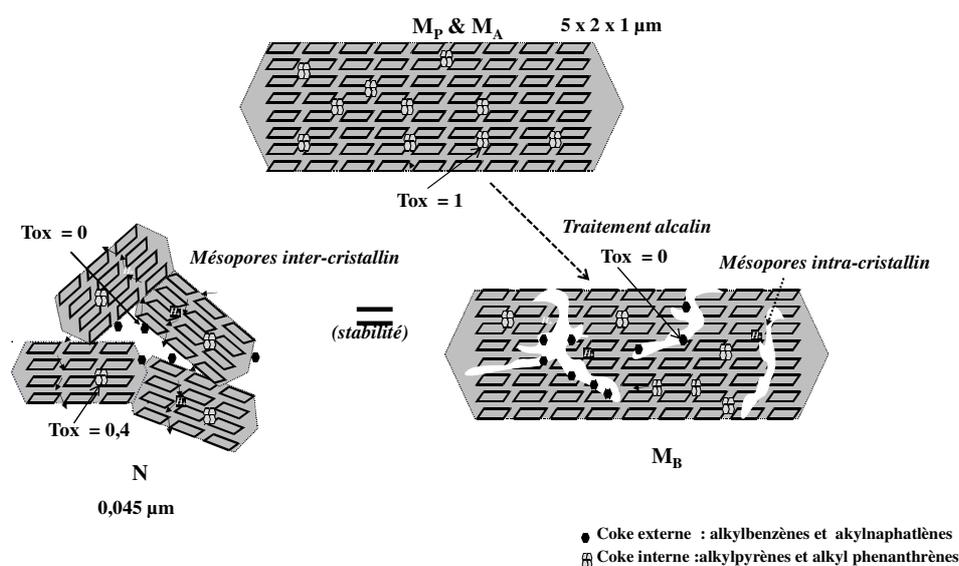


Schéma III. 2: Relation entre la toxicité du coke formé lors du craquage du méthylcyclohexane et des propriétés texturales des zéolithes MFI hiérarchisées par traitements basique ou acide.

Tableau III. 3: Propriétés physico-chimiques des catalyseurs HZSM-5 désactivés; micro (M_P , M_A , M_B) et nano (N_P , N_A , N_B) après 10 et 24 h de réaction.

Catalyst	[Py H ⁺] ^a	[Py L] ^a	V _{mic} ^b	V _{meso} ^c
	(µmol.g ⁻¹)	(µmol.g ⁻¹)	(cm ³ .g ⁻¹)	(cm ³ .g ⁻¹)
TOS = 10 h				
M_P	307	9	0,09	0,02
M_A	172	34	0,09	0,03
M_B	228	173	0,07	0,25
N_P	210	51	0,15	0,18
N_A	200	36	0,15	0,21
N_B	200	49	0,13	0,29
TOS = 24 h				
M_P	45	2	0,02	0,01
M_A	24	6	0,01	0,02
M_B	180	172	0,06	0,26
N_P	200	34	0,13	0,17
N_A	192	45	0,16	0,22
N_B	187	46	0,14	0,22

^a Concentrations en sites de Brønsted (PyH⁺) et Lewis (PyL) capables de retenir la pyridine à 150 °C, ^bVolume microporeux calculé par la méthode du t-plot; ^c Volume mésoporeux = V_{total} - V_{mic} (V_{total} : volume adsorbé à P/P₀ = 0,99)

Les nano-zéolithes (N_P , N_A , N_B) sont plus résistantes à la désactivation que les zéolithes micrométriques (**Fig.III.7**). Cette stabilité élevée peut être liée à la fois à un faible rapport Si/Al (**Tableau III.1**) et à une proximité étroite entre les sites acides et les mésopores dans les zéolithes nanométriques. La prévention de la désactivation est donc plus efficace avec le plus court chemin de diffusion. En outre, la **Fig.III.11** montre que la composition du coke sur les nano-zéolithes est similaire à celle de M_B : deux types de coke, l'un situé dans les micropores et responsable de la désactivation et l'autre, située dans les mésopores. Néanmoins, la toxicité des molécules de « coke » situées à l'intérieur des micropores des zéolithes nanométriques est beaucoup plus faible que sur les autres catalyseurs (0,6 contre 1,2, **Fig.III.14b**), ce qui suggère que la toxicité de ce coke dépend également de la taille des cristaux, par conséquent, de la longueur du chemin de diffusion.

IV. Effet des propriétés texturales sur la régénération

IV.1. La combustion du coke externe et interne

La combustion du coke est le moyen le plus simple pour régénérer les catalyseurs zéolithiques. La **Fig.III.17** compare les courbes d'allumage (*Light-off*, CA) obtenues en ATD-ATG avec 10 % volumique d'O₂ dans l'hélium. Les catalyseurs de la série M ont des teneurs en coke aux alentours de 8 % massique alors que sur la série N, elles sont légèrement inférieures à 3 %. Le CO₂ et H₂O sont les principaux produits de combustion, quelques traces de CO ont aussi été détectées.

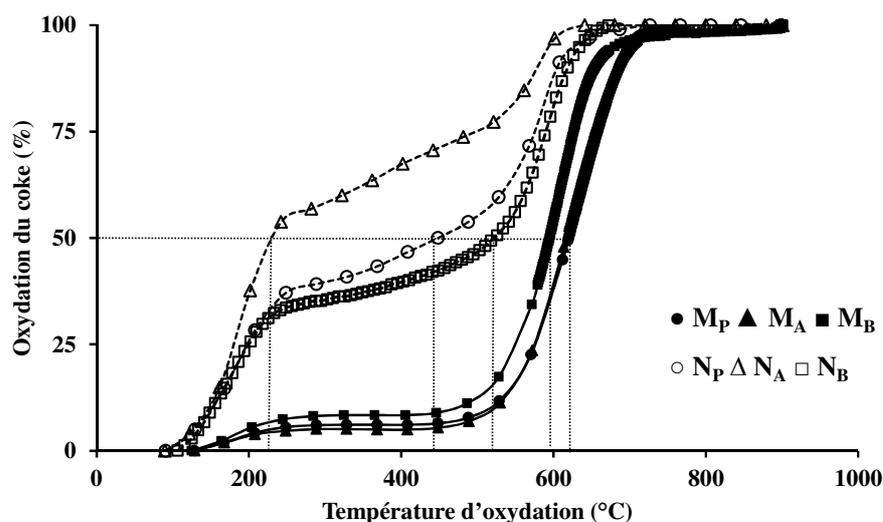


Fig. III. 17 : Courbes d'allumage pour les catalyseurs utilisés lors de l'oxydation en température programmée (10 % O₂ / He) du coke. (**M_P**, **M_A**, **M_B** : symboles pleins) et nano- (**N_P**, **N_A**, **N_B** : symboles vides) zéolithes HZSM-5 parents (**P**: ●, ○) et hiérarchisées (**A**: ▲, △ et **B**: ■, □)

Les courbes de combustion du coke sont une juxtaposition de deux courbes d'allumage en forme de S: la première, (**CA**)_B, débute à basse température dès 150 °C et se termine à 250 °C, la seconde (**CA**)_H se situe entre 500 et 700 °C. La série **N** présente une (**CA**)_B très accentuée par rapport à la série **M**. Cette différence est avant tout liée à la localisation du coke. Sur les nano zéolithes, le coke est majoritairement localisé soit dans les mésopores intergranulaires soit en surface externe alors que sur les zéolithes micrométriques, il est essentiellement localisé dans les micropores. Le coke externe qui est à la fois plus léger et plus accessible à l'oxygène, va alors brûler plus facilement que le coke interne. Notons que le coke externe de **M_B** semble plus difficile à éliminer que celui présent sur la série **N**. Cette différence provient probablement de la nature des mésopores : ils sont sur **N_P** inter-granulaires alors que sur **M_B**, ils sont intra-cristallins.

L'efficacité de la régénération dépend avant tout de la taille des cristallites : plus la longueur du chemin diffusionnel est petite, plus rapide est la combustion du coke interne. Les

températures pour lesquelles 90 % du coke est éliminé (T_{90}), sont inférieures de plus de 100 °C sur **N** par rapport à **M** (**Tableau III.4**). La désilication de **M_P** abaisse le T_{90} de 37 °C.

Tableau III. 4: Taux de carbone et température pour laquelle 90 % du coke est brûlé (T_{90})

Catalyseurs	Carbone (% massique)	T_{90} (°C)
M_P	7,6	685
M_A	8,8	685
M_B	9,6	655
N_P	2,5	618
N_A	2,9	581
N_B	2,9	618

IV.2. Régénérabilité des zéolithes hiérarchisées

Des cycles de réaction-régénération ont été réalisés uniquement sur les deux zéolithes **M_P** et **M_B**. **M_A** a le même comportement catalytique que **M_P**, et la désactivation sur la série **N** est négligeable (**Fig.III. 7a**). La régénération a été réalisée sous flux air jusqu'à 900 °C.

Sur la zéolithe « parent » (**M_P**), les vitesses de désactivation diminuent légèrement avec le nombre de cycles de régénération (**Fig.18a 18b**). Cette augmentation de la durée de vie du catalyseur est due à la création d'une porosité secondaire générée lors de la combustion du coke, certainement par désalumination. En effet, les volumes mésoporeux mesurés par adsorption d'azote augmentent en moyenne d'environ 52 % (**tableau III.5**) après les cycles 1 et 2. En revanche, sur **M_B**, la conversion diminue fortement après une première régénération, elle s'accroît avec le nombre de cycle. Cette perte d'activité s'explique par une diminution de la cristallinité (78 %) due probablement à un effondrement progressif de la structure de la zéolithe ou à une diminution de la densité et/ou force de sites acides. On note également une diminution (32 %) du volume microporeux au profit du volume mésoporeux (augmentation d'environ 48 %).

Chapitre III : Relation entre toxicité du coke formé lors de la transformation du méthylcyclohexane et les propriétés texturales des zéolithes HZSM-5

La désilication des zéolithes micrométriques en fragilisant leur structure ne permet donc pas d'avoir un matériau régénérable

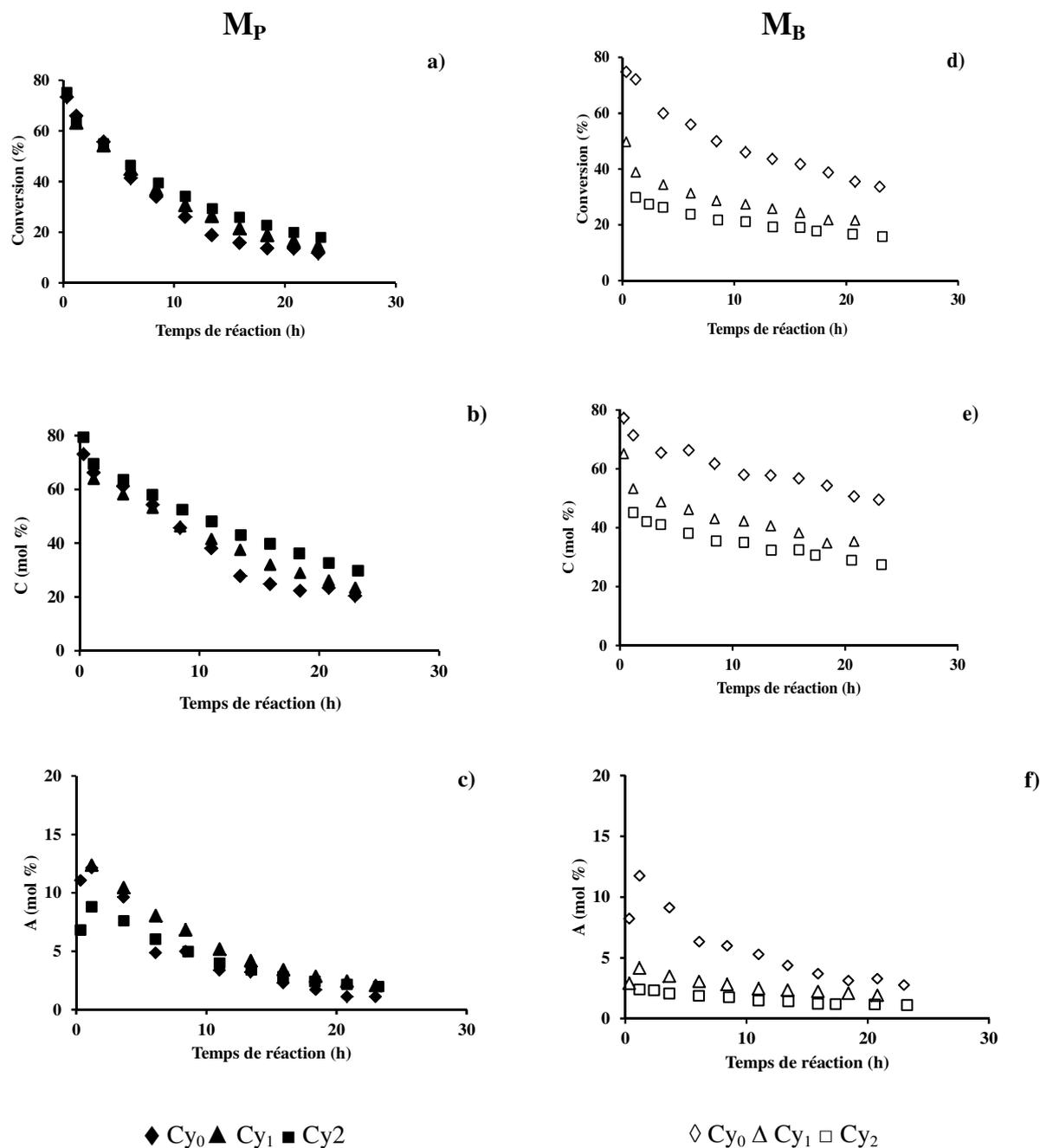


Fig. III. 18 : Cycle de réaction-régénération lors de la transformation de MCH sur zéolithe conventionnelle M_P et hiérarchisée M_B . Conversion (a) et (d), rendement en produits de craquage (b) et (e) et aromatiques (c) et (f).

