
THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

FACULTÉ DES SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

École Doctorale : Ingénierie Chimique, Biologique et Géologique
Secteur de Recherche : Chimie Organique, Minérale et Industrielle

Présentée par :

Vânia SANTOS

**CARACTÉRISATION ET MODIFICATION DE L'ACIDITÉ
RÉSIDUELLE DE ZÉOLITHES CATIONIQUES**

Directeur de Thèses : **Patrick MAGNOUX**, Directeur de Recherche, Université de Poitiers
Karin Barthelet, Ingénieur de Recherche, IFP

Soutenance prévue le 29 Septembre 2008 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs : P. MASSIANI, Directeur de Recherche CNRS, UPMC Paris VI
J-P. BELLAT, Professeur, Université de Bourgogne

Examineurs : K. BARTHELET, Ingénieur de Recherche, IFP
P. MAGNOUX, Directeur de Recherche CNRS, Université de Poitiers
A. METHIVIER, Ingénieur de Recherche, IFP
S. MIGNARD, Professeur, Université de Poitiers

Remerciements

C'est impossible de faire des remerciements en une seule page pour 3 ans de thèse et 6 mois de stage, surtout dans mon cas car quand je suis arrivée à l'IFP, je ne parlais pas un mot de français et j'ai eu l'aide de gens très patients qui m'ont aidée petit à petit à m'intégrer, à apprendre le Français et à construire une vie en France.

Je veux simplement leur dire *Merci*...

Merci à Pascale Massiani, Jean-Pierre Bellat et Samuel Mignard qui ont très gentiment accepté de faire partie de mon jury de Thèse et plus particulièrement à Pascal Massiani et Jean- Pierre Bellat d'avoir bien voulu être rapporteurs.

Merci au Professeur Ribeiro qui m'a fait confiance et m'a donné la première opportunité...

Merci à Slavik Kasztelan puis à Pierre Beccat de m'avoir accueillie au sein de la direction « Catalyse et Séparation ».

Merci à Alain Méthivier qui m'a acceptée au sein de son département et Merci aussi pour ses conseils pour l'avenir.

Un énorme Merci à Karin Barthelet car il n'y a pas de mots pour décrire l'engagement de Karin à ce projet. J'ai eu de la chance d'avoir à mes côtés quelqu'un d'aussi compétent et d'aussi humain. Karin a été infatigable dans toutes les situations : quand le moral n'était pas haut et aussi dans les corrections du manuscrit. Je n'ai pas de mots pour la remercier. Cette thèse est aussi à toi !

Merci à Patrick Magnoux qui a accepté d'être mon directeur de thèse. Il a toujours trouvé du temps pour écouter mes doutes et répondre à mes questions. J'ai bien aimé nos discussions scientifiques pendant mes séjours à Poitiers.

Merci à Isabelle Gener-Batonneau qui a suivi ce travail et qui a contribué avec ses suggestions et idées.

Merci aux gens qui ont contribué avec leurs connaissances dans les différents domaines et qui m'ont ouvert la porte de leur bureau : Laurent Simon, Anne-Agathe Quoineaud, Tiziana

Remerciements

Armaroli, Michel Thomas, Renaud Revel, Nicolas Bats, Patrick Briot... *Merci* pour votre disponibilité.

Merci aux gens qui ont partagé avec moi le laboratoire. Un mot spécial pour Delphine Marti qui m'a formée au début avec beaucoup de patience, un peu en anglais, un peu en français. Je ne peux pas oublier les personnes que j'ai embêtées le plus souvent : Céline Bouvry, Christine Bounie, Pierre Balz, Monique Prigent, Alexandre Gibert, Sophie Drozd, Laurent Renaudot, Danielle Richard, Aurélie Marsallon, Eric Lido, Laetitia Giraudon et Christine Cannaf à Poitiers... J'en profite pour m'excuser du désordre que j'ai parfois provoqué.

Un *Merci très spécial* au laboratoire IR-RMN d'Anne-Agathe Quoineaud, particulièrement à Laurent Lemaître, à Emmanuelle Sorbier et à Mathieu Gilbert Vidalie. Travailler avec vous c'était un plaisir.

Merci à Julie Aguilon pour son aide dans les manips. Bonne chance pour sa thèse.

Merci à tous les collègues qui ont partagé le bureau avec moi. Spécialement David Peralta qui m'a accompagnée dans cette dernière ligne droite.

Merci à mes amis qui m'ont soutenue depuis toujours...

Merci Teresa Cacela pour ton soutien qui vient de là haut...

Merci à mes parents Augusto et Maria do Fétal à qui je dédie cette thèse. Ils sont des gens exceptionnels qui m'ont donné l'opportunité magnifique d'étudier.

Merci à toi, car avec toi c'est tout plus facile...

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	7
CHAPITRE I ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	13
I.1 Les zéolithes	13
I.1.1 Structure générale des zéolithes	13
I.1.2 Cas particulier des faujasites X et Y	14
I.1.2.1 Influence de la nature des cations	18
I.1.2.2 Influence de la teneur en eau	19
I.1.3 Propriétés acido-basiques des zéolithes	21
I.1.3.1 Nature des sites	22
I.1.3.1.1 Sites de Brønsted.....	22
I.1.3.1.2 Sites de Lewis	23
I.1.3.2 Force des sites.....	24
I.1.3.3 Influence de l'eau sur l'acidité.....	24
I.2 Caractérisation de l'acidité	25
I.2.1 Techniques physico-chimiques usuelles de caractérisation de l'acidité	26
I.2.1.1 Titrages des sites acides par des sondes basiques.....	27
I.2.1.1.1 Titrage des sites actifs en présence d'indicateurs basiques	28
I.2.1.1.2 Titrage thermométrique	30
I.2.1.1.3 Titrage catalytique	30
I.2.1.1.4 Intérêt et limitations	31
I.2.1.2 Techniques d'analyse thermique	32
I.2.1.2.1 Thermogravimétrie (TG) (ou TPD- Temperature Programmed Desorption), thermogravimétrie différentielle (DTG).....	32
I.2.1.2.2 Techniques calorimétriques : Analyse thermique différentielle (DTA), Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	34
I.2.1.3 Spectroscopie d'infrarouge (IR).....	35
I.2.1.3.1 IR- Mesure directe	35
I.2.1.3.2 IR- Adsorption des molécules sondes.....	36
I.2.1.3.3 Intérêt et limitations	39

Sommaire

I.2.1.4	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	40
I.2.1.4.1	Intérêt et limitations	41
I.2.1.5	Bilan sur les méthodes physico-chimiques.....	41
I.2.2	Réactions modèles pour la caractérisation de l'acidité	43
I.2.2.1	Intérêt et limitations de l'utilisation des réactions modèles	55
I.3	Conclusion de l'étude bibliographique	55
I.4	Références Bibliographiques.....	59
 CHAPITRE II DÉVELOPPEMENT DE LA RÉACTION MODÈLE		69
II.1	Protocole expérimental	70
II.1.1	Matériau de départ.....	70
II.1.2	Activation du solide	70
II.1.3	Test de l'activité du solide	70
II.1.4	Analyse.....	71
II.2	Détermination des conditions du domaine cinétique.....	74
II.3	Pertinence du test.....	76
II.3.1	Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles.....	77
II.3.1.1	Préparation des NaY de différentes tailles de cristallites	77
II.3.1.2	Caractérisation de l'activité des zéolithes	79
II.3.2	Distinction des NaY selon leur origine	79
II.4	Exploitation complète du test.....	81
II.4.1	Identification des produits.....	81
II.4.2	Caractérisation des solides après test	87
II.4.3	Détermination de l'ordre de la réaction.....	88
II.4.4	Détermination de l'énergie d'activation	89
II.5	Vérification du type de sites mis en jeu dans la réaction modèle	90
II.6	Conclusion.....	92
II.7	Références Bibliographiques.....	93
 CHAPITRE III ORIGINE DE LA RÉACTIVITÉ DE ZÉOLITHES Y SODIQUES		97
III.1	Nature des sites acides.....	97
III.1.1	Influence de l'introduction de H ⁺	97

Sommaire

III.1.1.1	Préparation des solides NaHY	97	
III.1.1.2	Caractérisation Physico- Chimique.....	99	
III.1.1.2.1	Caractérisation par IR.....	99	
III.1.1.2.2	Caractérisation par RMN	106	
III.1.1.2.3	Bilan	107	
III.1.1.3	Réactivité des solides NaHY et comparaison avec celle de la NaY	108	
III.1.2	Traitement à la NaOH	113	
III.1.3	Préparation des solides	113	
III.1.3.1	Réactivité des solides NaY-NaOH.....	114	
III.2	Localisation des sites acides.....	116	
III.2.1	Caractérisation des solides après test	116	
III.2.2	Traitement par TEOS	121	
III.2.3	Préparation et caractérisation physico-chimique de la zéolithe NaY-TEOS .	122	
III.2.4	Réactivité de la NaY-TEOS	125	
III.3	Conclusion.....	128	
III.4	Références Bibliographiques.....	129	
CHAPITRE IV COMPORTEMENT DES ZÉOLITHES Y SODIQUES DANS DES			
CONDITIONS INDUSTRIELLES.....			133
IV.1	Influence de l'atmosphère- Test sous air	133	
IV.1.1	Étude de la zéolithe NaY.....	133	
IV.1.2	Étude de la zéolithe NaHY.....	138	
IV.1.3	Bilan	140	
IV.2	Effet de l'hydratation du solide.....	142	
IV.2.1	Préparation des solides	142	
IV.2.2	Caractérisation de l'activité via le test au 1-dodécène.....	145	
IV.2.2.1	Vérification de la non déshydratation du solide lors du test.....	145	
IV.2.2.2	Impact du taux et du mode d'hydratation.....	146	
IV.2.2.2.1	Cas des NaY partiellement réhydratées (déshydratation complète suivie d'une reprise en eau).....	146	

Sommaire

IV.2.2.2.2 Cas des NaY partiellement déshydratées (activation à des températures inférieures à 450 °C)	150
IV.2.2.3 Discussion sur la variation d'activité des deux séries de NaY différemment hydratées	152
IV.2.2.4 Impact de l'activité initiale du solide : comparaison NaY/NaHY.....	155
IV.2.2.4.1 Cas des NaHY-2,4 % partiellement réhydratées (déshydratation complète suivie d'une reprise en eau)	155
IV.2.2.5 Cas des NaHY partiellement déshydratées (activation à des températures inférieures à 450 °C)	157
IV.2.2.6 Comparaison des séries de NaHY et NaY partiellement hydratées.....	158
IV.2.3 Bilan	161
IV.3 Références Bibliographiques.....	163
CHAPITRE V INFLUENCE DE LA NATURE DU CATION COMPENSATEUR DE CHARGE DANS LES ZÉOLITHES Y.....	167
V.1 Échange de sodium par des cations monovalents (alcalins).....	167
V.1.1 Préparation des solides	167
V.1.2 Caractérisation physico-chimique	169
V.1.3 Détermination de l'activité résiduelle	170
V.1.4 Bilan	175
V.2 Échange de sodium par des cations multivalents (alcalino-terreux et lanthanides).....	175
V.2.1 Préparation des solides	175
V.2.2 Caractérisation physico-chimique	177
V.2.3 Détermination de l'activité résiduelle	178
V.2.3.1 Influence de la nature du cation	178
V.2.3.2 Influence du taux d'échange	187
V.2.4 Bilan	190
V.3 Tentative de baisse de l'activité des zéolithes partiellement échangées par des cations multivalents.....	191
V.3.1 Neutralisation	191

Sommaire

V.3.2	Préparation de solides non actifs	198
V.4	Conclusion.....	203
V.5	Références Bibliographiques.....	204
CHAPITRE VI EXTENSION DU TEST AUX ALUMINES		207
VI.1	Rappels bibliographiques sur les alumines de transition	208
VI.1.1	Généralités et synthèse des alumines	208
VI.1.2	Acido-basicité des alumines.....	211
VI.2	Caractérisation de l'activité des alumines par la réaction d'isomérisation du 1-dodécène	215
VI.2.1	Activation des alumines	215
VI.2.2	Test au 1-dodécène.....	217
VI.3	Conclusion.....	223
VI.4	Références Bibliographiques.....	225
CHAPITRE VII CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....		229
ANNEXE A ÉCHANGE IONIQUE		237
A1	Calcul de la masse de sel à utiliser : cas des cations monovalents	240
A2	Calcul de la masse de sel à utiliser : cas des cations multivalents.....	242
ANNEXE B DRX DES NAY SYNTHÉTISÉES À L'IFP.....		245
ANNEXE C ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE.....		247
ANNEXE D EXTRACTEUR DE SOXHLET		249
ANNEXE E PERTE AU FEU (PAF).....		251
ANNEXE F DOSAGE KARL FISHER		253
ANNEXE G EXPOSÉ DÉTAILLÉ DU SUJET DE THÈSE		255

Sommaire

G.1	Problématique	255
G.2	État de l'art	255
G.3	Programme de travail	259
G.4	Références Bibliographiques.....	261
ANNEXE H LISTE DES PUBLICATIONS ET BREVETS.....		263
H.1	Publications.....	263
H.2	Brevets.....	263

Introduction générale

Parmi les procédés de séparation ou de purification mis en oeuvre, nombreux sont ceux qui utilisent des zéolithes sous forme cationique (séparation de xylènes, séparation des n-paraffines, séparation N₂/O₂). Leurs principes reposent soit sur une sélectivité de forme ou de taille, soit sur une affinité particulière de l'un des constituants de la charge pour les cations. Dans la mesure où le procédé ne met en jeu aucunes réactions chimiques, celles-ci sont à éviter. En effet, toute transformation de composés de la charge conduira à une baisse de rendement. De plus, les produits formés pourront potentiellement bloquer la porosité ou être à l'origine de l'apparition de coke, entraînant un vieillissement prématuré du tamis. Ces phénomènes indésirables sont d'autant plus fréquents que la zéolithe possède des sites actifs. Comme la réactivité de ces solides est souvent associée dans la littérature à leur acidité, les zéolithes cationiques à cations monovalents ne devraient pas, en théorie, présenter ce genre de problème. Cependant, beaucoup possèdent malgré tout une réactivité résiduelle qui pourrait être suffisante pour influencer la tenue dans le temps du solide. Il apparaît donc nécessaire d'être en mesure de la maîtriser, ce qui passe par sa connaissance précise.

Dans la littérature, la réactivité et plus particulièrement l'acidité des zéolithes (le plus souvent sous forme protonique) a été très largement étudiée via des réactions modèles d'isomérisation d'alcènes et/ou des méthodes physiques (suivi de désorption de molécules sondes par TPD ou calorimétrie, titrages, analyses RMN ou IR des solides tels quels ou après adsorption de molécules sondes). Dans de nombreux cas, les auteurs parviennent à distinguer les sites actifs selon leur nature, à déterminer leur distribution en force et à les quantifier. On remarque également que la réactivité des solides varie de manière conséquente selon la nature du solide et son mode de préparation, ce qui a fait l'objet de quelques études spécifiques. Cependant, la plupart d'entre elles traitent de solides acides et peu d'informations existent sur les zéolithes cationiques. De plus, ces tests et notamment les méthodes physiques sont souvent effectués dans des conditions éloignées de celles des procédés industriels telles que la séparation de paraxylène et metaxylène (PAREX d'UOP, ELUXYL d'AXENS) ou la séparation des

Introduction générale

n-paraffines du kérosène (MOLEX d'UOP, ELUPAR d'AXENS), toutes deux étant opérées en phase liquide.

L'objectif premier de cette thèse est de palier le manque de test adapté à la caractérisation d'adsorbants présentant une réactivité faible et plus particulièrement dans des conditions proches de celles de mises en œuvre industrielles de certains procédés d'adsorption, c'est-à-dire en phase liquide, en température et en présence d'eau. La réaction modèle sélectionnée est celle de l'isomérisation de position de la double liaison d'alcènes, car elle est très facile et ne nécessite généralement pas de sites forts et/ou nombreux pour avoir lieu. La molécule choisie est le 1-dodécène, oléfine à chaîne longue qui est donc très réactive (elle devrait pouvoir se transformer même en présence de faible activité comme celle des zéolithes cationiques) et reste liquide à des températures élevées (température d'ébullition de 213 °C). L'adsorbant pris pour référence est la zéolithe NaY pour la double raison qu'elle est dite non acide et qu'elle est une de celles les plus fréquemment utilisées dans les procédés industriels. Mettre au point un test performant implique, d'une part, d'optimiser les conditions opératoires de telle sorte que les résultats reflètent bien les propriétés recherchées et, d'autre part de s'assurer du mécanisme supposé et notamment du type de sites mis en jeu.

Des caractérisations physico-chimiques complémentaires s'avèrent dès lors nécessaires car elles permettront d'obtenir des informations sur la nature et la localisation de sites actifs présents à la surface des solides. Grâce à ce travail, on devrait accéder à une meilleure connaissance de l'origine de la faible réactivité dans les solides dits "inertes", ce qui nous permettrait de pouvoir trouver des solutions pour la contrôler et donc de mieux adapter les adsorbants à l'application visée.

De manière à évaluer les limites d'application du test d'isomérisation du 1-dodécène, d'autres solides peu actifs utilisés dans l'industrie pétrolière et pétrochimique comme les alumines de transition ont été étudiés.

Le premier chapitre bibliographique a pour but de présenter les principaux résultats de la littérature concernant les zéolithes et plus particulièrement les propriétés structurales (réseau

Introduction générale

cristallin, cations compensateurs de charge, etc.) et acido-basiques (nature, force et localisation des sites) des zéolithes du type faujasite. Les techniques physico-chimiques couramment utilisées pour caractériser l'acidité des zéolithes y sont également détaillées (titrages de sites acides, techniques analytiques d'analyse thermique, spectroscopies IR et RMN) en faisant apparaître leurs avantages et leurs inconvénients. Puis, quelques exemples de réactions modèles sont donnés, en précisant quels types de sites peuvent être ainsi détectés : isomérisation d'alcanes, d'alcènes, craquage d'alcanes, déshydratation d'alcools, désalkylation et dismutation d'aromatiques. La déshydratation d'alcools et l'isomérisation d'alcènes sont un peu plus développées que les autres réactions modèles puisqu'il s'agit de celles les plus adaptées aux solides faiblement acides.

Le deuxième chapitre est consacré à la mise au point du nouveau test d'isomérisation du 1-dodécène, en vue de la caractérisation de la faible acidité de la NaY : détermination des conditions optimales du test et recherche du type de sites mis en jeu. Il se termine sur une étude complète de la réactivité de la NaY de manière à mettre en évidence toutes les données du test qui sont exploitables et donc toutes les informations auxquelles il donne accès.

Dans le troisième chapitre, les objectifs sont de confirmer la nature, le nombre et la localisation des sites responsables de la réactivité de la NaY et simultanément de valider le nouveau test d'isomérisation du 1-dodécène. Pour ce faire, des séries de zéolithes NaY plus ou moins actives sont préparées : zéolithes partiellement échangées par des protons, traitées à la soude ou passivées par du TEOS (TetraEthyl OrthoSilicate). L'étude de l'évolution des réactivités par rapport à celle de la NaY permet de répondre aux questions posées.

Puis la suite du travail consiste à identifier des facteurs influençant l'activité de zéolithes du type faujasite et dans certains cas, les solutions permettant de réduire l'activité générée dans la NaY. Ainsi, le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'influence des conditions industrielles sur l'activité des zéolithes et plus particulièrement à celle de l'influence de l'atmosphère dans laquelle le procédé est opéré et du taux d'hydratation du solide. Il devient alors plus facile d'envisager de prévoir les performances qu'auront les zéolithes dans des conditions industrielles réelles imposées et qui sont souvent loin d'être idéales.

Introduction générale

Le cinquième chapitre expose, quant à lui, les résultats de l'impact de la nature du cation compensateur de charge (cations monovalents (K^+ et Li^+) et multivalents (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} et La^{3+})).

Enfin, nous avons cherché à étendre le domaine d'application de notre test aux alumines de transition qui sont également réputées peu actives. Les résultats obtenus, décrits dans le chapitre VI montrent que notre test est également pertinent dans le cas d'un changement de nature de sites mis en jeu, s'ils restent de nature acide.

Enfin, une conclusion générale ainsi que des perspectives sont présentées.

Chapitre I

Étude bibliographique

Chapitre I Étude Bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif de faire un bilan des techniques développées pour caractériser l'acidité des matériaux. Après un rappel de la structure des zéolithes et plus particulièrement de celle des zéolithes X et Y, principaux solides étudiés dans le cadre de cette thèse, la notion d'acidité dans les zéolithes est détaillée. Puis les techniques les plus couramment utilisées pour leur caractérisation sont passées en revue (les techniques physico-chimiques et les réactions modèles). Dans chaque cas, leurs avantages et inconvénients sont soulignés.

I.1 Les zéolithes

I.1.1 Structure générale des zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux dont le réseau ou charpente zéolithique est construit par l'enchaînement tridimensionnel d'unités élémentaires tétraédriques, SiO_4 et AlO_4^- liés par leurs sommets conformément à la règle de Lowenstein [1] qui dit que deux tétraèdres AlO_4^- ne peuvent pas être consécutifs à l'intérieur de la charpente. Ces enchaînements conduisent à des unités de construction plus complexes appelées unités secondaires, qui en s'assemblant, forment un réseau poreux régulier contenant des cavités (ou cages) et/ou des canaux de dimensions calibrées [2, 3]. Chaque type de zéolithe présente une distribution de taille de pores étroite et spécifique qui leur confère des propriétés de tamis moléculaires très utilisées en adsorption (sélectivité de taille). Chaque atome d'aluminium de la charpente induit une charge négative délocalisée sur le cristal qui est neutralisée par la présence de protons ou de cations en position extra-charpente (cations de compensation), d'où les propriétés d'acidité dans le cas des H^+ et d'échange ionique sinon (adoucissement de l'eau) des zéolithes. Plus la zéolithe contiendra d'aluminium (limite $\text{Si}/\text{Al}=1$), plus le nombre de cations et/ou protons augmentera et simultanément son caractère hydrophile. Le squelette de la zéolithe peut aussi être modifié par l'introduction de cations métalliques autres que

Chapitre I- Étude Bibliographique

l'aluminium et le silicium, ou encore être désaluminé dans le but d'augmenter le rapport Si/Al et par conséquent le caractère hydrophobe de la zéolithe initiale.

Les différents types de zéolithes, naturelles et synthétiques, offrent une large gamme de rapports Si/Al, de tailles de pores, de surfaces spécifiques, de nature de cations et/ou de métaux incorporés. De nombreuses zéolithes sont thermiquement stables au-dessus de 500 °C et dans des environnements divers (acide, alcalin, etc...) permettant ainsi d'accéder à de multiples applications, de séchage, de purification, de séparation ou encore de catalyseurs (catalyseurs d'oxydation ou acides ou support de catalyseurs contenant des métaux). Dans l'industrie pétrochimique, elles sont notamment utilisées pour capter des composés organiques volatiles (COV) dans des fumées, séparer des isomères ou des mélanges de gaz ou pour catalyser des réactions d'oligomérisation, d'alkylation, d'hydrogénation.

Plus de 170 types de structures (naturelles et synthétiques) ont déjà été identifiés. De nouvelles zéolithes naturelles sont encore découvertes et de nouvelles zéolithes synthétiques sont développées. Les matériaux commercialisés les plus courants sont à base de zéolithes A, Béta, Mordénite, ZSM-5, X et Y.

I.1.2 Cas particulier des faujasites X et Y

Les zéolithes X et Y sont des faujasites de formule chimique générale $M_{\frac{p}{n}}Si_{192-p}Al_pO_{384}rH_2O$ avec n la charge portée par le cation compensateur, p le nombre d'atomes d'aluminium et r le nombre de molécules d'eau d'hydratation, dont les charpentes ont la même topologie mais qui diffèrent par leur rapport Si/Al. Pour la zéolithe X, il est compris entre 1 et 1,5 et pour la zéolithe Y, il est supérieur à 1,5 [4].

Les différentes unités secondaires de construction de ces zéolithes sont les suivantes (*Figure I-1*) [5] :

- **La cage sodalite** qui est constituée par six fenêtres carrées et huit fenêtres hexagonales. Son diamètre interne est de 0,65 nm et celui d'accès de 0,22 nm (fenêtre à
-

Chapitre I- Étude Bibliographique

8 polyèdres). Dans les zéolithes X et Y, chaque cage sodalite est liée par quatre prismes hexagonaux, sur quatre de ces huit faces hexagonales, à quatre autres cages sodalites.

- **Le prisme hexagonal** qui fait la liaison entre les cages sodalites : il possède deux fenêtres hexagonales parallèles et six fenêtres carrées.
- **La supercage** qui est une cavité délimitée par l'enchaînement particulier des cages sodalites et des prismes hexagonaux. Ce polyèdre compte vingt-six faces hexagonales et quarante huit sommets. Il a un diamètre interne de 1,18 nm et un diamètre d'accès de 0,74 nm (fenêtre à 12 polyèdres). Chaque supercage est liée à quatre autres supercages par des fenêtres dodécagonales.

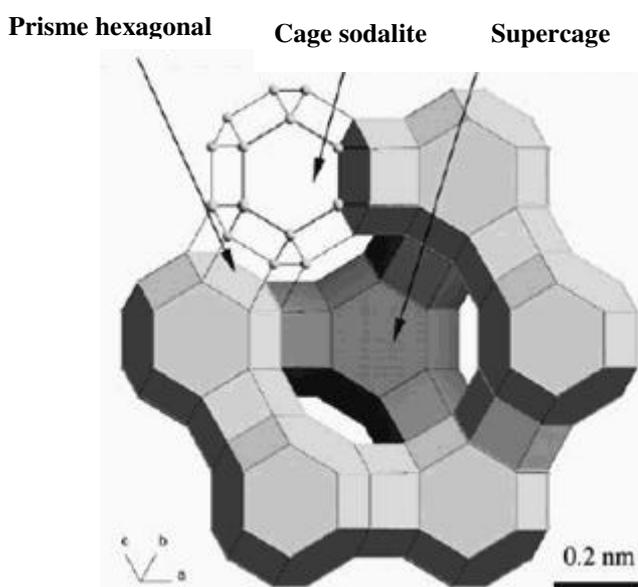


Figure I-1- Unités secondaires des zéolithes de type faujasite (X ou Y) [5]

Les zéolithes faujasites font partie des zéolithes à larges pores et possèdent une surface spécifique et un volume microporeux élevés, de l'ordre respectivement de 800 m²/g et de 0,34 cm³/g environ.

Comme toute zéolithe contenant des atomes d'aluminium, les zéolithes faujasites ont une charpente chargée négativement et nécessitent donc la présence de cations compensateurs extra-charpente. Selon la nature de ces derniers, les propriétés acido-basiques des zéolithes et donc leur activité catalytique et leur sélectivité d'adsorption varient. Elles sont modulables par échange ionique ce qui rend possible l'adaptation de la zéolithe à une application particulière

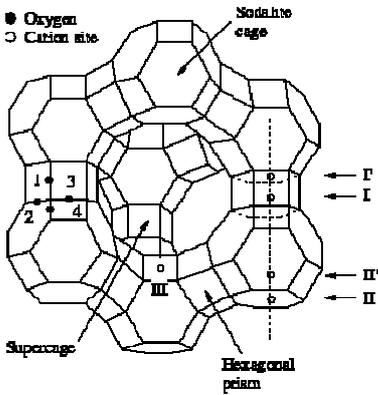
Chapitre I- Étude Bibliographique

par le choix du bon cation ou encore à une réaction de catalyse acide en introduisant des protons, tout en maintenant nulle la charge globale du solide (*Annexe A Échange ionique*) [6, 7].

Ces cations peuvent être localisés dans les différentes cavités (prisme hexagonal, cage sodalite ou supercage) ou au niveau des fenêtres de ces cavités (*Tableau I-1*).

Tableau I-1- Localisation des cations compensateurs de charge dans la faujasite [5]

Site Cationique	Localisation des sites	
	Cavité	Définition
Site I	Prisme Hexagonal	Au centre du prisme.
Site I'	Cage sodalite	Face à la fenêtre hexagonale donnant sur le prisme hexagonal.
Site II'		Près de la fenêtre hexagonale donnant sur la supercage.
Site J		Au centre de la cage.
Site II	Supercage	Au centre de la fenêtre hexagonale que relie la cage sodalite à la supercage.
Site II*		Près de la fenêtre hexagonale donnant sur la cage sodalite.
Site III		Près d'une fenêtre carrée encadrée par deux autres fenêtres carrées.
Site IV		Au centre de la cage.
Site V		Au centre de la fenêtre dodécagonale.



Le nombre de cations et donc le taux d'occupation des différents sites dépendent de la quantité d'aluminium (rapport Si/Al) de la zéolithe et de sa charge (valence). Mais, même dans le cas de zéolithes riches en aluminium comme les zéolithes X et Y, le nombre de sites disponibles est largement supérieur au nombre d'équivalents cationiques nécessaires pour maintenir la neutralité du solide [6]. Tous les sites ne sont donc pas occupés et la distribution cationique va être celle qui tend à minimiser l'énergie libre du cristal, d'où des occupations partielles ou totales des sites disponibles selon leur nature. Typiquement, pour les faujasites sodiques (*Figure I-2*), quand le rapport Si/Al diminue et que le nombre de cations augmente, les sites II sont prioritairement et intégralement occupés, puis les sites I se remplissent si

besoin est. Cependant, leur taux d'occupation diminue rapidement au profit des sites I' quand les sites III commencent à se remplir.

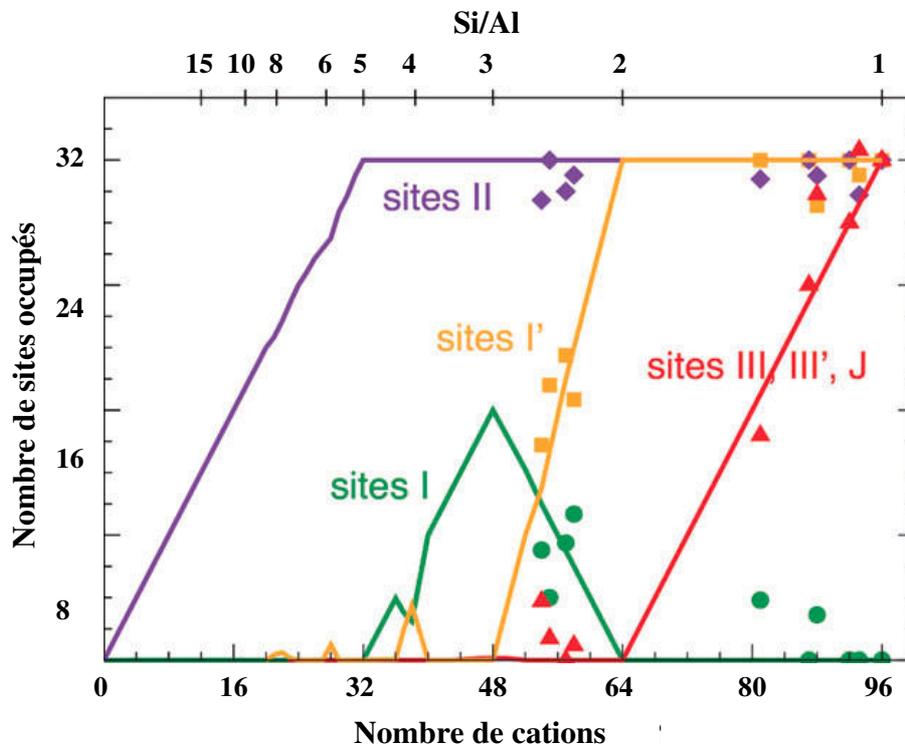
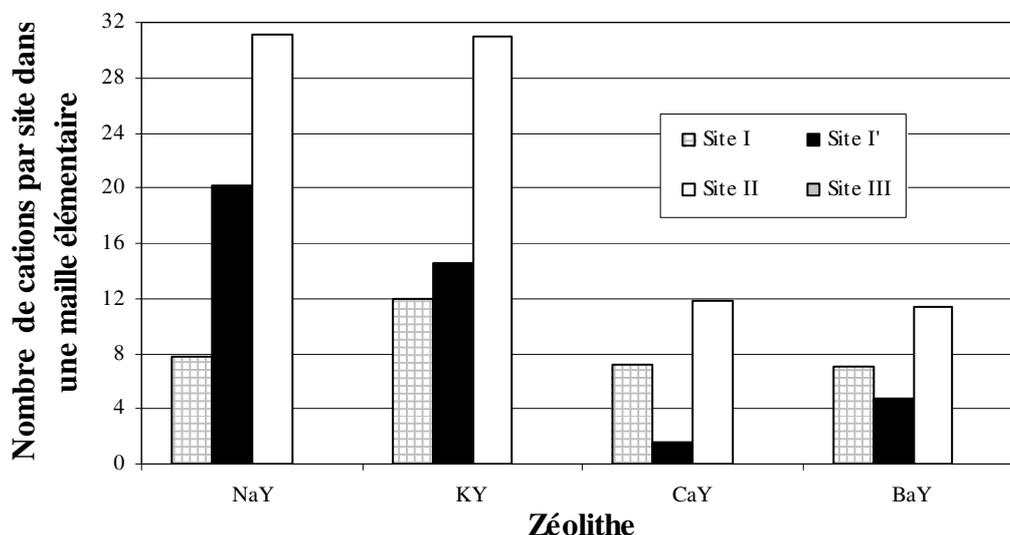


Figure I-2- Occupation des sites cationiques en fonction du nombre de cations par maille dans les Na-faujasites. Points : résultats expérimentaux. Lignes : résultats de la simulation Monte Carlo [5, 8-12]

La distribution cationique va également dépendre de plusieurs autres facteurs comme la nature de l'espèce cationique considérée [6] (chaque type de cation a une affinité différente pour les différents sites et certains n'ont pas accès à tous les sites comme par exemple le césium qui ne peut pas pénétrer dans les prismes hexagonaux), l'état d'hydratation du solide, la présence d'autres molécules dans le système (molécules très polaires et en quantité importante) ainsi que des traitements subis par le solide. En effet, il est connu que les traitements thermiques entraînent des déplacements de cations [6].

I.1.2.1 Influence de la nature des cations

Un exemple de l'influence de la nature du cation compensateur sur la distribution des cations sur les différents sites disponibles de la faujasite Y déshydratée est donné sur la *Figure I-3*.



Zéolithe	Charge ionique	Rayon ionique (nm)	Nombre de sites par maille	Paramètre de maille (nm)	Nombre de cations par site dans une maille élémentaire			
					Site I	Site I'	Site II	Site III
NaY	1	0,102	57	2,471	7,8	20,2	31,2	-
KY	1	0,151	57	2,480	12	14,6	31	-
CaY	2	0,100	56	2,470	7,2	1,6	11,8	-
BaY	2	0,142	52	2,485	7	4,7	11,4	-

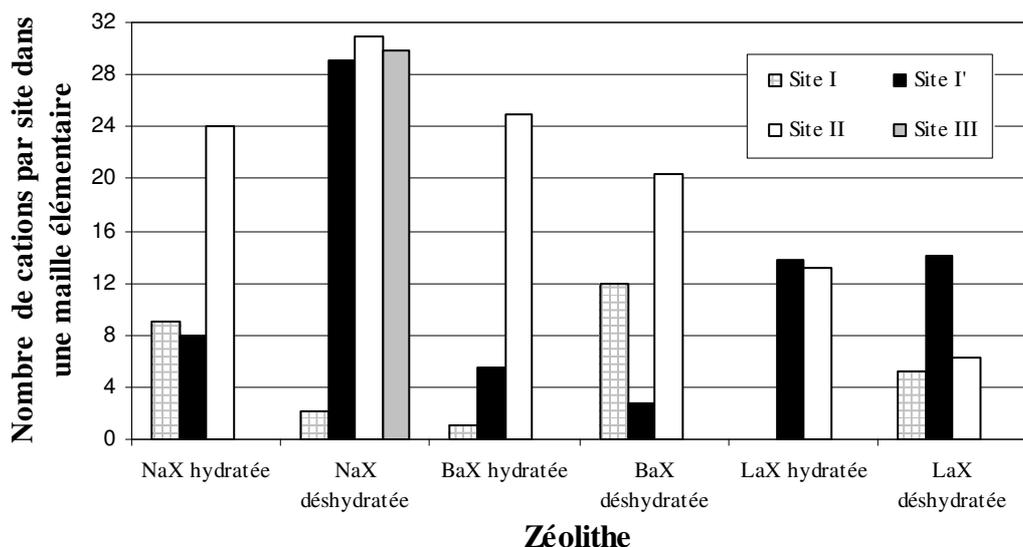
Figure I-3- Comparaison des distributions cationiques de différentes zéolithes de type faujasite déshydratées [6].

Il s'agit de la mise en évidence de l'effet de la taille du cation par comparaison des zéolithes NaY et KY d'une part et des zéolithes CaY et BaY d'autre part. Il apparaît que l'augmentation de la taille des cations favorise le remplissage des sites les plus confinés, site I, pour les cations monovalents et des sites I' pour les cations divalents, d'où une légère diminution de l'occupation des sites II de la supercage.

La valence du cation est également un facteur primordial ne serait-ce que par le fait d'imposer le nombre de cations.

I.1.2.2 Influence de la teneur en eau

L'hydratation et la déshydratation des zéolithes affectent également le comportement des cations compensateurs de charge. La déshydratation de la zéolithe provoque la migration des petits cations faiblement chargés comme le Na^+ des sites les plus confinés (sites I) vers les sites les moins confinés (*Figure I-4*).



Zéolithe	Nombre de sites par maille	Paramètre de maille (nm)	Nombre de cations par site dans une maille élémentaire			
			Site I	Site I'	Site II	Site III
NaX hydratée	88	2,503	9	8	24	-
NaX déshydratée	88	2,510	2,1	29,1	31	29,8
BaX hydratée	84,5	2,498	1	5,5	25	-
BaX déshydratée	84,5	2,518	12	2,8	20,4	-
LaX hydratée	82	-	0	13,8	13,2	-
LaX déshydratée	82	-	5,2	14,1	6,3	-

Figure I-4- Comparaison des distributions cationiques de différentes zéolithes de type faujasite hydratées et déshydratées [6].

Le phénomène inverse est observé dans le cas de cations volumineux et fortement chargés comme le Ba^{2+} et le La^{3+} . En effet, en présence d'eau, ces cations se stabilisent dans les sites les moins confinés à cause de la taille trop importante avec leur sphère d'hydratation qui les empêche d'accéder aux sites I. Quand le solide est déshydraté, ces cations migrent vers les

Chapitre I- Étude Bibliographique

sites les plus confinés comme le site I, où la coordination avec les atomes d'oxygène est la plus favorable.

De nombreuses études ont été menées pour comprendre le mécanisme d'adsorption et désorption de l'eau dans les zéolithes et plus précisément les interactions qui s'établissent entre les molécules d'eau et les cations. Des simulations de type Monte Carlo dans l'espace Grand Canonique de l'adsorption d'eau ont aussi été réalisées pour la faujasite NaY et ont abouti à la proposition d'un mécanisme d'adsorption de l'eau en trois étapes [13, 14] :

1. adsorption sur les sites hydrophiles (principalement les sites cationiques),
2. formation d'une monocouche de molécules d'eau sur les parois de la supercage via l'établissement de liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène du réseau,
3. lorsque la monocouche est complète, remplissage des pores selon un mécanisme de condensation.

Il en résulte une réorganisation des cations [15]. Notamment, une redistribution de cations des sites I vers les sites I' est observée pour des systèmes qui ont moins de 16 cations sur les sites I' dans le solide déshydraté (cas de solides possédant un nombre total de cations inférieur à 56).

La fonction de distribution de l'énergie potentielle du système eau-zéolithe indique une hétérogénéité dans les énergies d'interaction eau-zéolithe selon le taux d'hydratation de la zéolithe. Lorsque les teneurs en eau sont faibles (< 3 %), les molécules d'eau interagissent peu avec les cations dans les sites I'. À partir des valeurs intermédiaires (7-8 %), l'eau solvate les cations dans les sites I' et une forte interaction s'établit. De plus, un nouveau site d'adsorption apparaît dans les fenêtres dodécagonales entre les supercages. Il s'agit d'un site non cationique dans lequel les molécules d'eau sont stabilisées par liaison hydrogène (interaction avec les atomes d'oxygène du réseau). Au-delà de 8 % en eau et jusqu'à saturation (25 %), les molécules d'eau se trouvent à l'intérieur des supercages, sans interaction directe avec les sites cationiques II. Les simulations mettent alors en évidence un cycle de six molécules d'eau (en vert sur la (*Figure I-5*)) dans la fenêtre dodécagonale [16].