Tableau III. 5: volumes poreux pour différents cycles de régénération

	M_P		M_B	
	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
Cy ₀	0,18	0,020	0,130	0,330
Cy ₁	0,16	0,034	0,081	0,387
Cy ₂	0,17	0,027	0,077	0,489

Conclusion

Quatre zéolithes HZSM-5 hiérarchisées ont été parfaitement préparées à partir de deux zéolithes purement microporeuses, une de taille micrométrique (**M_P**) et l'autre de taille nanométrique (**N_P**) par traitement alcalin (**M_B** et **N_B**) et fluorure (**M_A** et **N_A**). Sur la zéolithe micrométrique, le traitement fluorure génère quelques macropores sans pourtant changer les propriétés physico-chimiques du catalyseur parent (**M_P**). Par contre, le traitement alcalin crée des mésopores interconnectés aux micropores quel que soit le catalyseur parent (**M_P** et **N_P**) utilisé, générant ainsi une quantité importante de sites de Lewis et des groupements silanol due à une dissolution substantielle du réseau de la zéolithe. Cette porosité supplémentaire augmente la durée de vie du catalyseur et paradoxalement aussi la quantité du « coke ». Cependant, une partie de ce « coke » est principalement composée d'alkylphénanthrènes et alkylpyrènes (*coke «lourd »*), qui empoisonnent les sites de Brønsted localisés dans les micropores. L'autre partie (*coke « plus léger »*) composée d'alkylbenzènes et alkylnaphtalènes, est piégée sur les sites acides de Lewis et les silanols. La toxicité des molécules de coke localisées dans les micropores est relativement proche de 1, c.-à-d. qu'une molécule de coke empoisonne un seul site protonique. La proximité entre les sites acides de Brønsted et les mésopores impacte la croissance du « coke » en favorisant la désorption rapide des produits.

La hiérarchisation des zéolithes est une méthode aussi simple et efficace que la synthèse des nanocristaux pour limiter la désactivation des catalyseurs par le cokage. En

Chapitre III : Relation entre toxicité du coke formé lors de la transformation du méthylcyclohexane et les propriétés texturales des zéolithes HZSM-5

outre, une bonne connectivité entre méso- et micropores est une caractéristique clé pour augmenter la durée de vie du catalyseur. Plus d'améliorations sont possibles par un meilleur contrôle des défauts (silanol) et des sites acides de Lewis de la zéolithe.

Le cokage, déjà admis par les pionniers des zéolithes comme une réaction sélective [36], est mieux compris aujourd'hui et par-dessus tout quantifié. Un meilleur design des catalyseurs à base de zéolithe par des techniques de synthèse adéquates, permet d'une part d'améliorer et d'adapter les propriétés texturales au processus de transformation. D'autre part, de prévenir, minimiser l'apparition du coke, limiter sa toxicité et aussi faciliter leur régénération.

Références bibliographiques

- [1] Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, *Chin. J. Catal.*, 33 (2012) 22-38.
- [2] W. Vermeiren, J.-P. Gilson, *Top. Catal.* 52 (2009) 1131-1161.
- [3] M. Guisnet, J.-P. Gilson (eds), *Zeolites for Cleaner Technologies*, Imperial College Press, London, (2002).
- [4] P. Magnoux, A. Rabeharitsara, H.S. Cerqueira, *Appl. Catal. A: Gen.*, 304 (2006) 142-151.
- [5] M. A. Camblor, A. Corma, S. Iborra, S. Miquel, J. Primo, S. Valencia, *J. Catal.*, 172 (1997) 76-84.
- [6] K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gen.*, 121 (1995) 245-259.
- [7] K. Moljord, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gen.*, 122 (1995) 21-32.
- [8] F.C. Meunier, D. Verboekend, J.-P. Gilson, J.C. Groen, J. Pérez-Ramírez, *Micro. Meso. Mater.*, 148 (2012) 115-121.
- [9] A. Simon-Masseron, J.P. Marques, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, I. Gener, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gen.*, 316 (2007) 75-82.
- [10] J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.*, 269 (2010) 219-228.
- [11] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, *Catal. Sci. Tech.*, 1 (2011) 879-890.
- [12] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 156 (2005) 401-408.
- [13] M. Ogura, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 135 (2001) 216
- [14] H.S. Cerqueira, P. Magnoux, D. Martin, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 126 (1999) 105-112
- [15] P. Matias, J.M. Lopes, S. Laforge, P. Magnoux, P.A. Russo, M.M.L. Ribeiro Carrott, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *J. Catal.*, 259 (2008) 190-202
- [16] J. Lee, U. Gi Hong, S. Hwang, M. Hye Youn, I. K. Song, *Fuel Process. Technol.*, 108 (2013) 25-30
- [17] C. Fernandez, I. Stan, J.P. Gilson, K. Thomas, A. Vicente, A. Bonilla, J. Pérez-Ramírez, *Chem-Eur. J.*, 16 (2010) 6224-6233.
- [18] W.C. Yoo, X. Zhang, M. Tsapatsis, A. Stein, *Micro. Meso. Mater.*, 149 (2012) 147-157.
- [19] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemienniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [20] J.C. Groen, L. A.A. Peffer, J. A. Moulijn, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Eur. J.*, 11 (2005) 4983-4994.

- [21] D.P. Serrano, R.A. García, G. Vicente, M. Linares, D. Procházková, J. Čejka, *J. Catal.* (2011), 366-380.
- [22] S. Khabtou, T. Chevreau, J. C. Lavalley, *Microporous Mater.*, 3 (1994) 133-148.
- [23] B.A. Willians, S. M. Babitz, J.T. Miller, R.Q. Snurr, H.H. Kung, *Appl. Catal. A.: Gen.* 177 (1999) 161-177.
- [24] W.O. Haag, R.M. Dessau, in Proc. of the 8th Int. Cong. Catalysis, Berlin (West), 2-6 July 1994, vol. 2 Verlag Chemie, Weinheim 1984, p. 305.
- [25] A.F.H. Wielers, M. Vaarkamp, M.F.M. Post, *J. Catal.* 127 (1991) 51-66.
- [26] A. Raiche, Y. Traa, J. Weitkamp, *Appl. Catal. B: Env.*, 41 (2003) 193-205.
- [27] A. Raiche, M. Ramin, D. Singer, M. Hunger, Y. Traa, J. Weitkamp, *Catal. Comm.* 2 (2001) 69-74.
- [28] A. Rabeharitsara, H.S. Cerqueira, P. Magnoux, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 154 (2004) 2118-2124.
- [29] P. Magnoux, P. Roger, C. Canaff, V. Fouché, N.S. Gnep, M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 34 (1987) 317-334.
- [30] L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, F. Ferreira Madeira, I. Batonneau-Gener, S. Maury, O. Delpoux, K. Ben Tayeb, Y. Pouilloux, H. Vezin, *J. Catal.*, 299 (2013) 284-297.
- [31] M. Guisnet, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 305 (2009) 69-83.
- [32] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro (eds), *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, Imperial College Press, London, (2011).
- [33] F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, Ch. Fernandez, J.-P. Gilson, *Chem. Comm.* (2000) 1003-1004.
- [34] F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, J.-P. Gilson, *Catal. Today*, 70 (2001) 227-241.
- [35] Barbera, K.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Janssens, T. V. W.; Beato, P., *J. Catal.*, 280 (2011) 196-205.
- [36] L.D. Rollmann, *J. Catal.*, 47 (1977) 113-121.

Chapitre IV:

**Impact de la hiérarchisation sur
la stabilité du coke « actif » -
transformation de l'éthanol sur hzsm-5**

Soumis à ACS Catalysis

Table des matières

Introduction.....	119
I. Les bouches de pores (BP) des zéolithes hiérarchisées.....	120
I.1. Comparaison des proportions de BP des catalyseurs	121
I.2. Quantification du nombre de BP acides	123
II. Effets des propriétés texturales des zéolithes sur :.....	125
II.1. L'activité et la stabilité.....	125
II.2. La sélectivité	127
III. La(es) réactivité(s) du coke	130
III.1. Relations entre teneur en coke, acidité, porosité et activité	130
III.2. Composition du coke « externe » (CE).....	132
III.3. Composition du coke « interne » (CI)	134
III.4. Conclusion.....	135
IV. Mode de cokage	136
V. Quantification du coke externe (CE)	139
VI. Effet des propriétés texturales sur les températures de régénération	140
Conclusion	142
Références bibliographiques.....	145

Introduction

Le coke n'a pas toujours un effet négatif sur les performances catalytiques des zéolithes [1]. Par exemple, un cokage contrôlé permet dans le cas de l'isomérisation des xylènes d'améliorer la sélectivité de forme de la zéolithe HZSM-5, c'est-à-dire le rendement en paraxylène [2]. Ce procédé développé par la société Mobil est connu sous le terme anglais de *selectivation*. A hautes températures, les dépôts carbonés se forment préférentiellement en surface externe (ou dans les défauts des zéolithes), et empoisonnent alors les sites acides responsables de la perte de la sélectivité.

Le coke ne doit pas être considéré uniquement comme un poison. Les vitesses élevées de cokage sont une preuve que les molécules aromatiques piégées dans les pores ne sont pas inertes. La croissance rapide du coke implique non seulement des réactions entre les molécules adsorbées (condensation) mais aussi avec les réactifs, les intermédiaires réactionnels voire les produits [1]. L'existence de réaction de transalkylation entre des molécules de coke piégées dans les pores des zéolithes HFAU et HBEA et des aromatiques (réactifs) ont été démontrées lors de l'alkylation du toluène par des *n*-alcènes [3] et l'isopropylation des naphènes [4]

La conversion catalytique du méthanol [5] et de l'éthanol [6] en hydrocarbures sont des exemples connus de la participation du coke dans la formation des produits. Les oléfines légères sont produites par désalkylation après épluchage des polyalkylbenzènes (mécanisme de *Sullivan*) piégés dans les micropores de la zéolithe ; ces derniers étant alors régénérés par des réactions d'alkylation des réactifs. La structure du pore est alors essentielle pour maintenir la durée de vie de ce «cycle catalytique»; les contraintes stériques doivent inhiber la croissance des polyalkylbenzènes en des molécules de coke inertes (*sélectivité de forme*) [7]. Seuls deux matériaux en raison de la structure de leurs pores sont capables d'avoir cette

sélectivité: la zéolithe ZSM-5 et le zéotype SAPO-34 [5]. Le coke formé lors de la transformation des alcools est « actif » vis-à-vis du réactif, contrairement à celui formé lors de la réaction de craquage du méthylcyclohexane (chapitre III). Ce coke « actif » est un véritable site catalytique et il doit alors être analysé en termes d'activité, de sélectivité et de stabilité.

Comme pour toutes les réactions catalysées, un point à ne pas négliger concerne l'accessibilité du réactif au « site actif » (postulat de Taylor) : sans accessibilité la réaction ne peut pas se produire. Il semble de manière intuitive que le mécanisme d'alkylation/désalkylation des molécules de coke se produit, en bouche de pores ou près de la surface externe ; l'activité catalytique va alors dépendre des propriétés texturales du matériau. Kim et *al* ont en effet montré que la conversion du méthanol en essence (MTG) augmente avec la surface externe de la zéolithe [8], c'est-à-dire avec le nombre de bouche de pores (BP). Plusieurs méthodes existent pour augmenter la surface externe des zéolithes comme la création d'une porosité secondaire intra-cristalline interconnectée aux micropores de la zéolithe par des modifications post-synthèses (approche "*top-down*") [9,10-12] ou par diminution de la taille de cristallite par des méthodes de synthèse appropriées (approche "*bottom-up*") [13,14].

Dans ce chapitre, la transformation de l'éthanol (EtOH) en hydrocarbures (ETH) sera utilisée comme réaction modèle afin d'établir les relations en termes de stabilité, sélectivité et d'accessibilité entre les propriétés texturales de différentes zéolithes HZSM-5 utilisées précédemment et celles du coke « actif ».

I. Les bouches de pores (BP) des zéolithes hiérarchisées

Les propriétés texturales des zéolithes ont été présentées en détails dans le Chapitre III et sont résumées dans le **Tableau IV.1**. Dans cette partie, une attention toute particulière a été portée sur l'accessibilité des sites acides proches de la surface externe.

I.1. Comparaison des proportions de BP des catalyseurs

Les traitements fluorure et alcalin sur la zéolithe micrométrique « parent » (M_P) génèrent respectivement des macropores (M_A) et des mésopores (M_B). La zéolithe « parent » de taille nanométrique (N_P) présente une mésoporosité intercrystalline ($0,20 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) due à l'agglomération des nanocristaux. Les traitements fluorure (N_A) et alcalin (N_B) sur cette zéolithe ont ajoutés des mésopores supplémentaires (intra-cristallin), qui sont plus importants avec le traitement en milieu basique (**Tableau IV.1** et **Fig. III.1.**). Si l'on suppose que la réaction de transformation des alcools a lieu en bouche de pores il semblerait alors logique de classer les catalyseurs en fonction de leur surface externe (S_{ext}): $M_P < M_A < N_P < N_A < N_B \ll M_B$. Cependant, S_{ext} est probablement surestimée par la méthode du *t-plot*, elle correspond plutôt à la surface des mésopores [15]. Le nombre de B_P est avant tout lié à la taille des cristallites. D'un point de vue géométrique, plus la taille du cristal est petite, plus en proportion la surface externe est grande [16-18]. La quantité de bouche de pores va également dépendre, mais à un degré moindre, de la présence de mésopores. Il apparaît évident qu'une forte interconnexion entre les micropores et les mésopores favorise la proportion de B_P . La forme des mésopores semble alors primordiale. La **Fig.IV.1** montre la distribution de la taille de pores pour les zéolithes micrométriques (**Fig.IV.1a**) et nanométriques (**Fig.IV.1b**) avant et après traitements fluorure et alcalin. Les zéolithes M_P et M_A ne présentent pas de mésopores alors que M_B montre deux types de mésopores centrés autour de 10 nm et 35 nm (**Fig.IV.1a**). Sur toutes les nano-zéolithes (**Fig.IV.1b**), une très large distribution de pores est observée entre 13 et 150 nm. Elle correspond à la porosité interparticulaire due l'agglomération des nanocristaux. Le traitement basique (N_B) sur la zéolithe « parent » N_P génère en plus des mésopores intracristallins (comme sur M_B), centrés aussi à 10 nm (**Fig.IV.1b**, **Fig.III.2**). Les

mésopores intracrystallins sur M_B ont une répartition très aléatoire et hétérogène (Fig. IV.2B) tandis que celle des mésopores intercrystallins (série N) est homogène. (Fig. IV.2C).

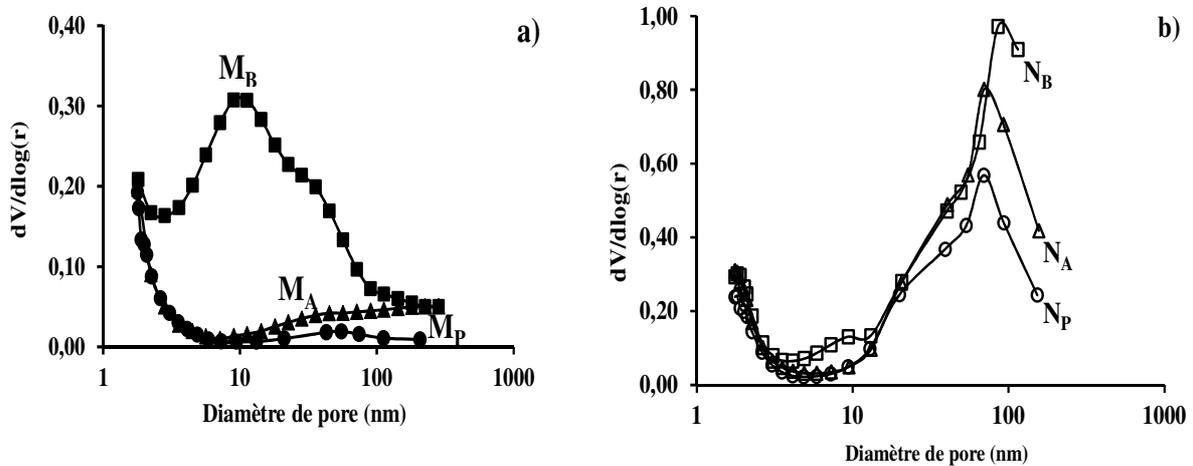


Fig. IV. 1 : Distribution moyenne de la taille des pores des zéolithes micro (a) et nanométriques (b) avant (M_P , N_P) et après traitement fluorure (M_A , N_A) et alcalin (M_B , N_B)

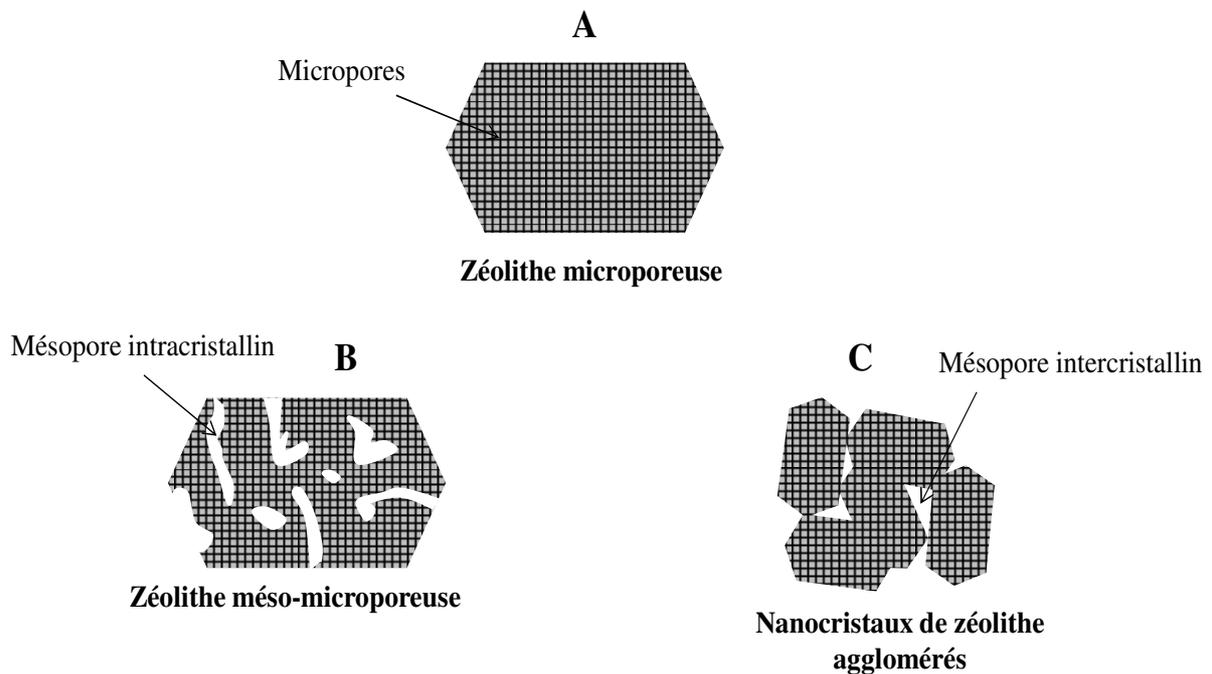


Fig. IV. 2 : Distribution de la taille des pores dans les zéolithes ; microporeuse (A), méso-microporeuse (B) et nanométrique (C).

En prenant en compte toutes ces considérations, il semblerait logique que le nombre de bouche de pores sur M_B soit inférieur à N_P . Le nouveau classement par ordre croissant du nombre de BP devient alors : $M_P < M_A \ll M_B \ll N_P < N_A < N_B$. Il est en effet comparable à

celui de la longueur du chemin diffusionnel déduit des mesures de microscopie électronique à balayage ou à transmission (**Tableau IV.1**).

Tableau IV. 1: Propriétés physico-chimiques des micro- (**M_P**, **M_A**, **M_B**) et nano- (**N_P**, **N_A**, **N_B**) zéolithes HZSM-5

Catalyseur	M_P	M_A	M_B	N_P	N_A	N_B
Taille des cristallites (μm)	5 x 2 x 1	5 x 2 x 1	5 x 2 x 1	0,5 ^a (0,045) ^b	0,5 ^a (0,045) ^b	0,5 ^a (0,045) ^b
S _{ext} (m ² .g ⁻¹) ^b	9	14	199	91	83	106
V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹) ^c	0,18	0,20	0,13	0,17	0,18	0,16
V _{meso} (cm ³ .g ⁻¹) ^d	0,02	0,03	0,33	0,29	0,23	0,31
Si/Al(total) ^e	19	20	9	41	41	24
Si/Al(réseau) ^f	23	23	17	47	43	24
[PyH ⁺](μmol.g ⁻¹) ^g	548	611	502	224	244	234
[Py L] (μmol.g ⁻¹) ^h	91	68	282	67	74	208
[Coll](μmol.g ⁻¹) ⁱ	18	17	134	14	27	60
ACI _{Py}	1,08	1,01	0,89	0,89	0,89	0,76
ACI _{Coll}	0,03	0,03	0,27	0,06	0,11	0,26

^{a,b} MEB et MET, ^{c,d} Surface externe et volume microporeux calculés en utilisant la méthode du t-plot; ^d Volume mésoporeux = V_{total} - V_{mic} (V_{total}: Volume adsorbé à P/P₀ = 0,99); ^e Analyses ICP; ^f RMN du Al²⁷ et Si²⁹, Concentrations en sites acides de Brønsted (PyH⁺)^g et de Lewis (PyL)^h capable de retenir la pyridine à 150 °C, ⁱ concentration de sites acides en surface externe, indice d'accessibilité de la pyridine^j (([PyH⁺]+[PyL])/[Al²⁷]) et de la collidine^h ([Coll]/[PyH⁺])

1.2. Quantification du nombre de BP acides

Les rapports Si/Al des zéolithes micro- et nanométriques sont respectivement 19 et 41 (23 et 47 par RMN ²⁹Si) [19]. Le nombre de sites acides de Brønsted capables de retenir la pyridine à 150 °C, est presque deux fois plus élevé sur **M_P** que sur **N_P** (**Tableau IV.1**). Le traitement fluorure ne modifie pas la quantité et la nature des sites acides. Par contre le traitement basique augmente significativement le nombre de sites de Lewis tout en préservant le nombre de sites de Brønsted. L'accessibilité de la pyridine (**ACI_{Py}**) est définie comme le rapport de la somme des concentrations des sites acides de Brønsted et de Lewis capables de

retenir la pyridine à 150 °C sur la concentration des aluminiums du réseau zéolithique (acidité maximale). Cet indice représente la fraction de sites acides neutralisés par la sonde basique, c'est-à-dire la fraction accessible à la pyridine. Les ACI_{Py} sont quasiment égaux à 1 sur M_P et M_A , il est plus faible de 10 % sur M_B probablement dû à un empoisonnement de certains sites acides par des aluminiums extra réseaux [20]. Sur les zéolithes N , l' ACI_{Py} est également un peu plus petit que 1. Cela peut être attribué soit à une légère sous-estimation du rapport Si/Al de réseau puisque les erreurs de mesures (ICP, RMN) sont plus importantes sur des zéolithes riches en silicium ou soit à une légère diminution de la force acide des sites acides due à la diminution de la taille des cristallites. Il est à noter que l' ACI_{Py} est également plus faible sur la zéolithe N_B .

Le nombre de sites acides localisés en bouche de pores a été quantifié à l'aide d'une molécule sonde basique la collidine (2,3,6 tri-méthyl-pyridine) dont le diamètre de 0,74 nm est supérieur à celui de l'ouverture des pores de la zéolithe HZSM-5 (0,56 nm). Il est alors possible de calculer un indice d'accessibilité des sites acides localisés proche de la surface externe (ACI_{coll}). Cet indice est défini comme le rapport entre la concentration des ions collidiniums sur la concentration des ions pyridiniums ($[Coll]/[PyH^+]$). Sur N_P , la proportion de sites acides en bouche de pores est relativement faible (6 %) malgré la taille nanométrique de la cristallite ; elle est deux fois plus faible sur M_P (3 %) par rapport à N_P (**Tableau IV.1**). La quasi-totalité des Al (> 94 %) se situe alors au cœur du cristal quelle que soit sa taille. Le traitement acide n'a pas ou peu d'impact sur la valeur de l' ACI_{coll} alors que le traitement basique augmente la proportion de sites acides en bouche de pores d'un facteur 4 et 9 sur N_B et M_B , respectivement. La desilication de la zéolithe ne corrode pas seulement la surface externe mais elle se produit aussi au cœur des cristallites rendant alors les Al accessibles à la collidine (**Fig.III.2**) [21]. Les ACI_{coll} de M_B et N_B sont identiques et très élevés, en effet 1

site acide sur 4 est localisé proche de la surface externe. Il est alors possible de classer les catalyseurs en fonction de leur concentration en sites acides proches de la surface externe par ordre croissant: $M_P \approx M_A \approx N_A \approx N_P < N_A < N_B \ll M_B$, ce classement est le même que celui obtenu pour la surface externe.