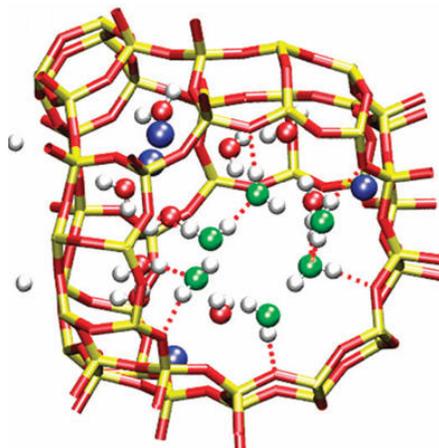


Figure I-5- Schéma d'une supercage d'une zéolithe NaY avec des molécules d'eau adsorbées [16]

I.1.3 Propriétés acido-basiques des zéolithes

Il existe différentes théories pour décrire l'acidité mais les deux plus connues et acceptées par la communauté scientifique sont celles de Brønsted-Lowry [17] et de Lewis [18]. Dans le premier cas, un acide est défini comme une espèce capable de libérer un H^+ et une base comme une espèce capable d'en accepter un [19]. Dans le second cas, les acides de Lewis sont définis comme des espèces qui sont capables d'accepter une paire d'électrons pour compléter leur bande de valence et accéder ainsi à la configuration électronique la plus stable, c'est-à-dire à celle du gaz rare le plus proche dans le tableau périodique [20]. De la même façon, une base de Lewis est une espèce possédant une paire d'électrons libres qu'elle peut céder pour compléter la couche électronique externe d'un atome ou d'une molécule acide.

L'acidité peut être créée à tout moment de la préparation de la zéolithe : synthèse, échange ionique, modifications chimiques ou thermiques, etc [21]. Elle confère aux zéolithes des propriétés de catalyseur pour certaines réactions comme l'isomérisation d'alcènes, le craquage catalytique, etc. Les types de réactions qu'une zéolithe peut catalyser dépendent du type de sites, de leur quantité, de leur force, de leur environnement (présence ou non d'eau par exemple) [22].

I.1.3.1 Nature des sites

I.1.3.1.1 Sites de Brönsted

Dans une zéolithe, les sites acides de Brönsted sont les groupements hydroxyles (OH) pontants entre un atome de silicium et un atome d'aluminium ou terminaux sur un atome d'aluminium. Les groupements silanol ($Si-OH$) sont aussi des groupements OH mais pas assez acides et ne sont donc pas considérés comme des sites de Brönsted (*Figure I-6*).

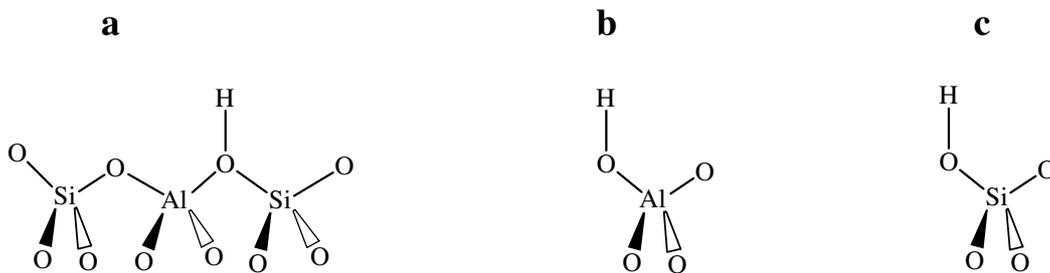


Figure I-6- Sites acides de Brönsted a) Al-OH-Si et b) Al-OH et c) groupements Si-OH dans les zéolithes

La formation des sites de Brönsted peut découler de :

- l'échange ionique de cations par des ions NH_4^+ suivi d'une calcination pour éliminer NH_3 ,
- la réduction des cations compensateurs en métal (diminution de leur valence),
- la rupture d'une liaison dans la charpente de la zéolithe d'où la création d'un Al-OH et d'un Si-OH,
- l'hydrolyse de cations compensateurs multivalents, M^{n+} (par exemple $M=Ca^{2+}$ ou La^{3+}), qui créerait des protons H^+ selon $[M(H_2O)]^{n+} \longrightarrow [M(OH)]^{(n-1)} + H^+$. En se recombinaut avec des atomes d'oxygène de la charpente, ces protons entraîneraient la formation d'un site de Brönsted (Al-OH-Si) [23, 24].

Les sites acides de Brönsted n'ont pas tous la même activité catalytique. Les sites du type Al-OH-Si (hydroxyles pontés) sont souvent les plus acides et dans certains cas les seuls à avoir l'activité suffisante pour catalyser des réactions chimiques. Les groupements Al-OH sont des sites acides plus faibles et dans beaucoup de cas, ils ne présentent pas d'activité catalytique. Il en est de même pour les groupements Si-OH [25].

Les zéolites cationiques, comme les faujasites NaX et NaY, ne possèdent pas, en théorie, de protons, donc pas de sites de Brönsted. Cependant, dans la littérature, il est suggéré que quelques cations puissent être substitués par des H^+ lors des différentes étapes de préparation de la zéolithe. Ainsi, ces zéolites pourraient présenter une acidité de Brönsted résiduelle très faible mais éventuellement suffisante pour catalyser certaines réactions chimiques et ainsi participer à la désactivation de la zéolithe [26].

I.1.3.1.2 Sites de Lewis

Les espèces susceptibles d'avoir une acidité de Lewis sont (*Figure I-7*) :

- les atomes d'aluminium tri-coordinnés de la charpente issus de la déshydratation de certains sites de Brönsted lors d'étapes de calcination ou d'échange ionique des zéolites,
- les oxydes d'aluminium (AlO^+ ou $Al_xO_y^{n+}$) en position extra-réseau qui peuvent être engendrés par désalumination et/ou désilication et qui sont accepteurs d'électrons [27, 28],
- les cations de compensation échangeables.

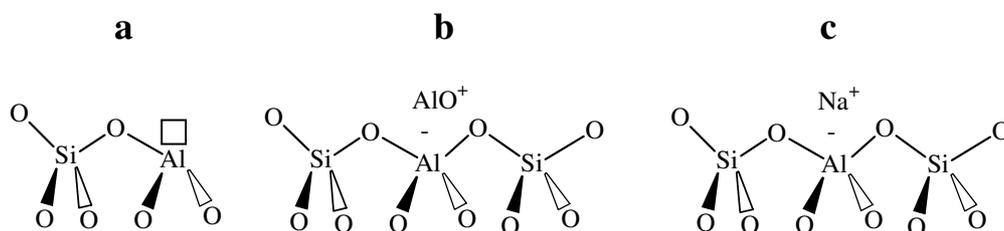


Figure I-7-Différents sites acides de Lewis dans les zéolites : a) aluminium tri-coordinné dans la charpente, b) oxydes d'aluminium en position extra-réseau et c) cations compensateurs de charge

Pour la grande majorité des réactions catalysées par voie acide, on considère que les sites actifs sont les sites acides de Brönsted des zéolithes [29-32]. Cependant, les centres de Lewis peuvent également jouer un rôle dans l'activité catalytique des zéolithes. En effet, il a déjà été proposé que les sites de Lewis permettent d'augmenter la force acide des sites de Brönsted [33].

I.1.3.2 Force des sites

La force acide peut être définie comme l'énergie d'interaction entre les sites acides et des molécules basiques. Dans le cas spécifique de l'acidité protonique, la force peut être aussi exprimée comme l'énergie de la liaison O-H entre l'oxygène du réseau et le proton : plus elle est faible et plus le site est fort [34].

La force de chaque site est étroitement liée à sa nature et à son environnement. A partir d'une certaine densité de sites, la force des sites diminue à cause de leur proximité. De ce point de vue, le rapport Si/Al est un facteur important. En effet, dans les zéolithes fortement siliciques ($\text{Si/Al} \geq 10$), les sites sont isolés et donc forts, bien qu'en faible quantité et inversement, dans les zéolithes fortement aluminiques, les sites sont nombreux mais moins forts [35].

I.1.3.3 Influence de l'eau sur l'acidité

Les molécules d'eau interagissent avec les sites acides, principalement de Brönsted. Elles s'adsorbent par dimères via soit un procédé en 2 étapes (formation d'un complexe neutre), soit un procédé concerté (adsorption simultanée des 2 molécules et formation d'un complexe "paire d'ions") [13, 36-38]. Dans le complexe neutre (*Figure I-8-a*), le dimère de l'eau est stabilisé par établissement de liaisons hydrogène avec le site acide d'une part et l'atome d'oxygène du réseau d'autre part. Dans le complexe "paire d'ions" (*Figure I-8-b*), le proton acide de Brönsted est transféré au dimère d'eau pour former un ion hydronium H_5O_2^+

qui est stabilisé par la formation de liaisons hydrogène avec le réseau de la zéolithe déprotonée.

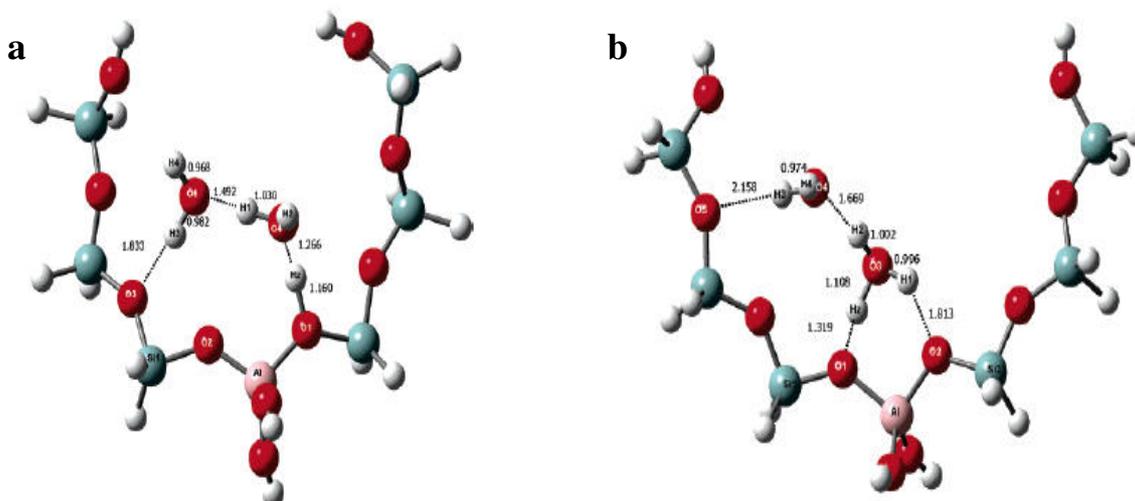


Figure I-8- Structure des complexes neutre (a) et "paire d'ions"(b) du système $(H_2O)_2/H$ -Faujasite [36]

Par modélisation moléculaire, seul le complexe "paire d'ions" est prédit pour les zéolithes HY et ce complexe n'est stable que lorsqu'il est formé à partir du processus concerté [36].

Dans tous les cas, l'eau se positionnerait sur les sites acides de Brönsted. Si elle l'est fortement et irréversiblement, ces sites se retrouveraient bloqués et ne pourraient plus servir dans la catalyse de réactions quelles qu'elles soient. Il est donc souvent proposé que la présence d'eau ait pour conséquence la diminution de réactivité de la zéolithe.

I.2 Caractérisation de l'acidité

La caractérisation de l'acidité des solides est plus difficile que celle des liquides car il n'existe pas d'échelle d'acidité définie par les pK_a ou les constantes de *Hammett* comme dans le cas des liquides [39]. De plus, les solides comme les zéolithes possèdent plusieurs types de sites acides de forces différentes et qui ont un comportement différent selon leur quantité et leur localisation dans le réseau. Ainsi, pour caractériser l'acidité des solides et plus spécialement celle des zéolithes, il est souvent nécessaire de combiner plusieurs techniques d'analyse

physico-chimiques telles que les titrages, les méthodes spectroscopiques, etc [40-43]. Cependant, bien que riches en information, elles caractérisent généralement l'acidité des solides dans des conditions particulières (absence d'eau et basse température) trop souvent éloignées de celles des applications industrielles. La problématique de l'étude de l'acidité devient encore plus compliquée quand les zéolithes à étudier sont faiblement acides comme c'est le cas des zéolithes cationiques. En effet, les différentes techniques physiques ont été développées pour caractériser l'acidité de solides très acides et dans la plupart des cas, elles ne sont pas assez sensibles pour doser précisément de très faibles quantités de sites acides (par exemple RMN et IR). Il est donc souvent nécessaire de développer de nouvelles méthodes particulièrement sensibles aux solides de très faible acidité.

Ainsi, pour résoudre ces problèmes, des caractérisations par réactions modèles ont été développées. Elles permettent, en effet, de caractériser l'acidité du solide (nombre, nature et force des sites) dans une gamme de conditions plus large, en partant du principe qu'elle est directement liée à son activité catalytique, c'est-à-dire au taux de conversion de la molécule modèle choisie. La nature des produits peut également être parfois reliée à la nature des sites actifs et/ou à la géométrie des pores. Selon la réaction catalytique choisie, cette technique peut être adaptée à l'étude de zéolithes d'acidité ou de basicité variable.

Dans ce chapitre, nous allons successivement détailler les techniques qui reviennent le plus fréquemment dans la littérature, de ces deux grandes familles de méthode.

I.2.1 Techniques physico-chimiques usuelles de caractérisation de l'acidité

Dans cette partie, les principales techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser l'acidité des solides et plus spécifiquement celle des zéolithes sont présentées : titrages, techniques calorimétriques et d'analyse thermique, spectroscopies IR et RMN avec et sans adsorption de molécules sonde (liste non exhaustive).

I.2.1.1 Titrages des sites acides par des sondes basiques

Le titrage des sites acides d'un solide est une technique qui découle du titrage de l'acidité en solution [44, 45]. Il consiste en l'addition d'une base à une suspension de solide jusqu'à l'obtention du point d'équivalence caractéristique de la neutralisation de l'acidité du solide.

Le solvant peut être soit de l'eau, soit un solvant organique non polaire comme le benzène, l'hexane ou l'isooctane. L'utilisation d'un solvant organique non polaire a l'avantage de préserver l'état de la surface du solide car contrairement à l'eau, il interagit peu avec la surface de la zéolithe.

Le choix de la base dépend du solvant. En milieu aqueux, une base minérale diluée comme l'hydroxyde de sodium est utilisée. En milieu non aqueux (solvant organique non polaire), la base choisie sera une base organique comme par exemple, la n-butylamine, la diéthylamine ou la pyridine. Les bases peuvent interagir avec un ou plusieurs types de sites selon leur taille et leur pK_a . Par exemple, la n-butylamine est une base de petite taille très forte ($pK_a=3,4$) qui a accès, en théorie, à tous les sites (Brønsted et Lewis) quelle que soit leur localisation. En revanche, la 2,6-diméthylpyridine ($pK_a=7,3$) est une base plus faible et stériquement encombrée : elle est donc plus sélective vis-à-vis des sites acides de Brønsted et ne peut interagir qu'avec les sites facilement accessibles [46].

Le point d'équivalence est repéré soit par le virage de la base elle-même, ou celui d'un indicateur chimique ajouté à la solution, soit par un saut de température de la solution, soit par une réaction catalytique.

I.2.1.1.1 Titrage des sites actifs en présence d'indicateurs basiques

Comme mentionné précédemment, pour déterminer le point d'équivalence du titrage, on peut utiliser des indicateurs chimiques basiques qui ont des couleurs différentes selon qu'ils sont adsorbés ou libres c'est-à-dire quand tous les sites ont été neutralisés. Parfois, ils peuvent même jouer le rôle de base. Le principe est le même que dans le cas de la détermination du pH d'une solution aqueuse avec des indicateurs colorés acido-basiques conventionnels. Si la couleur de l'indicateur est celle de sa forme acide (libre), cela signifie que la valeur de la fonction H_o du solide (acidité) est inférieure au pK_a de l'indicateur et sinon elle lui est supérieure. L'utilisation de séries d'indicateurs colorés de pK_a différents permet donc d'encadrer la valeur de H_o du solide et donc d'évaluer sa force acide. Cependant, cette approche n'est pas quantitative.

Parmi les indicateurs les plus fréquemment utilisés, on peut citer les indicateurs d'*Hammett* (I), les Arylcarbinol (R-OH) [47], les cyanines, etc... (*Tableau I-2*). Les premiers réagissent avec les sites acides selon $I + HA \Leftrightarrow A^- + HI^+$ et les seconds selon $ROH + HA \Leftrightarrow R^+ + A^- + H_2O$.

Le choix d'une de ces familles dépend notamment du type de solide à caractériser. Ainsi *Hischler* [47] et *Rao et al.*[48] ont respectivement observé que pour les silice-alumines et pour les zéolithes cationiques NaY et NaX, que les arylcarbinols sont plus adaptés que les indicateurs d'*Hammett* : ils donnent une meilleure corrélation entre l'activité catalytique et la force acide.

Chapitre I- Étude Bibliographique

Tableau I-2- Indicateurs d'Hammett [49] et arylcarbinols [47] utilisés pour évaluer l'acidité des solides (liste non exhaustive)

Indicateur	pK _a	H ₂ SO ₄ (%m)	Indicateur	pK _a	H ₂ SO ₄ (%m)
<i>Hammett</i>			<i>Arycarbinol</i>		
Rouge Naturel	+6,8	8x10 ⁻⁸	4, 4,4- Triméthoxytriphénylméthanol	+0,82	1,2
Phénylazonaphthylamine	+4,0	5x10 ⁻⁵	Anthraquinone	-8,2	90
Jaune beurre	+3,3	3x10 ⁻⁴	4, 4,4- Triméthyltriphénylméthanol	-4,02	36
Benzèneazodiphénylamine	+1,5	0,02	Triphénylméthanol	-6,63	50
Dicinnamalacétone	-3,0	48	3, 3,3- Trichlorotripheénylméthanol	-11,03	68
Benzalacétophenone	-5,6	71	Diphénylméthanol	-13,3	77
			4, 4,4- Trinitrotriphénylméthanol	-16,27	88
			2, 4,6-Triméthylbenzil alcool	-17,38	92,5
			1,1-Diphényléthylène	-	72

Les indicateurs basiques sont rarement vraiment sélectifs vis-à-vis d'un seul type de site. Même les indicateurs *a priori* uniquement sensibles aux sites de Brönsted, s'associent souvent partiellement aux sites de Lewis [50]. Il peut donc être difficile de distinguer les différents types de sites.

La principale limitation de l'utilisation d'indicateurs lors du titrage des sites acides est la difficulté de repérage du point d'équivalence. Celle-ci peut avoir plusieurs origines :

- un changement de couleur difficilement perceptible ;
- une concentration non adaptée : une concentration trop élevée conduit à la présence constante d'indicateur non protoné en solution d'où l'impossibilité de voir un changement de couleur lors de l'addition de la base et une concentration trop faible peut conduire à un dosage incorrect des sites ;
- un changement de couleur dans la porosité du solide et donc non visible (sous-estimation du nombre de sites) ;

- des réactions secondaires telles que l'adsorption physique ou la coordination de l'indicateur entraînant un changement de couleur non caractéristique de la neutralisation des sites acides (sur-estimation du nombre de sites).

Ces limitations peuvent être parfois surmontées en utilisant des méthodes spectroscopiques complémentaires comme la spectroscopie UV-Visible [51]. Cependant, rares sont les cas où une distinction claire entre les sites de Brönsted et de Lewis peut être faite. Il y a toujours le risque que certains sites acides de Lewis se coordonnent avec l'indicateur et induisent l'apparition d'une bande d'absorption très proche de celle obtenue par la neutralisation des sites de Brönsted.

I.2.1.1.2 Titration thermométrique

Un autre moyen de repérer le point d'équivalence est de suivre pendant le titrage l'évolution de la température du milieu [52]. En effet, la neutralisation des sites acides s'accompagne généralement d'une variation d'enthalpie du milieu qui se répercute sur la température de la solution. Cependant, de récentes études [53] de dosage des sites acides de Brönsted d'une zéolithe type NaHY par enregistrement précis des températures ont montré que comme avec les indicateurs colorés, il est difficile de déterminer le point d'équivalence du fait de la présence de plusieurs types de sites acides (pas toujours de saut bien marqué).

I.2.1.1.3 Titration catalytique

Le principe du titrage catalytique [43] est de déterminer la quantité minimale de base requise pour empoisonner l'activité catalytique du solide pour une réaction modèle choisie. En représentant l'activité catalytique (par exemple, la conversion du réactif) en fonction de la quantité de base requise pour neutraliser le solide, il est possible de déterminer la quantité de sites acides catalytiquement actifs. La force acide peut être déterminée à partir de la pente de la courbe de titrage.

Chapitre I- Étude Bibliographique

Les bases utilisées sont principalement des bases organiques azotées comme la quinoline, la quinoléine, le pyrrole, etc. [54] En effet, travailler avec des bases inorganiques implique la présence d'eau qui peut réagir avec la surface et modifier l'acidité initiale. Quelques auteurs ont néanmoins utilisé de l'hydroxyde de potassium ou de lithium dilué [55].

Les solides à caractériser sont donc successivement traités par une base, calcinés et testés avec une réaction modèle. Celle-ci peut être réalisée soit en continu soit par pulse (envois successifs de petites doses de réactif et d'une base forte dilués dans un gaz inerte à travers le solide) [56]. La conversion du réactif est déterminée à partir de l'analyse de la composition des effluents de sortie par chromatographie en phase liquide ou gazeuse.

Le titrage catalytique présente aussi ses limites, la principale étant que la quantité de base nécessaire pour empoisonner tous les sites acides varie quand la température de travail augmente. En effet, l'augmentation de la température favorise la distribution de la base sur les sites acides. Ainsi, une fois encore, le repérage du point d'équivalence n'est pas toujours évident.

I.2.1.1.4 Intérêt et limitations

Le titrage est donc une technique qui permet, en théorie, de quantifier les sites acides de Brönsted, mais elle n'est pas toujours à 100 % sélective. Elle donne également une idée de leur force [47, 57]. La distribution en force des sites peut être estimée en utilisant des bases et/ou indicateurs basiques de pK_a différents. Enfin, il est possible de localiser les sites acides [58], en faisant varier la taille des indicateurs et/ou des bases, de manière à ce qu'ils n'aient pas accès à tous les sites. Ainsi l'utilisation de molécules très volumineuses permet de quantifier exclusivement les sites de la surface externe.

Il s'agit d'une technique simple et facile à mettre en place. Néanmoins, elle présente une limitation importante qui est la difficulté de repérage du point d'équivalence. Cette technique est surtout pertinente si elle est appliquée à des solides moyennement acides. Quand les zéolithes sont très acides, la quantité importante de molécules de base et/ou d'indicateur à

utiliser peut leur rendre difficile l'accès à la porosité de la zéolithe [58]. A l'inverse, quand les solides sont trop peu acides (zéolithes cationiques), le point d'équivalence est difficile à repérer.

Enfin, comme dans la plupart des méthodes physiques, les conditions de mise en oeuvre de ces titrages sont très éloignées de celles du fonctionnement industriel du catalyseur. De fait, la corrélation entre les données expérimentales et les performances catalytiques ou en séparation est souvent mauvaise ou du moins insuffisante.

I.2.1.2 Techniques d'analyse thermique

Des techniques d'analyse thermique telles que la thermogravimétrie (TG) (ou plus spécifiquement la TPD- *temperature programmed desorption*), la thermogravimétrie différentielle (DTG- *differential thermogravimetry*), l'analyse thermique différentielle (DTA- *differential thermal analyze*), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC- *differential scanning calorimetry*) sont fréquemment utilisées pour caractériser l'acidité des zéolithes (quantité et force des sites). Le principe est de suivre soit l'évolution de la masse, soit la variation de la température de l'échantillon en fonction du temps et de la température appliquée. Même si elles peuvent être appliquées sur des solides tels quels (dosage de groupements hydroxyles), elles le sont le plus souvent sur des solides après adsorption de molécules sondes basiques. Dans la suite de ce paragraphe, la description des différentes techniques ne sera faite que dans ce dernier cas de figure.

I.2.1.2.1 Thermogravimétrie (TG) (ou TPD- *Temperature Programmed Desorption*), thermogravimétrie différentielle (DTG)

La TPD et la DTG de molécules sondes consistent à saturer le volume poreux de la zéolithe avec une molécule sonde sous des conditions de températures et de pressions partielles contrôlées et de suivre la variation de la masse (TPD) ou de la dérivée de la masse (DTG) de l'échantillon pendant l'adsorption et la désorption en fonction de la température ou du temps.

Chapitre I- Étude Bibliographique

Classiquement, la saturation de l'échantillon est effectuée en faisant passer un flux d'adsorbat dilué dans un gaz inerte à travers l'échantillon, le plus souvent à la température ambiante. La désorption est réalisée en suivant un programme de température, généralement linéaire, sous flux de gaz inerte.

La quantité de molécules sonde adsorbées et désorbées permet de calculer la concentration de sites acides (les données de désorption sont celles le plus souvent exploitées car elles sont plus précises). Les températures des pics de désorption reflètent la nature et la force des sites. Plus la température est élevée et plus le site est fort (interaction forte avec la molécule sonde).

Une molécule sonde fréquemment employée est l'ammoniac car il s'agit d'une base forte ($pK_a = 9,2$) de petite taille, ce qui lui permet d'accéder à tous les pores de la zéolithe (même aux canaux et fenêtres de diamètre inférieur à 0,4 nm). Par exemple, elle a été utilisée pour la caractérisation des groupes acides OH des zéolithes du type faujasite NaHY avec différents taux d'échange [59]. Cependant, certains auteurs dont *Gorte* [60-64] remettent en cause son usage dans les techniques thermiques car l'ammoniac ne serait pas sélectif vis-à-vis des sites de Brönsted, comme prétendu parfois. Sa forte basicité la rendrait, en effet, capable de s'adsorber également sur les sites acides de Lewis. Le remplacement de l'ammoniac par des amines permettrait de mieux quantifier les sites acides [60-64]. En effet, *Farneth* et *Gorte* [64] ont montré que les alkylamines s'adsorbent stoechiométriquement sur les sites acides (une molécule d'amine par site acide) et sont plus sélectives vis-à-vis des sites acides de Brönsted que l'ammoniac. Ils ont travaillé avec une série d'amines (méthylamine, éthylamine, n-propylamine, isopropylamine et tertbutylamine) et à l'exception de la méthylamine, les complexes d'adsorption ont pu être facilement identifiés et permettre selon leur nature de distinguer les différents types de sites [65]. Quelle que soit l'amine, la concentration en sites de Brönsted reste la même [63].

I.2.1.2.2 Techniques calorimétriques : Analyse thermique différentielle (DTA), Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Le principe des techniques calorimétriques est de suivre soit la variation de température (DTA), soit la variation de flux de chaleur (DSC) de l'échantillon pendant l'adsorption de molécules sondes. En effet, selon le phénomène qui a lieu (adsorption physique, chimique ou réaction telle qu'une polymérisation), ces variations sont plus ou moins importantes.

Dans le cas de la DTA, la chaleur dégagée lors de l'adsorption est fonction de la variation de température selon $\Delta Q = m.C_p.\Delta T$ où ΔQ représente la chaleur dégagée lors du phénomène d'adsorption, m la masse de l'échantillon, C_p sa capacité calorifique à pression constante et ΔT la différence de température entre l'échantillon et une référence. La détermination de ΔQ par cette technique nécessite donc la connaissance de la capacité calorifique dans tout l'intervalle de températures. Au contraire, la DSC donne une mesure directe de ΔQ sans requérir de données particulières.

Ces méthodes peuvent être mises en oeuvre sous flux (passage d'un gaz inerte mélangé avec l'adsorbat en continu dans la cellule d'adsorption) ou en mode statique.

La plupart des profils calorimétriques (température ou chaleur d'adsorption différentielle en fonction de la quantité de base ajoutée) montrent quatre régions distinctes : une première région de chaleurs d'adsorption élevées, classiquement attribuées aux sites de Lewis extra-réseau, une deuxième région attribuée aux sites de Brønsted de force modérée, une troisième région où la chaleur baisse plus ou moins rapidement et qui correspond à des sites beaucoup moins acides et finalement une quatrième région de chaleur d'adsorption faible associée à l'adsorption multicouche réversible [35]. Ces techniques caractérisent donc principalement la force des sites acides ; plus la chaleur est élevée, plus le site est fort. Pour pouvoir également doser les sites, il est nécessaire d'associer à la calorimétrie une autre technique comme par exemple, la thermogravimétrie, la volumétrie ou une technique analytique (par exemple GC,

MS, IR...) [66]. Une autre caractéristique étudiée par *Brown et al.* [66] est l'accessibilité des sites acides des zéolithes de type NaY et NaHY. En utilisant l'ammoniac comme molécule sonde et l'azote à pression atmosphérique comme gaz vecteur, ils ont montré que les premiers sites capables de fixer l'ammoniac ne sont pas nécessairement ceux qui ont la plus haute énergie d'adsorption. D'après certains articles, il semblerait que l'équilibre d'adsorption en microcalorimétrie dépende de la molécule sonde choisie et de la température d'adsorption [67]. D'autres molécules sondes telles que le CO, l'O₂ et le N₂ à froid (195 K) fournissent également des informations importantes sur la nature et l'accessibilité des cations compensateurs de charge (acidité de Lewis) [68].

Les inconvénients de ces techniques, DTA et de DSC sont leur coût (acquisition d'équipement et manutention), leur durée et la nécessité d'une manipulation très soignée.

I.2.1.3 Spectroscopie d'infrarouge (IR)

La spectroscopie IR permet d'identifier les sites acides de Brønsted et de Lewis des zéolithes (zone des groupements hydroxyles, -OH) et peut fournir des informations sur la force, le nombre et la distribution de ces sites selon la méthode utilisée. Elle consiste soit en une mesure directe par la collecte d'un spectre IR d'une pastille de la zéolithe activée soit sous flux de gaz inerte soit sous vide et en analysant les bandes des hydroxyles de l'échantillon, soit en une mesure après adsorption de molécules sondes basiques avec suivi de l'évolution des bandes dans la zone des -OH et dans celle des bandes caractéristiques de la molécule sonde.

I.2.1.3.1 IR- Mesure directe

L'utilisation de l'IR sur une zéolithe pré-activée permet d'identifier les différents groupements hydroxyles (-OH). Il est ainsi possible de détecter et de distinguer les OH liés à des atomes d'aluminium (Al-OH), de silicium (Si-OH) ou aux deux (Al-OH-Si), faisant partie de la charpente ou localisés sur des entités hors charpente voire hors réseau. Les nombres d'onde de vibration des groupes Al-OH et Si-OH structuraux dépendent de la zéolithe étudiée. Pour la

faujasite, cette région se situe entre $3800-3400\text{ cm}^{-1}$. On y détecte des bandes pour les Al-OH-Si de la charpente, deux dites de haute fréquence vers 3645 et 3605 cm^{-1} correspondant aux OH situés dans la supercage et deux dites de basse fréquence vers 3550 et 3515 cm^{-1} attribuée aux OH des cages sodalites. Les Al-OH extra-réseau peuvent appartenir soit à une phase de type silice-alumine (bandes entre 3700 et 3670 cm^{-1}), soit à une phase amorphe riche en alumine (bandes entre 3675 et 3610 cm^{-1}) [69]. Enfin, les groupes silanols de la faujasite donnent lieu à une bande asymétrique vers 3743 cm^{-1} [70] qui peut se dédoubler en une bande à 3738 cm^{-1} correspondant à des groupes Si-OH internes et une autre à 3745 cm^{-1} attribuée à des groupes silanols situés sur la surface externe de la zéolithe (Figure I-9).

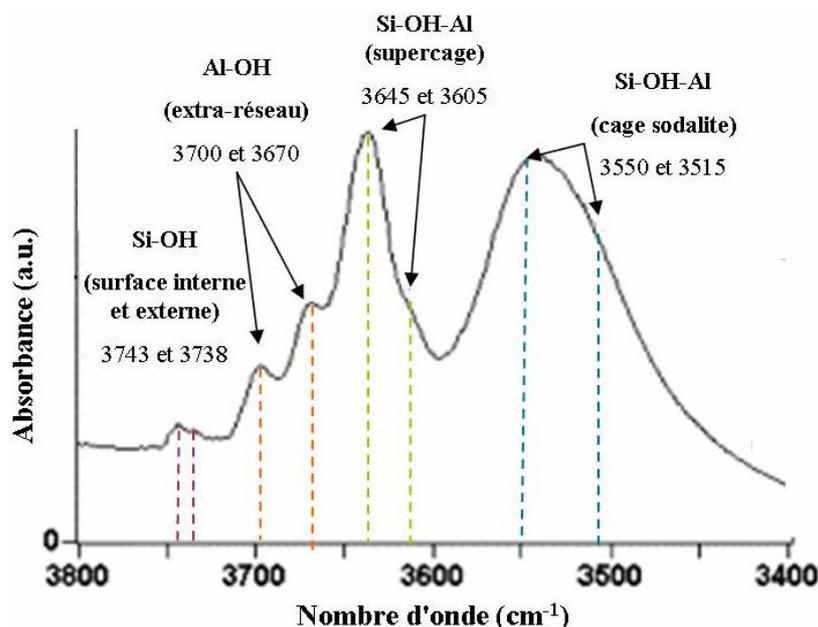


Figure I-9- Exemple d'un spectre IR d'une NaHY ($\text{Si/Al} = 2,47$ et $\%Na (m/m) = 3,35$) activée à 480 °C ($3800-3400\text{ cm}^{-1}$) [69]

I.2.1.3.2 IR- Adsorption des molécules sondes

L'utilisation de molécules sondes en spectroscopie IR permet d'étudier non seulement la nature des sites acides (Brönsted ou Lewis) mais aussi leur nombre, leur force, leur localisation et leur accessibilité.

L'adsorption se fait par injections de pulses (volume étalon) au sein d'une pastille préalablement activée. Cette adsorption est suivie par l'enregistrement d'un spectre IR après chaque pulse.

Chapitre I- Étude Bibliographique

Les bases sont choisies en fonction de leur basicité qui doit être adaptée à la force des sites acides à quantifier, de leur stabilité thermique et de leur encombrement stérique. Les sondes de faible basicité les plus utilisées sont le sulfure d'hydrogène, le monoxyde de carbone et l'acétonitrile deutéré. Ces molécules établissent des liaisons de type *Van der Waals* ou liaisons hydrogène avec les sites acides et sont plutôt utilisées pour caractériser les sites forts. Bien qu'il s'agisse d'une base faible, le CO sert souvent à caractériser tous types de sites. Contrairement aux autres molécules sondes, son adsorption est réalisée à basse température (77 K). L'adsorption de CO est particulièrement intéressante dans le cas de la faujasite car elle se fait sur les sites de Brönsted et Lewis mais uniquement sur ceux de la supercage (pas d'accès à basse température et donc pas d'adsorption dans la cage sodalite). Les deux régions des spectres du solide après adsorption de CO riches en informations sont la région des groupements OH ($4000-3300\text{ cm}^{-1}$) et celle des bandes de vibration du CO ($2300-2000\text{ cm}^{-1}$). L'établissement d'une interaction entre le CO et les OH conduit dans la région de $4000-3300\text{ cm}^{-1}$ à un décalage de la bande des OH vers les nombres d'onde plus bas dont l'ampleur ($\Delta\nu\text{-OH}$) est caractéristique de la force d'interaction entre le CO et les sites et par conséquent de la force des sites (*Figure I-10*).

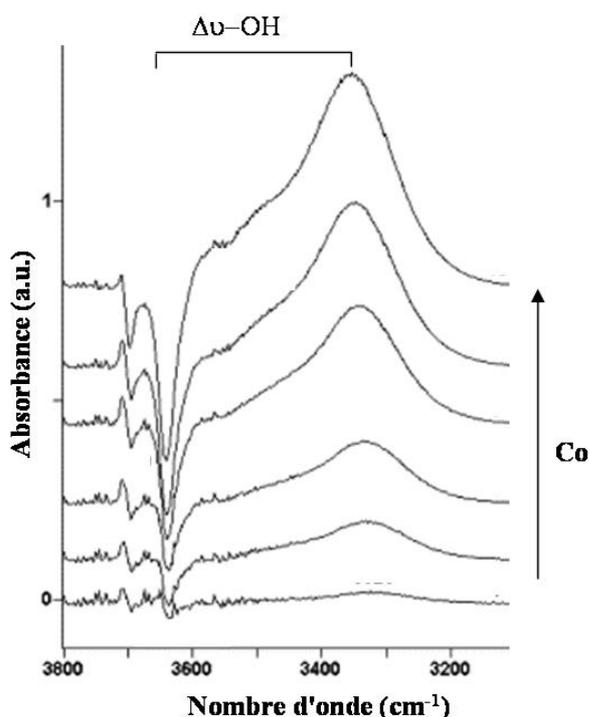


Figure I-10- Exemple de spectres IR après adsorption de CO sur une NaHY ($\text{Si}/\text{Al} = 2,47$ et $\% \text{Na} (\text{m}/\text{m}) = 3,35$) activée à $480\text{ }^\circ\text{C}$ ($3800-3400\text{ cm}^{-1}$) [69]

Pour la faujasite HY ou NaHY, la région des bandes de vibration du CO en interaction avec la surface ($2300-2000\text{ cm}^{-1}$) présente plusieurs bandes : des bandes à environ $2172-2178\text{ cm}^{-1}$ [69, 71, 72] dues à l'interaction du Na^+ et/ou Al-OH-Si avec le CO via son atome de carbone et des bandes à environ 2250 et 2200 cm^{-1} attribuées à l'interaction entre le CO et les OH liés à des Al extra-réseau [69]. Puis, à plus fort taux de recouvrement, une bande à environ 2125 cm^{-1} due au CO en interaction avec le Na^+ par son atome d'oxygène et enfin une bande à environ 2140 cm^{-1} correspondant au CO physisorbé apparaissent (Figure I-11).

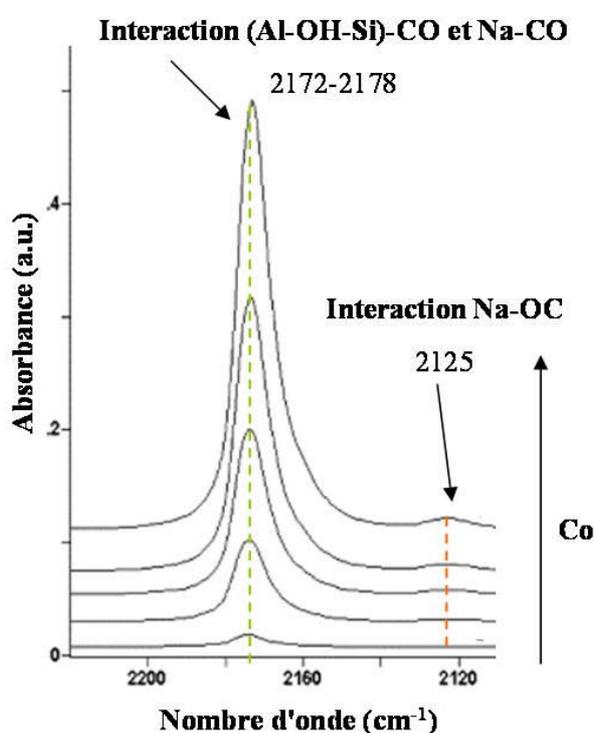


Figure I-11- Exemple de spectres IR après adsorption de CO sur une NaHY ($\text{Si}/\text{Al} = 2,47$ et $\% \text{Na} (m/m) = 3,35$) activée à $480\text{ }^\circ\text{C}$ ($3800-3400\text{ cm}^{-1}$) [69]

Les sondes basiques fortes les plus utilisées sont l'ammoniac, la pyridine, la 2,6-diméthylpyridine et la triméthylpyridine.

L'ammoniac est intéressant car sa petite taille lui donne accès à tous les sites. Cependant, il est peu spécifique : il interagit aussi bien avec les sites du type Lewis que Brönsted.

Au contraire, la pyridine est une molécule sonde plus spécifique qui établit des interactions différentes avec les sites de Brönsted et de Lewis et permet donc de les distinguer. Si la force acide est suffisante, la pyridine forme un ion pyridinium (PyH^+) en s'adsorbant sur les sites de Brönsted. Cet ion possède une bande IR très caractéristique à vers 1545 cm^{-1} [73]. L'adsorption de la pyridine sur un site de Lewis (PyL) se fait par liaison hydrogène et génère une bande vers 1450 cm^{-1} [73]. Cependant, l'encombrement stérique de la pyridine l'empêche d'accéder à certains sites, principalement à ceux situés dans des canaux et/ou pores de petite taille.

Enfin, les di- et triméthylpyridines sont surtout choisies pour la caractérisation des surfaces externes : leur encombrement stérique ne leur permet généralement pas d'accéder aux porosités internes des zéolithes.

I.2.1.3.3 Intérêt et limitations

La spectroscopie IR utilisée telle quelle ou couplée à l'adsorption de molécules sondes est très utile pour étudier l'acidité des zéolithes fortement acides car elle apporte différentes informations sur la nature, la force, la quantité et l'accessibilité des sites. Cependant, celles-ci sont principalement qualitatives (type de sites). En effet, bien que possible, l'analyse quantitative est difficile car elle nécessite la connaissance des coefficients d'extinction qui peuvent varier avec le taux de recouvrement de la surface par la base.

En outre, les conditions de prétraitement des échantillons (activation du solide et analyse sous vide) impliquent de caractériser le solide dans un état éloigné de celui dans lequel il se trouve lors de son utilisation industrielle ; par exemple, l'eau, même à l'état de trace, rend impossible la détection des OH du solide.

Enfin, elle est peu adaptée à l'étude de l'acidité de zéolithes faiblement acides où il est possible de se situer en dessous de la limite de détection.

I.2.1.4 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Appliquée sur des solides tels quels, la RMN [74] fournit des informations sur les sites acides :

- par caractérisation des groupements OH par RMN du proton ^1H et par polarisation croisée (CPMAS) ;
- par caractérisation des sites de Lewis de type aluminium extra-réseau par RMN de l'aluminium ^{27}Al .

Comme en IR, on peut, par RMN (CPMAS), étudier l'adsorption de molécules sondes sur sites acides en suivant les variations du spectre de la molécule chimisorbée par rapport à celui de la molécule libre. Il suffit de choisir une molécule sonde appropriée qui donne un bon signal RMN et qui est capable de s'adsorber sur des sites précis du catalyseur (dans le cas de molécules adsorbées carbonées, il faut travailler avec des molécules marquées (^{13}C) car le ^{12}C ne donne pas de signal). Selon la force de l'interaction avec les sites acides du solide, on obtiendra des déplacements chimiques différents. Le suivi des désorptions permet d'accéder à une distribution en force des sites acides.

Un bon exemple de molécule sonde pour les alumines est la triméthylphosphine (TMP) [74]. En effet, cette molécule est suffisamment petite pour avoir accès à une grande partie des sites et la caractérisation peut se faire facilement par RMN du ^{31}P qui compte parmi les noyaux les plus sensibles du point de vue de la technique, d'où une large gamme de déplacements chimiques. De plus, il est possible de distinguer la TMP fixée sur les sites de Lewis (TMP oxydée) de celle fixée sur les sites de Brönsted (TMP physisorbée).

Chapitre I- Étude Bibliographique

I.2.1.4.1 Intérêt et limitations

La RMN est une technique qui peut donc fournir différents types d'informations. Dans le cas spécifique des catalyseurs, elle peut être utilisée pour déterminer le rapport Si/Al et les différents types d'aluminium présents. Elle permet également de caractériser l'acidité des catalyseurs par identification des différents types de groupes hydroxyles mais n'est pas adaptée si le solide est faiblement acide car la limite de détection n'est pas très basse. Bien que prometteuse, l'utilisation de la RMN pour l'étude de l'acidité notamment en présence de molécules sondes reste encore une activité plutôt de recherche.

I.2.1.5 Bilan sur les méthodes physico-chimiques

Selon les techniques physiques, il est possible de caractériser l'acidité en termes de nature, de nombre et/ou de force des sites acides.

Le *Tableau I-3* résume les possibilités et les inconvénients des différentes méthodes décrites précédemment (liste non exhaustive).

Tableau I-3- Comparaison des techniques utilisées pour la caractérisation de l'acidité des différents solides. Légende : (-) non adapté, (+) peu adapté, (++) adapté, (+++) très adapté

Technique	Molécule sonde	Caractéristiques				Remarques	Réf.
		Nature	Nombre	Force	Localisation		
Titration	En présence d'indicateurs basiques	+	+++	++ (en utilisant des indicateurs de pKa différents)	++ (en faisant varier la taille des indicateurs et des bases)	-Pas toujours sélective aux sites de Brønsted -Difficulté de repérage du point d'équivalence - Adaptée à l'étude de solides moyennement acides	[44-47, 49, 50]
	Thermométrique			-	-		[52, 53]
	Catalytique			-	-		[43, 54-56]
TPD et DTG	Ammoniac	+	++	+++	-	-Pas toujours sélective aux sites de Brønsted -Pas sélective à la localisation des sites	[59-64]
	Amines	++	+++	+++	++ (en faisant varier)	-Assez sélective aux sites de	[60-64]

Chapitre I- Étude Bibliographique

					la taille des bases)	Brönsted	
DTA et DSC	Ammoniac, Amines	++	+	+++	+	-Coût élevé -Longues -Manipulation très soigneuse requise -Possibilité de doser les sites en la couplant à une autre technique : GC, MS, IR)	[35, 66-68]
IR	Sans molécule sonde	+++	-	-	-		[69, 70]
	CO	++	+	++	++ (adsorption sur les sites en surface externe et supercage)		[69, 71-73]
	Ammoniac	++		++	- (accès à tous les sites)	-Pas toujours sélective aux sites de Brönsted	
	Pyridine	+++		++	++	-Plus spécifique aux sites de Brönsted - Problèmes de diffusion de la molécule dans la porosité	
	Pyridines branchées	+++		++	+++ (sites en surface externe)	-Sites en surface externe	[73]
RMN ¹H (CPMAS)	Sans molécule sonde	+++ (Sites de Brönsted)		++	+++	-	-Limite de détection haute
RMN ²⁷Al	Sans molécule sonde	+++ (Sites de Lewis)	+++		-		
RMN ¹³C (CPMAS)	Molécules carbonées marquées (¹³ C)	++	+++		-	-Techniques en cours de développement	
RMN ³¹P (CPMAS)	Triméthylphosphine	+++	+		-		

Cependant, les techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser l'acidité sont surtout adaptées aux études de solides d'acidité importante : une application à des solides peu acides n'est pas toujours concluante. De plus, leurs conditions de mise en oeuvre sont généralement éloignées de celles de l'utilisation du solide dans certains milieux industriels (phase liquide, présence d'eau et température élevée). La surface caractérisée par des techniques physico-chimiques classiques est donc souvent différente de celle du solide dans le procédé industriel. Une solution pour éviter ces inconvénients est d'exploiter la réponse du solide à des réactions modèles.

I.2.2 Réactions modèles pour la caractérisation de l'acidité

Toutes les réactions catalysées par des sites acides peuvent être utilisées comme réactions modèles pour caractériser l'acidité des solides [42, 75-77]. Néanmoins, l'utilisation de réactions simples (peu de produits formés et mécanismes peu complexes), de vitesse initiale facile à mesurer avec précision (désactivation lente, inexistence de limitations notamment diffusionnelles) et avec des transformations secondaires limitées, facilite l'interprétation des résultats [78]. Les réactions modèles peuvent être réalisées en phase gazeuse ou en phase liquide, en continu ou en batch et à différentes températures mais les plus fréquentes sont celles en phase gazeuse et en continu. En effet, en phase gaz, les problèmes diffusionnels sont minimisés et en continu, le renouvellement permanent du réactif permet d'étudier l'éventuelle désactivation des sites et d'atteindre un régime stationnaire.

Dans le *Tableau I-4*, une liste non exhaustive de réactions citées dans la littérature comme réactions modèles pour étudier l'acidité des différents solides est donnée : isomérisations d'alcènes ou d'alcanes, craquage d'alcanes, déshydratation d'alcools, désalkylation et dismutation d'aromatiques, etc...

Chapitre I- Étude Bibliographique

Tableau I-4- Principales réactions modèles utilisées pour la caractérisation de l'acido-basicté des solides

Classe de molécules	Exemple de réactif	Réaction	Sites mis en jeu	Réf.
Alcane	alcane légers (C ₃ -C ₄) ex. butane	Principalement disprotonation Isomérisation Craquage	Sites acides de Brönsted	[78-84]
	alcane intermédiaires (C ₅ -C ₆) 2-méthylpentane 2,4-diméthylpentane 1,2,4-triméthylpentane 2,2,4-triméthylpentane hexane	Isomérisation Craquage		[76, 78]
	alcane lourds (>C ₇) ex. octane	Principalement craquage Isomérisation		[78, 85, 86]
Alcène	butènes	Isomérisation de double liaison et cis/trans	Sites acides de Lewis et de Brönsted Sites basiques	[76, 78, 87-92]
		Isomérisation squelettale	Sites acides de Brönsted	
Cycloalcène	α -pinène	Isomérisation	Sites de Lewis et de Brönsted	[93]
	cyclohexène	Isomérisation squelettale Transfert d'hydrogène		[89]
Alcool	2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, etc...	Déshydratation	Sites acides de Lewis et Brönsted	[75, 94-106]
	2-méthyl-2-pentanol 2-méthyl-but-3-yn-2-ol	Déshydrogénation	Sites basiques	
Aromatique	xylènes	Isomérisation Dismutation	Sites acides de Brönsted moyens et forts	[76, 78, 107-123]
	alkylbenzènes ex : 1,2,4-triméthylbenzène éthylbenzène			[76, 78, 85, 124-127]
	cumène	Désalkylation Craquage Dismutation		[78, 128-130]

L'acidité exigée pour catalyser une réaction est variable : certaines exigent des sites acides très forts tandis que d'autres peuvent être catalysées par des sites acides faibles. La nature du

Chapitre I- Étude Bibliographique

réactif et le type de réaction choisie (souvent conditionnés par les conditions de test) doivent être adaptés au type et à la force des sites actifs présents sur les solides à tester (*Tableau I-5*).

Tableau I-5- Principales réactions modèles utilisées pour la caractérisation de l'acido-basicité des solides selon le type de et la force des sites mis en jeu

Molécule	Réaction	Nature des sites	Force des sites	Ex. de solides testés	Ref.
Alcanes	Disprotonation	Brönsted	Très forte	-Zéolithes acides (ex. HY) -Silices-Alumines	[76, 78-84, 131]
	Isomérisation				
	Craquage				
Alcènes	Isomérisation cis/trans	Brönsted Lewis Basiques	Faible Intermédiaire	-Zéolithes peu acides (ex. NaY) -Solides basiques (ex. MgO)	[76, 78, 87-93]
	Isomérisation de position de la double liaison		Forte		
	Isomérisation squelettale	Brönsted Très forte		-Zéolithes acides (ex. NaHY)	
	Craquage				
	Polymérisation				
	Cokage				
Alcools	Déshydratation	Brönsted et Lewis	Faible Intermédiaire	-Zéolithes peu acides (ex. NaKY et NaLiY) -Silices-Alumines -Alumines	[75, 94-106]
	Déshydrogénation	Basiques			
Aromatiques	Isomérisation	Brönsted	Intermédiaire	-Zéolithes acides (ex. HY et HMor) -Silices-Alumines -Alumines	[76, 78, 85, 124-127]
	Disproportionation		Forte		
	Désalkylation		Très forte		
	Craquage				

Pour des solides très acides, presque tous les types de molécules peuvent être utilisés. Cependant, il est préférable de les choisir stables comme les alcanes [76, 78-84, 131] et les aromatiques [76, 78, 85, 124-127], car sinon la variété de produits sera si large que l'exploitation des résultats en deviendra difficile. Un exemple de réaction mettant en jeu des composés aromatiques est la transformation de l'éthylbenzène (EB) en benzène (B) et en diéthylbenzènes (DEB). Cette réaction a été choisie par la *Catalysis Commission of the International Zeolite Association* comme réaction modèle pour caractériser la taille de pore et

l'acidité des zéolithes (principalement en terme de nombre de sites) [127]. Si les solides sont peu acides, la réaction doit être une réaction facile, c'est-à-dire catalysée par des sites faibles, et les molécules modèles très réactives comme les alcools [75, 94-106] et les alcènes [76, 78, 87-93].

Un autre facteur clé dans le choix d'une réaction modèle est sa spécificité : idéalement chaque type de site ne doit entraîner la formation que d'un seul type de produit.

Dans tous les cas, une attention particulière doit être portée aux conditions expérimentales dans lesquelles la réaction est réalisée. En effet, l'optimisation, par exemple, de la température peut permettre de favoriser un type de réaction par rapport à un autre ou de faciliter la réaction voulue.

Selon la manière dont l'étude est menée, différentes informations deviennent accessibles. Pour classer en terme d'acidité des solides d'une même série, il est possible soit de les tester par une même réaction, soit d'utiliser une série de molécules analogues de réactivité croissante [76]. Si l'objectif est de déterminer la localisation des sites, comme c'est souvent le cas dans les zéolithes, des tests avec des molécules modèles de taille variable permettent de distinguer les sites localisés à la surface interne et externe.

Dans le cadre de cette thèse, l'intérêt est d'étudier l'acidité de zéolithes cationiques, c'est-à-dire des zéolithes très peu acides. Pour mener cette étude deux types de réactions sont donc envisageables : la conversion d'alcools et l'isomérisation d'alcènes.

La conversion d'alcools

La conversion d'alcools (2-propanol, 1-butanol, 2-butanol, 2-méthyl-2-pentanol, cyclohexanol, etc...) est plusieurs fois citée dans la littérature comme méthode adaptée pour caractériser les propriétés acido-basiques des silice-alumines et des zéolithes en phase gazeuse [75, 94-105].

Plusieurs réactions peuvent avoir lieu quand des alcools sont mis en contact avec des sites acides ou basiques mais les deux principaux sont la déshydratation et la déshydrogénation.

Comme suggéré par Ai [99] dans le cas de l'isopropanol et confirmé par différents auteurs [101, 132-136], la déshydratation d'un alcool pour former un alcène est catalysée par des sites acides purs (Brönsted et/ou Lewis) (Figure I-12-a). La déshydrogénation d'un alcool pour former une cétone serait plutôt catalysée par une paire de sites acide et basique (Figure I-12-b). A titre d'exemple, nous présentons le mécanisme de conversion du cyclohexanol avec les sites mis en jeu (Figure I-12).

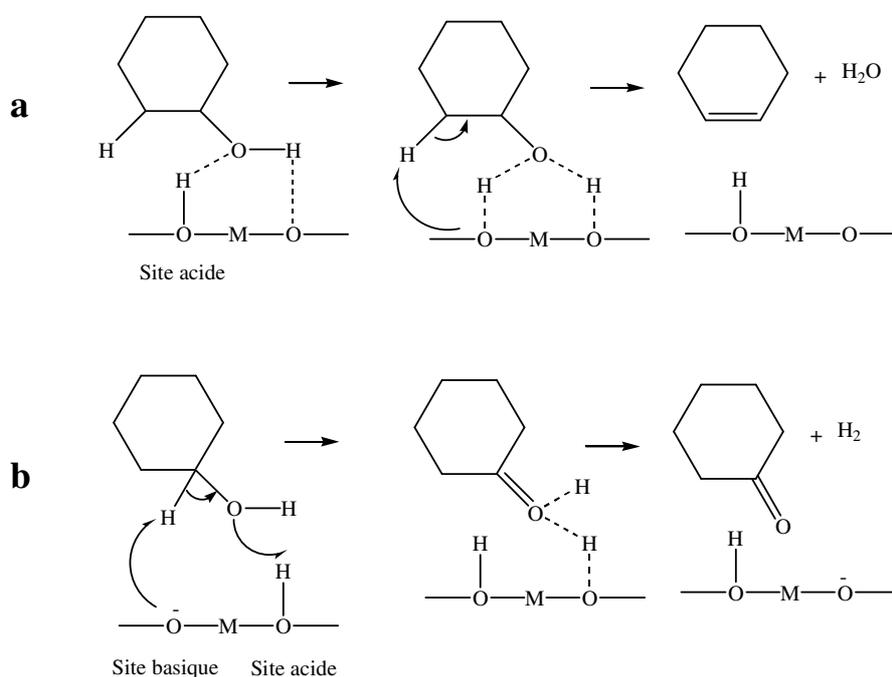


Figure I-12- Mécanisme de conversion du cyclohexanol.
a) déshydratation sur des sites acides (dans le cas des sites de Brönsted) et
b) déshydrogénation sur une paire de sites acide et basique [104]

D'après les auteurs, l'activité de déshydratation peut être reliée à l'acidité de surface, alors que le rapport entre l'activité d'hydrogénation et l'activité de déshydratation représenterait la basicité de surface. A partir de la distribution des produits, il est donc possible de déterminer le type de sites mis en jeu.

Au cours de la réaction de déshydratation, il y a production d'eau *in situ* ce qui permet d'étudier les propriétés acido-basiques après hydratation partielle du solide mais ce qui peut

aussi modifier les propriétés de la surface du solide (création de sites de Brønsted). Cette dernière peut donc présenter un inconvénient important à l'utilisation d'alcools comme molécules modèles dans la caractérisation de l'acido-basicité des solides.

L'isomérisation d'alcènes

Les oléfines (alcènes) s'isomérisent de différentes manières (différents produits formés) selon le type de sites acides mis en leur présence :

- Isomérisation cis/trans,
- Isomérisation de position de la double liaison,
- Isomérisation squelettale.

Les isomérisations de position de la double liaison et isomérisations cis/trans sont des réactions intramoléculaires très rapides, réversibles et qui ont lieu à basse et moyenne température sur des sites de faible acidité [137].

L'isomérisation cis/trans est caractéristique des alcènes (oléfines) et il n'y a pas d'équivalent chez les alcanes (paraffines). Cette réaction passe par un intermédiaire carbénium (carbocation) et sa vitesse surpasse celle de toutes les autres isomérisations.

L'isomérisation de position de la double liaison consiste en un simple déplacement d'hydrure selon un des trois mécanismes suivants proposés par la littérature [137] :

- Échange d'hydrogène entre l'oléfine et des sites purement acides du solide (Brønsted) (*Figure I-13*).

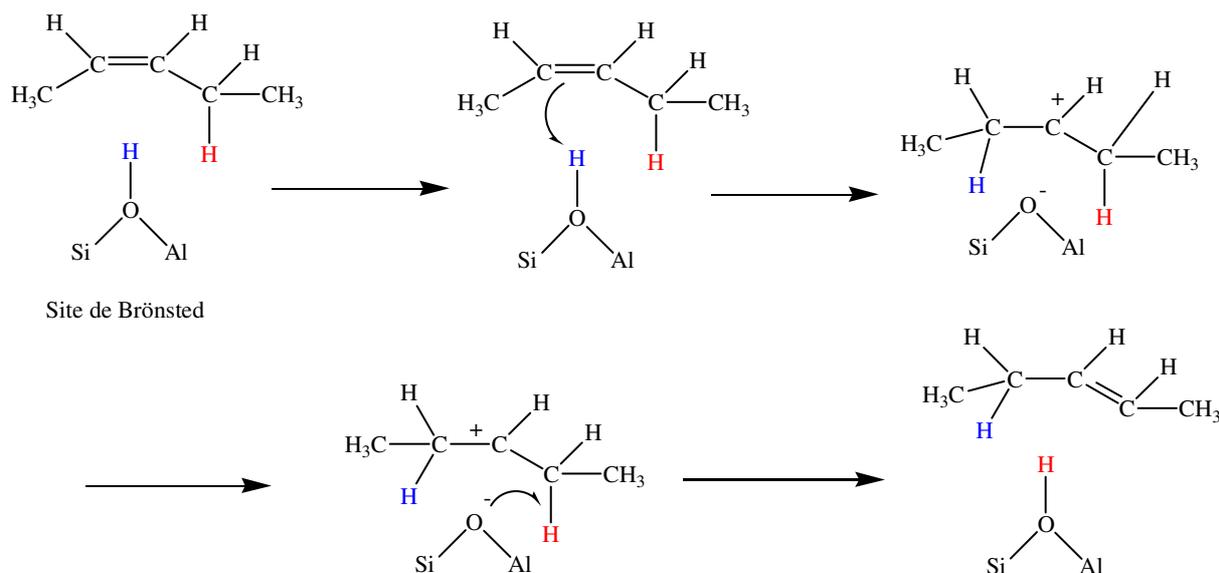


Figure I-13- Isomérisation de position de la double liaison d'une oléfine par échange d'hydrogène entre l'oléfine et les sites purement acides (Brønsted)

- Catalyse par des sites de Lewis forts ou faibles ou basiques sans échange de protons (Figure I-14).

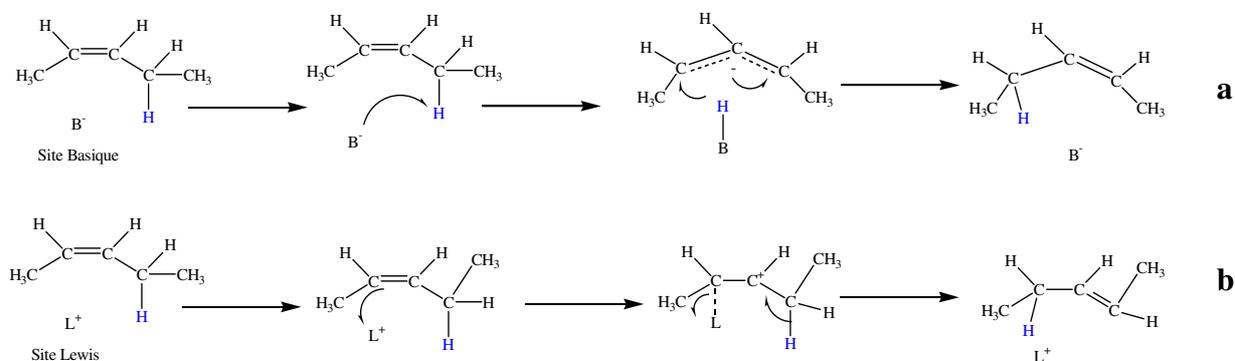


Figure I-14- Isomérisation de position de la double liaison d'une oléfine par échange d'hydrogène entre l'oléfine et a) les sites basiques et b) acides de Lewis

L'isomérisation qui permet de passer de la position 1 à la position 2 est plus rapide que les isomérisations internes [137]. Par ailleurs, chaque isomère est présent sous sa conformation cis et trans dans la mesure où l'isomérisation cis/trans est très rapide.

Chapitre I- Étude Bibliographique

Pour les oléfines linéaires, la distribution à l'équilibre des divers isomères est gouvernée par leur stabilité thermodynamique. Vers 200 °C, elle peut être estimée, en première approximation, par l'application de quelques règles thermodynamiques [137] :

- Le rapport (1-alcène/alcènes internes) est voisin de 0,14 ;
- Pour chaque position interne de la double liaison, la somme des deux isomères cis et trans est approximativement proportionnelle à la proportion de cette position par rapport au nombre de positions possibles de la double liaison dans la chaîne ;
- Les isomères trans représentent environ 68 % du total des isomères internes à l'équilibre. Mais, pour des raisons de cinétique, ils peuvent être obtenus expérimentalement dans des proportions éloignées de cette valeur : ceci peut être le cas avec un catalyseur qui impose à l'état adsorbé une configuration géométrique favorisant préférentiellement l'une des deux formes cis ou trans lors de la désorption par déprotonation.

Les isomérisations squelettales sont des réactions qui exigent la présence de sites plus forts que les précédents et souvent aussi des températures élevées. Elles se produisent sur des sites acides de Brønsted en faisant intervenir des carbocations selon un mécanisme en trois étapes [137] (*Figure I-15*):

- protonation du réactif
- réarrangement du carbocation
- désorption du produit.

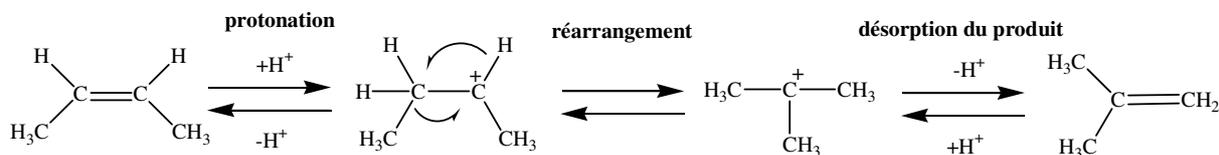


Figure I-15- Isomérisation squelettale d'une oléfine

L'étape limitante est le réarrangement du carbocation. Si le taux de branchement se maintient constant, le réarrangement du carbocation va se réaliser par transfert du groupe alkyle, sinon le transfert du groupe alkyle s'accompagnera d'un réarrangement permettant d'obtenir un

Chapitre I- Étude Bibliographique

carbocation plus stable. Les réarrangements où il n'y a pas de modification du taux de branchement sont plus rapides que ceux où il y en a un et nécessitent des sites de Brønsted moins forts.

Le classement par vitesse croissante généralement admis pour les isomérisations est donc le suivant : cis/trans > isomérisation de position de la double liaison > isomérisation squelettale sans changement du degré de branchement > isomérisation squelettale avec changement du degré de branchement [137].

Les oléfines peuvent aussi participer à des réactions secondaires favorisées par la température et l'acidité, comme le craquage, l'oligomérisation, la polymérisation, la cyclisation, le transfert d'hydrogène et la formation de coke [78, 137, 138]. Elles doivent être minimisées au maximum en optimisant les conditions de mise en oeuvre du test.

Différentes réactions d'isomérisation d'alcènes sont décrites dans la littérature [76, 78, 87-93]. Pour les solides avec des sites faiblement ou moyennement acides ou des sites basiques, une plus largement étudiée est la réaction d'isomérisation du 1-butène en phase gazeuse et en régime continu [88].

Selon le solide utilisé et les conditions opératoires appliquées, le 1-butène peut s'isomériser de deux façons différentes :

- l'isomérisation de position sur des sites acides faibles ou des sites basiques à basse température (150 °C) selon $1\text{-butène} \Leftrightarrow \text{cis-2-butène} + \text{trans-2-butène}$ (Figure I-16-a),
- l'isomérisation squelettale sur des sites acides de force moyenne à plus haute température (300-350 °C) selon $1\text{-butène} \Leftrightarrow \text{isobutène} + \text{cis-2-butène} + \text{trans-2-butène} \Leftrightarrow \text{isobutène}$ (Figure I-16-b).

Chapitre I- Étude Bibliographique

d'une alumine ne sont pas suffisamment forts pour pouvoir arracher le proton de la molécule de 1-butène [143, 148].

- Des mécanismes acido-basiques concertés : certains auteurs [90, 143, 148] proposent une interaction de la double liaison du 1-butène avec un site de Lewis et l'arrachement du proton par un oxygène voisin, entraînant la formation d'un intermédiaire π -allylique (mécanisme *Carbon Like*). Selon *Guisnet et al.* [90], ce mécanisme aurait lieu sur des surfaces peu déshydroxylées ($T < 500$ °C) et n'impliquerait pas d'échange de protons avec la surface. D'autres auteurs [143, 148] proposent une interaction de la double liaison du butène sur deux sites de Lewis via les groupements éthyles des extrémités. Le mécanisme proposé est un transfert intramoléculaire via un carbanion π -allylique sans échange de protons avec la surface. Le fort champ électrostatique produit par les atomes d'aluminium polariserait les liaisons C-H et la molécule serait donc stabilisée en position cis. Enfin, l'oxygène permettrait de transférer l'hydrogène vers le groupement méthyle terminal [90]. Pour ces mécanismes d'isomérisation sur des sites de Lewis, l'importance des atomes d'oxygène du réseau est soulignée.

- Un mécanisme basique pur de transfert de proton intramoléculaire. La réaction serait initiée par l'arrachement d'un proton par un oxygène de surface pour former un anion allylique stabilisé par un cation métallique à proximité (site acide de Lewis faible dans le cas de l'alumine) [149-151].

La réaction d'isomérisation du butène semble adaptée pour évaluer et comparer des catalyseurs en terme d'acido-basicité. En effet, les activités mesurées pour les isomérisations de position de la double position et cis/trans donnent directement des informations sur le nombre de sites. De plus, la sélectivité entre les isomères cis/trans (même si quelques ambiguïtés subsistent) est caractéristique du mécanisme mis en jeu et donc de la nature des sites actifs [149-151] :

- Les sites de Brønsted favoriseraient un rapport trans/cis proche de 1.
- Les sites de Lewis fonctionnant par paire (intermédiaire allylique) favoriseraient la transformation d'intermédiaire cis en trans, conduisant à un rapport trans/cis élevé.

Chapitre I- Étude Bibliographique

- Les sites de Lewis à proximité d'un atome d'oxygène impliqué dans la stabilisation d'un proton favoriseraient un rapport trans/cis faible.
- Les sites basiques favoriseraient un rapport trans/cis faible.

Si les sites sont plutôt de force moyenne et que la température appliquée est plus élevée, c'est l'isomérisation squelettale qui se déroulera en trois étapes (*Figure I-17*) [139]. La première étape est la protonation du 1-butène. Elle est suivie du réarrangement de l'ion carbénium ainsi formé et enfin la désorption de l'isobutène.

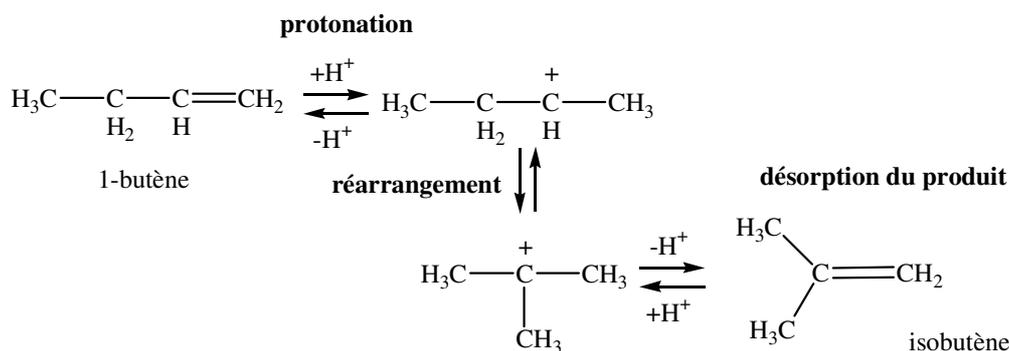


Figure I-17- Isomérisation squelettale du 1-butène [139]

Cette réaction se produit surtout sur les sites de Brönsted d'acidité modérée à forte, ce qui la rend peu adaptée à l'étude des zéolithes cationiques. Cependant, elle n'est pas non plus recommandée pour les solides trop acides car, pour des températures supérieures à 300 °C, la conversion en isobutène peut s'accompagner de réactions secondaires sur les sites de Brönsted forts tels qu'un craquage en produits légers, de C₁ à C₃, une polymérisation avec la formation de molécules en C₅⁺, le transfert d'hydrogène avec la formation de composés saturés et le cokage suivi de la désactivation du catalyseur.

En résumé, l'isomérisation du 1-butène en phase gazeuse est surtout utilisée dans le cas de solides faiblement ou moyennement acides car elle est simple (il n'y a formation potentielle que de trois isomères) et sélective (les réactions secondaires sont généralement négligeables). A partir des produits formés et surtout de leur distribution, il est possible de discriminer le type de sites mis en jeu ce qui représente un avantage très important. De plus, ce test ne produit pas d'eau contrairement à la déshydratation des alcools et donc ne modifie pas la surface du solide à étudier.

I.2.2.1 Intérêt et limitations de l'utilisation des réactions modèles

Il existe une large variété de réactions modèles qui permettent la caractérisation de la réactivité des solides et notamment de leur acidité même faible pour peu que la réaction et la molécule modèle soient bien choisies. Elles parviennent même à détecter de très faibles quantités de sites actifs non quantifiables par les méthodes physiques. Enfin, la gamme des conditions opératoires est assez large et offre ainsi l'opportunité de se rapprocher de celles des applications industrielles et donc de déterminer le nombre de sites réellement actifs.

Cependant, le choix de la réaction modèle n'est pas toujours évident notamment pour l'étude de zéolithes peu acides. En effet, il faut adapter les réactions aux sites (nature et force) à caractériser et donc faire des hypothèses sur leur nature et force. De plus, les réactifs ou les produits ne doivent pas entraîner de modifications de l'acidité des zéolithes : changement du type de sites comme la transformation de sites de Lewis en sites de Brønsted en présence d'eau ou formation de produits secondaires (coke) qui pourraient causer la désactivation des sites actifs par blocage de l'accès du réactif (limitations diffusionnelles) ou par empoisonnement des sites.

En tout état de cause, dans le cas de solides très peu acides, des réactions faciles doivent être choisies ce qui nous oriente vers l'isomérisation des oléfines. De plus, la grande quantité d'études menées sur l'isomérisation du 1-butène fournit des informations qui pourront servir de référence aux résultats de l'étude de l'isomérisation d'une autre molécule.

I.3 Conclusion de l'étude bibliographique

Les zéolithes et plus particulièrement les zéolithes faujasites X et Y sont des solides cristallisés, poreux, possédant des protons ou des cations dans leur réseau de manière à être électriquement neutres. Grâce à ces propriétés, les zéolithes trouvent de nombreuses applications en catalyse (forme protonique) et en séparation (forme cationique).

Chapitre I- Étude Bibliographique

Une des caractéristiques les plus importantes des zéolithes est leur acidité. Cette acidité peut être créée à différents moments de la préparation de la zéolithe : synthèse, échange ionique, modifications chimiques et thermiques, etc.

Les sites peuvent être de type Brönsted ou Lewis. Les sites de Brönsted présents dans les zéolithes sont les groupements hydroxyles (OH) pontants entre les Si et Al (Si-Al-OH) ou terminaux sur un Al (Al-OH), ceux pontants étant les plus acides. Les sites Si-OH sont aussi des groupements OH mais pas assez acides pour être considérés comme des sites de Brönsted. Les sites de Brönsted peuvent être formés par échange ionique des cations compensateurs de charge par des ions NH_4^+ suivi d'une calcination pour éliminer NH_3 , par réduction des cations compensateurs en métal, par rupture d'une liaison dans la charpente d'où la création de Al-OH et Si-OH ou encore lors de l'hydrolyse des cations compensateurs de charge multivalents, par création de H^+ qui pourraient se recombinaison avec les atomes d'oxygène du réseau et ainsi entraîner la formation d'un site de Brönsted de type Al-OH-Si.

Les sites de Lewis sont soit les cations compensateurs de charge, soit des sites créés lors des traitements thermiques : une déshydratation de certains sites de Brönsted peut conduire à l'apparition d'atomes d'aluminium tri-coordinés dans la charpente. Des phénomènes de désalumination et désilication peuvent aussi se produire et créer des oxydes d'aluminium en position extra-réseau qui sont accepteurs d'électrons.

Cette acidité de Brönsted et/ou de Lewis confère des propriétés catalytiques pour différentes réactions mais est néfaste dans le cadre de procédés d'adsorption et de séparation. Les zéolithes cationiques du type NaY ne possèdent pas en théorie ce type d'activité car elles ne possèdent pas ce type de sites. Néanmoins certaines études de la littérature ont montré que les zéolithes cationiques peuvent présenter des sites de Brönsted résiduels en quantité suffisante pour catalyser certaines réactions et participer à la désactivation du solide en tant qu'adsorbant. Qu'elle soit souhaitée ou non, il est utile de connaître l'acidité des zéolithes d'où le besoin de techniques de caractérisation adaptées.

Chapitre I- Étude Bibliographique

Les techniques développées pour caractériser l'acidité des solides, et en particulier celle des zéolithes peuvent être classées en deux groupes : les techniques physico-chimiques et les réactions modèles. Selon les cas, elles permettent de déterminer une ou plusieurs caractéristiques parmi la nature, le nombre, la force et la localisation des sites.

Les techniques physico-chimiques les plus utilisées sont les titrages (titrage en présence d'indicateurs basiques, titrage thermométrique et titrage catalytique), les techniques d'analyse thermique comme la TG, TPD, DTG, DTA et DSC, la spectroscopie IR sur le solide tel quel ou après adsorption de molécules sondes (CO, pyridine...) et la RMN du solide tel quel (RMN du ^1H , RMN du ^{27}Al ...) et après adsorption des molécules sondes marquées (RMN du ^{13}C , RMN du ^{31}P ...). Bien qu'étant des outils importants, ces techniques sont surtout adaptées à l'étude de solides très acides car elles possèdent, dans l'ensemble, des limites de détection assez hautes. De plus, elles sont le plus souvent mises en oeuvre dans des conditions très éloignées de celles des procédés industriels.

Pour éviter ces inconvénients, des réactions modèles ont été développées. En effet, elles offrent la possibilité de caractériser les solides très peu actifs dans des conditions proches des conditions industrielles en adaptant la réaction et le réactif à la force et/ou à la quantité des sites.

Les réactions les plus fréquentes sont celles qui mettent en jeu la transformation d'alcanes, d'alcènes, d'aromatiques ou d'alcools. Elles sont choisies pour leur simplicité : peu de produits formés, mécanismes peu complexes, désactivation lente ou inexistante des sites, absence de limitations diffusionnelles. En conséquence, le calcul de la vitesse initiale de réaction et l'établissement d'une corrélation entre l'acidité et l'activité catalytique en sont facilités. Les réactions choisies doivent être les plus sélectives possibles (pas de réactions secondaires) et spécifiques (obtention d'un seul produit ou d'une seule distribution de produits par type de sites mis en jeu). Les réactions les plus adaptées à la caractérisation de solides fortement acides sont entre autres, le craquage d'alcanes et la transformation des naphènes et des composés aromatiques. L'isomérisation d'oléfines, est plus adaptée à l'étude de solides faiblement ou moyennement acides comme les zéolithes cationiques. Une des réactions

Chapitre I- Étude Bibliographique

modèles d'isomérisation la plus citée dans la littérature est celle du 1-butène car le nombre de produits formés est faible et que la distribution de produits obtenus est caractéristique du type de sites mis en jeu. Les isomérisations squelettales du 1-butène sont synonymes de la présence de sites de Brønsted moyens ou forts. Les isomérisations de position de la double liaison et cis/trans sont des réactions faciles, catalysées par des sites de Brønsted faibles, Lewis ou basiques, identifiés grâce au rapport trans/cis : les sites de Lewis sont dits conduire à un rapport trans/cis élevé, les sites de Brønsted à un rapport trans/cis proche de 1, les sites de Lewis à proximité d'un oxygène impliqué dans la stabilisation d'un proton ou les sites basiques à un rapport trans/cis faible.

Cependant, à notre connaissance les réactions citées dans la littérature ont été développées principalement en phase gaz. Or, en adsorption et en séparation, certains procédés sont mis en œuvre en phase liquide. Il nous est donc apparu nécessaire de mettre au point un test en phase liquide et en température pour pouvoir caractériser l'acido-basicité d'adsorbants notamment zéolithiques peu acides dans des conditions proches de celles des procédés industriels.