II. Effets des propriétés texturales des zéolithes sur :

II.1. L'activité et la stabilité

La **Fig.IV.3** présente l'ensemble des résultats obtenus pour la transformation de l'éthanol (EtOH) à 350 °C sous 30 bar. L'EtOH est successivement converti en produit de déshydratation (éthylène (C₂H₄) et diéthylether (DEE)) et en hydrocarbures de 3 à 16 atomes de carbone (C₃₊) *via* diverses réactions acides (isomérisation-oligomérisation-cyclisation-aromatisation, ...).

Le méthane est produit en faible quantité et le CO et CO₂ n'ont pas été détectés. La conversion de l'éthanol reste totale sur tous les catalyseurs durant plus de 120 h de réaction, à l'exception de **M_P** (**Fig.IV.3a**) ou la baisse de la conversion coïncide avec l'apparition du DEE (**Fig.IV.3c**). Cependant, même à conversion totale de EtOH, le rendement en hydrocarbures C₃₊ diminue au cours du temps (**Fig.IV.3d**) alors que la production de C₂H₄ augmente (**Fig. IV.3b**). Un tel comportement apparaît après quelques heures sur les micro-zéolithes (série **M**), et seulement après 50 h sur les nano-zéolithes (série **N**).

Les données ci-dessus montrent que la désactivation est beaucoup plus lente sur les catalyseurs de taille nanométrique qu'avec les micro-zéolithes. Il doit être éventuellement souligné que comparé au craquage du méthylcyclohexane [22], la transformation de l'éthanol est beaucoup plus sensible aux changements des propriétés texturales de la zéolithe. A cet effet, ETH est aussi une réaction modèle précieuse. En se basant sur les rendements en C₃₊, la durée de vie du catalyseur augmente légèrement après un lessivage en milieu fluorure de la

zéolithe micrométrique (M_P), plus avec un traitement alcalin (M_B), mais beaucoup plus en passant à une zéolithe de taille nanométrique (N_P) et beaucoup plus encore lorsque celle-ci est modifiée par un traitement alcalin ou fluorure.

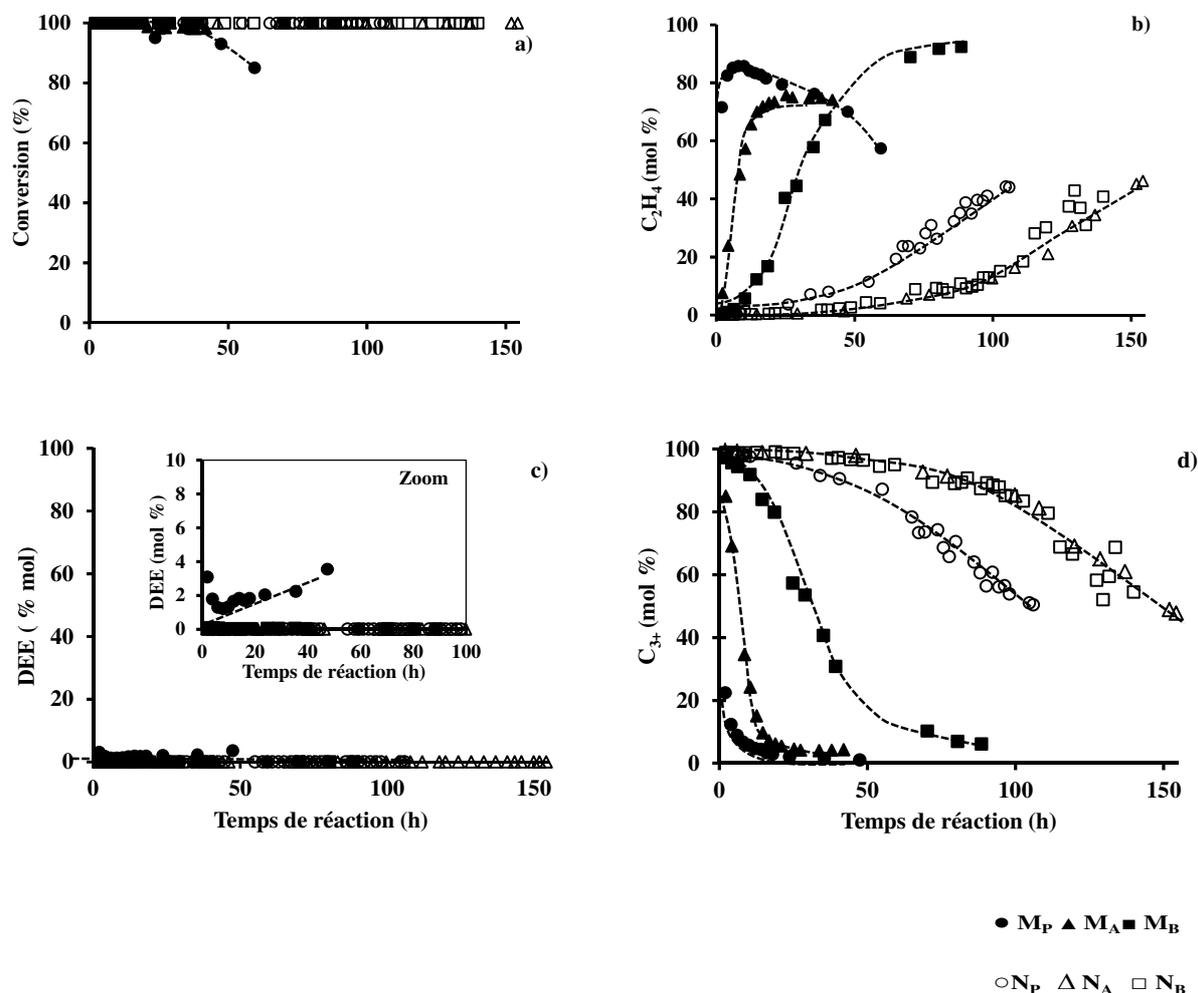


Fig. IV. 3 : Conversion (a), rendement molaire de C_2H_4 (b), DEE (c) et hydrocarbures C_{3+} (d) en fonction du temps de réaction (h) sur les micro- (symboles pleins) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5

La désactivation plus lente sur la série **N** que sur la série **M** pourrait au premier abord être attribuée à une plus faible densité de sites acides de Brønsted (**Tableau IV.1**). Cependant, il a été montré que la désactivation en hydrocarbures C_{3+} d'une micro-zéolithe ZSM-5 avec un rapport Si/Al de 40 [23] est plus rapide que celle observée avec N_P . Sur cette zéolithe (Si/Al = 40), la chute du rendement en C_{3+} débute très rapidement, après 16 h de réaction le rendement est de 80 %, alors qu'il faut attendre 70 h avec N_P pour atteindre cette valeur

(Fig.IV.3). Par conséquent, la stabilité du catalyseur dépend avant tout de ses propriétés texturales. En effet, le classement de la stabilité suit celui du nombre supposé de bouche de pores ($M_P < M_A \ll M_B \ll N_P < N_A < N_B$) et non à celui du nombre de sites acides proches de la surface externe ($M_P \approx M_A \approx N_P < N_A < N_B \ll M_B$). Le paramètre le plus important en terme de stabilité est la longueur du chemin diffusionnel au sein du cristal de zéolithe ; plus les produits de réactions se désorbent rapidement, plus lente est la désactivation.

II.2. La sélectivité

Les produits en C_{3+} sont constitués de paraffines (P_n), oléfines (O_n), naphtènes (N_n) et aromatiques (A_n), principalement les polyalkylbenzènes. La Fig.IV.4. présente pour chaque catalyseur les distributions initiales des produits en fonction de leur nombre de carbone (n). Sur la zéolithe M_P , les principaux produits sont le propane et les aromatiques (A_7-A_9). Le nombre de carbone des O_n et N_n sont presque identiques à P_n et A_n . Ces similitudes en plus d'un rapport molaire P_n/A_n de 3 indique qu'un transfert d'hydrogène (TH) se produit, conduisant alors à l'aromatisation des cycloalcanes et à la saturation des oléfines. De plus, les faibles rendements en naphtènes observés sur tous les catalyseurs suggèrent que la réaction de TH est rapide. Sur les catalyseurs M_A et M_B , les rendements en P_n et A_n suivent une distribution gaussienne avec des *maxima* à 4 et 8 atomes de carbone, respectivement. Notons que les rapports des iso-paraffines sur paraffines normales (i/n) en P_4 et P_5 sont supérieurs à 2. Une telle distribution des produits est la signature de la réaction d'épluchage des polyalkylbenzènes [24].

Une analyse de l'évolution des rendements molaires en fonction du temps de réaction montre que les rendements de tous les produits diminuent rapidement sur la série M , tandis que sur les zéolithes de taille nanométrique un état stationnaire est d'abord observé sur une

période de 50 h sur N_P et de plus de 70 h sur N_A et N_B (**Fig. IV.5**). Ce pseudo état stationnaire est suivi par une désactivation lente sans changement significatif de la sélectivité; le rapport molaire P_n/A_n restant constant. D'autre part, la quantité importante d'aromatiques très substitués (A_{12} - A_{13} - A_{14}) montre qu'une réaction secondaire d'alkylation des A_7 - A_9 avec O_3 - O_5 est possible sur les zéolithes N, (**Fig. IV.4d** et **Fig. IV.5d**). Ces produits peuvent se former dans les intersections des canaux de la zéolithe HZSM-5 microporeuse mais vue leur taille ils resteront piégés (**Fig. IV.6a**). Par conséquent, cette réaction ne peut se produire qu'en bouche de pores ou en surface externe (**Fig. IV.6b**).

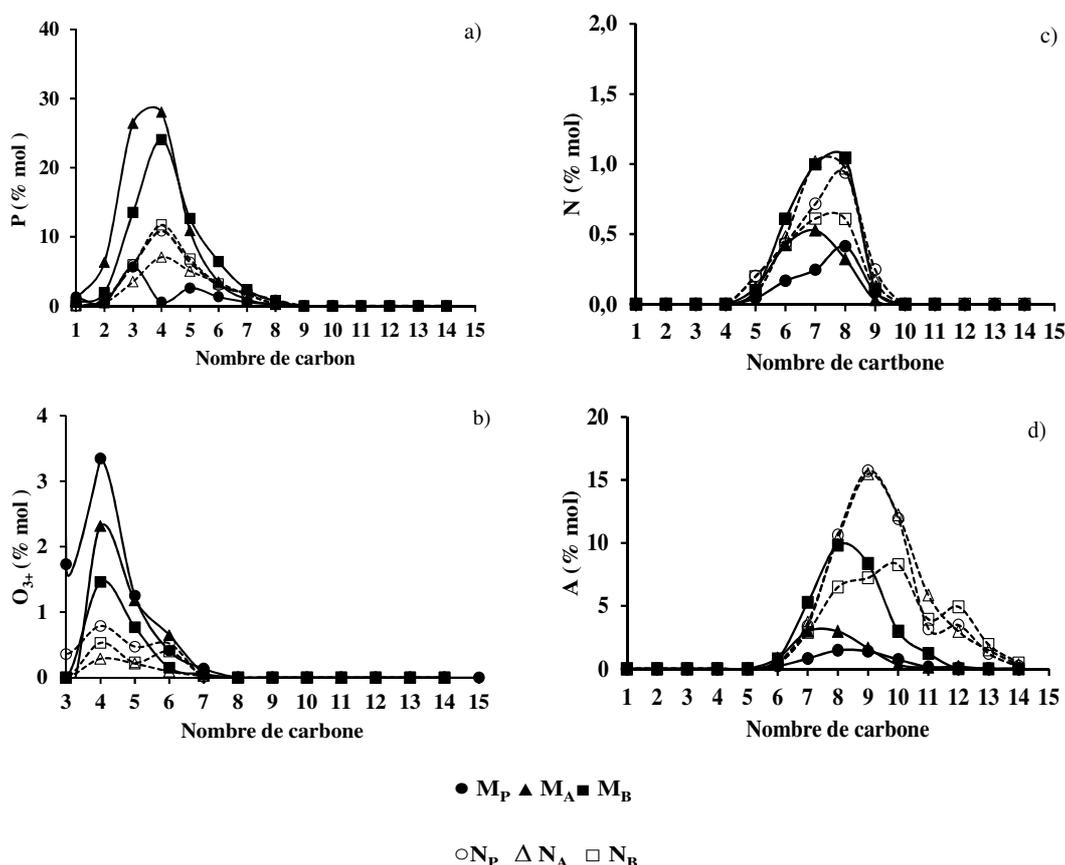


Fig. IV. 4 : Distributions initiales en paraffines (P), oléfines (O_{3+}), naphthènes (N) et aromatiques (A) obtenues sur les micro- (symboles pleins) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5