I.4 Références Bibliographiques

- [1] W. Lowenstein, *Amer.Mineralog.*, **39** (1954) 92
- [2] R. M. Barrer, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. Academic Press, London (1978)
- [3] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley-Interscience, New York (1974)
- [4] D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley & Sons, New York (1984)
- [5] Ph. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin, *Applications of Molecular Simulation in the Oil Gas Industry*. Editions Technip, Paris (2005)
- [6] C. Pichon, *Thèse- Université de Bourgogne, Dijon* (1999)
- [7] H. Sherry, *Handbook of zeolite science and technology*. (Ed. S. M. Auerbach, K. A. Carrado; P. K. Dutta) Marcel Dekker Inc., New York (2001) 1007-1062
- [8] G. Vitale, C. F. Mellot, L. M. Bull, J. Cheetham, *J.Phys.Chem.B*, **101** (1997) 4559
- [9] G. R. Eulenberger, D. P. Shoemaker, G. J. Keil, *J.Phys.Chem.*, **71** (1967) 1812
- [10] Z. Jirak, S. Vratilav, V. Bosacek, *J.Phys.Chem.Solids*, **41** (1980) 1089
- [11] D. H. Olson, *Zeolites*, **15** (1995) 439
- [12] L. Zhu, K. Seff, *J.Phys.Chem.B*, **103** (1999) 9512
- [13] K. Shirono, A. Endo, H. Daiguji, *J.Phys.Chem.B*, **109** (2005) 3446
- [14] J. C. Moise, J. P. Bellat, A. Methivier, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **43** (2001) 91
- [15] A. Malka-Edery, K. Abdallah, Ph. Grenier, F. Meunier, *Adsorption*, **7** (2001) 17
- [16] A. Di Lella, N. Desbiens, A. Boutin, I. Demachy, P. Ungerer, J. P. Bellat, A. H. Fuchs, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **8** (2006) 5396
- [17] R. P. Bell, *Acids and bases, Their Quantitative Behaviour*. Methuen & Co., New York (1969)
- [18] W. B. Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts, an Overview*. John Wiley & Sons, New York (1980)
- [19] C. Marcily, *Acidité et Catalyse acide: application à la transformation des hydrocarbures* vol. 1. Editions Technip, Paris (2000)

Chapitre I- Étude Bibliographique

- [20] C. Marcily, *Acidité et Catalyse acide: application à la transformation des hydrocarbures* vol. 1. Editions Technip, Paris (2000)
- [21] R. J. Gorte, *Handbook of Porous Solids* vol. 1. (Ed. K.S.W.Sing;J. Weitkamp) Wiley-VCH, (2002) 437-439
- [22] D. Barthomeuf, R. Beaumont, *J.Catal.*, **30** (1973) 288
- [23] A. S. Araujo, V. J. Fernandes Jr, G. J. T. Fernandes, *J.Thermal Anal.*, **49** (1997) 567
- [24] R. Carvajal, P.-J. Chu, J. H. Lunsford, *J.Catal.*, **125** (1990) 131
- [25] R. J. Gorte, *Handbook of Porous Solids* vol. 1. (Ed. K.S.W.Sing;J. Weitkamp) Wiley-VCH, (2002) 432-464
- [26] V. J. Rao, D. L. Perlstein, R. J. Robbins, P. H. Lakshminarasimhan, H. M. Kao, C. P. Grey, V. Ramamurthy, *Chem.Commun.*, **2** (1998) 269
- [27] R. Szostak, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **58** (1991) 153
- [28] M. H. W. Sonnemans, C. D. Heijer, M. Crocker, *J.Phys.Chem.*, **97** (1993) 440
- [29] M.L.Poutsma, *Zeolite Chemistry and Catalysis- ACS Monograph*. Elsevier, Amsterdam (1976) 437-551
- [30] P. Venuto, *Adv.Catal.*, **18** (1968) 259
- [31] H. Karge, *J.Phys.Chem.*, **76** (1971) 133
- [32] K. Becker, H. Karge, W. D. Streubel, *J.Catal.*, **28** (1973) 403
- [33] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *Zeolitos- Um Nanomundo ao Serviço da Catalise*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa (2004) 20-25
- [34] L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J.Am.Chem.Soc.*, **54** (1932) 2721
- [35] A. Auroux, *Top.Catal.*, **19** (2002) 205
- [36] S. Jungstittiwong, J. Limtrakul, T. N. Truong, *J.Phys.Chem.B*, **109** (2005) 13342
- [37] S. P. Greatbanks, I. H. Hiillier, N. A. Burton, P. Sherwood, *J.Phys.Chem.*, **105** (1996) 3770
- [38] S. A. Zygmunt, L. A. Curtiss, L. E. Iton, *J.Phys.Chem.B*, **105** (2001) 3034
- [39] C. Marcily, *Catalyse Acido-Basique- Application au Raffinage et à la Pétrochimie* vol. 1. Editions Technip, Paris (2003) 5-58
- [40] D. Barthomeuf, *J.Am.Chem.Soc.*, **40** (1977) 453
-

Chapitre I- Étude Bibliographique

- [41] J. Dwyer, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **37** (1988) 333
- [42] H. Karge, *Catalysis and Adsorption by Zeolites*. (Ed. G. Öhlmann) Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991) 133-156
- [43] H. A. Benesi, B. H. Winkuis, *Adv.Catal.*, **27** (2000) 97
- [44] H. Karge, *Surf.Sci.*, **40** (1973) 157
- [45] H. A. Benesi, B. H. Winkuis, *Adv.Catal.*, **27** (1978) 97
- [46] P. A. Jacobs, C. F. Heylen, *J.Catal.*, **34** (1974) 267
- [47] A. E. Hirschler, *J.Catal.*, **2** (1963) 428
- [48] V. J. Rao, D. L. Perlstein, R. J. Robbins, P. H. Lakshminarasimhan, H. M. Kao, C. P. Grey, V. Ramamurthy, *Chem.Commun.*, **2** (1998) 269
- [49] H. A. Benesi, *J.Am.Chem.Soc.*, **78** (1956) 5490
- [50] V. B. Romanovskii, H. S. Thong, K. V. Topchieva, *Kinet.Catal.*, **7** (1966)
- [51] H. V. Drushel, A. L. Sommers, *Anal.Chem.*, **38** (1966) 1723
- [52] Y. Trambouze, L. De Mourgues, M. Perrin, *J.Chim.Phys.*, **51** (1954) 723
- [53] A. Micek-Ilnicka, *React.Kinet.Catal.Lett.*, **61** (1997) 33
- [54] G. A. Mills, E. R. Boedeker, A. G. Oblad, *J.Am.Chem.Soc.*, **72** (1950) 1554
- [55] P. Stright, J. D. Danforth, *J.Phys.Chem.*, **57** (1953) 448
- [56] R. J. Kokes, H. Tobin, P. H. Emmett, *J.Am.Chem.Soc.*, **77** (1955) 5860
- [57] D. Barthomeuf, R. Beaumont, *J.Catal.*, **26** (1972) 218
- [58] K. J. Thomas, V. Ramamurthy, *Langmuir*, **14** (1998) 6687
- [59] A. Trunschke, B. Hunger, *Top.Catal.*, **19** (2002) 215
- [60] M. V. Juskelis, J. P. Slanga, T. G. Roberi, A. W. Peters, *J.Catal.*, **138** (1992) 391
- [61] R. J. Gorte, *Catal.Today*, **28** (1996) 405
- [62] R. J. Gorte, *Top.Catal.*, **4** (1997) 57
- [63] R. J. Gorte, *Catal.Letters*, **62** (1999) 1
- [64] W. E. Farneth, R. J. Gorte, *Chem.Rev.*, **95** (1995) 615
-

Chapitre I- Étude Bibliographique

- [65] L. V. Malysheva, E. A. Paukshtis, N. S. Katarenko, *J.Catal.*, **104** (1987) 21
- [66] D. R. Brown, A. J. Groszek, *Langmuir*, **16** (2000) 4212
- [67] S. M. Babitz, B. A. Williams, M. A. Kuehne, H. H. Kung, J. T. Miller, *Thermochim.Acta*, **312** (1998) 17
- [68] S. Savitz, A. L. Myers, R. J. Gorte, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **37** (2000) 33
- [69] O. Cairon, K. Thomas, T. Chevreau, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **46** (2001) 327
- [70] T. P. Beebe, P. Gelin, J. T. Yates Jr., *Surf.Sci.*, **148** (1984) 526
- [71] K. Hadjiivanov, E. Ivanova, H. Knözinger, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **58** (2003) 225
- [72] A. A. Tsyganenko, E. Escalona Platero, C. Otero Arean, E. Garrone, A. Zecchina, *Catal.Letters*, **61** (1999) 187
- [73] N. Zanier-Szydłowski, *Analyse Physico-Chimique des Catalyseurs Industriels*. (Ed. J. Lynch) Editions Technip, Paris (2001) 243-279
- [74] J. C. Roussel, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels- Manuel pratique de caractérisation*. (Ed. J. Lynch) Editions Technip, Paris (2001) 281-297
- [75] P. Berteau, B. Delmon, J. L. Dallons, A. Van Gysel, *Appl.Catal.*, **70** (1991) 307
- [76] G. Bourdillon, C. Gueguen, M. Guisnet, *Appl.Catal.*, **61** (1990) 123
- [77] L. Pinard, J. Mijoin, R. Lapeyrolerie, P. Magnoux, M. Guisnet, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **143** (2002) 369
- [78] M. Guisnet, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **20** (1985) 283
- [79] J. Weitkamp, *Proc. 5th Int. Zeolite Conf.*, Heyden, London (1980)
- [80] G. B. McVicker, G. M. Kramer, J. J. Ziemiak, *J.Catal.*, **83** (1983) 286
- [81] H. Rastelli, B. M. Lok, J. A. Duisman, D. E. Earls, J. T. Mullkaupt, *Canad.J.Chem.Eng.*, **60** (1982) 44
- [82] J. Blanco, A. Ramos, J. Soria, *J.Catal.*, **54** (1978) 365
- [83] G. A. Fuentes, B. C. Gates, *J.Catal.*, **76** (1982) 440
- [84] C. Bearez, F. Chevalier, M. Guisnet, *React.Kinet.Catal.Lett.*, **22** (1983) 405
- [85] M. Weihe, M. Hunger, M. Breuninger, H. G. Karge, J. Weitkamp, *J.Catal.*, **198** (2001) 256
- [86] G. Lopez, *Thèse- Université de Poitiers* (1977)
-

Chapitre I- Étude Bibliographique

- [87] J. L. Lemberon, G. Perot, M. Guisnet, R. Maurel, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **3-4** (1976) 359
- [88] P. C. Mihindou-Kouba, J. L. Lemberon, G. Perot, M. Guisnet, *New J.Chem*, **8** (1984) 31
- [89] M. Guisnet, *Acc.Chem.Res.*, **23** (1990) 392
- [90] M. Guisnet, J. L. Lemberon, G. Perot, R. Maurel, *J.Catal.*, **48** (1977) 166
- [91] J. L. Lemberon, G. Perot, M. Guisnet, *J.Chem.Res.-s*, **3** (1979) 94
- [92] J. L. Lemberon, G. Perot, M. Guisnet, *J.Chem.Res.-m*, **3** (1979) 1290
- [93] F. Özkan, G. Gündüz, O. Akpolat, N. Besün, D. Y. Murzin, *Chem.Eng.J.*, **91** (2003) 257
- [94] P. Berteau, S. Ceckiewicz, B. Delmon, *Appl.Catal.*, **31** (1987) 361
- [95] P. Berteau, B. Delmon, *Catal.Today*, **5** (1989) 121
- [96] P. Berteau, B. Delmon, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **submitted** (2008)
- [97] H. Pines, *The chemistry of catalytic hydrocarbon conversions*, Academic Press, San Diego (1981)
- [98] B. H. Davis, W. Brey Jr, *J.Catal.*, **25** (1972) 81
- [99] M. Ai, *J.Catal.*, **40** (1975) 318
- [100] S. Siddhan, K. Narayanan, *J.Catal.*, **59** (1979) 405
- [101] A. Gervasini, A. Auroux, *J.Catal.*, **131** (1991) 90
- [102] C. P. Bezouhanova, M. A. Al-Zihari, *Catal.Letters*, **11** (1991) 245
- [103] P. A. Jacobs, M. Tielen, J. B. Uytterhoeven, *J.Catal.*, **50** (1977) 98
- [104] D. Martin, D. Duprez, *J.Molec.Catal.A*, **118** (1997) 113
- [105] H. Lauron-Pernot, F. Luck, J. M. Popa, *Appl.Catal.*, **78** (1991) 213
- [106] M.-L. Bailly, C. Chizallet, G. Costentin, J.-M. Krafft, H. Lauron-Pernot, M. Che, *J.Catal.*, **235** (2005) 413
- [107] J. A. Martens, J. Perez-Pariente, E. Sastre, A. Corma, P. A. Jacobs, *Appl.Catal.A: Gen.*, **45** (1988) 85
- [108] D. H. Olson, W. O. Haag, *Am.Chem.Soc.Symp.Ser.*, **248** (1984) 275
- [109] R. Molina, A. Schutz, G. Poncelet, *J.Catal.*, **145** (1994) 79
-

Chapitre I- Étude Bibliographique

- [110] W. W. Kaeding, C. Che, L. B. Young, B. Weinstein, S. A. Butter, *J.Catal.*, **69** (1981) 392
- [111] R. Molina, A. Schutz, G. Poncelet, *J.Catal.*, **145** (1994) 79
- [112] S. Morin, N. S. Gnep, M. Guisnet, *J.Catal.*, **159** (1996) 296
- [113] S. Morin, P. Ayrault, N. S. Gnep, M. Guisnet, *Appl.Catal.A.*, **166** (1998) 281
- [114] C. W. Jones, S. I. Zones, E. Davis, *Appl.Catal.A.*, **181** (1999) 289
- [115] K. Pamin, A. Kubacka, Z. Olejniczak, J. Haber, B. Sulikowski, *Appl.Catal.A.*, **194-195** (2000) 137
- [116] M. G. Yang, I. Nakamura, K. Fujimoto, *Appl.Catal.A.*, **144** (1996) 221
- [117] S. Laforge, D. Martin, J. L. Paillaud, M. Guisnet, *J.Catal.*, **220** (2003) 92
- [118] S. Royer, C. Larousserie, O. Lafon, R. Revel, T. Cseri, *Rapport Interne IFP n° 56173* (2001)
- [119] O. Micoud, K. Cottin, M. Roy-Auberger, *Rapport interne IFP n° 01/009* (2001)
- [120] J. W. Ward, R. C. Hansford, *J.Catal.*, **13** (1969) 154
- [121] B. Sulikowski, J. Datka, B. Gil, J. Ptaszynski, J. Klinowski, *J.Phys.Chem.B*, **101** (1997) 6929
- [122] F. Bauer, W.-H. Chen, H. Ernst, S.-J. Huang, A. Freyer, S.-B. Liu, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **72** (2004) 81
- [123] S. Al-Khattaf, A. Iliyas, A. Al-Amer, T. Inui, *J.Molec.Catal.A*, **225** (2005) 117
- [124] N. Arsenova-Härtel, H. Bludau, W. O. Haag, H. G. Karge, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **35-36** (2000) 113
- [125] S. Melson, F. Schüth, *J.Catal.*, **170** (1997) 46
- [126] N. Arsenova-Härtel, H. Bludau, R. Schumacher, W. O. Haag, H. G. Karge, E. Brunner, U. Wild, *J.Catal.*, **191** (2000) 326
- [127] D. E. De Vos, S. Ernst, C. Perego, C. T. O'Conner, M. Stöcker, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **56** (2002) 185
- [128] C. C. Prater, R. M. Lago, *Adv.Catal.*, **8** (1956) 293
- [129] S. E. Tung, E. Mc. Ininch, *J.Catal.*, **4** (1965) 586
- [130] J. T. Richarson, *J.Catal.*, **9** (1967) 182
-

Chapitre I- Étude Bibliographique

- [131] J. N. Miale, N. Y. Chen, P. B. Weisz, *J.Catal.*, **6** (1966) 278
- [132] P. E. Hathaway, M. E. Davis, *J.Catal.*, **116** (1989) 279
- [133] F. Pepe, L. Angelotti, S. De Rossi, *J.Catal.*, **118** (1989) 1
- [134] D. E. Petrakis, P. J. Pomonis, A. T. Soudkos, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **87** (1991) 1439
- [135] A. L. McKenzie, C. T. Fishel, R. J. Davis, *J.Catal.*, **138** (1992) 547
- [136] C. Lahousse, J. Bachelier, J. C. Lavalley, H. Lauron-Pernot, A. M. Le Govic, *J.Molec.Catal.*, **87** (1994) 329
- [137] C. Marcilly, *Catalyse Acido-Basique- Application au Raffinage et à la Pétrochimie* vol. 1. Editions Technip, Paris (2003) 211-318
- [138] C. Marcilly, *Catalyse Acido-Basique- Application au Raffinage et à la Pétrochimie* vol. 1. Editions Technip, Paris (2003) 5-58
- [139] C.Hure, E.Guillon, R.Revel, O.Lafon, A.Jouve, *Rapport interne IFP n° 57783* (2003)
- [140] C. Thomas, *Ind.Eng.Chem.*, **41** (1949) 2564
- [141] A. Oblad, J. Messenger, J. Brown, *Ind.Eng.Chem.*, **39** (1947) 1462
- [142] J. W. Hightower, W. K. Hall, *J.Am.Chem.Soc.*, **89** (1967) 778
- [143] H. Gerberich, W. Hall, *J.Catal.*, **5** (1966) 99
- [144] D. Ballivet, D. Barthomeuf, Y. Trambouze, *J.Catal.*, **34** (1974) 423
- [145] J. W. Hightower, W. K. Hall, *J.Phys.Chem.*, **71** (1967) 1014
- [146] H. Hattori, *Chem.Rev.*, **95** (1995) 537
- [147] H. Pines, J. Veseley, V. Ipatieff, *J.Am.Chem.Soc.*, **77** (1965) 6315
- [148] J. Medena, *J.Catal.*, **37** (1975) 91
- [149] M. Baird, J. Lunsford, *J.Catal.*, **26** (1972) 440
- [150] C. Chang, W. C. Conner, R. J. Roker, *J.Phys.Chem.*, **77** (1973) 1887
- [151] Y. Nakano, T. Iikuza, H. Hattori, K. Tanabe, *J.Catal.*, **57** (1979) 1

Chapitre II

Développement de la réaction modèle

Chapitre II Développement de la réaction modèle

L'objectif final étant de pouvoir être en mesure de caractériser l'activité résiduelle de zéolithes cationiques très peu acides utilisées dans les procédés d'adsorption et de séparation en phase liquide, la première partie de cette étude a été consacrée à la mise au point d'un test adapté.

Du fait de la faible acidité des zéolithes cationiques, la caractérisation de leur réactivité nécessite une réaction facile comme l'isomérisation d'alcènes, notamment de la position de la double liaison et/ou cis/trans. La molécule doit être très réactive et demeurer en phase liquide à des températures élevées, d'où le choix du 1-dodécène (température d'ébullition de 213 °C). L'isomérisation d'alcènes est supposée être catalysée par des sites de Brønsted. Cependant, les sites de Lewis pourraient également être actifs comme le laisse supposer certains résultats de la littérature obtenus avec le 1-butène [1-8]. Selon la quantité, la nature et la localisation de ces sites, on devrait observer, si la réaction choisie est adaptée, une variation de la vitesse initiale de la réaction : plus le nombre et l'activité des sites augmentent et plus la vitesse initiale (pente de la droite tangente à la courbe de réaction à faible taux de conversion) devrait être importante.

Une réaction catalytique peut être menée soit en lit traversé, soit en batch. Pour notre étude, nous avons opté pour la seconde méthode car elle présente le double avantage d'être très simple à mettre en œuvre et de permettre l'utilisation de poudre. Pour que les résultats issus d'une réaction catalytique en batch soient le reflet des propriétés des solides étudiés, il est nécessaire de se placer dans le domaine dit cinétique, c'est-à-dire d'être limité par la réaction et non par la diffusion. Il faut donc avant toute chose déterminer le bon rapport entre les quantités de solide et de réactif de manière à avoir un excès de réactif. Le second paramètre à maîtriser est la vitesse d'agitation qui doit être sans influence sur le résultat de la réaction.

Une fois ces conditions fixées, il s'agira de vérifier (1) l'absence de limitations diffusionnelles et (2) l'aptitude de la réaction modèle choisie à distinguer des solides peu actifs. Enfin, une description complète de la NaY sera donnée.

II.1 Protocole expérimental

II.1.1 Matériau de départ

La zéolithe choisie pour mener la présente étude est la NaY de chez *Zeolyst International* (CBV100) qui se présente sous forme de poudre.

Cette zéolithe possède un rapport Si/Al de 2,50 (déterminé par RMN du ^{29}Si) et un rapport Si/Al de surface de 2,54 (déterminé par XPS), une aire de surface BET de 838 m²/g et un volume microporeux de 0,349 cm³/g calculé par l'équation de Dubinin-Radushkevich.

II.1.2 Activation du solide

Avant d'être introduite dans le milieu réactionnel, la zéolithe est activée. Selon les conditions appliquées, cette activation permet d'éliminer partiellement ou complètement l'eau qui a été adsorbée par la zéolithe. Pour cette première partie, nous avons choisi de travailler sur des zéolithes complètement déshydratées. Pour atteindre cet objectif, environ 10 g de la zéolithe sont chauffés à 450 °C pendant 2 h sous un flux d'azote (30 l/h) dans un four tubulaire.

II.1.3 Test de l'activité du solide

Le solide ainsi prétraité est mis en suspension dans une solution de 1-dodécène (*Aldrich* – 95 % de pureté). Les 5 % d'impuretés du 1-dodécène sont principalement du 2 et 3-dodécène et du dodécane. Pour vérifier la non criticité de la présence de ces impuretés, quelques tests ont été réalisés en utilisant du 1-dodécène à 99,9 % de pureté. Pour le même échantillon de zéolithe, les résultats sont similaires à ceux des tests effectués avec le 1-dodécène à 95 % de pureté, d'où le choix de ce dernier de coût bien moins élevé.

La suspension est dégazée pendant quelques minutes par bullage d'argon, puis maintenue sous atmosphère inerte mais sans bullage pour ne pas perturber l'agitation du système. Le mélange est mis sous agitation magnétique et chauffé dans un bain d'huile de silicone à 150 °C.

Chapitre II – Développement de la réaction modèle

Le système expérimental constitué d'un ballon tricol est surmonté d'un système de reflux pour éviter toute évaporation de solution au cours de l'expérience (*Figure II-1*). Des prélèvements de 0,05 ml sont effectués à des intervalles de temps réguliers et analysés par chromatographie en phase gazeuse (chromatographe *Agilent 6890 Série GC, Série System d'Injection 7683* équipé d'une colonne *PONA* (Paraffine, Oléfine, Naphtène, Aromatique) d'un diamètre de 200 μm , d'épaisseur de film de 0,5 μm et d'une longueur de 50 m.

La durée choisie pour un test est d'environ 24 h (1400 min).

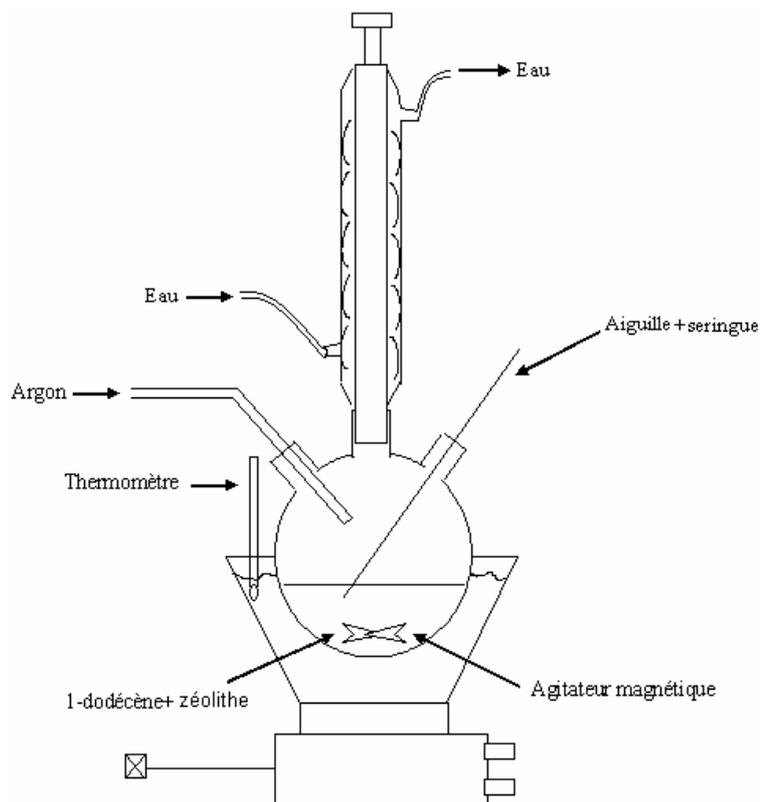


Figure II-1- Montage expérimental

II.1.4 Analyse

Des analyses chromatographiques préliminaires ont permis l'identification des différents pics du milieu réactionnel. Puis, le programme thermique et les débits ont été optimisés pour que les pics du 1-dodécène et de ses isomères soient les mieux séparés et donc les mieux définis possible tout en gardant un temps d'analyse raisonnable. Le meilleur résultat obtenu correspond aux conditions représentées sur la *Figure II-2* et conduit à des chromatogrammes comme celui de la *Figure II-3*.

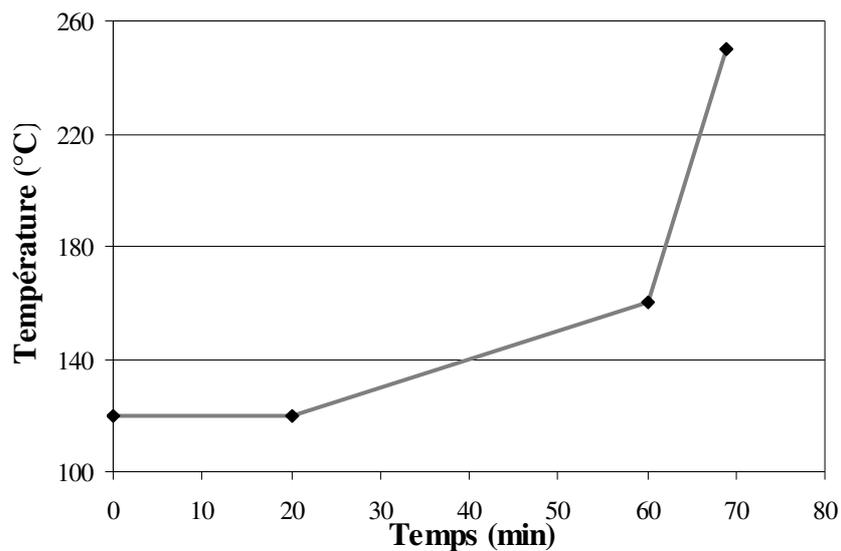


Figure II-2- Programme de température optimisé du chromatographe (débit d'hélium de 0,46 ml/h).

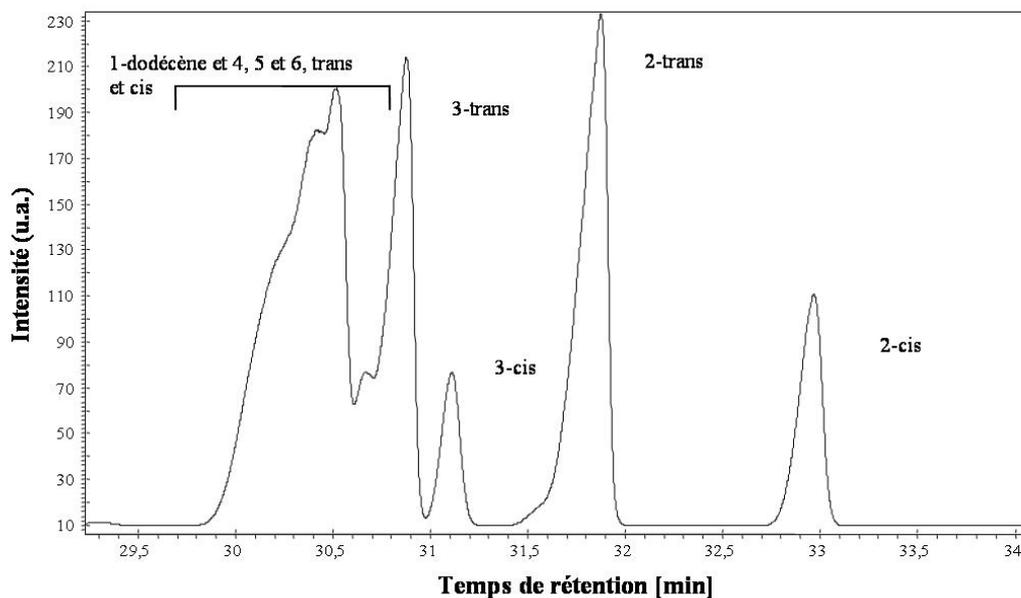


Figure II-3- Chromatogramme d'un mélange de 1-dodécène et de ses isomères de position de la double liaison.

Malgré de nombreux essais, les pics des isomères 4, 5 et 6 trans et cis se recouvrent systématiquement entre eux et avec le pic du 1-dodécène (temps de rétention trop proches les uns des autres). Il sera donc difficile de les distinguer les uns des autres et donc probablement dans certains cas d'être sûr de leur présence. Il sera alors nécessaire d'avoir recours à des analyses complémentaires comme, par exemple, celle de RMN du ^{13}C .

Chapitre II – Développement de la réaction modèle

Les résultats des analyses chromatographiques sont présentés en pourcentage de surface des pics. Nous avons considéré que le rapport des surfaces est directement proportionnel au rapport des quantités car les produits sont, à l'exception de quelques impuretés, des isomères du 1-dodécène donc de même masse molaire.

L'exploitation des résultats se fait grâce aux calculs de la conversion en 1-dodécène :

$$\text{Conv} (1 - \text{dodécène}) = \frac{n(1 - \text{dodécène})_{\text{initial}} - n(1 - \text{dodécène})_{\text{final}}}{n(1 - \text{dodécène})_{\text{initial}}} \times 100 .$$

Il est cependant à noter que dans certains cas, des pics apparaissent à des temps de rétention supérieurs à 50 min correspondant à la sortie de dimères du 1-dodécène (C_{24}), voire parfois de trimères (C_{36}). Nos calculs de conversion seront alors légèrement sous-estimés. Cependant, les dimères et trimères ne sont détectés qu'en fin de réaction. Leur présence ne devrait donc pas influencer nos calculs de vitesses initiales de réaction.

Pour les déterminer, nous traçons la tangente aux points initiaux des courbes représentant la conversion de 1-dodécène en fonction du temps. Puis, nous déterminons leurs pentes. Multipliées à la quantité initiale de 1-dodécène, elles nous donnent les vitesses initiales de réaction (mol/min) (Figure II-4).

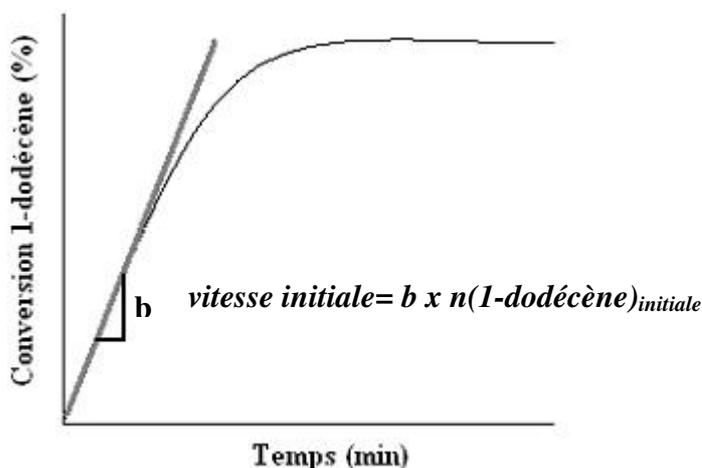


Figure II-4- Courbe de réaction théorique et calcul de la vitesse initiale de réaction.

Pour des solides trop peu actifs dans la réaction d'isomérisation du 1-dodécène (conversion à la fin de 24 h de test inférieure à 1%), la dispersion des points est telle qu'elle induit une

erreur très important sur la valeur de vitesse initiale de réaction. Elle ne sera donc pas calculée.

II.2 Détermination des conditions du domaine cinétique

Comme cela a été rappelé en introduction, il faut commencer par déterminer les conditions expérimentales permettant de se situer dans le domaine cinétique, c'est-à-dire le rapport (masse de zéolithe / masse de réactif) et la vitesse d'agitation adéquats. Ainsi, des expériences ont été réalisées sur des quantités croissantes de NaY complètement déshydratée (0 (test blanc), 2, 3, 5 et 8 g) en utilisant 75 g de 1-dodécène et en fixant la vitesse d'agitation à 500 tr/min (*Figure II-5*). Des essais parallèles ont permis de vérifier que cette vitesse garantissait une bonne homogénéisation du milieu réactionnel sans entraîner la formation de vortex.

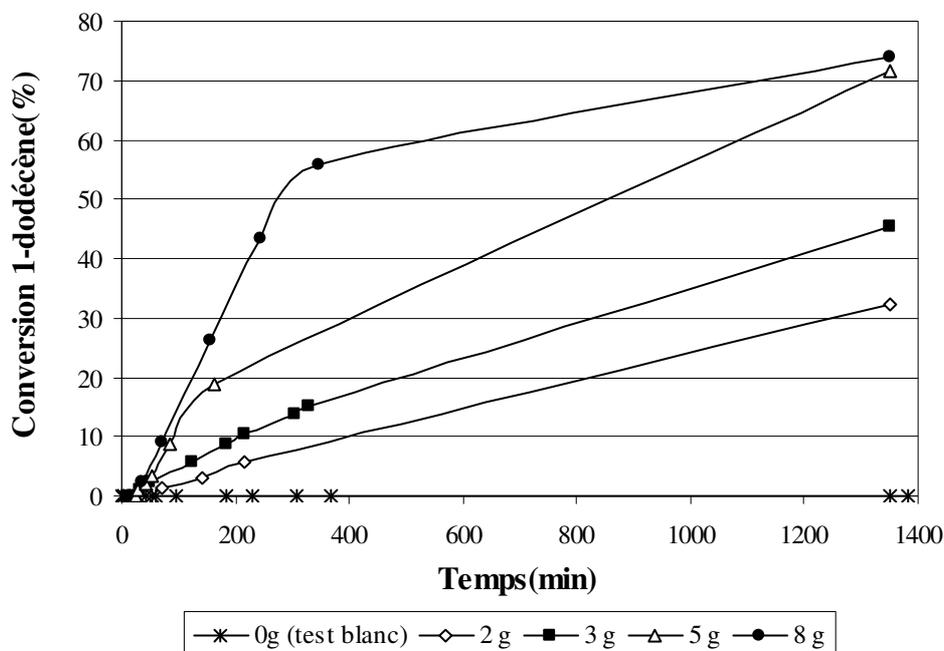


Figure II-5- Courbes réactionnelles à 150°C pour des masses variables de zéolithe NaY : 0 (test blanc), 2, 3, 5 et 8 g.

Comme nous pouvons le constater sur la *Figure II-5*, en l'absence de zéolithe, le 1-dodécène ne se convertit pas du tout (test blanc). Une température de 150 °C, seule, ne permet pas de transformer le 1-dodécène : des centres actifs sont nécessaires.

Chapitre II – Développement de la réaction modèle

En présence de NaY, une certaine quantité de 1-dodécène est transformée. Nous remarquons que, comme attendu, la conversion du 1-dodécène augmente continûment pendant le test. Au bout de 1400 min, si une désactivation de sites a lieu, elle reste partielle. Sinon, l'atteinte d'un état stationnaire à un taux de conversion inférieure à 100%, valeur prévue par la thermodynamique (*Annexe C- Équilibre Thermodynamique*) aurait été observée.

Sur les courbes représentant la conversion de 1-dodécène en fonction du temps, nous traçons les tangentes aux premiers points et déterminons leur pente. Puis, par multiplication par la quantité initiale de 1-dodécène, les vitesses initiales de réaction (mol/h ou mol/h/g_{zeo}) qui reflètent les activités des solides sont calculées (*Figure II-6*).

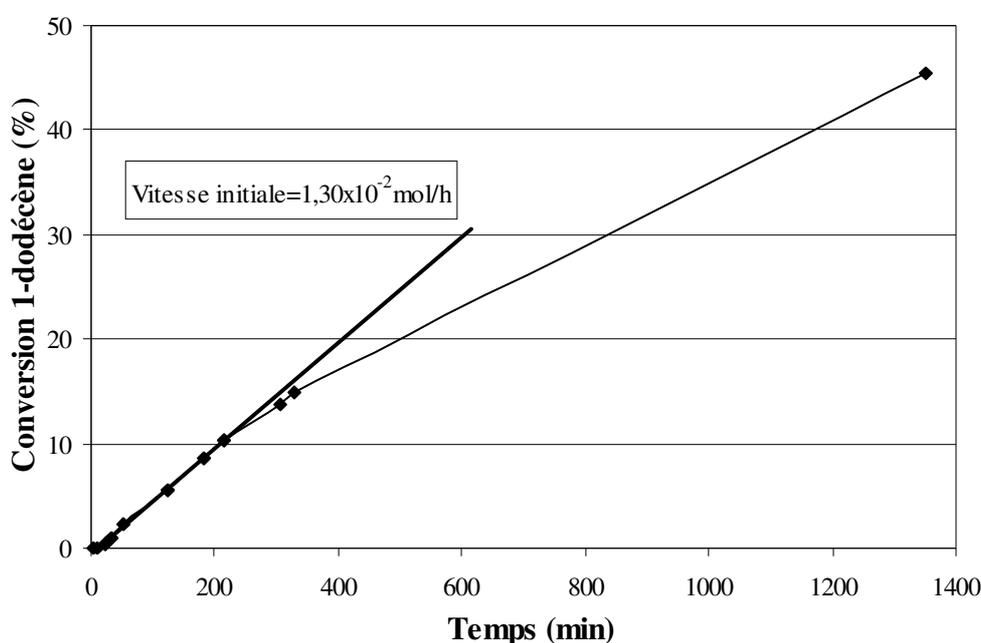


Figure II-6- Exemple de détermination de la vitesse initiale de réaction (3 g de NaY).

Cette même méthode est appliquée à chacune des courbes de conversion obtenue pour les différentes masses de solide. Le tracé de l'évolution de la vitesse initiale avec la masse de zéolithe utilisée (*Figure II-7*) met en évidence une corrélation linéaire entre ces deux paramètres ce qui nous permet de dire qu'entre 2 et 8 g de solide on se situe dans le domaine cinétique de la réaction même s'il existe une légère dispersion des points.

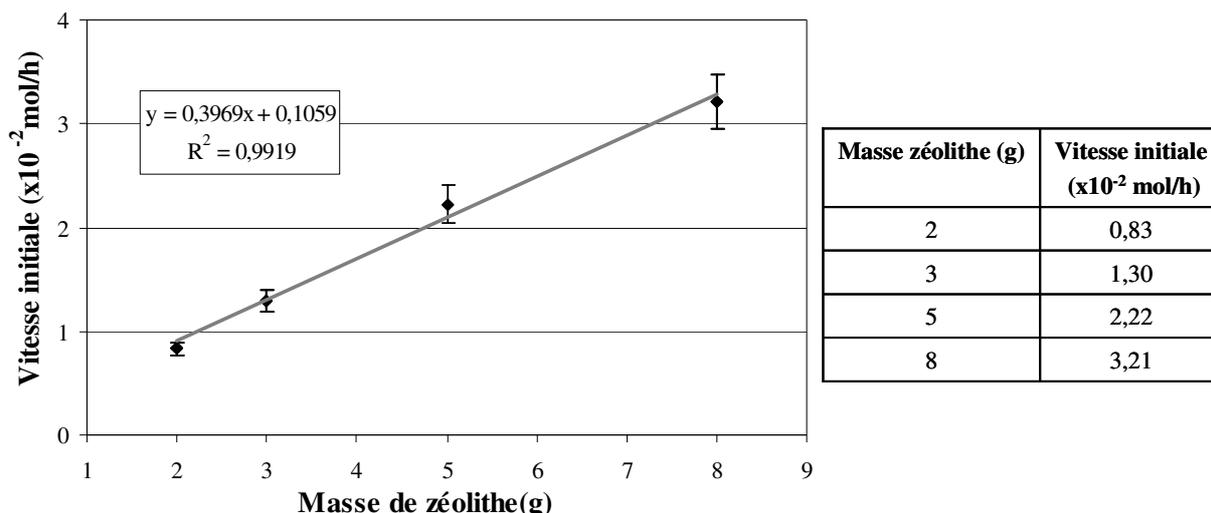


Figure II-7 : Variation de la vitesse initiale en fonction de la masse de zéolithe

Il a également été vérifié que ramenée à la quantité de zéolithe, la même vitesse initiale de réaction est obtenue (Tableau II-1).

Tableau II-1- Vitesses initiales ramenées à la quantité de zéolithe selon la masse de zéolithe

Masse zéolithe (g)	Vitesse initiale (x10 ⁻³ mol/h/g)
2	4,16
3	4,32
5	4,45
8	4,02

Bien que toute masse comprise entre 2 et 8 g soit adaptée, pour notre étude, nous avons choisi la valeur intermédiaire de 3 g. Par la suite, les vitesses de réaction ne seront exprimées que ramenées à la masse de zéolithe soit en mol/h/g_{zeo}.

II.3 Pertinence du test

La réactivité de la NaY vis-à-vis du 1-dodécène étant particulièrement faible, il faut s'assurer qu'elle n'est pas sous-estimée à cause d'un phénomène de résistance au transfert de matière dans son réseau poreux. Pour cela, nous avons testé plusieurs zéolithes NaY de tailles de cristallites différentes. *Zeolyst* ne proposant pas de telle série de NaY, nous avons été obligés de synthétiser ces matériaux dans notre laboratoire.