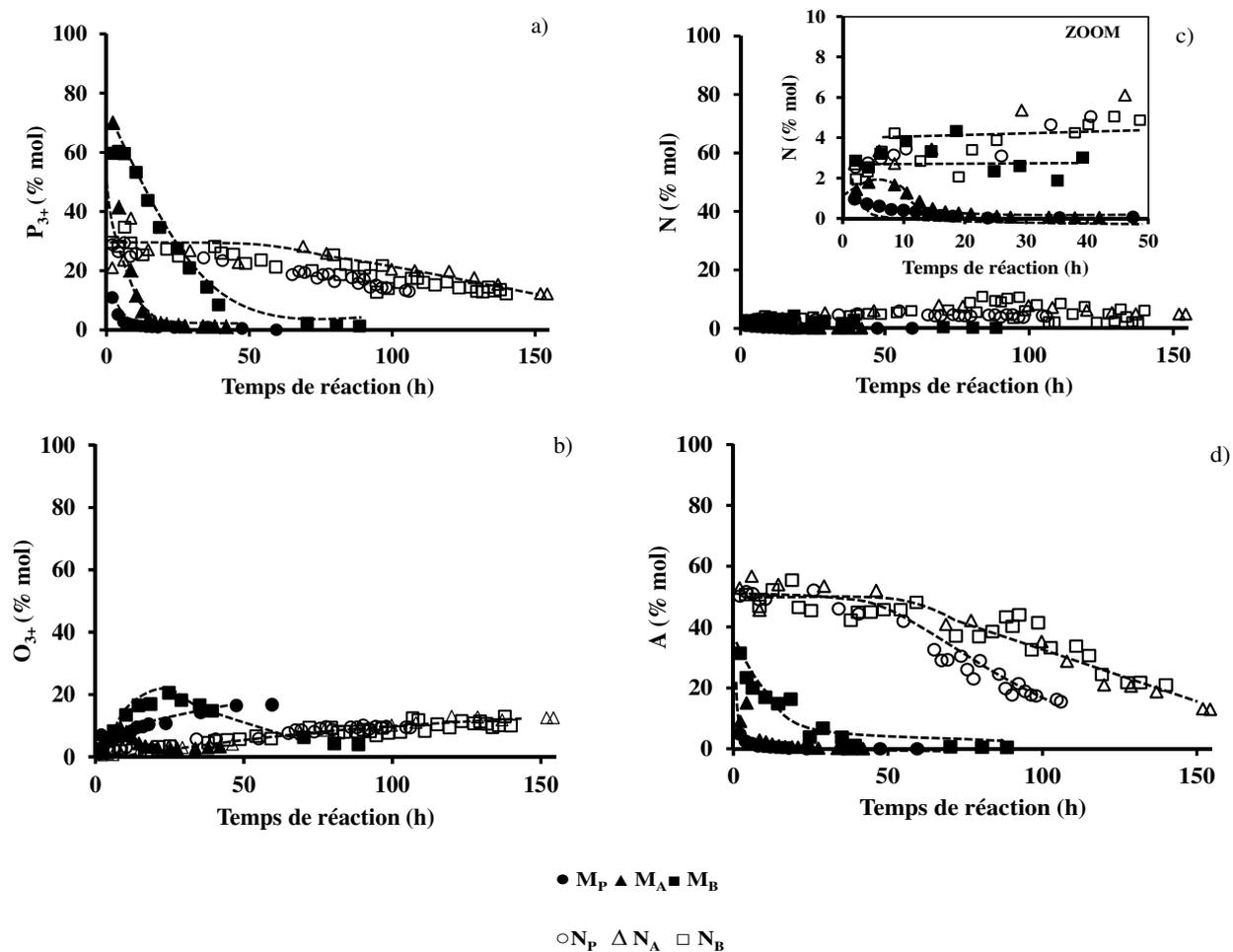


Fig. IV. 5 : Rendement molaire en paraffines (a), oléfines (b), naphthènes (c), et aromatiques (d) en fonction du temps de réaction sur les micro- (symboles plein) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5

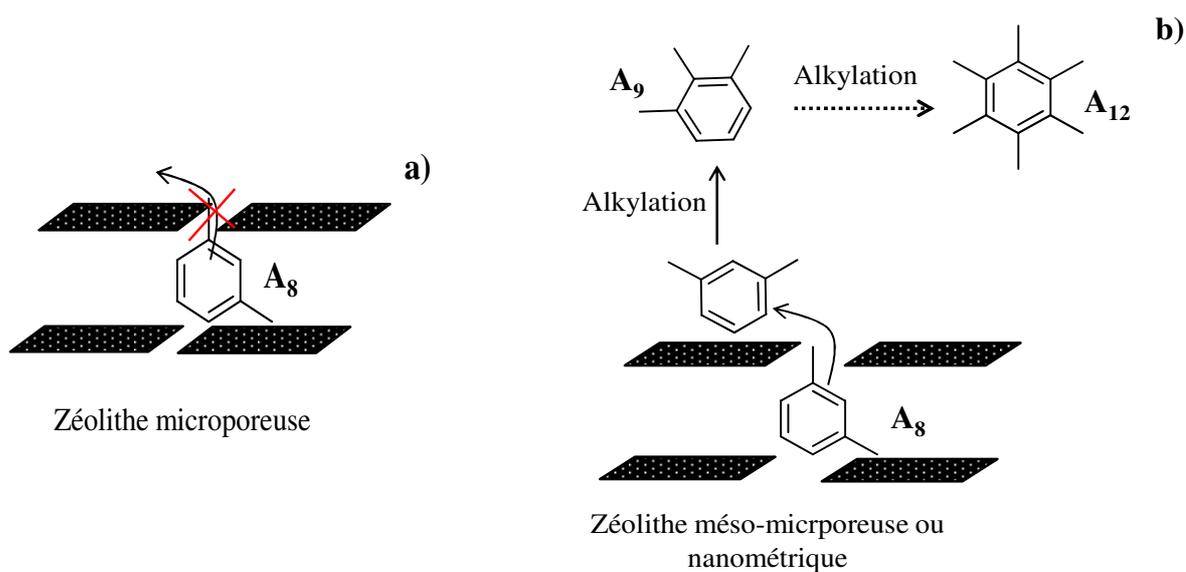


Fig. IV. 6 : Blocage dans les micropores (a) et alkylation successives en surface externe (b) des aromatiques A_8 dans une zéolithe microporeuse et méso-microporeuse.

III. La(es) réactivité(s) du coke

III.1. Relations entre teneur en coke, acidité, porosité et activité

Les évolutions temporelles de la quantité de coke, du nombre de sites acides (Brønsted et Lewis) et des volumes poreux sont présentées **Fig. IV.7** et **Fig. IV.8**.

Sur les zéolithes **M_P** et **M_A**, les quantités de carbone déposées se stabilisent à 8 % massique après seulement 10 h de réaction. Le cokage conduit à une disparition totale de l'acidité et du volume microporeux (**Fig.IV.8a et 8c**) ce qui coïncide avec la perte complète du rendement en hydrocarbures C₃₊ (**Fig.IV.3d**). Sur **M_B**, bien que la vitesse de cokage initiale soit la même (**Fig. IV.7**), les effets du coke sont différents. En effet, à iso-teneur en coke, soit 8 %, un quart des sites acides de Brønsted et un quart du volume microporeux restent toujours accessibles (**Fig. IV.8a et 8c**). Une partie du coke est en effet localisée dans les mésopores (**Fig.IV.8d**). Sur cette zéolithe desilicée, les disparitions totales de l'acidité et de la microporosité sont atteintes après 110 h pour 16 % de coke. Avec la série **N**, le cokage est plus lent (**Fig.IV.7**): la quantité de carbone déposée, quel que soit le traitement post-synthèse, atteint 8 % massique après 100 h. Moins de 10 % des sites protoniques sont encore accessibles mais plus de 50 % des micropores, comme des mésopores sont préservés (**Fig.IV.8a et 8c**). Soulignons que malgré l'absence des sites acides surtout après 100 h, les zéolithes nanométriques sont toujours capables de convertir l'éthanol en hydrocarbures C₃₊ avec un haut rendement (> 60 %) (**Fig.IV.3d**). Par conséquent, deux types de coke peuvent être distingués: *i*) le coke localisé dans les micropores (**CI**). Il est potentiellement actif s'il reste accessible au réactif et *ii*) le coke localisé dans les mésopores (**CE**). Son impact sur la stabilité semble, comme pour le craquage du méthylcyclohexane (**chapitre III**) faible ; il est simplement « spectateur ».

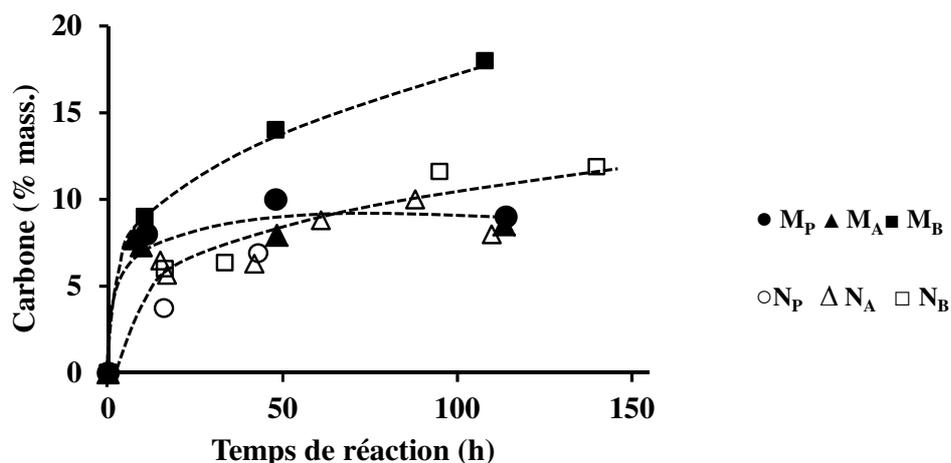


Fig. IV. 7 : Pourcentage de carbone (% massique) en fonction du temps de réaction (h) sur les micro- (symboles pleins) et nano- (symboles vides) zéolithes HZSM-5

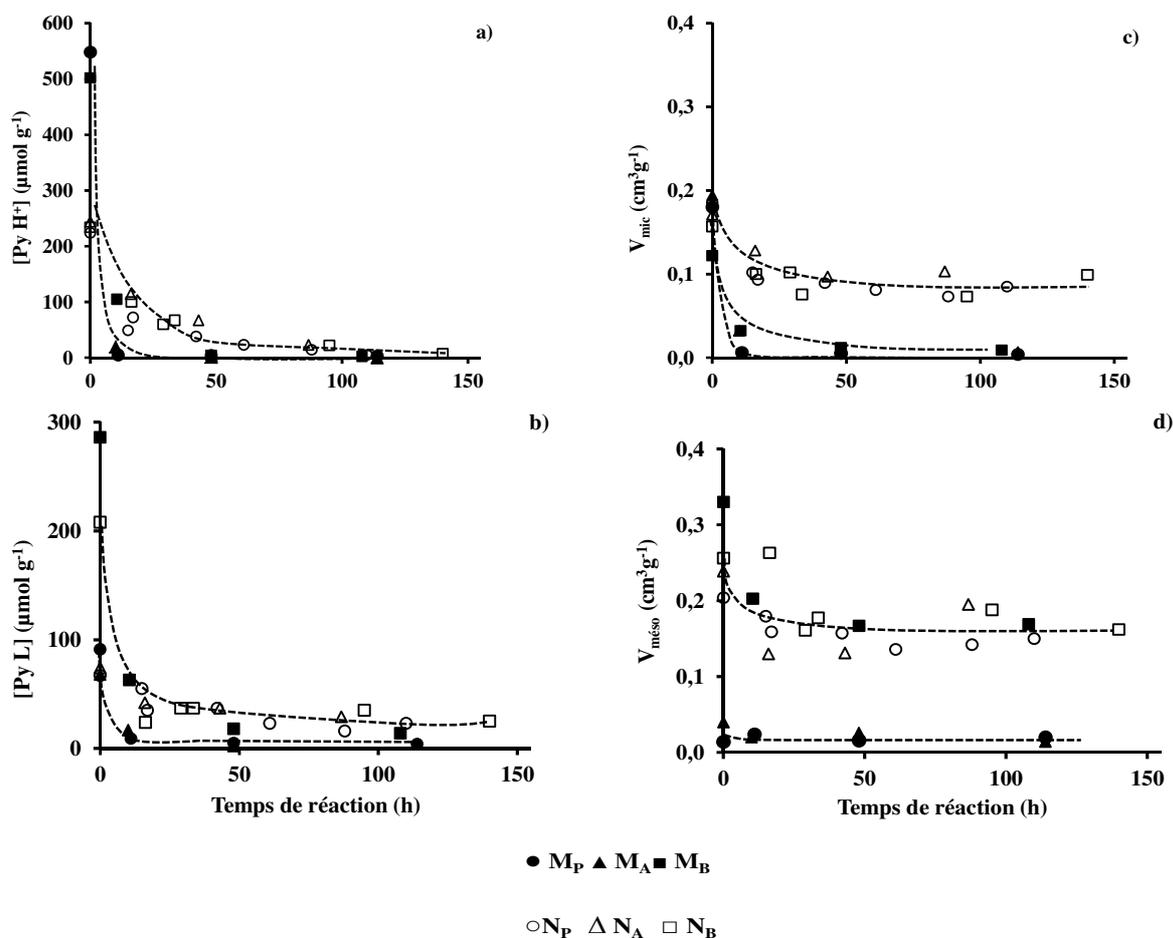


Fig. IV. 8 : Concentration en ion pyridinium [PyH⁺] (a), pyridine coordonnée aux sites de Lewis [PyL] (b), Volume microporeux (c) et mésoporeux (d) en fonction du temps de réaction (h)

III.2. Composition du coke « externe » (CE)

Le coke présent sur la surface externe de la zéolithe, appelé coke externe (CE), est analysé à partir des extraits obtenus après lavage des catalyseurs usés avec du dichlorométhane (**Fig.IV.9**) [25]. Sur la série **M**, aucune molécule n'a été détectée, et étonnement même après 140 h de réaction sur **MB**. Ce résultat est très surprenant puisque la diminution de plus de 40 % du volume mésoporeux (**Fig.IV.8d**), tout comme la teneur élevée en coke (16 %, **Fig. IV 7**) indiquent qu'une quantité importante de molécule est localisée en surface externe.