Par ailleurs, il faut s'assurer d'être en mesure, grâce à ce test, de distinguer les faibles différences d'activité, comme par exemple celles entre NaY d'origine variable. Nous avons donc testé une deuxième NaY en poudre d'un autre fournisseur, *Ceca*, et nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux de celle de chez *Zeolyst* ainsi qu'avec ceux de celles synthétisées dans notre laboratoire.

II.3.1 Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles

II.3.1.1 Préparation des NaY de différentes tailles de cristallites

Pour préparer des zéolithes NaY avec différentes tailles de cristallites, nous sommes partis d'une procédure développée à l'IFP et inspirée des travaux de *Hasegawa et al.* [9].

750 ml de gel précurseur de NaY ont été préparés par dissolution de 54,94 g de NaOH dans 672,12 g d'eau distillée. Sous agitation, 78 g de *Ludox HS 40* (source de silicium) et 6,99 g de NaAlO₂ (source d'aluminium et de sodium) ont été ajoutés très lentement à la solution alcaline. Le gel est laissé pour maturation à température ambiante dans un réacteur autoclave de 1 l pendant 24 h. Puis, l'autoclave est placé dans un four à moufle à 85 °C pendant 12 h (*Exp. 1- NaY-statique*).

Une seconde synthèse a été réalisée à partir du même gel mais qui, après une maturation de 24 h à température ambiante, a été placé dans un four "tourne broche" (*Figure II-8*) pendant 24 h à 85 °C. Contrairement au cas précédent, il est maintenu sous agitation de 30 tr/min pendant tout son temps de séjour dans le four (*Exp. 2- NaY-agité*).

Enfin, une dernière NaY a été préparée de la même manière que celle de l'Exp.2-NaY-agité à ceci près qu'au moment de la préparation du gel, nous avons ajouté 4% (m/m) de la quantité totale de *Ludox HS 40* de germes de zéolithe NaY de chez *Zeolyst* (*Exp. 3- NaY-germes-agité*).

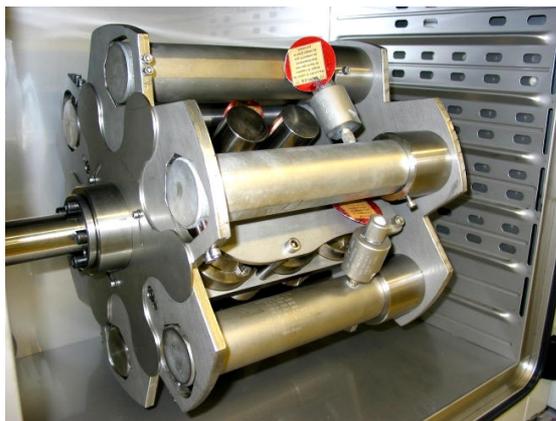


Figure II-8 : Intérieur d'un four à moufle" tourne broche"

Après cristallisation, les solides sont filtrés et abondamment lavés avec de l'eau distillée. Ils sont séchés dans un four à moufle pendant 12 h à 100 °C.

Une analyse DRX permet de vérifier la bonne cristallinité des produits finaux synthétisés (*Annexe B- DRX des NaY synthétisées à l'IFP*).

La comparaison des tailles de cristallites mesurées par *Microscopie Électronique à Balayage* (MEB) (*Tableau II-2*) indique que l'agitation conduit à la formation de cristallites plus grands qu'en statique probablement parce qu'elle assure une meilleure homogénéisation du gel au moment de la cristallisation.

Tableau II-2-Taille moyenne des cristallites des zéolithes synthétisées à l'IFP

Solide	Taille des cristallites (nm)
NaY industrielle (<i>Zeolyst</i>)	200
NaY-statique (Exp. 1)	500
NaY-agitée (Exp. 2)	1000
NaY-germes-agitée (Exp. 3)	1000

II.3.1.2 Caractérisation de l'activité des zéolithes

Les zéolithes ont été caractérisées par la réaction d'isomérisation du 1-dodécène selon les conditions optimisées du test (Figure II-9).

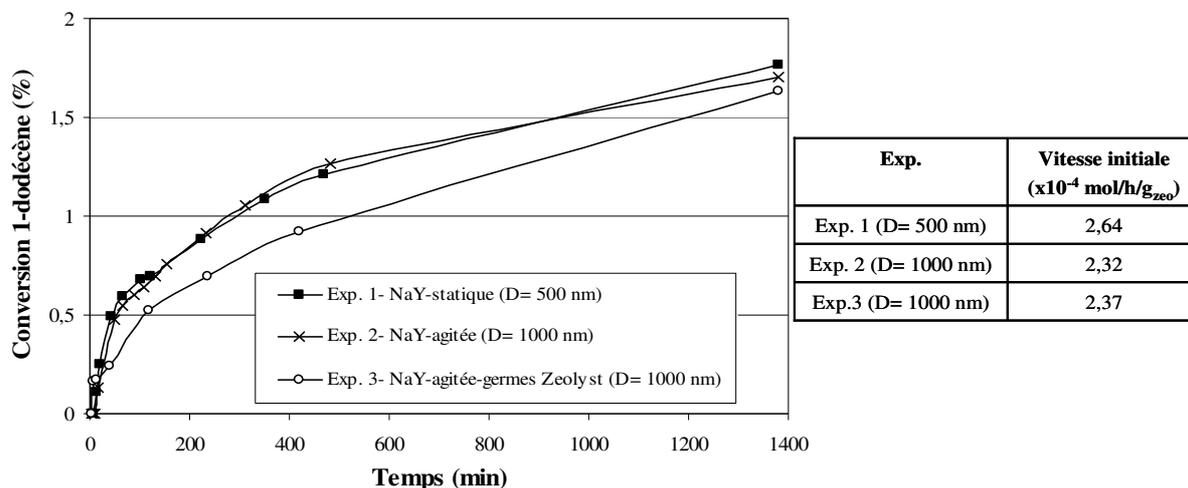


Figure II-9 : Courbes de réaction des NaY synthétisées à l'IFP

Malgré la différence de taille de leurs cristallites, les solides présentent des activités très proches vis-à-vis du 1-dodécène. Si nous avons des limitations diffusionnelles, une plus faible activité dans le cas de la zéolithe dont les cristallites sont les plus petits aurait été observée. On vérifie donc ainsi l'absence de limitations qui seraient dues à une résistance au transfert de masse : l'activité mesurée reflète donc bien réellement le nombre et la force des sites actifs.

II.3.2 Distinction des NaY selon leur origine

Une NaY sous forme de poudre fournie par Ceca a été testée et nous avons comparé sa réactivité avec celle de la NaY chez Zeolyst ainsi qu'avec celle des solides préparés au laboratoire (Figure II-10).

Chapitre II – Développement de la réaction modèle

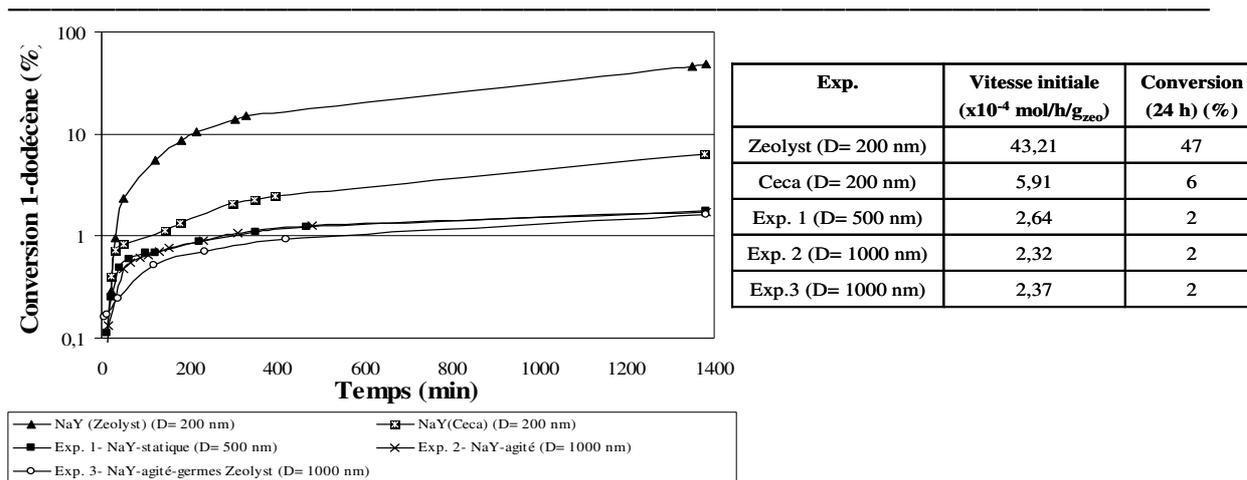


Figure II-10- Comparaison des courbes de réaction de NaY en poudre de différentes origines (échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées)

Selon leur origine, les zéolithes NaY industrielles n'ont pas la même activité : celle de la NaY chez *Ceca* est beaucoup moins importante que celle de la NaY de chez *Zeolyst*. Ceci peut être lié à une différence de protocole de synthèse. En effet, il est connu que l'activité d'un solide est partiellement due à son mode de synthèse dans la mesure où selon lui, le type et le nombre de défauts de surface ne sera pas le même [10, 11].

Les deux zéolithes les plus actives sont les NaY industrielles. Ceci laisse penser que les sites actifs sont en surface externe. En effet, la composition chimique et la structure des différents NaY sont les mêmes. En revanche, même si le protocole de synthèse est similaire, les conditions au laboratoire sont plus contrôlées que celles industrielles ce qui pourrait conduire à moins de défauts de surface. De plus, dans le cas de la zéolithe synthétisée avec des germes de NaY de chez *Zeolyst*, la réactivité mesurée est plus faible que celle de la NaY de chez *Zeolyst* malgré un même solide de départ ce qui renforce notre hypothèse de localisation des sites acides en surface externe. En effet, si synthétiser des cristallites de zéolithe autour des germes conduit à une diminution de leur activité, c'est que les sites actifs du solide ne sont pas les mêmes, or seuls ceux en surface externe ont été modifiés. Ceci laisse supposer que soit les sites initiaux des germes de la zéolithe sont neutralisés par la soude utilisée lors de la synthèse, soit il y a une re-cristallisation au moins partielle du solide ce qui entraîne une élimination de sites acides.

Quoiqu'il en soit, cette comparaison nous confirme que ce test est adapté à l'étude de solides peu acides puisqu'il est en mesure de distinguer de faibles différences entre des activités elles-mêmes faibles.

II.4 Exploitation complète du test

Les conditions optimales ayant été déterminées, nous avons de nouveau testé la NaY (CBV 100, m = 3 g) mais en prolongeant le test au-delà des 24 h afin de s'assurer que la conversion totale du 1-dodécène, prédite par la thermodynamique (*Annexe C- Équilibre Thermodynamique*) finit bien par être atteinte. Ceci est bien le cas comme l'illustre la *Figure II-11*.

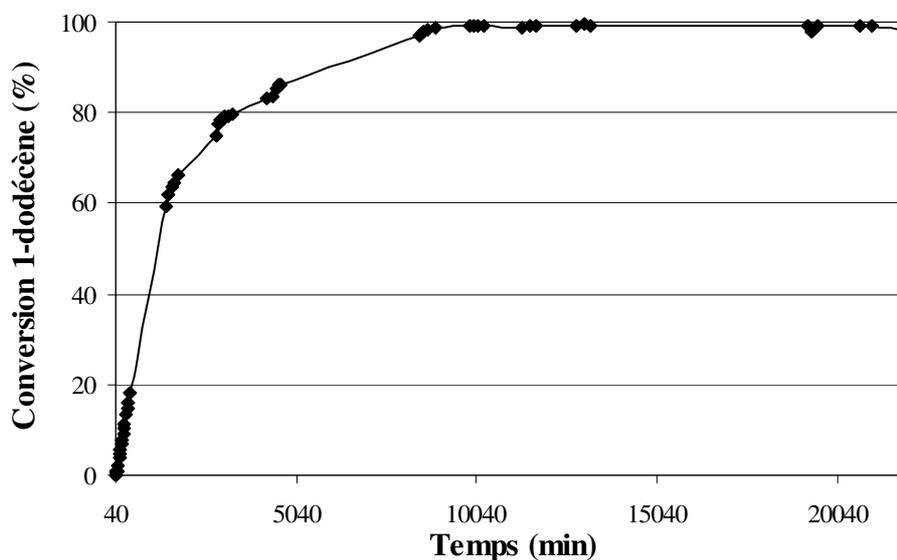


Figure II-11- Courbe réactionnelle de la NaY

II.4.1 Identification des produits

L'analyse du milieu réactionnel par chromatographie en phase gazeuse montre qu'il y a formation successive des différents isomères de position de la double liaison du 1-dodécène au cours de la réaction et que les 2 isomères cis et trans coexistent systématiquement (*Figure II-12*).

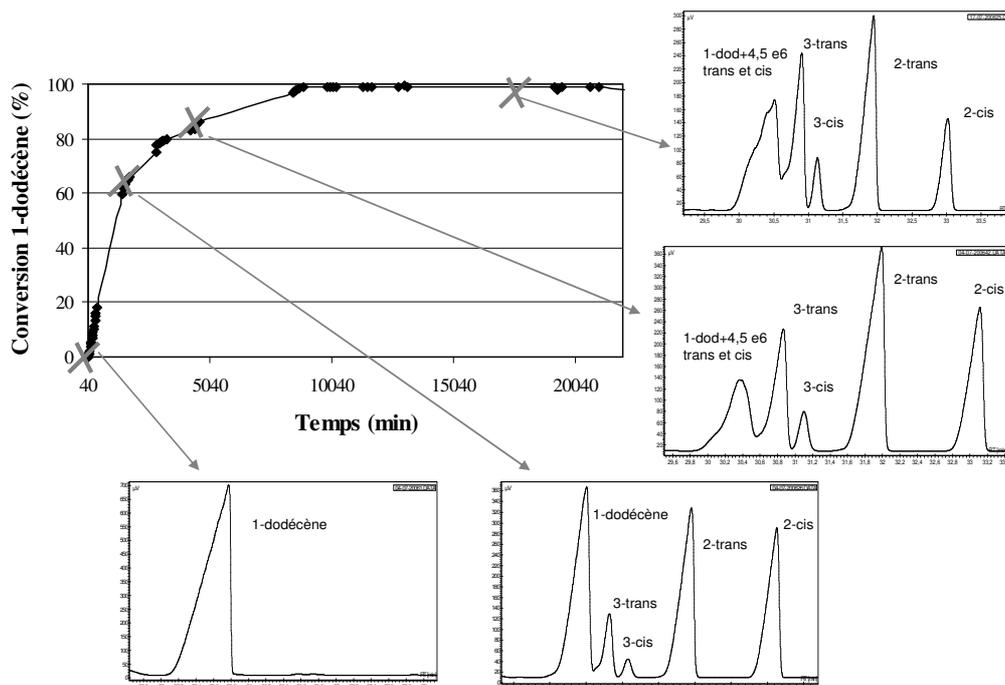


Figure II-12- Suivi de la formation des produits de l'isomérisation du 1-dodécène par chromatographie en phase gazeuse

La migration progressive de la double liaison au cours du temps est confirmée par la Figure II-13 qui illustre bien que le 3-dodécène se forme à partir du 2-dodécène : l'apparition des 3-dodécène cis et trans est retardée par rapport à celle des 2-dodécène cis et trans et s'accompagne d'une diminution de la quantité de ces mêmes isomères du 2-dodécène.

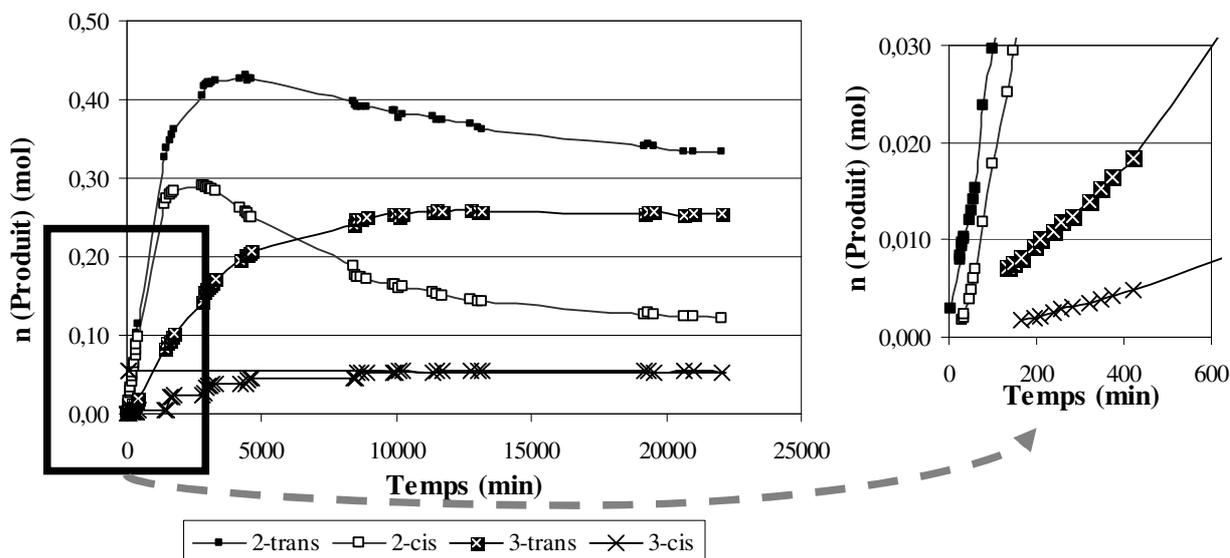


Figure II-13- Suivi de la formation des produits 2-cis et trans et 3-cis et trans dans la réaction d'isomérisation du 1-dodécène

Chapitre II – Développement de la réaction modèle

Cependant, alors que sur les chromatogrammes les isomères 2 et 3 trans et cis sont bien séparés du 1-dodécène, les 4, 5 et 6 ont des temps de rétention qui lui sont très proches. Leur identification et leur quantification sont donc délicates. Pour s'assurer de leur formation et du fait qu'il reste ou non du 1-dodécène, des analyses RMN du ^{13}C ont été réalisées : elles confirment qu'à 100 % de conversion le milieu réactionnel contient tous les isomères de position de la double liaison du 1-dodécène et plus qu'une faible quantité résiduelle de 1-dodécène (*Figure II-14 et Tableau II-3*).

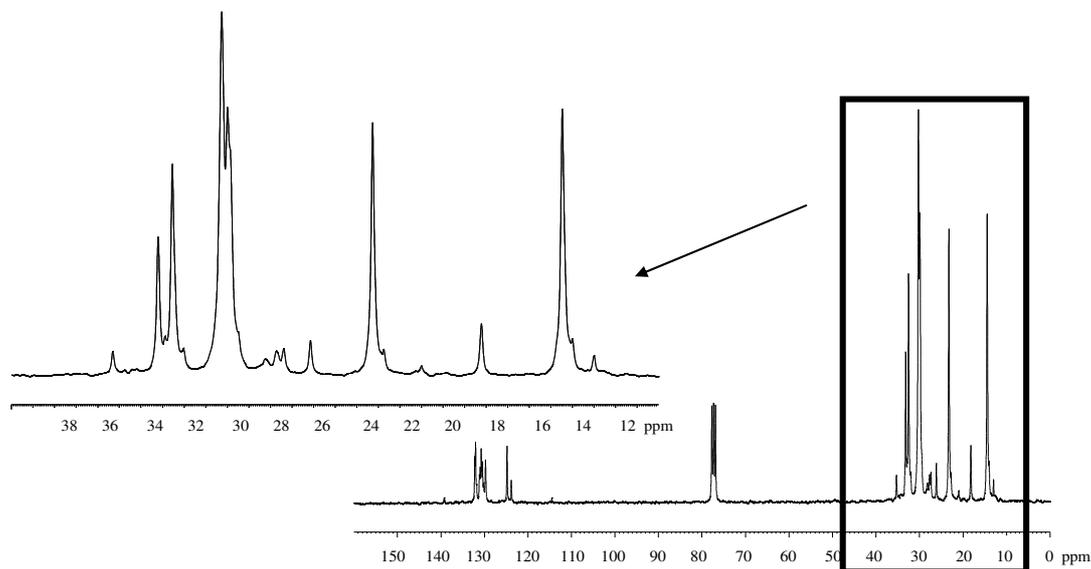
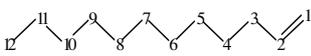
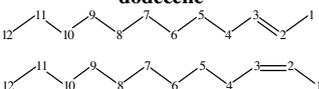
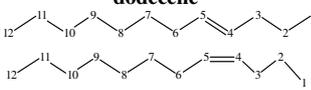
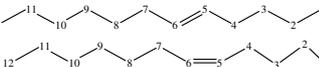
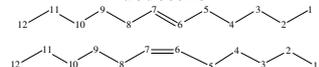


Figure II-14- Spectre RMN du ^{13}C du milieu réactionnel et zoom de la région entre 36 à 12 ppm

Chapitre II – Développement de la réaction modèle

Tableau II-3- Résultats de l'expérience du spectre RMN du ^{13}C du milieu réactionnel

Carbone	1-dodécène 	2-trans et cis dodécène 	3-trans et cis dodécène 
1	139,24	18,2 (trans) et 13,0 (cis)	14,5
2	114,50	124,9 (trans) et 123,8 (cis)	26,1
3	34,42	132,1 (trans) et 131,4 (cis)	132,0
4	massif à 30 ppm	32,8 (trans) et 27,3 (cis)	129,6
5		massif à 30 ppm	massif à 30 ppm
6			
7			
8			
9			
10	32,55	32,55	32,55
11	23,27	23,27	23,27
12	14,43	14,43	14,43
Carbone	4-trans et cis dodécène 	5-trans et cis dodécène 	6-trans et cis dodécène 
1	139,24	139,24	14,0
2	114,50	114,50	22,7
3	34,42	34,42	27,7
4	131,9	129,6	28,2
5	131,0	130,5	35,3 (trans) et 29,5 (cis)
6	massif à 30 ppm	130,2	130,5 (trans) et 129,8 (cis)
7		massif à 30 ppm	130,5 (trans) et 129,8 (cis)
8			35,3 (trans) et 29,5 (cis)
9			28,2
10			27,7
11	23,27	23,27	22,7
12	14,43	14,43	14,0

Pour l'isomérisation du 1-dodécène sur la NaY, nous proposons donc le schéma réactionnel de la *Figure II-15* où seuls des isomères de position de la double liaison (cis et trans) sont formés. En effet, la réactivité du solide est probablement trop faible pour qu'une isomérisation squelettale ait lieu.

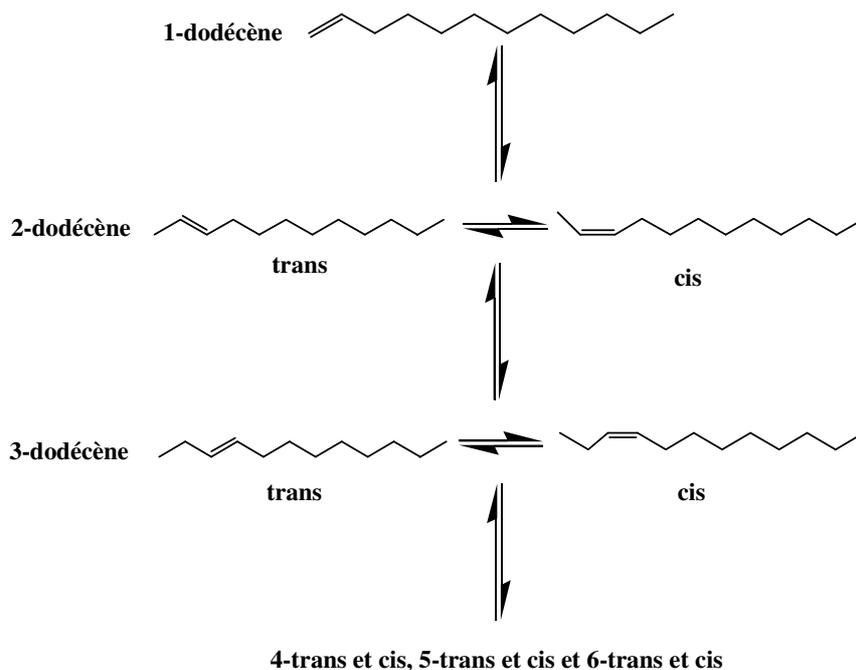


Figure II-15- Proposition d'un schéma réactionnel pour l'isomérisation du 1-dodécène sur la NaY

Pour chaque isomérisation de position de la double liaison, les isomères cis et trans se forment quasi-simultanément, le trans légèrement plus tôt ce qui indique qu'il serait le produit cinétique. Quel que soit l'isomère considéré, à l'équilibre, le produit trans est toujours en quantité plus importante par rapport au produit cis. Il s'agit donc du produit thermodynamique. Ceci est nettement visible à travers le suivi des valeurs de sélectivité trans/cis du 2-dodécène (*Figure II-16*) définies par $Selectivité = \frac{n(\text{produitTrans})}{n(\text{produitCis})}$, qui sont toujours supérieures à 1. Il aurait également été possible de suivre celles du 3-dodécène cis et trans mais étant présents en bien plus faible quantité une erreur significative aurait été commise.

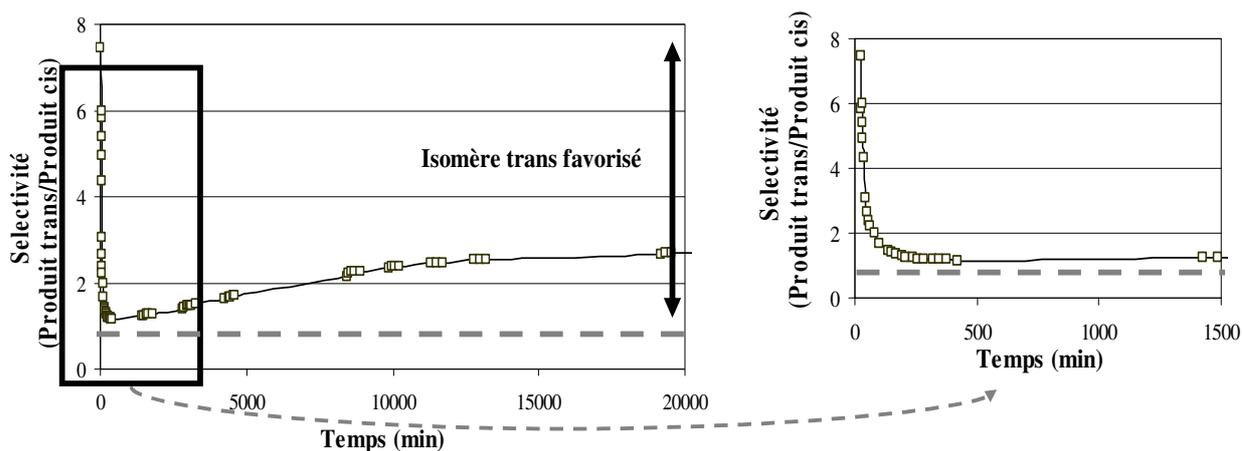


Figure II-16- Évolution de la sélectivité trans/cis en fonction du temps

La sélectivité 2-trans/2-cis-dodécène varie de manière assez importante dans les premières minutes puis se stabilise vers 3 au bout d'environ 8000 min. La valeur finale pourrait refléter le type de catalyse impliqué dans la réaction comme cela a déjà été proposé pour d'autres réactions modèles telle que l'isomérisation du 1-butène [1-8]. Pour cette dernière, certains auteurs avancent que l'isomérisation de position de la double liaison implique des sites de Lewis fonctionnant par paires (intervention d'un intermédiaire allylique) si le rapport trans/cis est élevé, des sites de Brönsted s'il est proche de 1 et des sites de Lewis à proximité d'un atome d'oxygène ou des sites basiques s'il est faible [12]. Mais, dans le cas de l'isomérisation du 1-dodécène, la quantité d'information dont nous disposons pour le moment ne nous permet pas encore de faire de telles interprétations.

A partir de 3000 min de test, sur certains chromatogrammes, des pics très faibles (9 % du mélange réactionnelle après 15 j de réaction) à des temps de rétention supérieurs à 50 minutes, caractéristiques de dimères et/ou trimères, apparaissent (*Figure II-17*). Ceux-ci se formeraient lors d'une réaction secondaire des oléfines sur elles-mêmes. Cependant, ce type de réaction ne peut avoir lieu qu'en présence de sites acides de Brönsted. La NaY en possède donc au moins quelques-uns.

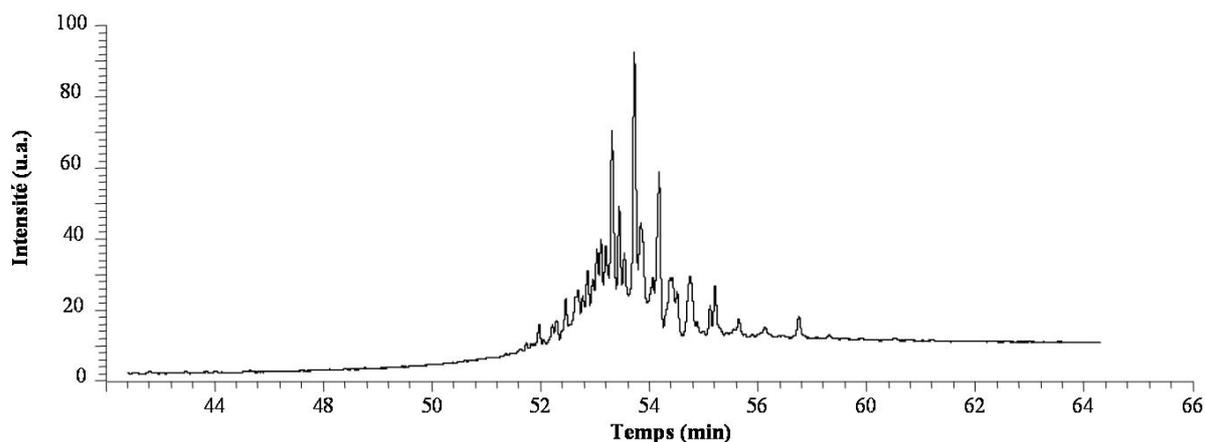


Figure II-17- Zone des dimères (temps de rétention supérieurs à 50 min)

II.4.2 Caractérisation des solides après test

La surface BET et le volume de Dubinin de la NaY mesurés après le test sont très faibles : il y a donc probablement adsorption de molécules au cours de la réaction à la surface de la zéolithe (Tableau II-4).

Tableau II-4- Volume de Dubinin et surface BET de la NaY avant et après le test au 1-dodécène (analyses réalisées après activation à 150 °C)

	NaY	NaY après réaction
Volume Dubinin (cm ³ /g)	0,349	0,031
Aire BET (m ² /g)	838	75

La détermination du type de composés adsorbés à la surface interne et externe pourrait nous permettre d'obtenir des informations supplémentaires sur la localisation des sites acides dans la zéolithe. Notamment, s'il y a formation de dimères (C₂₄) nécessitant la présence de H⁺, leur localisation pourrait nous permettre de déduire celle des H⁺. Pour ceci des extractions au CH₂Cl₂ et HF sont effectuées. Le détail de cette étude sera présenté ultérieurement dans le Chapitre III- Origine de la réactivité de la NaY.

II.4.3 Détermination de l'ordre de la réaction

En faisant l'hypothèse que l'isomérisation du 1-dodécène sur une zéolithe NaY en un mélange trans/cis de 2-dodécène est, dans les premiers temps de la réaction, irréversible, il est possible de déterminer l'ordre de la réaction et de calculer la constante de vitesse apparente correspondante, k^* .

En supposant que la réaction est du 1^{er} premier ordre, la vitesse s'écrit selon l'Équation 1 :

$$v = k^* \times [1 - \text{dodécène}]^1 \quad \text{Équation 1}$$

La vitesse de réaction peut également être exprimée en fonction de la consommation en réactif selon l'Équation 2 :

$$v = - \frac{d[1 - \text{dodécène}]}{dt} \quad \text{Équation 2}$$

En combinant l'Équation 1 et l'Équation 2 et en considérant le volume du milieu réactionnel constant, l'Équation 3 est obtenue :

$$- \frac{dn(1 - \text{dodécène})}{dt} = k^* \times n(1 - \text{dodécène}) \quad \text{Équation 3}$$

expression, qui, une fois intégrée, donne l'Équation 4

$$\ln(n(1 - \text{dodécène})) = -k^* \times [t - t_0] + \ln(n(1 - \text{dodécène})_{\text{initial}}) \quad \text{Équation 4}$$

Si l'hypothèse du 1^{er} ordre est exacte, la courbe représentant $\ln(n(1 - \text{dodécène}))$ en fonction de $(t - t_0)$ devrait être une droite de pente $-k$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(n(1 - \text{dodécène})_{\text{initial}})$. Ceci est bien ce qui est obtenu (*Figure II-18*). La réaction est donc d'ordre 1 et la constante de vitesse apparente, k^* , est de $5,79 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ou $3,47 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

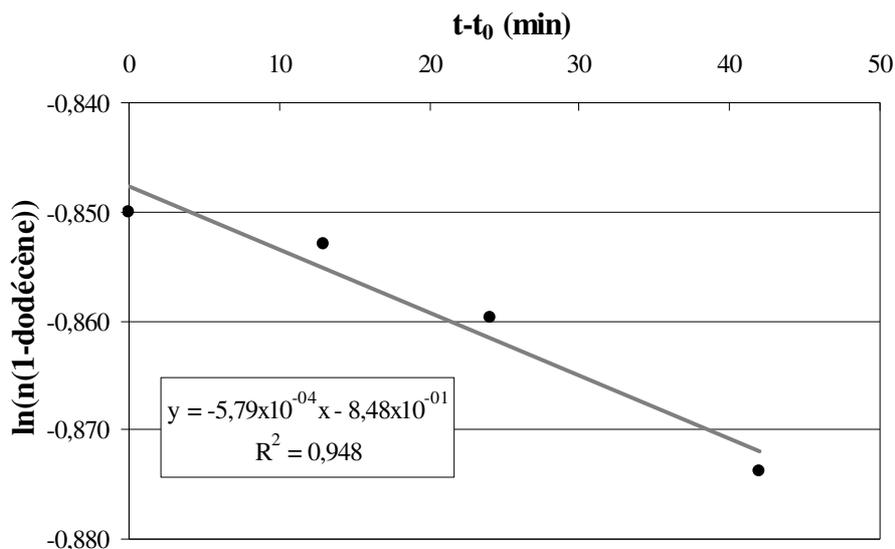


Figure II-18- Courbe $\ln(n(1\text{-dodécène}))$ en fonction de $(t-t_0)$

II.4.4 Détermination de l'énergie d'activation

En cinétique chimique, la loi d'Arrhenius (Équation 5) permet de décrire la variation de la vitesse d'une réaction chimique en fonction de la température :

$$K = A.e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Équation 5}$$

où K est le coefficient de vitesse adimensionnel, A , le facteur pré-exponentiel adimensionnel (aussi appelé facteur de fréquence) qui tient compte de la fréquence des collisions et des effets stériques, E_a , l'énergie d'activation (kJ/mol), R , la constante des gaz parfaits ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/mol/K) et T , la température (K).

Pour calculer l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation du 1-dodécène, il faut linéariser l'Équation 5 (Équation 6) :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{Équation 6}$$

En représentant $\ln K$ en fonction de $1/T$, on doit obtenir une droite de pente $-E_a/R$ et d'ordonnée à l'origine $\ln A$ peut être tracée. Nous avons donc réalisé le test d'isomérisation du 1-dodécène dans les conditions typiques de test (3 g de NaY, 75 g de 1-dodécène et

Chapitre II – Développement de la réaction modèle

500 tr/min) à 3 températures différentes (90 °C, 120 °C et 150 °C) sur la NaY de chez Zeolyst, ce qui nous a permis de calculer une énergie d'activation apparente de 91,5 kJ/mol (Figure II-19).

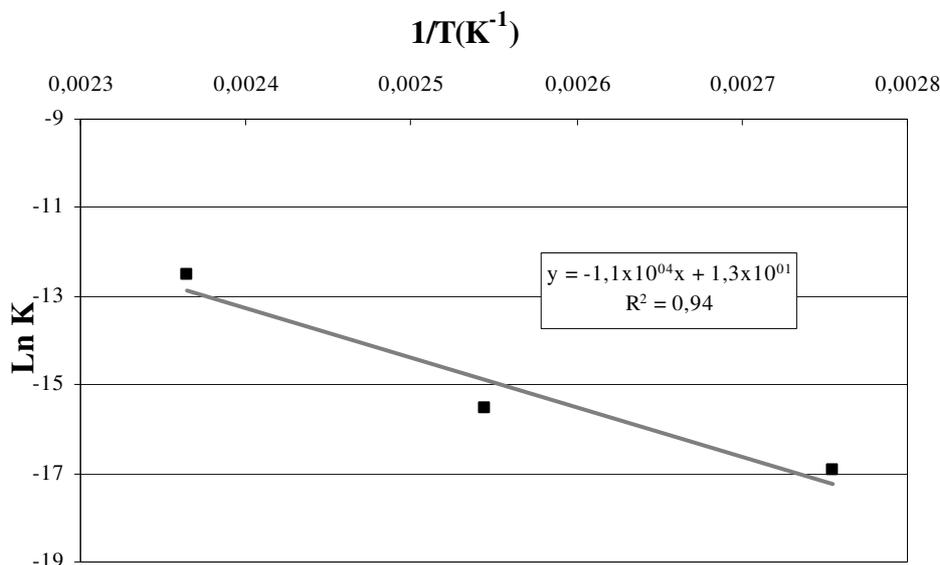


Figure II-19- Courbe $\ln K$ en fonction de $1/T$.

II.5 Vérification du type de sites mis en jeu dans la réaction modèle

D'après les résultats expérimentaux obtenus pour la zéolithe NaY, il semble que le mécanisme mis en jeu dans la réaction de transformation du 1-dodécène soit un mécanisme acide. En effet, la formation de dimères exige *a priori* la présence de protons. Cependant, il faut vérifier que ces réactions ne puissent pas être catalysées par des sites non acides comme des sites basiques ou des silanols même s'ils sont souvent considérés comme inertes.

Nous avons donc testé un solide réputé basique, le MgO, solide qui a déjà été utilisé comme catalyseur basique de référence dans le test au 1-butène [1, 2]. La basicité du MgO est due aux O^{2-} de son réseau qui peuvent être des accepteurs de protons. Cependant, cette basicité n'est révélée qu'après activation du solide à hautes températures (>700 °C). Les MgO commerciaux ou synthétisés en laboratoire ont toujours des états de surface très hétérogènes [13-15]. En effet, le CO_2 de l'air ou de l'eau peuvent se dissocier sur les défauts du solide pour former

Chapitre II – Développement de la réaction modèle

respectivement des carbonates ou des groupements OH potentiellement acides [16] (Figure II-9).

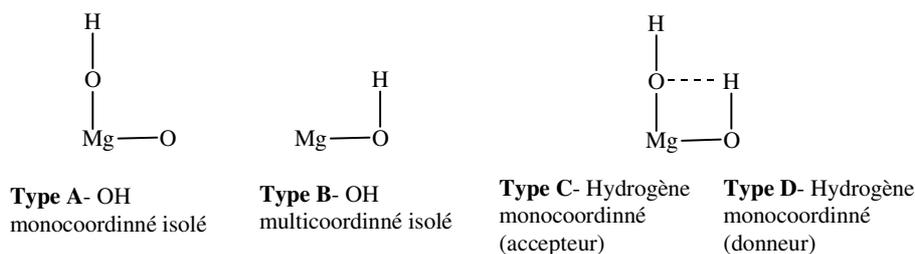


Figure II-20- Les types de OH présents sur MgO [16]

Par activation thermique, l'état de surface du MgO et notamment la nature de ses sites vont être modifiés car des déshydroxylations vont avoir lieu [15] (élimination de groupements OH et libération de sites basiques) ces phénomènes étant d'autant plus marqués que la température appliquée est élevée. Cependant, certains groupements OH sont très difficiles à arracher et peuvent donc subsister même après activation à très haute température, pouvant conférer de l'acidité résiduelle au solide [15].

Nous avons donc testé un MgO commercial (96 % de pureté de chez *Alfa Aesar*) après activation à deux températures différentes sous flux d'azote : 450 °C et 700 °C. D'après la littérature, le solide activé à 450 °C possédera, entre autres, quelques OH (les plus stables) susceptibles d'avoir une certaine acidité même faible. Après le traitement à 700 °C, il ne devrait plus y avoir en surface que des sites basiques O^{2-} et des sites de Lewis Mg^{2+} . Pour s'assurer de l'absence de OH, il faudrait pré-traiter à encore plus haute température (900 °C) mais le risque de destruction au moins partielle du solide serait important.