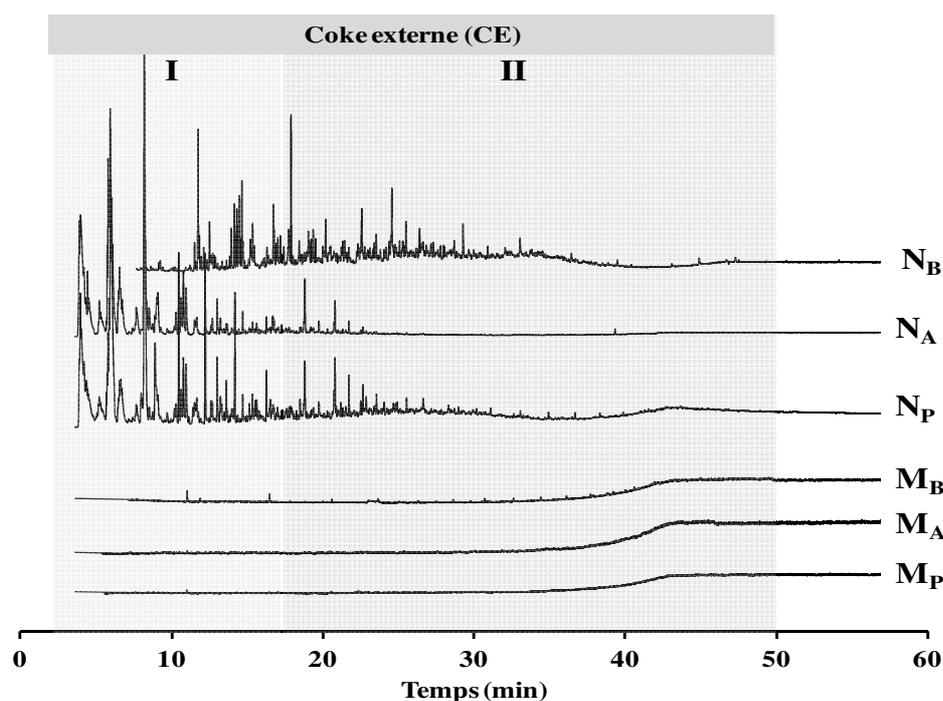


Fig. IV. 9 : Chromatogramme de coke localisé à la surface externe après 10 h et 60 h de réaction, respectivement pour les micro- (**M_P**, **M_A**, **M_B**) et nano- (**N_P**, **N_A**, **N_B**) zéolithes HZSM-5

Leur rétention n'est pas liée à des contraintes stériques, de par leur localisation dans les mésopores, elle est due à une forte physisorption ou chimisorption. Le spectre infra-rouge de la région des hydroxyles avant et après 140 h de réaction (**Fig.IV.10**) montre que la totalité des hydroxyles pontés (3609 cm^{-1}) et des silanols externes (3740 cm^{-1}) sont neutralisés. Ces

composés restent encore adsorbés même à haute température (350 °C). On note également l'apparition de nouvelles bandes à 2972 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2931 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2874 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$), indiquant que le coke est constitué de noyaux aromatiques alkylés [26]

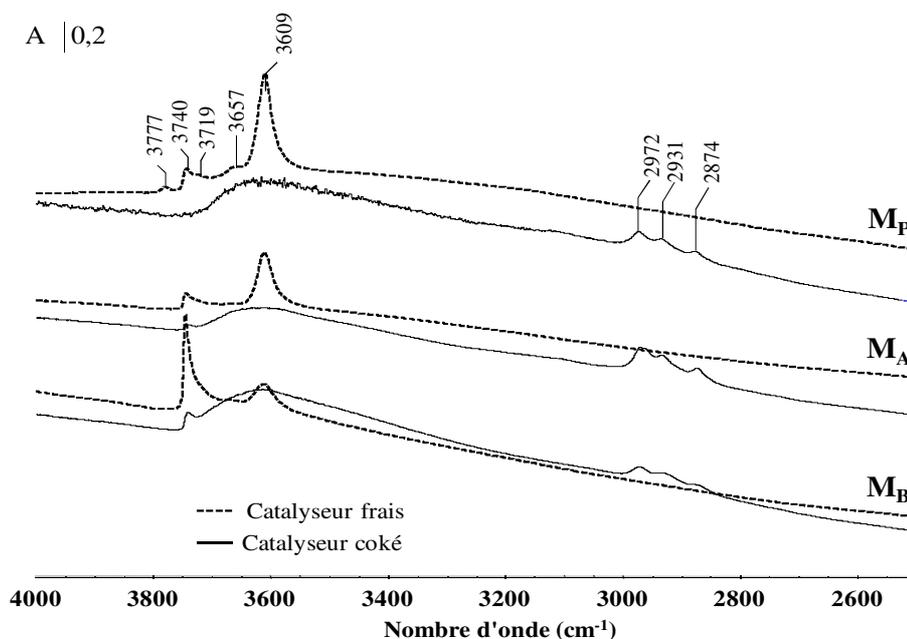


Fig. IV. 10 : Variation des bandes silanol et hydroxyle avec le cokage ; avant réaction (traits en pointillés) et après réaction (traits pleins)

La diminution des sites de Lewis indique également qu'une partie importante des molécules de coke est coordonnée sur ces sites acides (Fig.IV.8b). La non-détection des molécules de coke par extraction avec le dichlorométhane peut également signifier que les molécules constituant le CE sont très légères, donc très volatiles. Après l'extraction, une étape de concentration par évaporation est nécessaire, provoquant alors l'élimination des molécules comme les BTX (benzène, toluène, xylènes). Le coke externe sur M_B est probablement constitué de produits de réactions (A_7 - A_9). Un « stripping » à l'azote pourrait alors s'avérer un moyen utile pour récupérer la mésoporosité.

Les molécules extraites de la surface externe des zéolithes N sont paradoxalement plus variées et plus « lourdes ». On peut trouver des paraffines ($n > 10$), des naphthènes,

alkylbenzènes, des indènes, des benzocyclohexanes et des naphthalènes (**Fig. IV.9**). Ces molécules qui sont des précurseurs de coke ont une densité estimée à $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$.

III.3. Composition du coke « interne » (CI)

La structure des molécules piégées à l'intérieur des pores de la zéolite, c'est-à-dire le coke interne (**CI**), est déterminée après minéralisation de la matrice zéolithique par une solution dans l'acide fluorhydrique concentrée. Les molécules ainsi libérées sont alors analysées en GC-MS après une extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane [25]. Toutes les molécules sont solubles dans le solvant d'extraction. L'analyse des spectres GC-MS (**Fig. IV. 11**) montre que les molécules de coke peuvent être regroupées en quatre familles suivant le nombre de cycle d'aromatiques. Il y a des : alkylbenzènes (*I*), alkyl-naphthalènes (*II*), alkyl-phénanthrènes ou-anthracènes (*III*) et alkylpyrènes (*IV*). Les tailles de ces familles varient entre les dimensions des ouvertures de pores (0,55 nm) et celles des intersections des canaux (0,8 à 0,9 nm) de la zéolithe H-ZSM-5. Il est important de noter que ces molécules sont similaires à celles trouvées dans le craquage du méthylcyclohexane (**Fig. III. 11**). Ce qui illustre que la taille et la nature du coke sont avant tout déterminées par le système poreux de la zéolithe : la formation de coke suit donc bien un mécanisme de *sélectivité de forme* [7]. La principale différence concerne le degré de substitution des noyaux benzéniques : il est plus élevé avec l'éthanol en raison de la réaction d'alkylation possible entre cet alcool et les noyaux aromatiques.

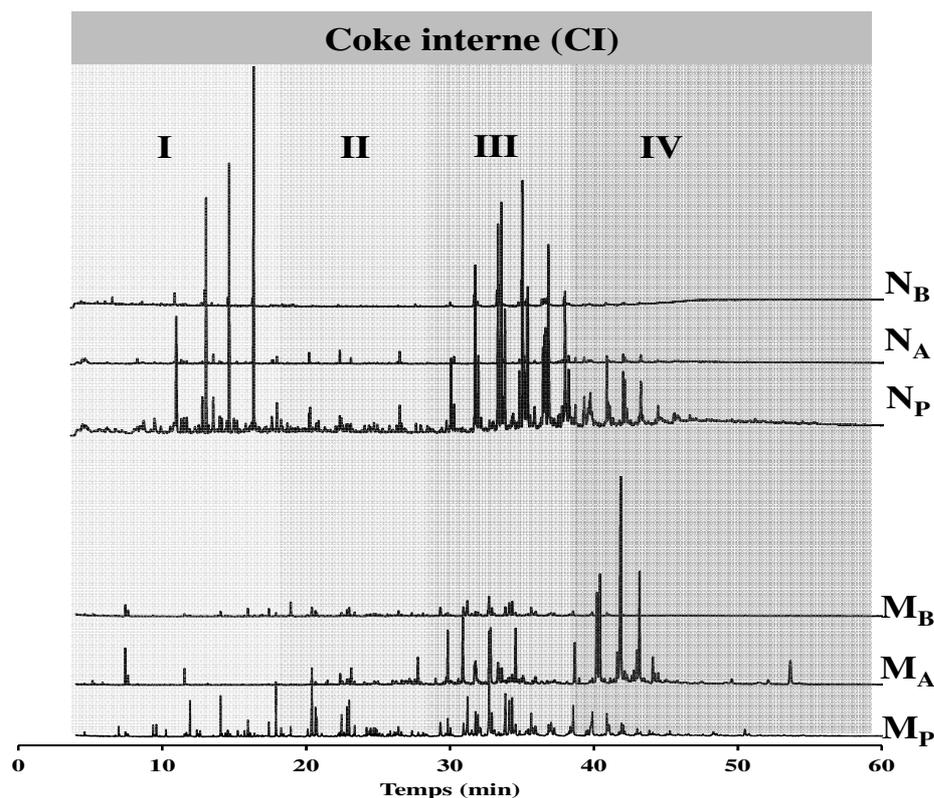


Fig. IV. 11 : Chromatogrammes de coke soluble dans le CH₂Cl₂ extrait après 10 h et 60 h de réaction, respectivement pour les micro- (M_P, M_A, M_B) et nano- (N_P, N_A, N_B) zéolithes HZSM-5.

Le CI sur la série M se compose de toutes les familles alors que sur la série N il est constitué seulement des familles I et III. Les masses molaires moyennes du coke interne pour les séries M et N, sont de 200 et 180 g. mol⁻¹, respectivement. Quant à leurs densités, elles sont égales et estimées à 1,1 g.cm⁻³.

III.4. Conclusion

Les principales différences entre les nano- et les micro-zéolithes sont une vitesse de cokage et une quantité de coke plus faibles. Ces différences sont liées: *i*) à la diminution du nombre de sites acides de Brønsted (Tableau IV.1) responsables de la formation des précurseurs de coke, *ii*) à un chemin diffusionnel plus court, ce qui évite les réactions successives responsables de la formation du coke en facilitant le transport des produits de

réaction vers la surface externe), *iii*) à la qualité des cristaux, c'est à dire la présence de silanols et de sites de Lewis [27,28]. L'accumulation plus importante de coke observée pour la zéolithe M_B , est probablement liée à l'augmentation du nombre de silanols et des sites acides de Lewis formés lors de la désilication. Ces sites sont considérés comme des pièges pour les produits désorbés [22,27,28]. La combinaison des mesures du coke internes et externes, indique que, dans le cas des zéolithes M_P et M_A , toutes les molécules de coke sont piégées dans les micropores, alors que pour M_B , les molécules de coke plus légères localisées dans les mésopores sont fortement absorbées sur des sites acides de Lewis ou piégées sur les silanols.