Les conditions du test sont les mêmes que pour la zéolithe NaY : 3 g de solide, 75 g de 1-dodécène à 150 °C sous une agitation de 500 tr/min. Dans le cas du MgO, nous avons prolongé le test du solide activé à 450 °C pendant 48 h pour être sûr de l'évolution de la réactivité du solide avec le temps.

Les MgO activés à 450 °C et 700 °C sont tous deux très peu réactifs car à la fin des 24 h de test, ils ne présentent qu'une conversion de l'ordre de 1 %. Pour le solide activé à 450 °C, la conversion après 48 h est de 1,4 %.

Le fait que la température d'activation n'affecte pas fortement l'activité du solide, signifie que dans les conditions de la réaction, les sites basiques ne sont pas capables d'isomériser le 1-dodécène en isomères de position tels que les 2- et 3-dodécène et que ce serait les quelques OH résiduels qui seraient responsables de la très faible activité mesurée.

Nous avons aussi testé une silice de manière à évaluer la réactivité des groupements silanols : très peu d'isomères du 1-dodécène se forment pendant le test (conversion de 0,2 % à la fin de 24 h). Les silanols de la zéolithe ne sont donc pas capables de transformer du 1-dodécène.

Les sites basiques et les groupements silanols n'arrivant pas à convertir le 1-dodécène dans les conditions du test, nous proposons que le test d'isomérisation du 1-dodécène corresponde à un test d'acidité. Les sites de Lewis Mg^{2+} n'étant pas non plus actifs, il est possible que ce test d'isomérisation du 1-dodécène soit spécifique vis-à-vis des sites de Brønsted. Cependant, les Mg^{2+} sont des sites plus faibles que les Al^{3+} et donc aucune conclusion définitive n'est avancée.

II.6 Conclusion

Dans les conditions opératoires optimisées, il s'avère que l'isomérisation du 1-dodécène est adaptée à la caractérisation d'une faible réactivité : mesure d'une activité pour la NaY, zéolithe très peu active et possibilité de distinguer plusieurs NaY selon leur origine. Cette réaction est simple, de premier ordre et quand elle est appliquée à des zéolithes du type faujasite, elle ne présente pas de limitations diffusionnelles. De plus, il a été possible de calculer l'énergie d'activation apparente qui est de 91,5 kJ/mol. Cette réaction est catalysée par des sites acides probablement de Brønsted (formation de dimères) et probablement localisés en surface externe. En effet, il a été vérifié que les sites basiques et les groupements silanols ne sont pas capables de catalyser la réaction d'isomérisation de position du 1-dodécène dans les conditions du test.

A présent, il s'agit de confirmer la nature des sites responsables de l'activité de la NaY et leur localisation pour pouvoir le cas échéant les neutraliser en testant des solides rendus plus actifs par introduction de protons. Ceci nous permettra simultanément de valider notre test.

II.7 Références Bibliographiques

- [1] J. L. Lemberton, G. Perot, M. Guisnet, R. Maurel, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **3-4** (1976) 359
- [2] P. C. Mihindou-Kouba, J. L. Lemberton, G. Perot, M. Guisnet, *New J.Chem*, **8** (1984) 31
- [3] G. Bourdillon, C. Gueguen, M. Guisnet, *Appl.Catal.*, **61** (1990) 123
- [4] M. Guisnet, *Acc.Chem.Res.*, **23** (1990) 392
- [5] M. Guisnet, J. L. Lemberton, G. Perot, R. Maurel, *J.Catal.*, **48** (1977) 166
- [6] J. L. Lemberton, G. Perot, M. Guisnet, *J.Chem.Res.-s*, **3** (1979) 94
- [7] J. L. Lemberton, G. Perot, M. Guisnet, *J.Chem.Res.-m*, **3** (1979) 1290
- [8] M. Guisnet, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **20** (1985) 283
- [9] S. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, *Sep.Purif.Technol.*, **22-23** (2001) 319
- [10] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*. Wiley-Interscience, New York (1974)
- [11] B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York (1992)
- [12] A. Fezoua, *Stage- IFP-Lyon n° 59897* (2005)
- [13] M. L. Bailly, C. Chizallet, G. Costentin, J. M. Krafft, H. Lauron-Pernot, M. Che, *J.Catal.*, **235** (2005) 413
- [14] C. Chizallet, G. Costentin, M. Che, F. Delbecq, P. Sautet, *J.Am.Chem.Soc.*, **129** (2007) 6442
- [15] C. Chizallet, G. Costentin, M. Che, F. Delbecq, P. Sautet, *J.Phys.Chem.B*, **110** (2006) 15878
- [16] E. Knözinger, K. H. Jacob, S. Singh, P. Hofmann, *P.Surf.Sci*, **290** (1993) 388

Chapitre III

Origine de la réactivité de zéolithes Y sodiques

Chapitre III Origine de la réactivité de zéolithes Y sodiques

Dans un premier temps, nous allons essayer de confirmer notre hypothèse sur le type de sites en travaillant sur des échantillons de zéolithe NaY partiellement échangée avec des protons (série NaHY). Si les sites de la NaY mis en jeu sont bien des sites de Brønsted, le type de réactivité restera le même ce qui se traduira par l'obtention des mêmes types de produits de réaction mais l'activité augmentera proportionnellement au nombre de sites introduits. Comme l'objectif est de développer un test pour des solides très peu actifs, le taux d'échange maximum est fixé à 10 %. Pour apporter une confirmation supplémentaire de la nature des sites, nous allons ensuite faire subir à la zéolithe NaY des traitements de lavage à la soude. Avec cette procédure, la réactivité devrait diminuer. Ceci permettra, simultanément, de valider le test d'isomérisation du 1-dodécène.

Dans un second temps, nous allons chercher à localiser les sites. Pour cela, on étudiera la nature des produits adsorbés après réaction du 1-dodécène. L'étude de l'impact de la passivation de la surface externe de la NaY sur la réactivité devrait également apporter des informations complémentaires.

III.1 Nature des sites acides

III.1.1 Influence de l'introduction de H⁺

III.1.1.1 Préparation des solides NaHY

La préparation de NaHY à partir de NaY implique deux étapes : l'échange ionique de cations sodium par des cations ammonium et une calcination pour transformer les cations ammonium en protons (élimination de NH₃) [1]. L'échange est une réaction équilibrée selon $Na_Z^+ + (NH_4^+)_S \leftrightarrow (NH_4^+)_Z + Na_S^+$ où les indices S et Z font respectivement référence à la

solution et à la zéolithe. Il est donc gouverné par une isotherme d'échange à laquelle il faut se référer pour connaître la quantité initiale nécessaire de cations à introduire pour atteindre le taux d'échange visé (détails donnés en *Annexe A- Exchange ionique*). Nous avons donc utilisé une isotherme à 80 °C déterminée lors d'une précédente étude réalisée à l'IFP [2].

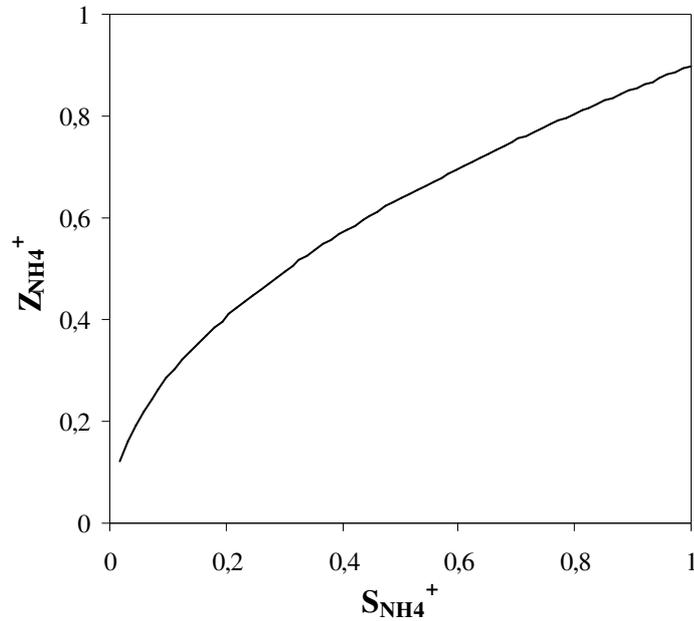


Figure III-1- Isotherme d'échange ionique Na^+/NH_4^+ à 80 °C [2]

Expérimentalement, 50 g de zéolithe sont mis en suspension dans la solution d'échange de NH_4Cl dissous dans environ 500 ml d'eau distillée. L'ensemble est mis sous agitation magnétique (homogénéisation de la suspension) et chauffé à 90 °C pendant 4 h sous reflux (limitation de l'évaporation). Puis, le mélange est filtré sur Büchner et lavé 3 fois avec de l'eau distillée préchauffée à 90 °C. Le solide ainsi récupéré est séché en étuve *Heraeus* à 100 °C pendant 12 h. Enfin, les taux d'échange sont déterminés par dosages des cations Na^+ sodium par *ICP-AES*.

Le récapitulatif des taux d'échange visés, des quantités nécessaires en cations ammonium dans la solution initiale, de la masse de NH_4Cl à utiliser pour préparer cette solution initiale et des taux d'échange obtenus est reporté dans le *Tableau III-1*.

Tableau III-1- Données expérimentales des échanges

m(NaY) (g)	50						
Taux d'échange (%)	1	2	3	4	5	6	10
Z_{NH4}	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,10
S_{NH4}	0,010	0,015	0,020	0,025	0,030	0,035	0,040
n(NH₄⁺)_{sol}ⁱ (mol)	0,0017	0,0033	0,0050	0,0067	0,0084	0,010	0,017
m(NH₄Cl)_{calc} (g)	0,09	0,18	0,27	0,36	0,45	0,55	0,91
m(NH₄Cl)_{réel} (g)	0,09	0,18	0,29	0,36	0,46	0,56	0,92
Na⁺% (m/m) réel	6,72	6,71	6,65	6,58	6,50	6,44	6,31
TE réel (%)	0,9	1,6	2,4	3,5	4,7	5,6	6,7

Puis, les zéolithes échangées sont calcinées sous air (10 l/h) dans un four tubulaire à 550 °C pendant 4 h après un palier d'1 h à 80 °C. Par ce traitement, l'ammoniac et les molécules d'eau sont éliminés. Cette opération sert donc simultanément à faire apparaître les protons et à activer les solides.

III.1.1.2 Caractérisation Physico- Chimique

III.1.1.2.1 Caractérisation par IR

Comme cela a été rappelé dans le *Chapitre 1- Étude Bibliographique*, les sites de Brønsted sont des groupes OH, donc facilement détectables par IR. Des analyses IR ont donc été réalisées sur les solides NaY et NaHY (i) après activation sous vide et (ii) après adsorption de CO.

Les spectres des zéolithes activées à 450 °C sont présentés sur la *Figure III-2*. Ils ont été ramenés à la même masse de pastille pour pouvoir être comparés.

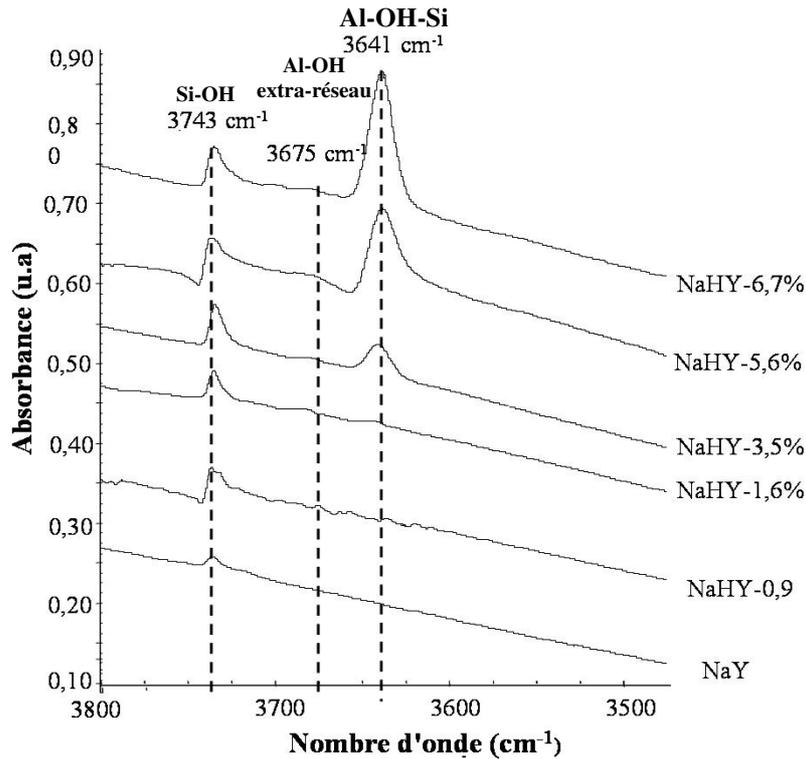


Figure III-2- Spectres des solides activés à 450 °C.

Selon les solides, une, deux ou trois bandes apparaissent dans la région des hydroxyles (4000-3300 cm^{-1}). La bande à environ 3743 cm^{-1} correspond aux groupements Si-OH [3]. La bande faible à 3675 cm^{-1} , dont l'intensité, plutôt la surface, augmente avec le taux d'échange, est attribuée par référence à la littérature à des espèces Al-OH extra-réseau [4] (Figure III-3-a). Enfin, la bande à 3641 cm^{-1} correspond, toujours d'après la littérature, aux hydroxyles pontés (Si-OH-Al) des supercages du réseau [4]. Sa surface augmente également avec le taux d'échange (Figure III-3-b).

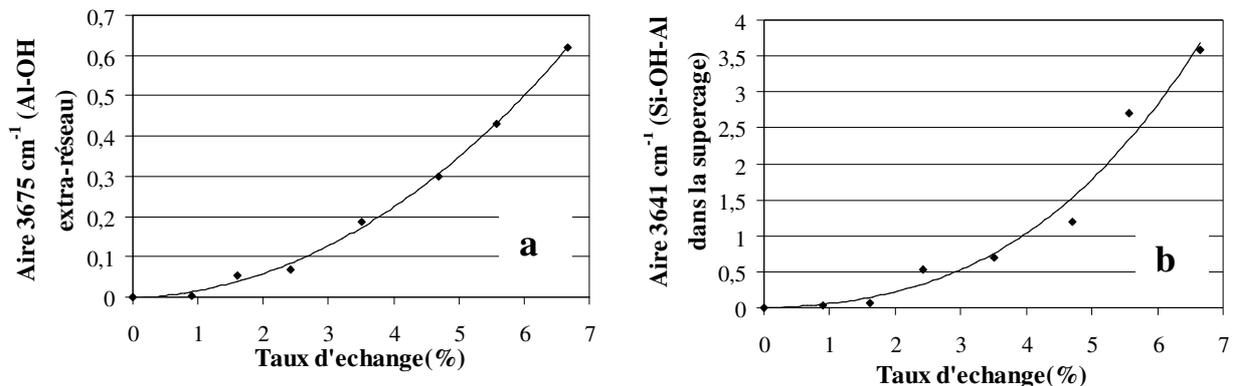


Figure III-3- Variation des aires des groupements a) Al-OH extra-réseau et b) Si-OH-Al dans les supercages avec le taux d'échange

Chapitre III- Origine de la réactivité de zéolites Y sodiques

Dans le cas de la zéolithe NaY, seule une bande peu intense apparaît à 3743 cm^{-1} , correspondant aux silanols isolés (Si-OH) [3] : elle ne présente aucune bande caractéristique de groupements OH acides de type Al-OH ou Si-OH-Al. Cependant, pour les NaHY à 0,9 et 1,6 % de taux d'échange, la bande à 3641 cm^{-1} n'est pas non plus visible malgré la présence de sites protoniques dans ces échantillons. Il n'est donc pas exclu que la NaY possède quelques sites de Brönsted.

On complète cette analyse par l'étude des solides après adsorption de CO : envoi de pulses de CO et étude des modifications subies par le spectre IR. Pour pouvoir bien analyser l'effet de l'adsorption de CO, nous soustrayons au spectre après adsorption de CO le spectre initial, c'est-à-dire le spectre de la pastille activée.

Sur la NaY et les solides très faiblement échangés, comme la NaHY-0,9 %, à faible taux de recouvrement de CO, nous observons l'apparition de plusieurs bandes dans la région des vibrations du groupement CO ($2300\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$) (Figure III-4).

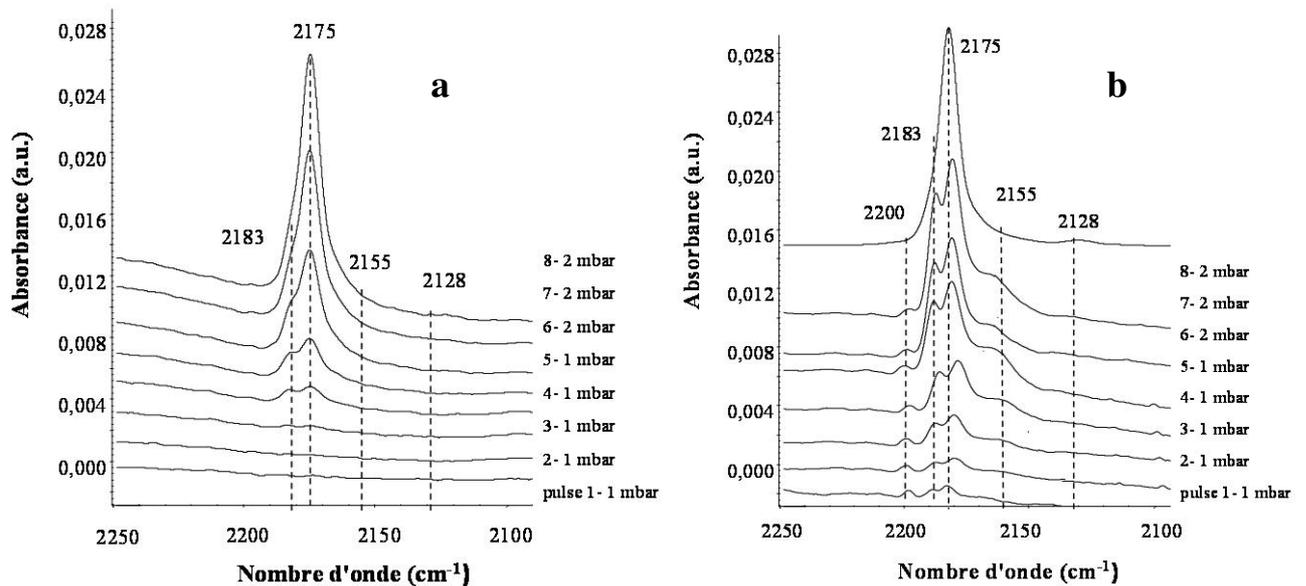


Figure III-4- Comparaison des spectres soustraits dans la région de vibration du CO adsorbé à la surface a) de la NaY et b) de la NaHY-0,9 % (pulses 1 à 8)

La bande à 2200 cm^{-1} , présente sur le spectre de la NaHY-0,9 %, est attribuée à l'interaction du CO avec des sites de Lewis, c'est-à-dire avec des espèces Al-OH extra-réseau [4, 5]. Cette bande n'est pas présente dans le cas de la NaY.

La bande à 2155 cm^{-1} est systématiquement attribuée dans la littérature à l'interaction du CO avec les Na^+ via son atome de carbone [6]. Celle à 2175 cm^{-1} pourrait être due soit à la même interaction mais avec des Na^+ dans un environnement et/ou une configuration différents, soit à celle du CO avec les groupements OH pointant vers la supercage selon le taux d'échange de la NaY [6]. Elle pourrait même résulter de la somme de ces deux interactions [6-9]. Pour pouvoir conclure, l'étude de la zone de vibration des OH est nécessaire.

Une bande à 2128 cm^{-1} attribuée à l'interaction Na-OC [10, 11] commence à apparaître à partir du 8^{ème} pulse mais devient surtout visible aux plus forts taux de recouvrement (Figure III-5).

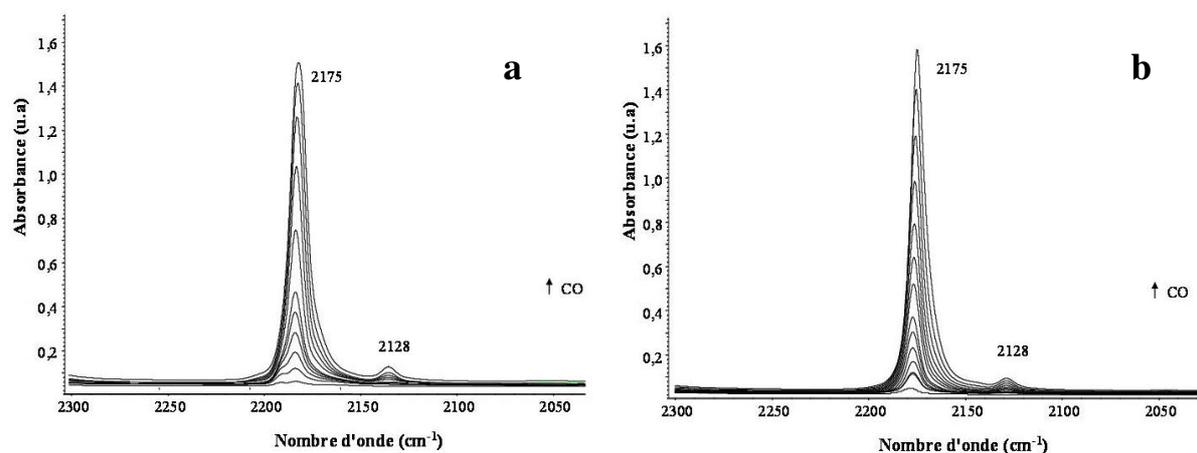


Figure III-5- Comparaison des spectres soustraits représentant la région de vibration du CO adsorbé à la surface de la (a) NaY et (b) NaHY-0,9 % après différentes quantités injectées (pulses 9 à 30)

Enfin, la bande à 2183 cm^{-1} est souvent attribuée à l'interaction du CO avec des sites de Brönsted. Cependant, pour les solides peu acides, une étude précédente effectuée à l'IFP [2] a proposé qu'elle résulte plutôt de l'interaction du CO avec Na^+ mais dans un autre environnement ou configuration que celui responsables de la bandes à 2155 et 2175 cm^{-1} [7-9]. Elle serait liée aux sites qui interagissent en premier avec le CO, c'est-à-dire ceux qui sont

les plus accessibles car elle est présente dès le premier pulse de CO et qui sont minoritaires car quand le taux de recouvrement de la surface par du CO augmente, la bande devient relativement moins importante par rapport à celle à 2175 cm^{-1} jusqu'à ne plus être visible (*Figure III-5*).

Enfin, comme l'étude précédente l'a montré [2], cette bande disparaît rapidement quand le taux d'échange en protons augmente (*Figure III-6*) : elle est donc associée aux Na^+ qui sont les premiers échangés, c'est-à-dire ceux qui sont les plus accessibles et/ou les moins stables énergétiquement .

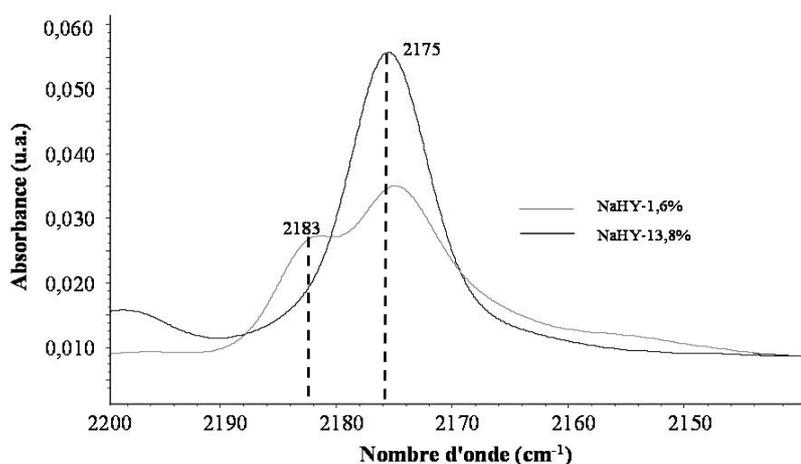


Figure III-6- Spectres soustraits représentant la disparition de la bande à 2183 cm^{-1} quand le taux d'échange passe de 1,6 % à 13,8 % à iso pulse de CO [2]

On confirme donc que les protons des NaHY à très faible taux d'échange ne sont pas visibles en IR. Le même phénomène pourrait avoir lieu dans la NaY : la présence de quelques protons n'y est donc pas exclue.

Pour les NaHY à plus forts taux d'échange (à partir de 3,5 %), une bande supplémentaire à 2228 cm^{-1} (*Figure III-7*) apparaît dès les premiers pulses et est attribuée, comme celle à 2200 cm^{-1} , à l'interaction du CO avec des sites de Lewis (espèces Al-OH extra-réseau) [4, 5].

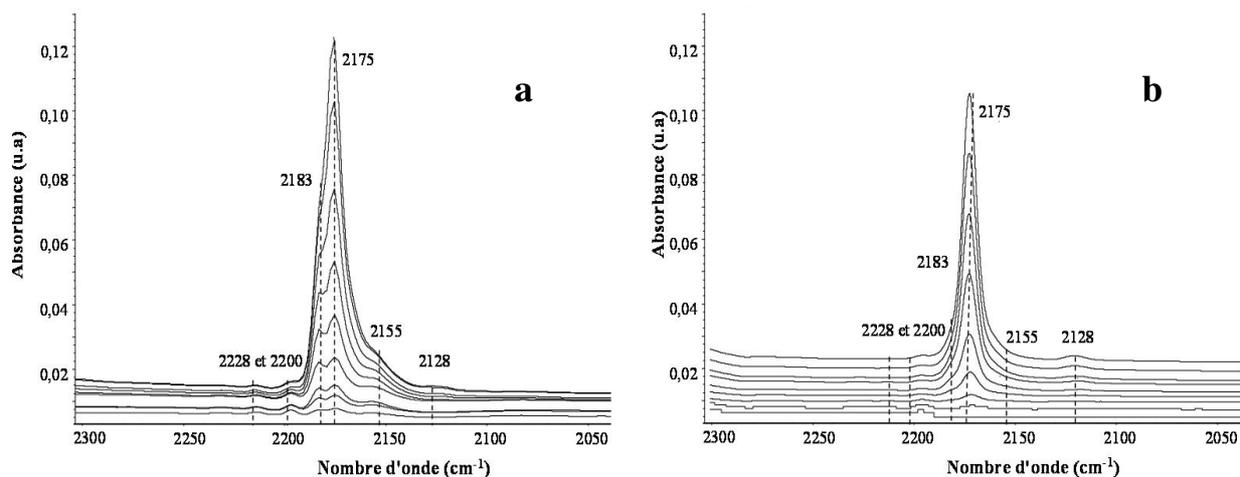


Figure III-7- Spectres soustraits représentant la région de vibration du CO adsorbé à la surface de la a) NaHY-3,5 % et b) NaHY-6,7% (pulses 1 à 9)

Enfin, aux forts taux de recouvrement la bande due au CO physissorbé apparaît vers 2142 cm^{-1} (bande large) due à la pression d'équilibre élevée dans les cavités de la zéolithe [7, 9] (Figure III-8).

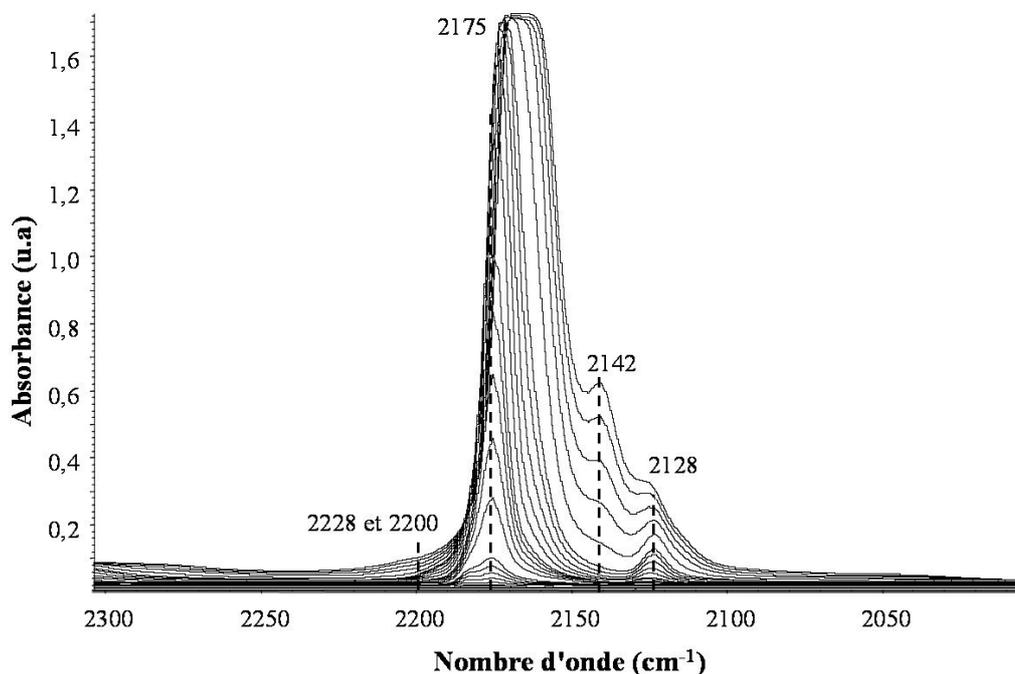


Figure III-8- Spectres soustraits représentant la région de vibration du CO adsorbé à la surface de la NaHY-3,5 % (pulses 10-30).

Si le CO interagit avec les hydroxyles, un déplacement des bandes des OH vers les plus bas nombres d'ondes doit également être observé ce qui est bien le cas pour les NaHY de taux d'échange supérieur à 2,4 %. Les bandes à 2155 et 2175 cm^{-1} de la zone de vibration du CO (Figure III-4 et Figure III-7) sont donc respectivement attribuées à des interactions du CO avec des Na^+ pour les solides ayant un taux d'échange inférieur à 2,4 % et à des H^+ (au moins en partie) pour ceux en ayant un supérieur. L'ampleur du décalage des bandes rend compte de la force d'acidité des différents groupements OH (Figure III-9).

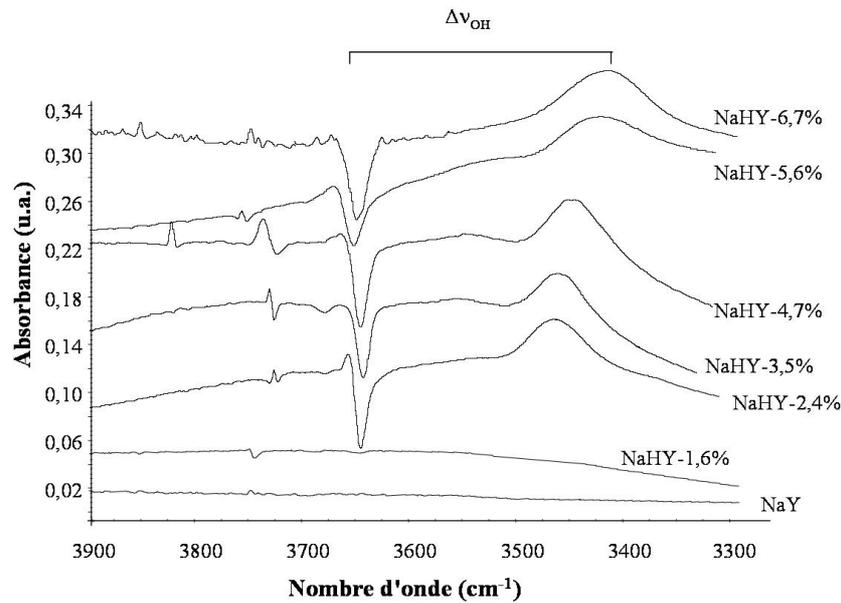


Figure III-9- Spectres soustraits de la région des hydroxyles ($3900\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$) au cours de l'adsorption de CO sur différents solides

De 2,4 à 3,5 % de taux d'échange, l'intensité de la nouvelle bande des groupements OH augmente, c'est-à-dire que le nombre de sites augmente, mais le décalage par rapport à la bande initiale reste le même. On suppose donc que les protons introduits sont de même force que ceux déjà présents.

A partir de 4,7 % de taux d'échange, la perturbation de la bande OH augmente avec le taux d'échange ce qui signifie qu'en plus de leur nombre, la force des sites augmente. Il y a donc alors probablement l'apparition d'un nouveau type de site acide correspondant probablement à des OH dans un nouvel environnement les rendant plus acides (Figure III-10).

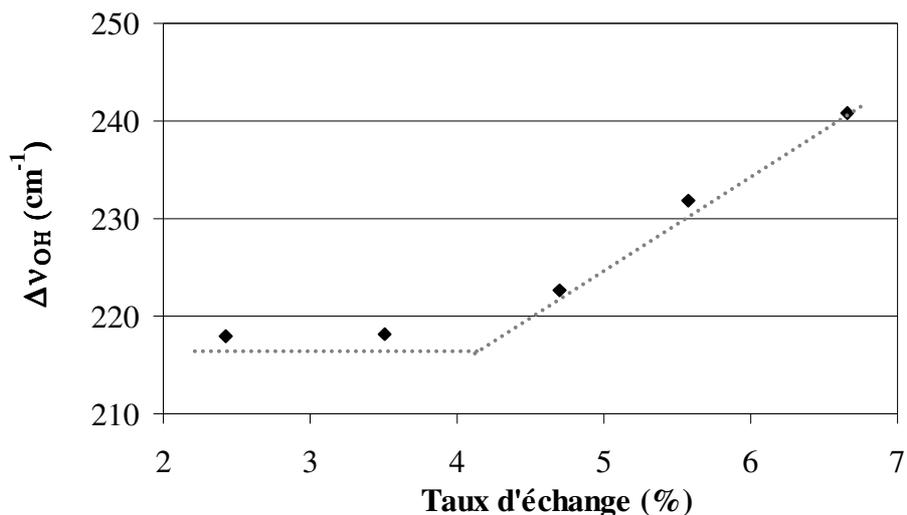


Figure III-10- Variation du déplacement des bandes $\Delta\nu_{OH}$ avec le taux d'échange

Comme pour les NaY faiblement échangés par des protons (<3,5 %), la force des sites semble se maintenir constante avec le taux d'échange, nous supposons que si la NaY contient des sites de Brönsted, ils auront une force équivalente à ceux des solides faiblement échangés.

III.1.1.2.2 Caractérisation par RMN

Pour mettre clairement en évidence les espèces aluminiques extra-réseau, nous avons caractérisé les solides par RMN de l'²⁷Al. En effet, ces espèces entraînent l'apparition d'un pic à 0 ppm.

Sur le spectre de la NaY, aucun pic n'est observé entre 0 et 10 ppm (*Figure III-11*). Ceci confirme l'absence d'aluminium extra-réseau à moins que là encore il ne s'agisse d'un problème de limite de détection.

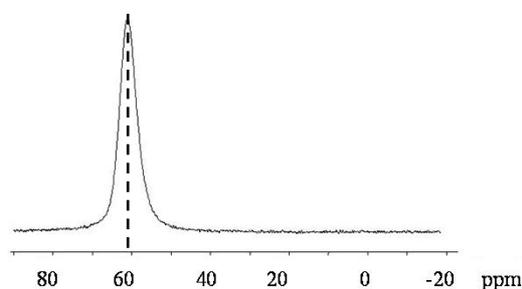


Figure III-11- Spectre ²⁷Al MAS RMN de la zéolithe NaY

Pour les solides échangés, un tel pic n'apparaît qu'à partir de la NaHY-6,6 % (1 % de son aluminium est en extra-réseau) (Figure III-12) ce qui ne concorde pas totalement avec les analyses IR où l'on détecte des bandes correspondantes à des espèces extra-réseau pour tous les solides échangés. Mais la RMN du ^{27}Al a peut-être une limite de détection plus haute que l'IR.

Les différences de largeurs des pics des aluminiums du réseau vers 60 ppm correspondent à des variations d'état d'hydratation des solides.

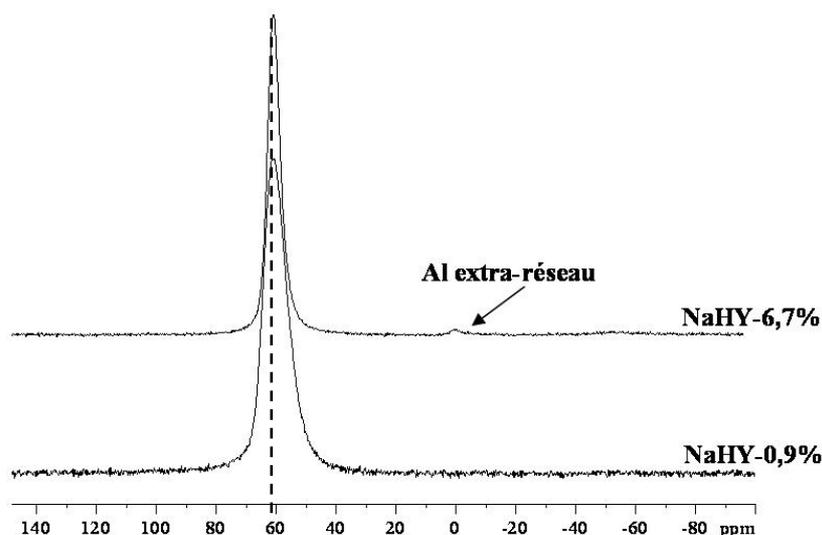


Figure III-12- Spectres RMN de l' ^{27}Al de différents solides échangés

III.1.1.2.3 Bilan

Comme attendu, la RMN et l'IR permettent de caractériser les sites acides respectivement de Lewis (aluminium extra-réseau) et de Brönsted (Al-OH-Si) de solides partiellement protonés s'ils le sont suffisamment.

Simultanément, il apparaît que la NaY ne possède ni sites de Brönsted, ni aluminium extra-réseau détectables. Cela nous amène donc à formuler deux hypothèses pour expliquer la réactivité résiduelle de la NaY :

- soit la NaY possède des sites de Brønsted et/ou de Lewis (par exemple des aluminium extra-réseau) en quantité infime (hypothèse rendue plausible par leur non détection sur les NaHY de faibles taux d'échange) ;
- soit ce sont certains Na^+ qui sont légèrement actifs.

Si les sites acides de la NaY sont de type Brønsted, des solides partiellement échangés par des H^+ devraient présenter le même type d'activité que la NaY mais avec une vitesse de réaction plus importante.

III.1.1.3 Réactivité des solides NaHY et comparaison avec celle de la NaY

Les solides échangés par des protons sont testés en isomérisation du 1-dodécène pendant environ 24 heures dans les mêmes conditions que la NaY : 3 g de zéolithe sont mis en suspension et sous agitation de 500 tr/min dans 75 g de 1-dodécène à 150 °C sous argon. Des prélèvements sont effectués régulièrement pour suivre l'évolution de la composition de la solution. Les courbes du taux de conversion du 1-dodécène en fonction du temps sont représentées sur la *Figure III-13*.