IV. Mode de cokage

A partir de la masse molaire moyenne du coke sur M_P (200 g.mol^{-1}) et de la teneur massique de carbone déposé, il est possible de calculer la concentration en molécule piégée. Pour une valeur de 8 % de carbone (**Fig. IV.7**), la concentration en coke est égale à $400 \mu\text{mol.g}^{-1}$ ce qui représente environ $2/3$ des sites acides de Brønsted de M_P . Comme toutes les molécules sont localisées dans les micropores, cela implique qu'une seule molécule de coke affecte plus d'un site protonique. La toxicité de ce coke est alors supérieure à 1, tout comme celui formé lors du craquage du méthylcyclohexane dont la toxicité est égale à 1,2 (**Fig. III.14**). De même, en prenant en compte la densité moyenne du coke de $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$, le volume occupé dans les micropores peut être estimé à environ $0,07 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, soit seulement $2/5$ du volume microporeux du catalyseur frais. Comme le volume microporeux accessible est presque nul, cela confirme que les molécules de coke piégées au niveau des intersections des pores bloquent complètement l'accès aux canaux, sans occuper la totalité du volume microporeux [29].

En utilisant le volume résiduel et en supposant que le coke interne occupe réellement seulement 2/5 du volume inaccessible, il est donc possible d'estimer sa quantité sur tous les échantillons. Les calculs sont reportés **Fig. IV.12a**.

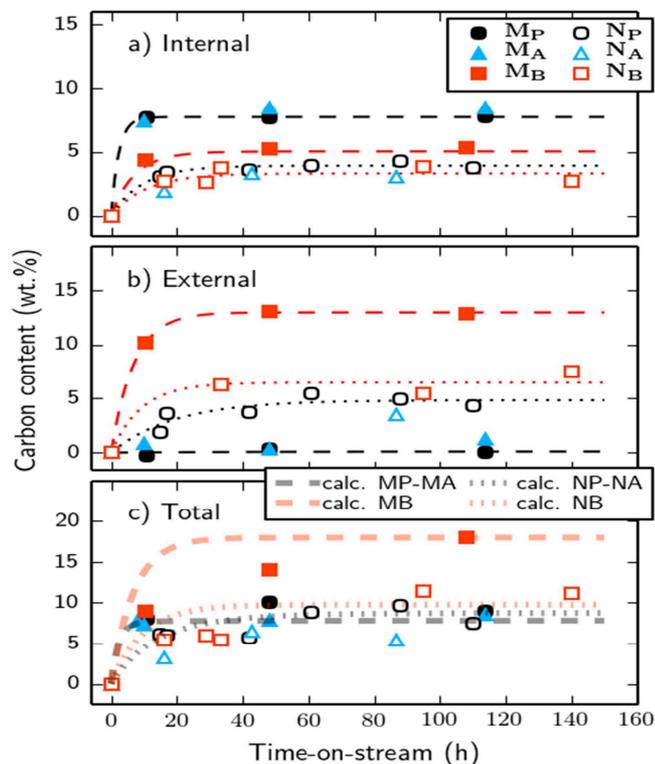


Fig. IV. 12 : Evolution du coke interne (a), externe (b) et total (c) en fonction du temps de réaction (Time On Stream)

Notons que des valeurs très similaires sont trouvées en utilisant l'acidité de Brønsted résiduelle en ne considérant que les sites internes (**Fig. IV.13**). Leur nombre est estimé en soustrayant le nombre total de sites de Brønsted déterminés par adsorption de pyridine, à ceux quantifiés par collidine (**Tableau IV .1**).

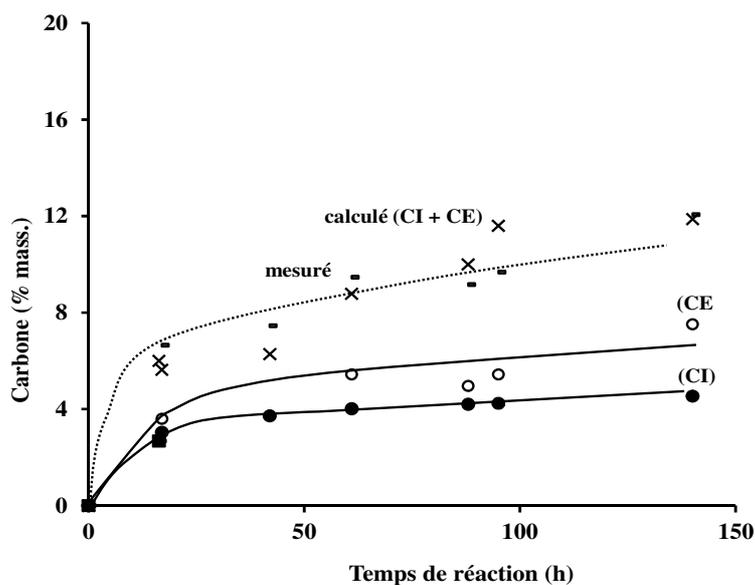


Fig. IV. 13 : Evolution du pourcentage massique (mass.) de carbone interne (CI●) et externe (o) calculé à partir de l'acidité résiduelle et des propriétés du coke en fonction du temps de réaction (h) sur les nano-zéolithes HZSM-5; Comparaison du carbone mesuré (-) et calculé (x).

Sur les zéolithes nanométriques (N), le rapport entre la concentration des molécules de coke et le nombre de sites acides empoisonnés est de 1, ce rapport diminue à 2/3 dans le cas des catalyseurs micrométriques. La taille des cristallites a un impact sur le cokage ; il passe d'un mode exclusivement de type empoisonnement sur les nanocristaux à un mode de type blocage partiel sur les microcristaux. Cela peut s'expliquer par une meilleure accessibilité des sites acides sur les petits cristaux et une plus faible densité de sites. En effet, sur la série N, la croissance du coke interne s'arrête lorsque tous les sites acides sont empoisonnés, tandis que pour les zéolithes de taille micrométrique, une partie des sites acides non encore empoisonnés deviennent non accessibles lorsque environ 40 % du volume microporeux est occupé.

V. Quantification du coke externe (CE)

La **Fig. IV. 12a.** montre que sur **M_B** et sur la série **N**, la quantité de coke interne est inférieure à 5 % massique, alors que la quantité totale du coke est beaucoup plus importante en raison du dépôt de coke sur la surface externe. En considérant une densité de $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le **CE**, la quantité de carbone déposée à l'extérieur des micropores peut être estimée à partir du volume mésoporeux occupé (**Fig. IV. 8d**). Les résultats sont reportés **Fig. IV. 12b**. La teneur en **CE** est proche de zéro pour **M_P** et **M_A**, et atteint 13 % massique sur **M_B**. Les sommes des teneurs du coke interne et externe calculés pour **M_P** et **M_A** correspondent à la quantité totale de carbone mesurée expérimentalement. Cette méthode a donc été étendue à tous les catalyseurs. Les valeurs calculées sont encore très proches des données expérimentales, validant alors la méthodologie pour discriminer les teneurs en coke interne et externe. La différence dans le cas de la zéolithe **M_B** est due à une nature différente du coke externe puisqu'il se compose probablement de molécules de coke légères très fortement adsorbées soit sur les sites acides de Lewis ou sur les silanols. En supposant une densité de coke externe d'environ $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ au début de la réaction qui augmente progressivement à $0,8 \text{ g.cm}^{-3}$ au bout de 100 h, la teneur totale en carbone s'intègre parfaitement aux données expérimentales.

Cette répartition sur les proportions entre coke interne et externe peut être expliquée par une désorption et un transport rapide des précurseurs de coke favorisés sur des cristaux de taille nanométrique et sur les zéolithes mésoporeuses (**M_B**). Par contre, sur la zéolithe purement microporeuse **M_P**, ces précurseurs subissent des réactions secondaires successives pour former des composés polyaromatiques tels que le pyrène, qui contribuent alors à l'obstruction des micropores. Toute réduction de la longueur du chemin de diffusion, en plus associée à un plus petit nombre de sites acides, limitent fortement le nombre de

transformations consécutives conduisant au coke. Par conséquent, la croissance du coke est fortement limitée par la création des mésopores dans les zéolithes micrométriques.

VI. Effet des propriétés texturales sur les températures de régénération

La combustion du coke est le moyen le plus simple pour régénérer les catalyseurs zéolithiques. La **Fig. IV. 14** compare les courbes d'allumage (*Light-off*) obtenues en ATD-ATG lors de l'oxydation des zéolithes usées des séries **M** et **N**. Tous les catalyseurs sont cokés à hauteur de 8 % massique. Il est néanmoins important de noter que les températures de combustion sont indépendantes de la teneur en carbone. Le CO₂ et H₂O sont les principaux produits de combustion, quelques traces de CO ont également été détectées.

L'efficacité de la régénération dépend avant tout de la taille des cristallites (**Fig.IV.14**). Les T₉₀ et T₅₀, températures pour lesquelles 90 % et 50 % du coke sont éliminés, sont inférieures de plus de 100 °C sur **N_P** par rapport à **M_P** (**Tableau IV. 2**). L'allure de la courbe d'allumage de **M_P** est très classique, elle a une forme d'un S, celle de **N_P** l'est moins ; elle ressemble à deux S superposés.

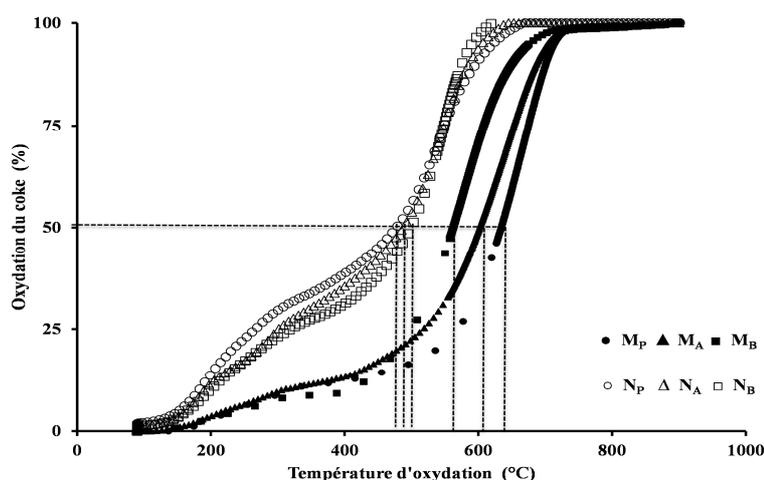


Fig. IV. 14 : Courbes d'allumage pour les catalyseurs utilisés (8 % massique de coke) lors de l'oxydation en température programmée (10 % O₂ / He) du coke. Les températures indiquées des light-off, T₅₀ correspondent à une perte de 50 % de la teneur en coke initial. (M_P, M_A, M_B : symboles pleins) et nano- (N_P, N_A, N_B : symboles vides) zéolithes HZSM-5; parentes (P: ●, ○) et hiérarchisées (A: ▲, △ et B: ■, □)

Tableau IV. 2: Températures de combustion (T₅₀ and T₉₀) tirées des courbes d'allumage

Catalyseurs	M _P	M _A	M _B	N _P	N _A	N _B
T ₅₀ (°C)	635	606	569	480	488	503
T ₉₀ (°C)	709	694	657	598	591	584

Sur M_P, toutes les molécules de coke sont localisées dans les micropores, alors que sur N_P 50 % est dans les micropores et 50 % dans les mésopores. Le CE, plus léger et plus accessible à l'oxygène, brûle alors à plus basse température que le CI. La présence de macropores interconnectés aux micropores de M_P permet de diminuer la température de combustion de 15 °C et celle de mésopores de plus de 50 °C. Le CE sur M_B semble plus difficile à brûler que celui présent sur la série N. Cette différence provient probablement de la nature des mésopores : ils sont sur N_P intergranulaires alors que sur M_B, ils sont intracristallins.