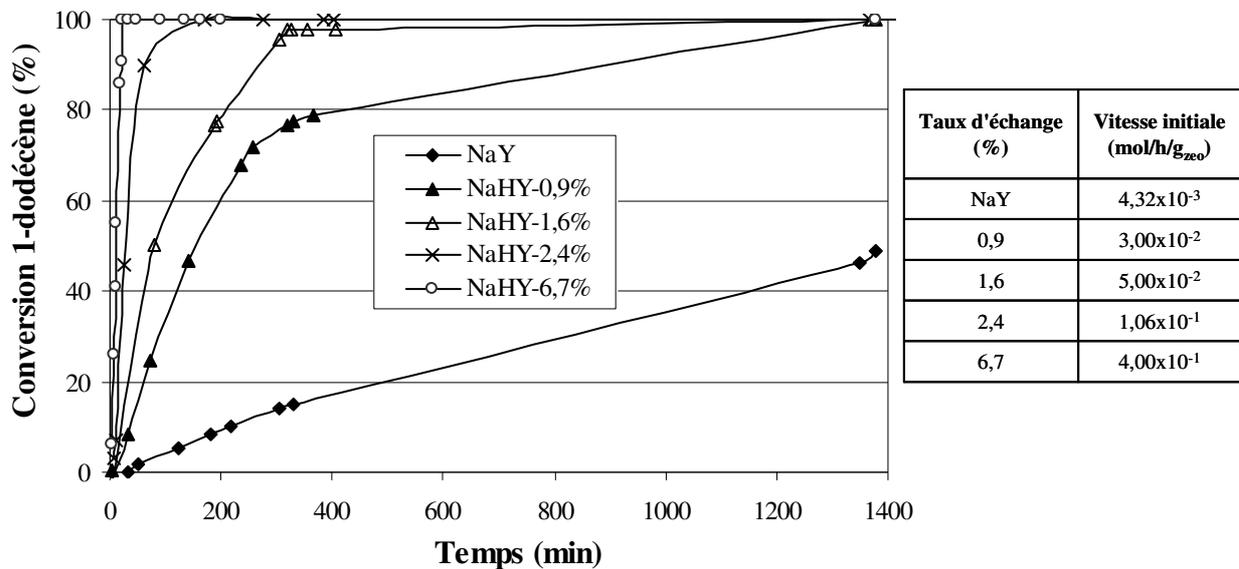


Figure III-13- Comparaison des courbes de conversion du 1-dodécène en fonction du temps des NaHY et de la NaY

Chapitre III- Origine de la réactivité de zéolithes Y sodiques

Pour l'ensemble des solides partiellement échangés, la conversion augmente avec le temps puis se stabilise à quasiment 100 % avant la fin du test. Comme attendu, l'introduction de protons dans la NaY entraîne bien une augmentation de la vitesse initiale de réaction, c'est-à-dire une augmentation de l'activité du solide.

L'isomérisation du 1-dodécène sur les zéolithes possédant des sites de Brönsted conduit à la formation successive des mêmes isomères de position de la double liaison que sur la NaY mais plus rapidement (confirmation par des analyses RMN ^{13}C). Ceci est illustré par la *Figure III-14* qui montre que la quantité de 2-dodécène et de 3-dodécène formés au bout d'environ 24 h (1400 min) avec la NaY est atteinte au bout de 180 et 15 min avec respectivement les solides échangés à hauteur de 0,9 et 6,7 %.

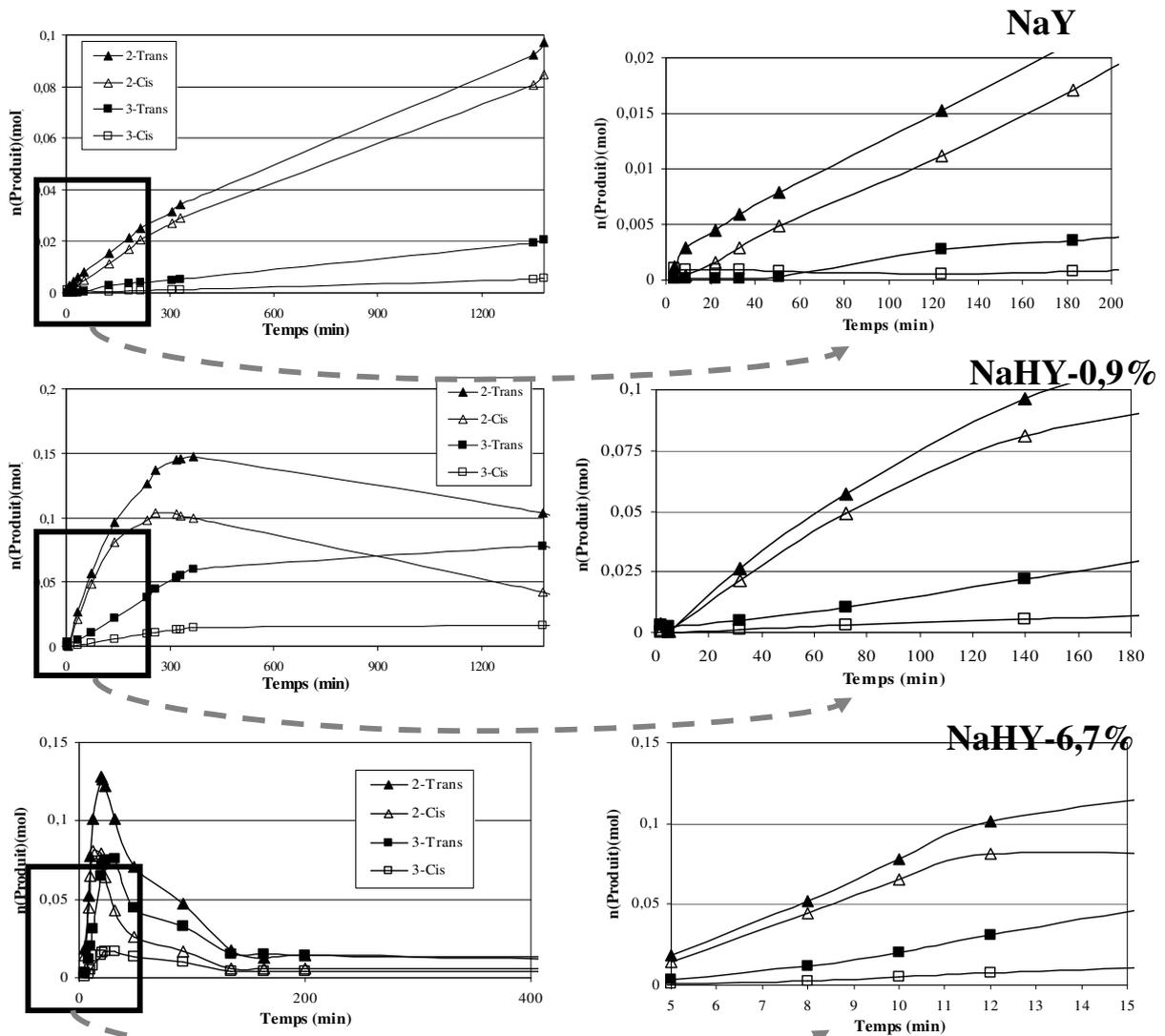


Figure III-14- Évolution de la quantité des différents produits de la réaction pour la NaY et les NaHY échangées à 0,9 et 6,7 %

A même temps de réaction, plus les solides possèdent de H^+ , plus le nombre d'isomères augmente. Parfois même des dimères (C_{24}) voire des trimères (C_{36}) apparaissent. Ces derniers sont supposés être formés à partir des isomères du 1-dodécène qui doivent donc être consommés. Le fait qu'ils se forment assez tard dans le temps laisse supposer qu'ils sont principalement obtenus à partir des alcènes ayant la double liaison centrale (par exemple 6-dodécène) qui correspondent probablement aux isomères les plus réactifs.

A iso-conversion la sélectivité trans/cis pour le 2-dodécène (*Figure III-15*) est quasi constante quel que soit le taux d'échange.

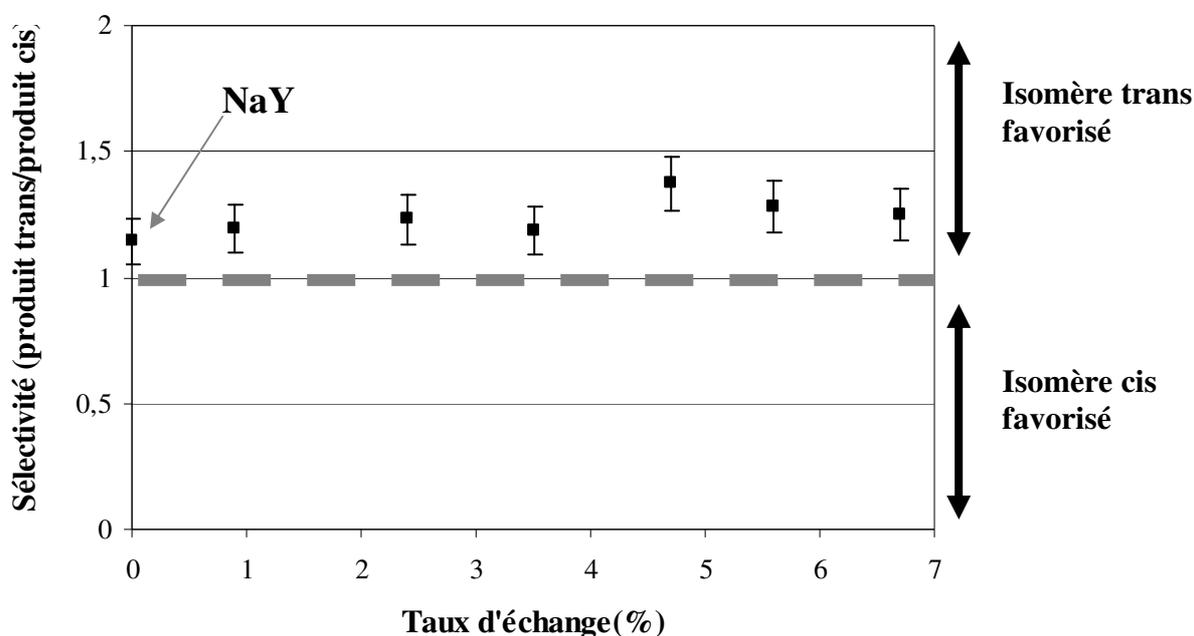


Figure III-15- Variation des sélectivités en fonction du taux d'échange des NaHY à 50 % de conversion

L'obtention de résultats similaires pour les NaY et NaHY (même allure de courbes, mêmes produits, même sélectivité) confirme que les sites actifs de la NaY sont probablement de même nature que ceux de la NaHY, soit des H^+ . Pour essayer d'en déterminer le nombre ou du moins celui d'équivalents protoniques dans la NaY, nous traçons l'évolution des vitesses initiales de réaction en fonction du nombre de protons échangés (taux d'échange) (*Figure III-16*).

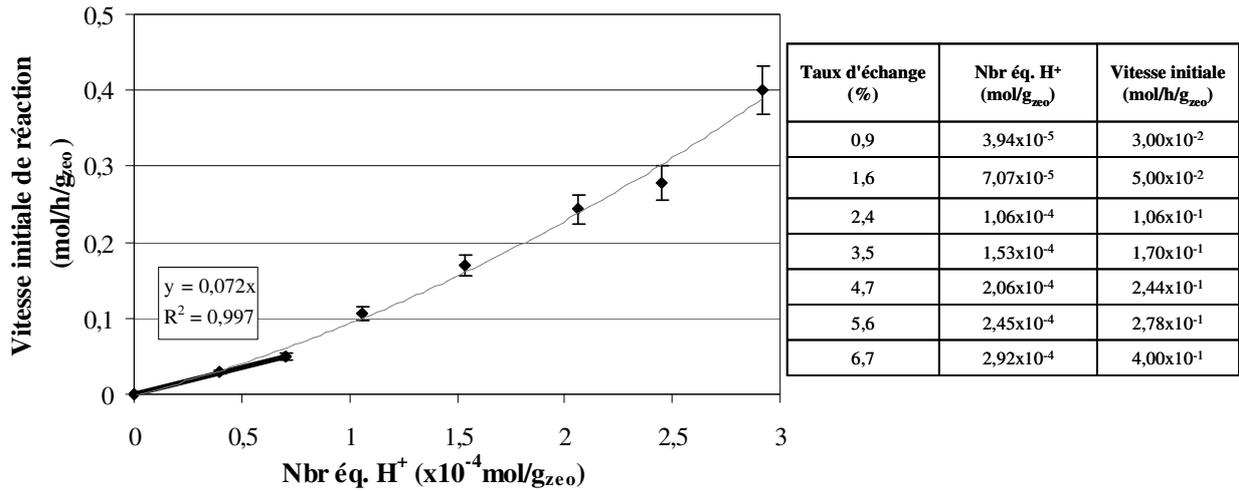


Figure III-16- Variation des vitesses initiales selon le taux d'échange converti en nombre équivalent de H⁺

Pour des taux d'échange inférieurs à 2,4 % (Nbr éq. H⁺ < 1,06x10⁻⁴ mol/g_{zeo}), une corrélation quasi linéaire peut être établie entre la quantité de protons présents dans la zéolithe et la vitesse initiale de réaction. Nous supposons donc que les premiers protons à être échangés sont de même force que ceux présents dans la NaY et que l'augmentation d'activité des solides est seulement due à l'augmentation du nombre de sites actifs. Cette hypothèse est d'autant plus plausible que pour des faibles taux d'échange, les protons introduits sont peu nombreux, donc probablement éloignés les uns des autres et ne devraient donc pas interagir entre eux. Par ailleurs, ceci est cohérent avec les résultats obtenus par analyse IR avec adsorption du CO qui ont montré que pour des faibles quantités de protons, le décalage de la bande des OH et donc la force des sites sont constants (Figure III-10).

Pour des taux d'échange plus élevés, on ne voit plus de corrélation linéaire entre la vitesse initiale de réaction et la quantité de protons (ou taux d'échange). La force des sites augmente donc probablement en même temps que le nombre de sites ce qui correspond également aux conclusions de l'IR avec adsorption de CO.

En utilisant la corrélation linéaire entre le nombre équivalent de H⁺ et la vitesse initiale de réaction pour des solides faiblement échangés ($y = 0,072x$) nous pouvons estimer la quantité de sites théoriques de la NaY : sachant que sa vitesse de réaction est de 4,32x10⁻³ mol/h/g_{zeo}, une valeur de 6,0x10⁻⁶ mol équivalents H⁺/g_{zeo} (≈ 1 équivalents H⁺ par 730 atomes de

aluminium), soit un taux d'échange en protons de 0,13 % est obtenu. Sachant que l'aire BET est de $838 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{zeo}}$, le nombre de sites théoriques serait de l'ordre de $7,2 \times 10^{-9} \text{ mol sites H}^+/\text{m}^2$.

Ce calcul est basé sur l'hypothèse que, globalement, pour de faibles taux d'échange la force des sites et le mécanisme de réaction sont les mêmes que pour la NaY. Pour essayer de s'en assurer, nous avons calculé l'énergie d'activation apparente pour la NaHY-0,9 % en représentant $\ln(K)$ en fonction de $(1/T)$ (cf. loi d'Arrhenius, $\left(\ln K = \ln A - \frac{E_A}{RT} \right)$) et l'avons comparée avec le valeur obtenue pour la NaY (Figure III-17). En effet, si notre hypothèse est correcte, on devrait obtenir des valeurs d'énergie d'activation proches pour ces deux solides ce qui est bien le cas : 91 kJ/mol et 82 kJ/mol respectivement pour la NaY et NaHY-0,9 %. En revanche, pour le solide NaHY-5,6 %, l'énergie d'activation est de 53 kJ/mol (environ 52 % plus basse que celle de la NaY). Ceci confirme, que pour les solides plus échangés, l'augmentation de l'activité est due à celle du nombre mais aussi de la force des sites acides. Si cette dernière ne variait pas, on devrait conserver la même énergie d'activation que pour la NaY.

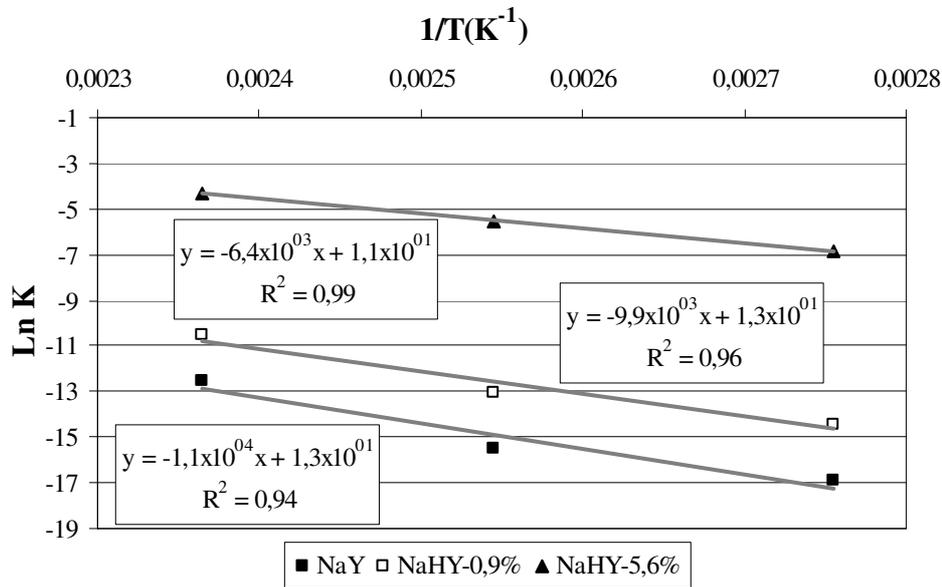


Figure III-17- Variation de $\ln K$ en fonction de $1/T$ pour plusieurs zéolites

Bien que les méthodes physico-chimiques comme l'IR et la RMN ne permettent pas d'identifier des sites de Brønsted sur la NaY, l'augmentation de l'activité du solide (augmentation de la vitesse initiale de conversion du 1-dodécène) tout en conservant le même type d'activité (même type de produits et même sélectivité trans/cis) lors de l'introduction de H^+ semble indiquer que ce sont bien des sites de Brønsted qui sont responsables de l'acidité résiduelle de la NaY.

Une manière de confirmer ce résultat est de tester l'efficacité d'un traitement de neutralisation globale des sites acides, comme un lavage à la soude par exemple. Le choix de la soude se justifie par sa force mais aussi par le fait qu'aucun nouveau type de cations ne risque pas d'être introduit dans la zéolithe.

III.1.2 Traitement à la NaOH

III.1.3 Préparation des solides

Le lavage consiste à suspendre 10 g de zéolithe NaY ou NaHY-4,7 % dans 250 ml d'une solution de concentration connue en NaOH (0,1, 0,5 et 1 M) pendant 3 h sous agitation modérée et à température ambiante. Après filtration, le solide est lavé avec de l'eau déionisée et séché à 100 °C dans un four à moufle pendant 12 h. Les solides obtenus ont été appelés NaY-NaOH XM et NaHY-4,7 %-NaOH XM où X représente la concentration exprimée en mol/l de la solution de lavage (0,1, 0,5 et 1 M).

Avant le test au 1-dodécène, ces solides sont activés à 450 °C sous flux de N_2 dans un four tubulaire afin d'éliminer les molécules d'eau adsorbées dans la porosité du solide.

Nous vérifions que ce traitement n'entraîne pas la destruction de la NaY : l'indice de cristallinité, la surface BET et le volume de Dubinin ont été maintenus constants par rapport à la NaY du départ : même cristallinité de 97 %, S_{BET} de 840 m^2/g et 838 m^2/g respectivement

pour la NaY- NaOH 1M et NaY, même V_{Dub} de $0,349 \text{ cm}^3/\text{g}$, même Si/Al de 2,5 et 0 % d'aluminium extra-réseau dans les deux solides.

III.1.3.1 Réactivité des solides NaY-NaOH

Les résultats des tests de ces nouveaux solides lavés avec NaOH à différentes concentrations sont représentés sur la *Figure III-18*, la mise en oeuvre de l'isomérisation du 1-dodécène étant toujours la même : dans un réacteur batch, nous avons mis en suspension 3 g de solide prétraité à $450 \text{ }^\circ\text{C}$ sous flux d'azote dans 75 g de 1-dodécène sous agitation magnétique de 500 tr/min, sous argon et à $150 \text{ }^\circ\text{C}$.

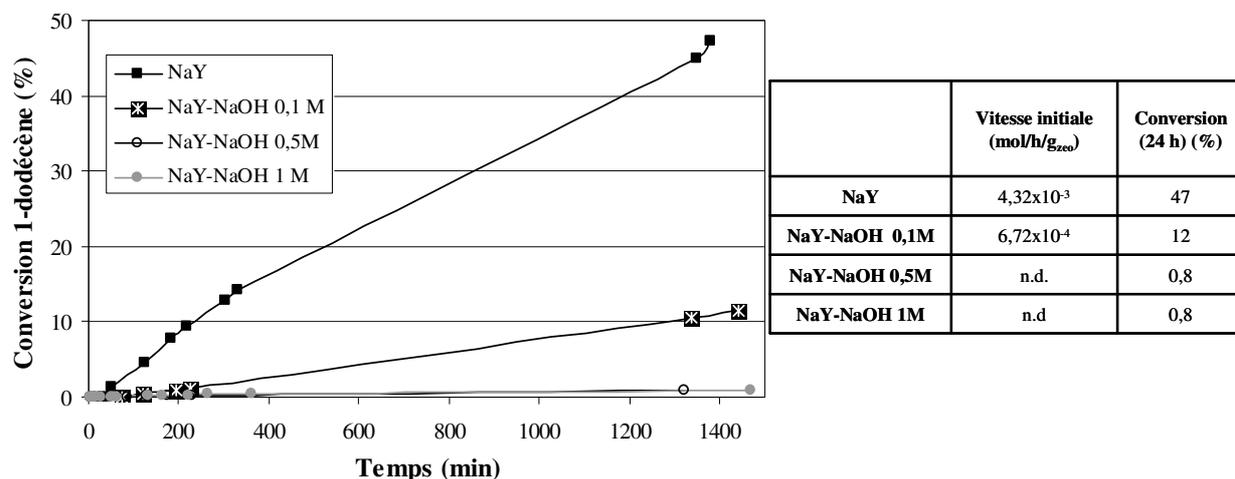


Figure III-18-Comparaison des courbes réactionnelles de la NaY avant et après traitement ou avec NaOH 0,1, 0,5, et 1 M

Quelle que soit sa concentration, la soude abaisse la réactivité de la NaY : diminution de 85 % de la vitesse initiale et de 80 % de la conversion à iso-temps de réaction pour la NaY-NaOH 0,1M. Les sites actifs seraient donc bien des protons résiduels même s'ils ne sont pas détectés par les méthodes physiques. La neutralisation des sites actifs se fait par échange des protons par des cations sodium via une réaction acido-basique de type $\text{NaOH} + \text{AZ} \rightarrow \text{NaZ} + \text{AOH}$, où A représente un site acide (normalement de Brönsted) et Z le réseau zéolithique.

D'autre part ces résultats montrent que les cations Na^+ sont inactifs car le lavage à la soude introduit un excès sodique et que l'activité de la zéolithe n'en est pas pour autant augmentée, au contraire elle diminue fortement. Néanmoins, le fait que le lavage de la NaY avec NaOH 0,1 M réduise la réactivité de la zéolithe sans la neutraliser complètement, semble indiquer que l'échange des H^+ par des Na^+ n'est pas favorable et qu'il faut des concentrations élevées pour qu'il soit quasi-total.

Le même comportement est observé pour la NaY échangée au proton, NaHY-4,7 %, ce qui conforte une fois de plus l'hypothèse selon laquelle, dans la NaY, le type de sites acides sont des sites de Brönsted (Figure III-19).

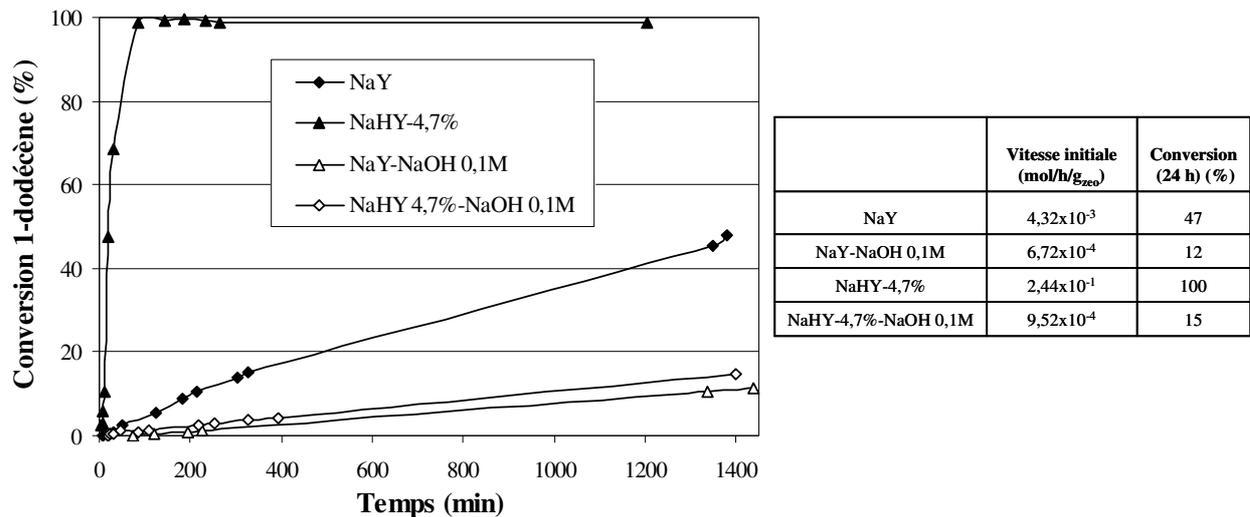


Figure III-19- Comparaison des courbes réactionnelles de la NaY et NaHY avant et après lavage à la NaOH 0,1 M

En plus de valider une fois de plus la pertinence du test au 1-dodécène, cette étude montre qu'un moyen efficace de rendre les adsorbants moins actifs est de les traiter simplement à la soude.

III.2 Localisation des sites acides

Comme suggéré dans le *Chapitre II- Développement de la réaction modèle* dans lequel il a été montré que les solides après test possèdent des molécules adsorbées, des informations sur la localisation des sites acides dans la NaY pourraient être obtenues par identification des composés qui s'adsorbent sur les solides au cours du test. En effet, la formation préférentielle de certains produits donne une idée du type de site mis en jeu, notamment la présence de dimères implique la présence de H^+ . Leur localisation pourrait donc permettre de déduire celle des H^+ si elle est spécifique, information à laquelle on accédera en étudiant la facilité de l'extraction des composés adsorbés pour la NaY, la NaHY-6,7 % et leurs équivalents neutralisés à la NaOH. En effet, s'ils le sont au CH_2Cl_2 , cela signifie qu'ils étaient soit adsorbés en surface externe, soit dans les pores mais sans y avoir établi d'interactions fortes. Et si leur récupération nécessite une dissolution de la matrice zéolithique au HF, c'est qu'ils étaient adsorbés sur la surface interne, c'est-à-dire sur les parois des pores.

Parallèlement, nous avons étudié l'impact d'un traitement spécifique de la surface externe de la NaY qui consiste en un dépôt de TEOS (TetraEthyl OrthoSilicate), composé silicique, en phase gazeuse (dépôt par CVD - Chemical Vapor Deposition). S'ils existent, seuls les sites acides à la surface externe solides (principalement des sites de Brönsted) seront désactivés par substitution de ces sites par des groupements silanols non acides ce qui se traduira par une diminution de la réactivité du solide. L'idéal serait de pouvoir faire de même pour la surface interne mais malheureusement aucune méthode permettant de neutraliser les sites actifs des pores sans modifier la surface externe n'est à ce jour connue.

III.2.1 Caractérisation des solides après test

Pour isoler les composés adsorbés à la surface interne et externe, nous procédons à des extractions selon une méthode mise au point au laboratoire LACCO (UMR CNRS 6503) de l'Université de Poitiers [12].

Un premier lavage du solide est réalisé au dichlorométhane (CH_2Cl_2) pendant 3 heures sous reflux à l'aide d'un extracteur soxhlet [*Annexe D- Extracteur de Soxhlet*]. Il permet d'éliminer

Chapitre III- Origine de la réactivité de zéolithes Y sodiques

toutes les molécules carbonées adsorbées sur les sites actifs de la surface externe du solide et/ou très facilement extractibles de la porosité (remplissage de la porosité sans établissement d'interactions spécifiques entre les molécules et la charpente zéolithique) (*phase 1- extraction au CH₂Cl₂*). Après cette étape, le solide est dissous dans une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF) sous agitation magnétique et à température ambiante afin de libérer les molécules adsorbées sur les sites actifs de la surface interne ou bloquées dans la porosité. Elles sont récupérées par extraction effectuée avec un mélange pentane/cyclohexane (*phase 2- extraction au HF*). Après les extractions, les solvants (CH₂Cl₂ et HF) sont séparés des mélanges par évaporation dans un rota-vapeur.

Des analyses élémentaires de carbone sont réalisées avant et après le lavage au CH₂Cl₂ (*phase 1*), ce qui permet d'accéder à la quantité de composés présents sur les deux types de surface ou au moins à celle de composés respectivement faiblement et fortement adsorbés (*Tableau III-2*). Ces analyses sont réalisées par calcination à 1020 °C sous hélium et oxygène dans un analyseur *Thermoquest NA2100*.

**Tableau III-2- Taux de carbone présents dans la NaY et NaHY-6,7 %
avant et après extraction au CH₂Cl₂**

Zéolithe	Temps réaction	% C Total dans la zéolithe après test au 1-dodécène	%C extrait au CH ₂ Cl ₂	%C non extrait au CH ₂ Cl ₂	% du C Total à la surface externe	% du C Total à la surface interne
NaY	24 h	30	28,5	1,5	95	5
	15 j	29	27,5	1,5	95	5
NaHY-6,7%	20 min	24	21	3	87	27
	24 h	43	27	16	62	38

Dans le cas de la NaY la majorité des composés carbonés (95 %) sont extraits au CH₂Cl₂, c'est-à-dire sont facilement extractibles. Donc soit ils sont présents à la surface externe ou dans des cages affleurant cette surface du solide, qui seraient accessibles au CH₂Cl₂, soit ils n'interagissent pas ou peu avec la surface (remplissage de la porosité sans établissement d'interactions spécifiques entre les molécules carbonées et la charpente zéolithique). Ceci est le cas quel que soit le temps de réaction. Comme le taux de carbone extrait de la porosité

n'augmente pas au cours du test, alors que les 100 % de conversion ne sont pas atteints, il est probable qu'aucune adsorption n'ait lieu dans la porosité de la zéolithe, c'est-à-dire qu'il n'y aurait pas de sites actifs dans la porosité. De ce fait, aucune molécule ne s'y adsorberait ; la porosité serait juste remplie. Comparativement, la NaHY-6,7 % possède 11 fois plus de composés carbonés adsorbés sur sa surface interne, ce qui est attribué à une plus forte proportion de sites dans sa porosité que la NaY. L'augmentation de la quantité de carbone entre 20 min et 24 h serait due à une adsorption progressive sur les sites actifs. Cependant, cette adsorption ne serait pas non plus trop forte car les sites ne sont pas désactivés ou du moins pas totalement ; il s'agit probablement de l'adsorption préalable ou postérieure à la transformation du 1-dodécène. La différence de comportement entre la NaY et la NaHY semble donc confirmer que la NaY ne possède pas de sites acides dans sa porosité mais plutôt à sa surface externe.

Grâce à des analyses chromatographiques couplées à un spectromètre de masse des solutions après extraction au CH_2Cl_2 et HF, on détermine la nature des composés carbonés adsorbés respectivement sur les surfaces externe et interne de la NaY (*Figure III-20*) et de la NaHY-6,7 % (*Figure III-21*).

Pour la NaY, on détecte la présence de 1-dodécène et de ses isomères dans les deux fractions et celle de dimères en C_{24} (6 % massique du total des composés adsorbés) uniquement dans la fraction extraite au CH_2Cl_2 . Les dimères ne sont donc formés qu'à la surface externe même après 15 jours de réaction (19 % massique du total de composés adsorbés identifiés comme C_{24}). Or les dimères sont des espèces qui ne peuvent être obtenues qu'en présence de sites protoniques. Ces résultats sembleraient donc confirmer que la NaY en possède quelques-uns mais qu'ils ne sont localisés qu'à sa surface externe.

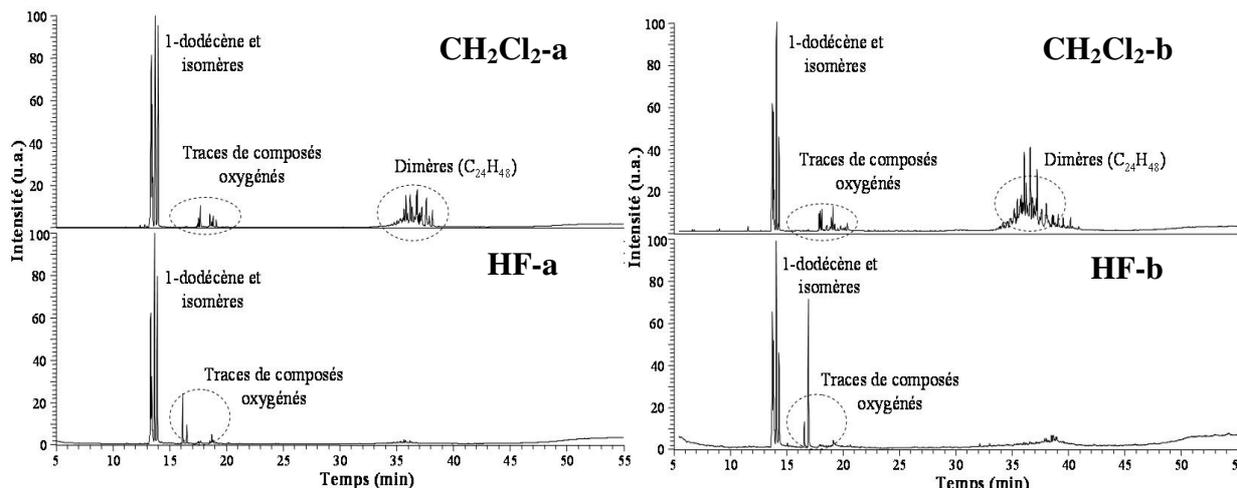


Figure III-20- Analyses chromatographiques des composés extraits au CH_2Cl_2 et HF adsorbés sur les surfaces externe et interne de la NaY après réaction au 1-dodécène a) après 24 h et b) après 15 j

Cette hypothèse est encore supportée par le fait que la NaHY-6,7 %, qui possède des sites sur ses surfaces interne et externe, présente bien des dimères (C_{24}) et quelques trimères (C_{36}) à sa surface externe mais également dans sa porosité interne (extraction après dissolution de la matrice zéolithique au HF). Donc quand il y a des sites sur les parois internes des pores, des dimères y sont formés, ce qui n'est pas le cas de la NaY (Figure III-21). La présence de trimères en C_{36} surtout après extraction par HF peut être expliquée par la présence de sites plus forts dans la porosité interne que ceux de la NaY, hypothèse déjà formulée pour expliquer la variation non linéaire de vitesses de réaction en fonction encore du taux d'échange ou l'augmentation du décalage de bande en IR des groupements OH après interaction avec le CO (Figure III-10).

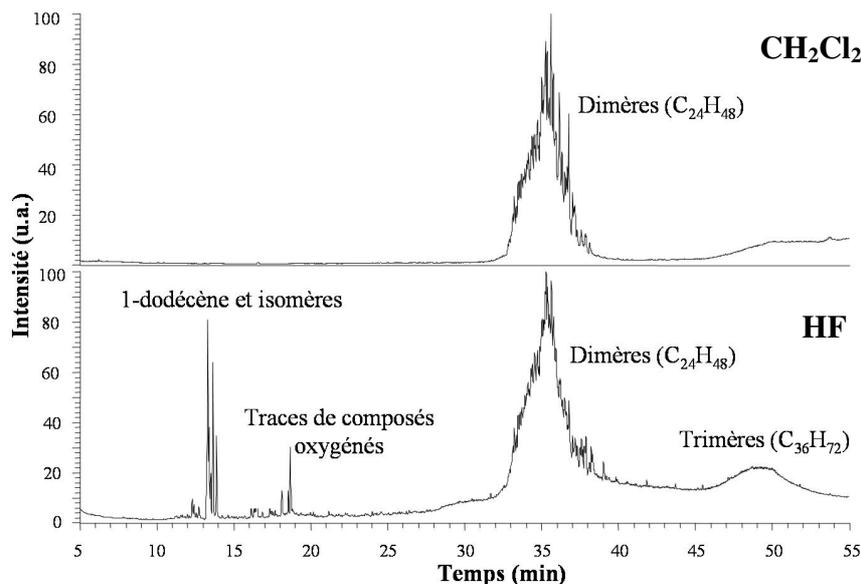


Figure III-21- Analyses chromatographiques des composés extraits au CH_2Cl_2 et HF adsorbés sur les surfaces externe et interne de la NaHY-6,7 % après réaction au 1-dodécène (24 h)

Après traitement à la soude, les quantités de composés carbonés extraits au CH_2Cl_2 et au HF de la zéolithe après le test au 1-dodécène sont plus faibles (Tableau III-3).

Tableau III-3- Taux de carbone présents dans la NaY, NaY-NaOH 0,1 et 1 M avant et après extraction au CH_2Cl_2

Zéolithe	Temps réaction	% C Total dans la zéolithe après test au 1-dodécène	% C extrait au CH_2Cl_2	% C non extrait au CH_2Cl_2	% du C Total dans la surface externe	% du C Total dans la surface interne
NaY	24 heures	30	28,5	1,5	95%	5
NaY-NaOH 0,1 M		12	11,5	0,5	95%	5
NaY-NaOH 1 M		8	7	1	86%	14

La soude a donc bien une action de neutralisation des sites. Cet effet est d'autant plus marqué que la solution de NaOH est concentrée. Là encore, les plus fortes variations sont observées pour les composés présents à la surface externe (moins 60 % et 76 % de composés carbonés respectivement dans la NaY-NaOH 0,1 M et 1 M par rapport à la NaY de base). C'est donc probablement là que sont principalement localisés les sites acides. Les analyses des composés

extraits par CH_2Cl_2 et HF montrent que les composés adsorbés à la surface interne et externe sont des C_{12} (1-dodécène dans le cas de la NaY-NaOH 1 M et 1-dodécène et ses isomères dans le cas de la NaY-NaOH 0,1 M). L'absence de dimères ainsi que la proportion plus faible d'isomères de 1-dodécène confirme la disparition des sites H^+ et donc l'action neutralisante de la soude.

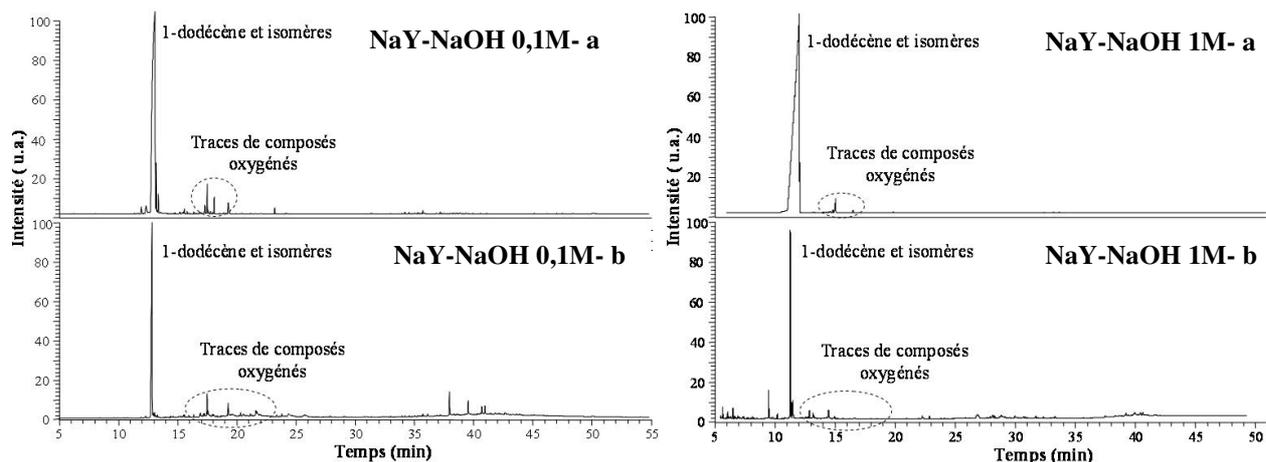


Figure III-22- Analyses chromatographiques des composés extraits au CH_2Cl_2 et HF adsorbés sur les surfaces externe a) et interne b) de la NaY-NaOH 0,1 M et NaY-NaOH 1 M après réaction au 1-dodécène (24 h)

III.2.2 Traitement par TEOS

Un autre moyen de confirmer que les sites acides sont majoritairement en surface externe, serait d'agir séparément sur les surfaces interne et externe. Aucune solution n'a encore été trouvée pour rendre la porosité inaccessible sans modifier l'état de surface. En revanche, il est possible de traiter spécifiquement la surface externe des zéolithes comme par exemple par dépôt de TEOS (TetraEthyl OrthoSilicate) (Figure III-23), composé silicique, en phase gazeuse (dépôt par CVD - Chemical Vapor Deposition). En effet, la molécule de TEOS est trop volumineuse pour pouvoir accéder aux pores de la NaY puisqu'elle possède un diamètre cinétique moléculaire d'environ 0,96 nm, donc plus grand que le diamètre de la fenêtre d'entrée de la supercage qui est de l'ordre de 0,75 nm [13].