Conclusion

Lors de la transformation de l'éthanol en hydrocarbures à 350 °C et 3,0 MPa sur HZSM-5, des réactions secondaires indésirables se produisent conduisant à la formation de composés carbonés communément appelé coke. La composition du coke est étroitement liée aux dimensions et à la forme des pores de la zéolithe HZSM-5 (*réaction de sélectivité de forme*); les structures des molécules piégées sont limitées aux polyalkyl-benzènes, -naphènes, -anthracène et -pyrènes. La vitesse de cokage dépend des propriétés texturales des zéolithes et plus particulièrement de la longueur du chemin de diffusion dans les micropores. Sur HZSM-5, le cokage se produit principalement par empoisonnement, bien que dans les grands cristaux riches en aluminium, le blocage des pores peut également être présent. Mais la durée de vie du catalyseur n'est pas corrélée à la vitesse de cokage, elle dépend *i*) de la surface externe puisque la conversion de l'éthanol se fait principalement par catalyse en bouche de pores, *ii*) de la longueur du chemin de diffusion dans les micropores ; plus elle est petite, plus facile est la désorption des précurseurs de coke vers la surface externe évitant alors la formation autocatalytique de molécules polyaromatiques très toxiques. L'ajout de macropores par traitement fluorure ou de mésopores par traitement alcalin sur la zéolithe de taille micrométrique sont des moyens simples pour augmenter le nombre de bouches de pores et réduire ainsi la longueur du chemin de diffusion. Mais le moyen le plus efficace pour augmenter significativement le nombre de bouches de pores est la réduction de la taille des cristallites des zéolithes. La plus grande longévité (> 100 h) du catalyseur, est obtenue, malgré l'empoisonnement total des sites acides, sur les nano-zéolithes hiérarchisées. Sur toutes les zéolithes hiérarchisées la diminution moyenne de la longueur du chemin de diffusion favorise la désorption des produits hors des micropores. Des expériences de désorption ont montré que la longueur du chemin de diffusion est divisée en moyenne par 4 après la hiérarchisation de

zéolithes HZSM-5 en milieux alcalin et cela quelle que soit la taille de cristallite de leur parent (250 nm ou 17 x 4 x 4 μm). Les performances supérieures des nano zéolithes sont clairement reliées à une distribution beaucoup plus petite et plus nette de la longueur de leurs chemins de diffusion, combiné intrinsèquement avec la plus grande qualité des cristaux maintenant produits avec des structurants organiques. Cette conclusion importante indique que pour les applications comme la transformation des alcools en hydrocarbures, les nano cristaux de zéolithes sont à privilégier. Cela implique également que de nouvelles améliorations [30,31] sur les procédures de hiérarchisation actuelles par traitements post-synthèses devraient se concentrer sur l'établissement d'un réseau mésoporeux-microporeux plus uniformes et mieux interconnectés [32]. D'autres possibilités d'améliorations pourraient également provenir de zéolithes de taille nanométrique synthétisées en milieu fluorure; leurs cristaux sont pratiquement dépourvus de défauts, ce qui réduit encore la croissance et l'immobilisation de précurseurs de coke [33]. Le coke externe a peu d'effet sur la sélectivité et aucune sur la stabilité du catalyseur. Les zéolithes de taille nanométrique peuvent maintenant être synthétisées avec des distributions de taille de particules très fines, leur mésoporosité intercrystalline résultante et les longueurs de leur chemin de diffusion dans les micropores sont donc plus uniforme que par des approches « *top-down* » actuelles (lessivage caustique et fluorure). Elles sont donc intrinsèquement moins sujettes à produire le coke toxique (coke interne). L'augmentation du nombre de bouche de pores offre également un avantage lors de la régénération du catalyseur par combustion du coke: la circulation des molécules de réactifs (l'oxygène par exemple) et les produits de combustion (CO_2 , H_2O , divers composés oxygénés, ...) est grandement facilitée et les dommages collatéraux (par exemple le *steaming* par la vapeur d'eau) lors d'un processus fortement exothermique sont minimisés. Enfin, soulignons que comme dans toute d'autre réaction de transformation d'hydrocarbures sur zéolithes, la formation du coke et son élimination par combustion peuvent être optimisées par un design

*Chapitre IV : Impact de la hiérarchisation sur la stabilité du coke « actif » -
Transformation de l'éthanol sur HZSM-5*

rationnel des propriétés des zéolithes en utilisant des nouvelles méthodes de préparation associées à des caractérisations avancées.

Références bibliographiques

- [1] M. Guisnet, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 182-183 (2002) 367-382.
- [2] N.Y. Chen, W. E. Garwood, F. G. Dwyer, *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, M. Dekker, New York, (1996).
- [3] Z. Da, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal., A: Gen.* 182 (1999) 407-411
- [4] I. Ferino, R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, P. Magnoux, M. Guisnet, *Appl. Catal. A: Gen.*, 183 (1999) 303-316.
- [5] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjorgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 5810-5831
- [6] L. Pinard, K.B. Tayeb, S. Hamieh, H. Vezin, C. Canaff, S. Maury, O. Delpoux, Y. Pouilloux, *Catal. Tod.*, 218-219 (2013) 57-64
- [7] L.D. Rollmann, *J. Catal.*, 47 (1977) 113-121.
- [8] J. Kim. M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.*, 269 (2010) 219-228.
- [9] D.A. Young. *Hydrocarbon conversion process and catalyst comprising a crystalline alumino-silicate leached with sodium hydroxide*, (1967). US Patent 3, 326,797
- [10] D. Verboekend, C. T. Keller, M. Milina, R. Hauert, J. Pérez-Ramírez, *Chem. Mater.*, 25 (2013) 1947-1959.
- [11] J. S Lin, J. J Wang, J. Wang, I. Balasamy, J. Rabindran, A. Aitani, S. Al-Khattaf, T. C. Tsai, *J. Catal.* 300 (2013) 81-98
- [12] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 879-890.
- [13] L. Tosheva, V. P. Valtchev, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 2494-2513
- [14] S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *Science*, 283 (1999) 958-960
- [15] G. Leofantia, M. Padovanb, G. Tozzolac, B. Venturellic, *Catal.Tod.*,41 (1998) 207-219
- [16] T. Armaroli, L.J. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev J. Patarin, G. Busca, *Appl. Catal. A: Gen.*, 306 (2006) 78-84
- [17] T. Meng, D. Mao, Q. Guo, G. Lu, *Catal.Comm.*, 21 (2012) 52-57
- [18] N. Viswanadham, S. K. Saxena, J. Kumar, P. Sreenivasulu, D. Nandan, *Fuel*, 95 (2012) 298-304
- [19] G. Engelhardt, D. Michel, *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*. Wiley, Chichester and New York, (1987)
- [20] A. Corma, V. Fornes, F. Rey, *Appl. Catal.*, 59 (1990) 267-274

- [21] F. Thibault-Starzyk , I. Stan, S. Abelló, A. Bonilla, K. Thomas, C. Fernandez, J.-P. Gilson , J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.*, 264 (2009) 11-14
- [22] F. Ngoye, L. Lakiss, Z. Qin, S. Laforge, C. Canaff, M. Tarighi, V. Valtchev, K. Thomas, A. Vicente, J.-P. Gison, Y. Pouilloux, C. Fernandez, L. Pinard, *submitted to J. Catal.*
- [23] F. Ferreira Madeira, K. Ben Tayeb, L. Pinard, H. Vezin, S Maury, N Cadran, *Appl. Catal. A. Gen.* 443-444 (2012) 171-180.
- [24] R.F. Sullivan, C.J. Egan, G.E. Langlois, R.P. Sieg, *J. Am Chem. Soc.*, 83 (1961) 1156-1160
- [25] P. Magnoux, P. Roger, C. Canaff, V. Fouché, N.S. Gnep ; M. Guisnet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 34 (1987) 317-334.
- [26] H.S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, M. Guisnet, *Micro. Meso. Mater.*, 38 (2000) 197-205
- [27] K. Barbera, F. Bonino, S. Bordiga, T. V. W. Janssens, P. Beato, *J. Catal.*, 280 (2011) 196-205
- [28] F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, J.-P Gilson, *Catal. Tod.*, 70 (2001) 227-241
- [29] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro (Eds), *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, Imperial College Press, London, (2011).
- [30] F. C. Meunier, D. Verboekend, J.-P Gilson, Johan C. Groen, J. Pérez-Ramírez, *Micro.Meso. Mater.*, 148 (2012) 115 -121
- [31] I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, *Chem. Soc. Rev.*, 42 (2013) 3671-3688
- [32] S. Mintova, J.-P. Gilson, V. Valtchev. *Advances in nanosized zeolites, Nanoscale*, 5, (2013) 6693-6703
- [33] Z. Qin, L. Lakiss, L. Tosheva, J.-P. Gilson, A. Vicente, C. Fernandez, and V. Valtchev, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 257-264.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Le craquage de MCH et la conversion de EtOH en hydrocarbures sont deux réactions complexes pouvant aboutir à des produits non désorbés appelés de manière générique « coke ». Ces produits sont responsables de la désactivation des catalyseurs. L'objectif de cette thèse, comme celui du programme ANR **HiZeCoke**, est de développer des nouveaux matériaux résistants au cokage. Pour cela deux séries de zéolithes HZSM-5 de taille de cristallites différentes (**micrométrique** et **nanométrique**) ont été **hiérarchisées** par des traitements fluorure et alcalin.

Le tableau ci-dessous compare la stabilité des différents catalyseurs utilisés dans les deux réactions modèles ainsi que la nature, la localisation et la toxicité du coke. Quelle que soit la réaction considérée, la stabilité des catalyseurs est intrinsèquement liée à leurs propriétés texturales, elle augmente surtout avec la diminution de la taille des cristallites et elle peut être optimisée par l'ajout d'une porosité secondaire. Notons que la réaction de transformation de EtOH est beaucoup plus sensible aux modifications des propriétés texturales que celle du craquage de MCH. Sur MCH, les différences dans les performances catalytiques et la désactivation entre les zéolithes conventionnelles (« parents ») et hiérarchisées sont très faibles alors qu'elles augmentent considérablement dans le cas de la conversion de EtOH en hydrocarbures. Cette différence entre MCH et EtOH est-elle liée à la nature des réactifs ? A la différence de température de réaction : 350°C avec EtOH et 450°C avec MCH ? A la différence de la nature des sites acides (force, densité, localisation, ...) catalysant chaque réaction ? Nous pouvons néanmoins retenir que la stabilité des catalyseurs dans le cas de EtOH est fortement liée au nombre des **bouches de pore**. Plus le catalyseur a de bouches de pores plus il est stable.

La **nature**, la **localisation** et la **toxicité** (Tox) du coke formé au cours de ces réactions (MCH et EtOH) ont été déterminées grâce à des méthodes d'extraction et des techniques

d'analyses du coke bien maîtrisées au sein du laboratoire. La composition et la localisation du coke dépendent nettement des propriétés texturales des zéolithes (taille des cristallites, présence de mésopores-macropores). De ces deux paramètres dépend en revanche le caractère plus ou moins toxique du coke. Ainsi, sur les zéolithes de taille micrométrique purement microporeuses, le coke est localisé dans les pores et est constitué principalement d'alkylphénanthrènes et alkylpyrènes (coke « *lourds* »). Sur les zéolithes présentant une porosité secondaire (inter ou intracristalline) le coke localisé à la fois dans les pores et à la surface externe est constitué majoritairement d'alkylbenzènes et alkylnaphtalènes (coke « *léger* »). Le coke localisé dans les canaux et intersection de la zéolithe HZSM-5 est plus toxique ($Tox \geq 1$) que celui situé en surface externe ($Tox < 1$). La combinaison des données du coke (pourcentage de carbone, masse molaire moyenne et densité) avec celles tirées de l'adsorption d'azote sur les catalyseurs cokés rend la quantification du coke interne et externe possible. Il est maintenant clair que l'on ne peut plus utiliser d'une manière générique le mot coke, mais dorénavant il faudrait parler des cokes.

La réduction du chemin de diffusion offre également un avantage lors de la régénération des catalyseurs par combustion du coke. Une circulation plus rapide de l'oxygène et des produits de combustion du coke (CO_2 , H_2O , divers composés oxygénés, ...) permet de réduire les températures de régénération.

Enfin, un meilleur design des catalyseurs à base de zéolithe par des techniques de synthèse adaptées permettrait d'augmenter leurs performances catalytiques et de limiter la désactivation.

Conclusion générale

Tableau: Bilan Comparatif entre le craquage du **MCH** et la conversion de l'éthanol en hydrocarbures (**ETH**)

	Méthylcyclohexane (MCH)					Ethanol (ETH)			
	Porosité	Stabilité	Localisation du coke	Nature du coke	Toxicité	Stabilité	Localisation du coke	Coke	Toxicité
Microcristaux HZSM-5 (5 x 2 x 1 µm)									
« Parent » M_P	Microporeux	Très faible	Micropores	« Lourds »	≥ 1	Très faible	Micropores	« Lourds »**	≥ 1
Hiérarchisée M_A	Macro-micro	Très faible	Micropores	« Lourds »	≥ 1	Faible	Micropores	« Lourds »**	≥ 1
Hiérarchisée M_B	Méso-micro	faible	Méso- + Micropores	« Léger »	≥ 1	moyenne	Méso- + Micropores	« Léger »**	< 1
Nanocristaux HZSM-5 (45nm)									
« Parent » N_P	Méso-micro	élevée	Mésopores	« Léger »	< 1	élevée	Mésopores	« Léger »**	< 1
Nano- hiérarchisées (N_A, N_B)	Méso-micro	élevée	Mésopores	« Léger »	< 1	Très élevée	Mésopores	« Léger »**	< 1

A et **B** : Traitements de **P** (**micro** ou **nano**) en milieu **fluorure** et **alcalin**, respectivement

Coke « Lourds » : Alkylphenanthrènes/antracènes et Alkylpyrènes

Coke « Léger » : Alkylbenzènes et Alkylnaphtalènes

** Coke plus alkylé