Figure III-23-Molécule de TetraEthyl OrthoSilicate (TEOS)
(rouge=oxygène, gris=silicium, noir=carbone, blanc=hydrogène)

L'action du TEOS consiste à substituer les sites acides de Brönsted par des groupements silanols non acides selon le mécanisme proposé sur la *Figure III-24* et donc désactiver les surfaces concernées.

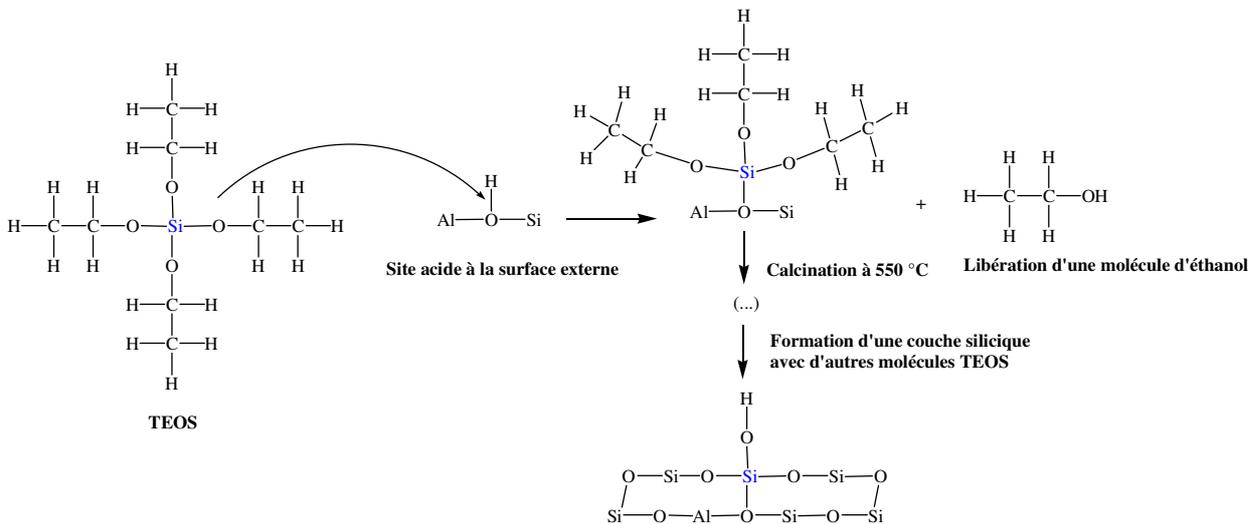


Figure III-24- Schéma de l'action de la molécule de TEOS sur les sites acides

III.2.3 Préparation et caractérisation physico-chimique de la zéolithe NaY-TEOS

La zéolithe NaY est pré-traitée dans un four tubulaire à 550 °C (10 °C/min pendant 1 h) sous flux d'air (3 l/h/g). Puis un mélange de TEOS et d'azote à 58 °C (3 l/h/g) est envoyé en *up-flow* au travers de la zéolithe maintenue à 150 °C dans un réacteur tubulaire pendant 1 h. Afin d'éliminer les molécules d'éthanol et de transformer la couche de TEOS en couche

silicique (groupements Si-OH), la zéolithe est calcinée à 550 °C (10 °C/min $Q_{N_2}=2,5$ l/h/g) pendant 4 h ($Q_{air}=2,5$ l/h/g).

Nous vérifions que ce traitement n'entraîne pas de perte de surface spécifique ou de volume microporeux (823 m²/g et 0,349 cm³/g contre 838 m²/g contre 0,340 cm³/g pour la NaY de départ) ni de bouchage de l'entrée des pores. Cette seconde vérification se fait par suivi de l'adsorption de méta-xylène (*Figure III-25*) dans une thermobalance *Setaram*.

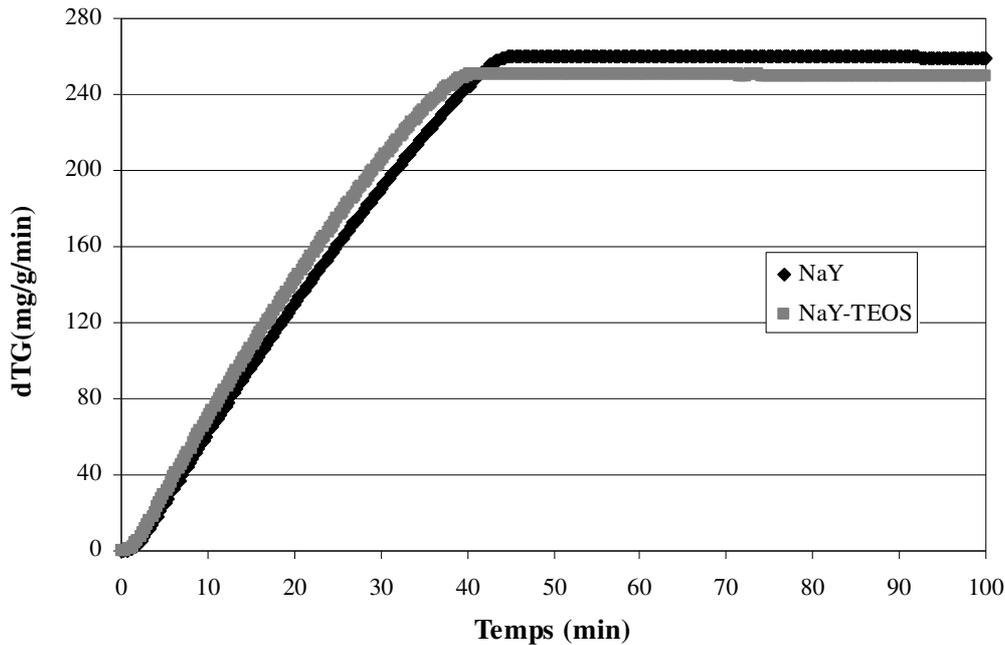


Figure III-25-Comparaison des courbes d'adsorption de méta-xylène sur la NaY et NaY-TEOS

Nous constatons une légère perte de capacité d'adsorption pour la zéolite traitée avec du TEOS : elle est de 0,308 cm³/g pour la NaY et 0,295 cm³/g pour la NaY-TEOS ce qui correspond à une baisse de 4 % par rapport à la NaY de départ. Mais le front d'adsorption est quasi identique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas eu création de barrières diffusionnelles et que donc l'ouverture des pores n'a pas dû être significativement modifiée.

Par analyse XPS (*Tableau III-4*), nous vérifions que le rapport Si/Al a légèrement augmenté (confirmation du dépôt de silice) et que les teneurs en sodium ont été maintenues.

Tableau III-4- Teneurs en aluminium, silicium et sodium et valeurs du rapport Si/Al déterminées par XPS

	NaY	NaY-TEOS
Si (m/m %)	29,5	30,4
Al (m/m%)	11,4	11,4
Na (m/m %)	13,2	12,8
Si/Al (% atomique).	2,50	2,56

Le spectre IR de la zéolithe NaY-TEOS après activation à 450 °C sous vide est comparé avec celui de la NaY (Figure III-26) (après normalisation par rapport à la masse de pastille (20 mg)).

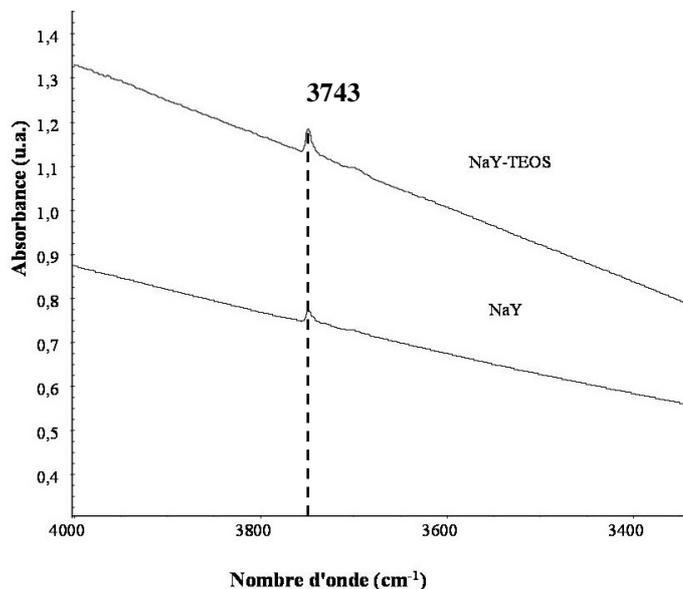


Figure III-26- Spectre IR (région des OH) de la zéolithe NaY et NaY-TEOS

Comme la NaY, la NaY-TEOS ne possède que des groupements silanols (Si-OH). Ils sont juste plus nombreux que dans la NaY mais ceci est attendu puisque l'action du TEOS est de substituer les sites acides de la surface externe par des groupements silanols non acides.

Puis on envoie des pulses de CO et on étudie les modifications subies par le spectre IR (Figure III-27).

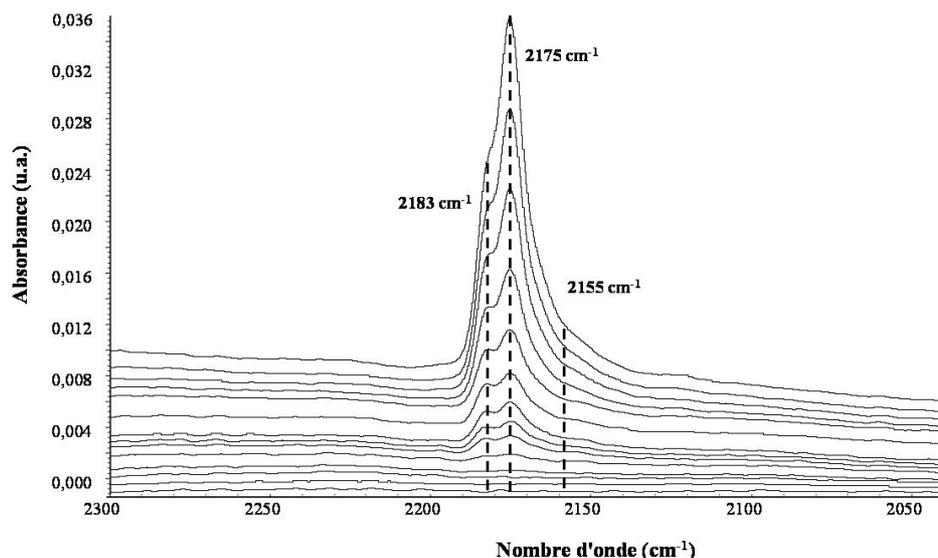


Figure III-27-Comparaison des spectres soustraits représentant la région de vibration du CO adsorbé à la surface de la NaY après différentes quantités injectées (pulse 1 à 14)

Comme pour la NaY, nous observons la formation de trois bandes dans la région du CO (2100-2300 cm^{-1}), une à 2183 cm^{-1} , une à 2175 cm^{-1} et une à 2155 cm^{-1} , toutes attribuées précédemment à une interaction du CO avec des Na^+ probablement dans trois types d'environnements différents [2, 6] mais aucune bande caractéristique de l'interaction entre le CO et des sites de Brönsted, ce qui est surtout déduit de l'absence de bandes créées dans la zone des OH (*Figure III-26*).

Enfin, toujours comme dans le cas de la NaY, sur le spectre de MAS RMN de l' ^{27}Al de la NaY-TEOS, aucun pic n'est observé entre 0 et 10 ppm : elle ne possède donc pas d'aluminium extra-réseau détectables.

III.2.4 Réactivité de la NaY-TEOS

La comparaison de la réactivité de la zéolithe NaY-TEOS (testée dans les conditions classiques du test au 1-dodécène) avec celle de la NaY de départ est représentée sur la *Figure III-28*.

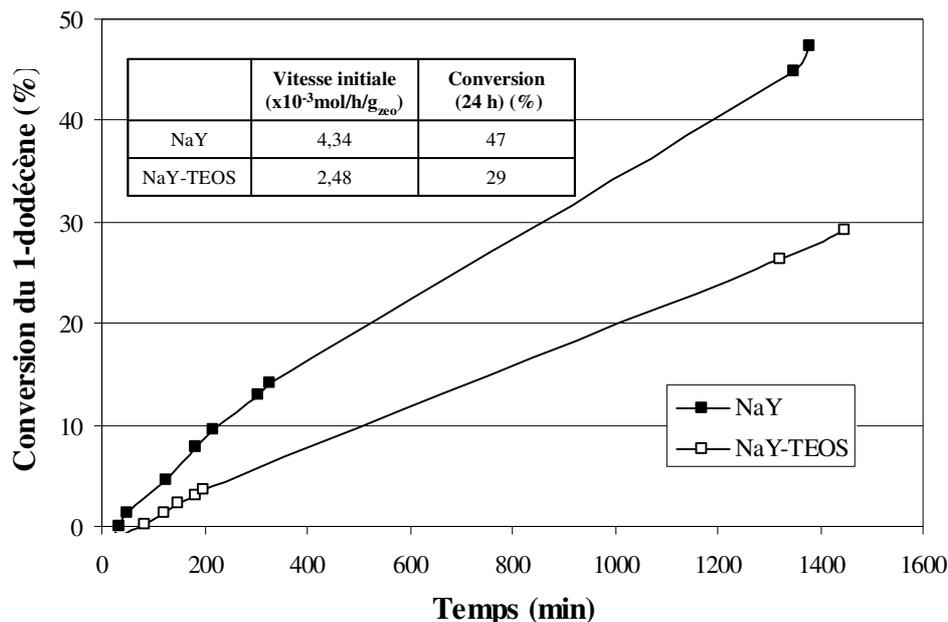


Figure III-28-Comparaison des courbes réactionnelles de la NaY avant et après traitement au TEOS

Après traitement au TEOS, la NaY est moins active (1,75 fois moins) : la vitesse de réaction passe de $4,34 \times 10^{-3}$ à $2,48 \times 10^{-3}$ mol/h/g_{zeo} et le taux de conversion à iso-temps (24 h) de 47 à 27 %. Mais, les produits formés sont les mêmes : les isomères 2-trans et cis du 1-dodécène suivis des produits 3-trans et cis (probablement obtenus à partir des isomères 2-trans et cis). Au bout d'environ 24 h de réaction, seuls ces quatre produits ont été formés.

La baisse d'activité observée correspond à la neutralisation de 45 % des sites de la NaY. Les 55 % restants seraient donc localisés soit à la surface interne, soit dans des niches de surface externe, qui seraient non accessibles au TEOS. L'hypothèse de l'existence de sites en surface interne semble peu probable dans la mesure où parmi les composés adsorbés sur la NaY-TEOS extraits au HF, il n'y a pas de dimères (Figure III-29). En revanche, l'analyse de ceux extraits par CH₂Cl₂ (adsorbés à la surface externe) de la NaY-TEOS montre qu'il s'agit de 1-dodécène, de ses isomères et de dimères (2,2 % massique du total des composés adsorbés à la surface externe sont des C₂₄). La présence de dimères, en quantité inférieure à celle présente dans la NaY de base, confirme que le traitement au TEOS est efficace mais qu'il n'est pas total : soit les sites actifs sont trop proches les uns des autres d'où une non accessibilité d'une partie d'entre eux au TEOS (gêne stérique) soit ils sont localisés dans les

ouvertures de cages affleurant la surface externe et donc peu accessibles pour une molécule volumineuse comme le TEOS.

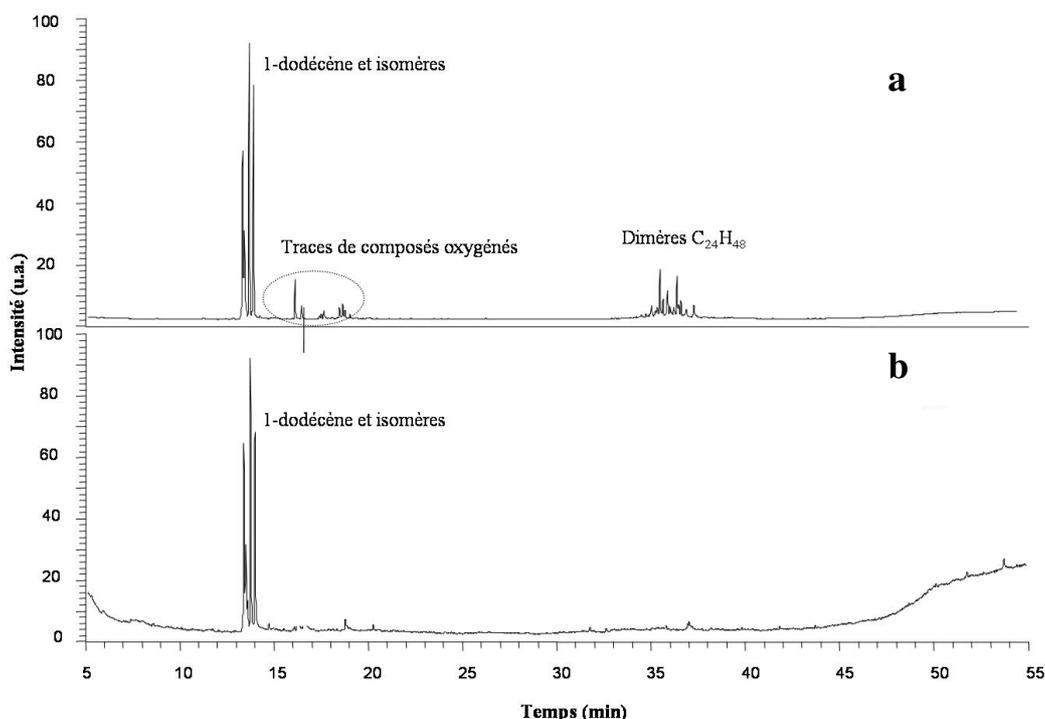


Figure III-29- Analyses chromatographiques des composés extraits au a) CH_2Cl_2 et b) HF adsorbés sur les surfaces externes et internes de la NaY-TEOS après réaction au 1-dodécène (24 h)

L'analyse des taux de carbone totaux montre que la NaY-TEOS présente un taux de carbone en surface externe qui est 81 % inférieur à celui de la NaY mais un taux en surface interne quasi-identique. Ceci confirme que le TEOS ne neutralise que les sites en surface externe (Tableau III-5).

Tableau III-5- Taux de carbone présents dans la NaY et NaY-TEOS avant et après extraction au CH_2Cl_2

Zéolithe	Temps réaction	% C Total dans la zéolithe après test au 1-dodécène	% C extrait au CH_2Cl_2	% C non extrait au CH_2Cl_2	% du C Total dans la surface externe	% du C Total dans la surface interne
NaY	24 heures	30	28,5	1,5	95%	5
NaY-TEOS		6,5	5,5	1	81%	19

III.3 Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était de confirmer la nature (acidité de Brønsted) et la localisation en surface externe des sites actifs de la NaY (solide de réactivité très faible). En effet, bien que les techniques physiques existantes, développées pour caractériser l'acidité de zéolithes très actives, ne permettent pas de détecter la présence de sites acides sur la NaY, ces hypothèses ont pu être formulées grâce à l'étude de la réactivité de la NaY par la mise en oeuvre d'une réaction modèle qu'est l'isomérisation du 1-dodécène.

L'analyse des solides récupérés après le test au 1-dodécène montre qu'ils possèdent tous des composés carbonés adsorbés à leur surface externe et dans leurs pores : du 1-dodécène, de ses isomères, des dimères, voire des trimères en proportion variable et différemment localisés selon la zéolithe considérée. Or, la présence de dimères et de trimères reflète celle de H^+ comme cela se vérifie à travers les résultats de la NaHY-6,7 % qui en possède une forte quantité et majoritairement dans sa porosité (composés principalement extraits après dissolution de la zéolithe au HF). Pour la NaY, des dimères sont également détectés confirmant ainsi la présence de sites H^+ résiduels dans la NaY mais uniquement dans la solution d'extraction au CH_2Cl_2 . Ils ne sont donc qu'en surface externe comme cela était supposé.

Ces analyses sont confirmées par les analyses des solides soit traités à la soude, soit passivés par du TEOS : le nombre de dimères dans les solutions d'extraction du CH_2Cl_2 diminue parallèlement à la baisse d'activité dans le test au 1-dodécène. Ces traitements spécifiques ayant bien permis de désactiver le solide, cela nous conforte dans notre hypothèse de sites actifs de Brønsted. Le fait que le traitement au TEOS ne soit pas total nous indique néanmoins que les sites de la NaY, bien que tous en surface externe, ne sont pas tous identiquement accessibles (trop proches les uns des autres ou localisés dans des niches).

Cette étude de solides rendus plus ou moins actifs permet également de valider le test d'isomérisation du 1-dodécène puisqu'il répond comme cela était attendu. Mais, elle permet, de surcroît, de prouver l'efficacité d'un lavage basique des adsorbants dans les cas où il sera nécessaire de neutraliser leur activité résiduelle.

III.4 Références Bibliographiques

- [1] H. Sherry, *Handbook of zeolite science and technology*. (Ed. S. M. Auerbach, K. A. Carrado; P. K. Dutta) Marcel Dekker Inc., New York (2001) 1007-1062
- [2] A. Fezoua, *Stage- IFP-Lyon n° 59897* (2005)
- [3] T. P. Beebe, P. Gelin, J. T. Yates Jr., *Surf.Sci.*, **148** (1984) 526
- [4] O. Cairon, K. Thomas, T. Chevreau, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **46** (2001) 327
- [5] O. Cairon, T. Chevreau, J. C. Lavalley, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **94** (1998) 3039
- [6] A. A. Tsyganenko, E. Escalona Platero, C. Otero Arean, E. Garrone, A. Zecchina, *Catal.Letters*, **61** (1999) 187
- [7] S. Coluccia, L. Marchese, G. Martra, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **30** (1999) 43
- [8] G. Catana, D. Baetens, T. Mommaerts, R. A. Schoonheydt, B. M. Weckhuysen, *J.Phys.Chem.B*, **105** (2001) 4904
- [9] H. Knözinger, S. Huber, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **94** (1998) 2095
- [10] A. M. Ferrari, P. Ugliengo, E. Garrone, *J.Chem.Phys.*, **105** (1996) 4129
- [11] A. M. Ferrari, K. M. Neyman, N. Rösch, *J.Phys.Chem.B*, **101** (1997) 9292
- [12] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl.Catal.*, **54** (1989) 1
- [13] H. Liu, Y. Li, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Catal.Today*, **93-95** (2004) 65

Chapitre IV

Comportement de zéolithes Y sodiques dans des conditions industrielles

Chapitre IV Comportement des zéolithes Y sodiques dans des conditions industrielles

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié le comportement des zéolithes cationiques déshydratées quand elles sont mises en contact avec une oléfine en température et en phase liquide sous atmosphère inerte. Néanmoins, dans les procédés industriels, les adsorbants ne sont pas toujours complètement déshydratés et les charges ne sont pas toujours dégazées. Il est donc nécessaire de connaître l'impact de ces facteurs (taux d'hydratation de la zéolithe et présence d'oxygène dans l'atmosphère ou milieu réactionnel) sur l'activité des adsorbants.

IV.1 Influence de l'atmosphère- Test sous air

Si les charges ne sont pas dégazées, le solide et la charge seront au contact l'un de l'autre mais en présence d'oxygène ce qui pourrait changer le comportement des sites actifs de la zéolithe [1, 2]. Pour le savoir nous avons donc testé sous air (atmosphère non inerte) deux solides, les zéolithes NaY et NaHY-6,7 % dont les résultats seront comparés avec ceux obtenus sous argon. En caractérisant ces deux solides dans ces nouvelles conditions, nous allons mettre en évidence l'effet de l'atmosphère sur l'activité de la zéolithe en fonction de son nombre de sites acides.

IV.1.1 Étude de la zéolithe NaY

La zéolithe NaY est testée dans les mêmes conditions que précédemment : 3 g de solide déshydraté sont mélangés à 75 g de 1-dodécène, à 150 °C sous agitation de 500 tr/min mais cette fois-ci sous air (pas de dégazage de la charge à l'argon ni mise sous atmosphère inerte). Sous air comme sous argon, une certaine réactivité est mise en évidence (*Figure IV-1*). Il est donc toujours possible de caractériser la réactivité des solides faiblement actifs grâce à cette réaction modèle dans ces nouvelles conditions.

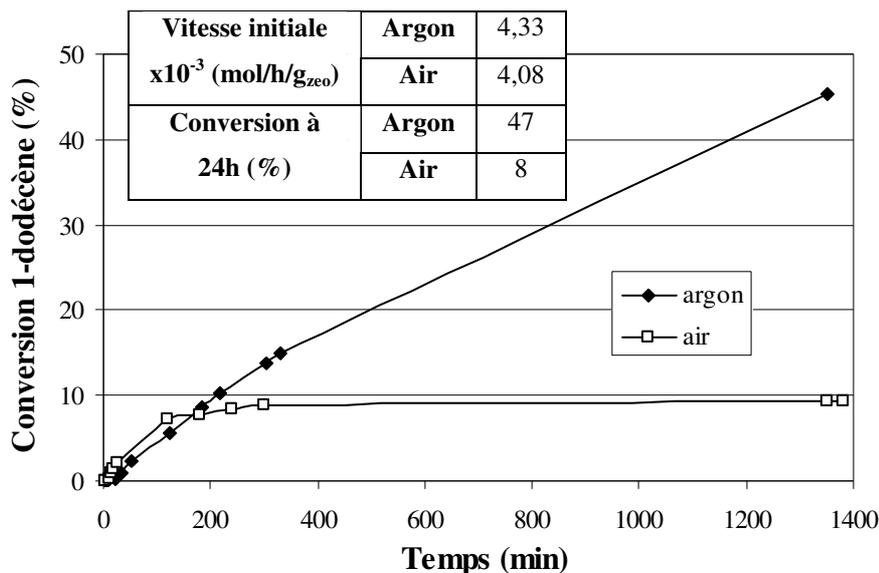


Figure IV-1- Courbes réactionnelles de la NaY sous air et sous argon

Comme attendu, la vitesse initiale de réaction varie peu selon l'atmosphère (6 % de différence). En effet, la réaction est catalysée par le même solide avec le même nombre de sites acides. Néanmoins, alors que sous argon les 100 % de conversion prévus par la thermodynamique sont obtenus si le test est réalisé suffisamment longtemps, sous air, un plateau est atteint vers 8 % de conversion ce qui indique que les sites actifs sont désactivés ou deviennent inaccessibles au cours de la réaction.

L'analyse du milieu réactionnel en fin de réaction (24 h) montre qu'il contient du 1-dodécène n'ayant pas réagi et ses isomères 2-trans et cis (résultat confirmé par RMN du ^{13}C). Ces deux produits semblent se former quasi-simultanément (le produit trans légèrement avant le produit cis) et leur proportion relative semble être quasi-constante. Nous remarquons qu'au même temps de réaction, le test sous argon conduit à la formation de 4 isomères du 1-dodécène : 2-trans et cis et 3-trans et cis-dodécène. Nous proposons que ce soient les mêmes réactions qui ont lieu sous air et sous argon mais que sous air la réaction est limitée par la désactivation des sites qui pourrait être la conséquence d'une adsorption irréversible de molécules. Sous air, le dodécène-1 en présence des sites acides de la zéolithe serait donc transformé en produits ayant une affinité très forte pour la surface de la zéolithe et plus particulièrement pour les sites acides.

Pour mieux comprendre la différence entre les réactions sous air et sous argon, les solides testés ont été récupérés et traités au CH_2Cl_2 et HF de manière à extraire les composés carbonés adsorbés réversiblement et irréversiblement dans la zéolithe.

Le dosage du taux de carbone de la NaY après le test sous air (*Tableau IV-1*) montre qu'elle contient environ 2 fois moins de carbone que celle testée sous argon et que ces composés carbonés sont principalement extraits par HF (81 % contre 5 % sous argon). Nous supposons donc que ces composés carbonés sont fortement adsorbés et/ou localisés dans la porosité de la NaY.

Tableau IV-1- Taux de carbone présents dans la NaY avant et après extraction au CH_2Cl_2 après test au 1-dodécène sous argon et sous air

Zéolithe	Temps réaction	% C Total dans la zéolithe après test au 1-dodécène	% C extrait au CH_2Cl_2	% C non extrait au CH_2Cl_2	% C _{Total} extrait au CH_2Cl_2	% C _{Total} extrait par HF
NaY (Argon)	24 heures	30	28,5	1,5	95	5
NaY (Air)		14	3	11	19	81

L'analyse chromatographique couplée à la spectroscopie de masse des composés extraits au CH_2Cl_2 et HF (*Figure IV-2*) des zéolithes testées sous air et sous argon montre que la nature des composés carbonés est très différente dans les deux cas. Alors qu'après le test sous argon, la NaY ne contient que des composés purement carbonés, après le test sous air, elle possède beaucoup de composés oxygénés (cétones, aldéhydes, alcools, acides carboxyliques).

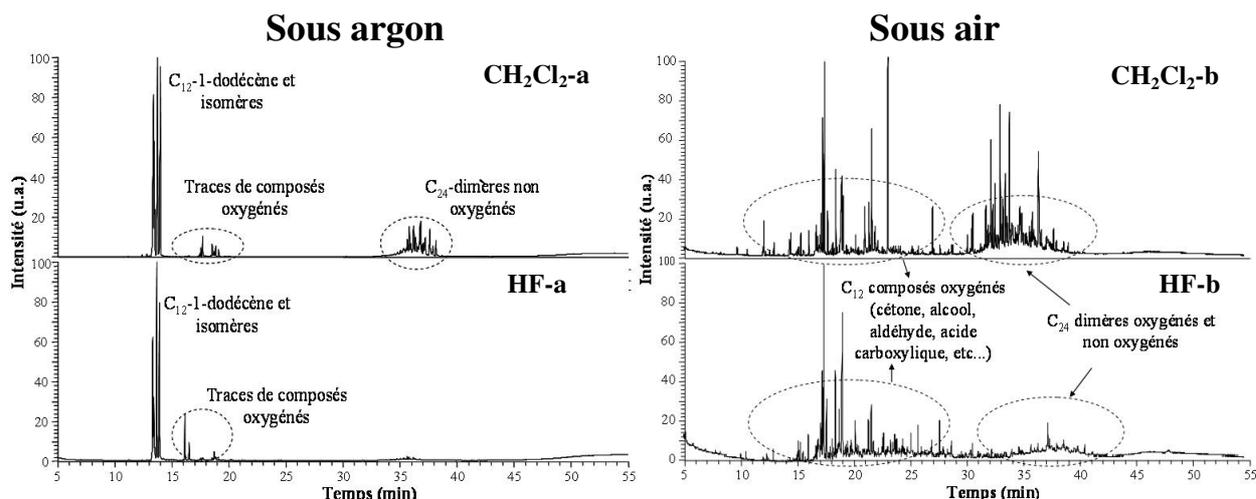


Figure IV-2- Analyses chromatographiques des composés extraits au CH_2Cl_2 et HF adsorbés sur les surfaces externe et interne quand le test est réalisé a) sous argon et b) sous air

Nous proposons que ces composés oxygénés s'adsorbent irréversiblement sur les cations sodium extra-charpente et sur les sites acides via les atomes d'oxygène et sont responsables de la désactivation observée de la NaY dans le cas des tests sous air. En effet, les atomes d'oxygène des molécules pourraient établir une interaction du type liaison hydrogène soit avec les cations compensateurs de charge, soit avec les sites acides de Brönsted. Pour les composés possédant un groupe carbonyle (aldéhydes, cétones, acides carboxyliques...), celui-ci pourrait s'adsorber simultanément sur les cations (sites de Lewis) ou sur les protons (sites de Brönsted) via l'oxygène du groupe carbonyle et sur un oxygène basique de la charpente zéolithique [3] via l'hydrogène lié au carbone β , H_{β} , de ce même groupe carbonyle (H_{β} est considéré comme acide car il est adjacent au groupe carbonyle) comme illustré par la *Figure IV-3*.

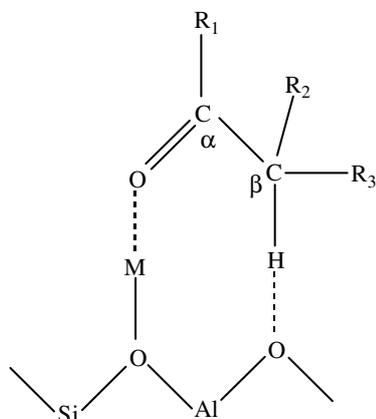


Figure IV-3- Complexe d'adsorption d'un composé carbonyle sur un site cationique ou protonique, M, de la zéolithe

Pour les autres molécules oxygénées (alcools et éthers), elles pourraient aussi s'adsorber suivant le même principe mais cette fois-ci soit via l' H_{α} soit via l' H_{β} [4, 5] (*Figure IV-4*).

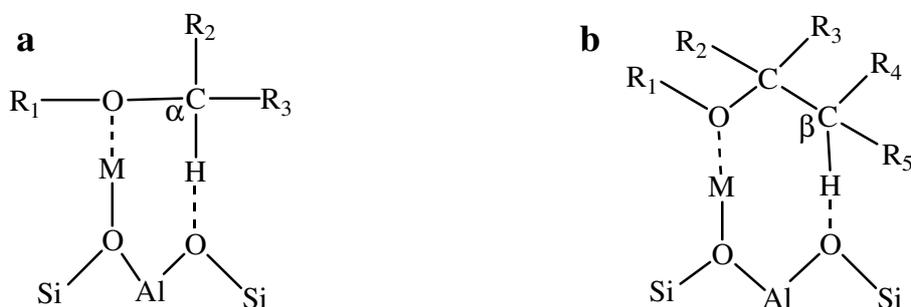


Figure IV-4- Complexe d'adsorption sur un site cationique ou protonique, M de la zéolithe. Liaison a) via l' H_{α} et b) via l' H_{β} .

Si ces hypothèses s'avèrent vraies, l'adsorption sera d'autant plus forte que l'oxygène de la charpente est basique.

La formation de ces composés oxygénés serait le résultat de la mise en présence simultanée d'oléfines (composés très réactifs) de la NaY et d'oxygène de l'air dans un système en température. La présence de la NaY est absolument nécessaire : comme pour le test sous argon, sous air, sans zéolithe (test blanc) il n'y a pas de transformation du 1-dodécène. Dans la littérature, quelques auteurs proposent que les zéolithes cationiques pourraient catalyser des réactions basiques d'oxydation [3-6] en favorisant la formation d'espèces radicalaires oxygénées qui pourraient réagir avec la double liaison d'un alcène. Les intermédiaires peroxydes résultants se transformeraient en époxydes par réaction d'un deuxième alcène eux-mêmes évoluant en aldéhydes par simple décomposition. Ces aldéhydes, espèces réputées réactives, pourraient, par la suite, se transformer en d'autres composés oxygénés comme par exemple des acides carboxyliques. Nous supposons que c'est ce type de transformations qui a lieu dans notre cas, l'activation de l'oxygène de l'air étant assurée par le cation Na^+ . Comme les cations sont principalement localisés dans la porosité des zéolithes et non à leur surface, nous supposons que les premières réactions d'oxydation ont lieu dans la porosité de la NaY et ce d'autant plus que ce sont les oxygènes internes qui présentent le caractère basique le plus prononcé et qui sont donc susceptibles de stabiliser le plus les peroxydes. Les composés oxygénés ainsi formés s'adsorbent probablement sur les sites cationiques, Na^+ . Au fur et à mesure du remplissage de la porosité, les réactions d'oxydation seraient moins nombreuses car il y aurait de moins en moins de sites accessibles. Enfin, une fois la zéolithe entièrement bouchée, les réactions d'oxydation se poursuivraient en surface sur les sites cationiques et sur les sites de Brönsted entraînant alors une désactivation de la zéolithe. Ceci permettrait d'expliquer qu'expérimentalement la désactivation ne soit observée qu'après environ 100 min de réaction.

Si on se réfère au test sous argon, les dimères non oxygénés sont supposés être obtenus grâce à la présence de H^+ à la surface externe de la zéolithe et ils sont facilement récupérés avec du CH_2Cl_2 . Sous air, ils sont oxygénés et on en retrouve également dans la porosité. On peut supposer que ces composés oxygénés sont suffisamment réactifs pour réagir sur eux-mêmes

sans avoir besoin de sites de Brønsted, mais grâce à la pseudo basicité de la zéolithe NaY et via une catalyse basique.

Dans le cas du test sous argon, les traces de molécules oxygénées pourraient s'expliquer par le fait qu'au début de la réaction une quantité d'air faible mais suffisante soit introduite dans le réacteur au moment du mélange, oléfine-zéolithe, pour entraîner leur formation.

IV.1.2 Étude de la zéolithe NaHY

De manière à évaluer l'influence de l'atmosphère sur l'activité du solide en fonction de son activité initiale, nous avons testé une NaHY partiellement échangée aux protons, NaHY-6,7 %. Les courbes de conversion obtenues pour cette zéolithe ont le même profil quelle que soit l'atmosphère (*Figure IV-5*).

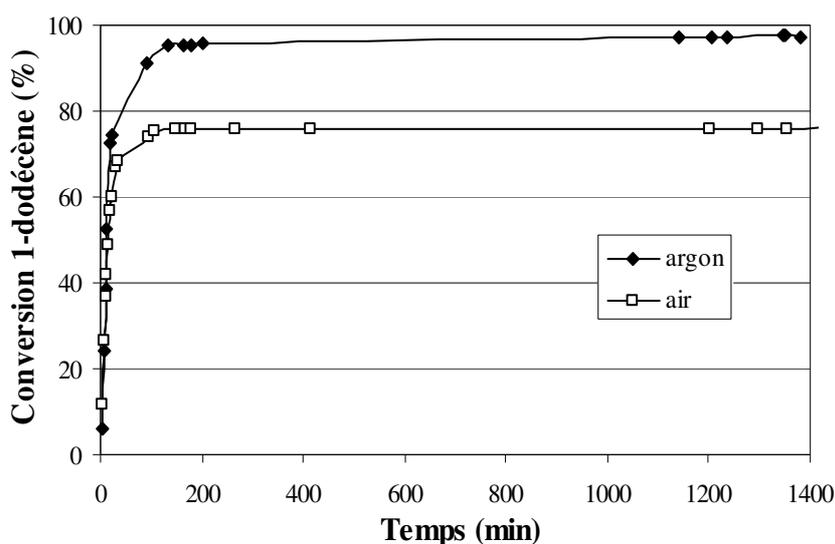


Figure IV-5- Courbes réactionnelles de la NaHY-6,7 % sous air et sous argon

Pour la NaHY, quand la réaction est réalisée sous air, la vitesse initiale de réaction est 27 % inférieure à celle de la réaction sous argon : sous air, quelques sites seraient rapidement désactivés. Cette désactivation est confirmée par la limitation de la conversion à 77 %. Néanmoins cette désactivation semble proportionnellement moins importante que celle subie par la NaY (*Tableau IV-2*).

Tableau IV-2- Comparaison entre l'activité (vitesse initiale de réaction et conversion) de la NaY et NaHY vis-à-vis du 1-dodécène sous air et sous argon

		NaY	NaHY-6,7%
Vitesse initiale x10⁻³ (mol/h/g_{zeo})	Argon	4,32	354
	Air	4,08	260
Conversion (24 h) (%)	Argon	47	100 (totale)
	Air	8	77
Conversion maximale (%)	Argon	100 (après 7 j)	100 (après 180 min)
	Air	8 (après 200 min)	77 (après 180 min)

Les analyses de carbone après le test montrent que la quantité de composés carbonés adsorbés dans la zéolithe est supérieure quand le test est réalisé sous argon, comme dans le cas de la NaY (Tableau IV-3).

Tableau IV-3- Taux de carbone présent dans la NaY et NaHY-6,7 % avant et après extraction au CH₂Cl₂ après test au 1-dodécène sous argon et sous air

Zéolithe	Atm.	% C Total dans la zéolithe après test au 1-dodécène	% C _{Total} extrait au CH ₂ Cl ₂	% C _{Total} non extrait au CH ₂ Cl ₂
NaY	Argon	30	28,5	1,5
	Air	14	3	11
NaHY-6,7%	Argon	43	27	16
	Air	33	20	13

Pour la NaHY, la proportion relative de molécules adsorbées réversiblement et irréversiblement est environ la même quelle que soit l'atmosphère. Mais, les analyses des composés extraits au CH₂Cl₂ et HF montrent que la nature des molécules adsorbées change selon le cas (Figure IV-6).

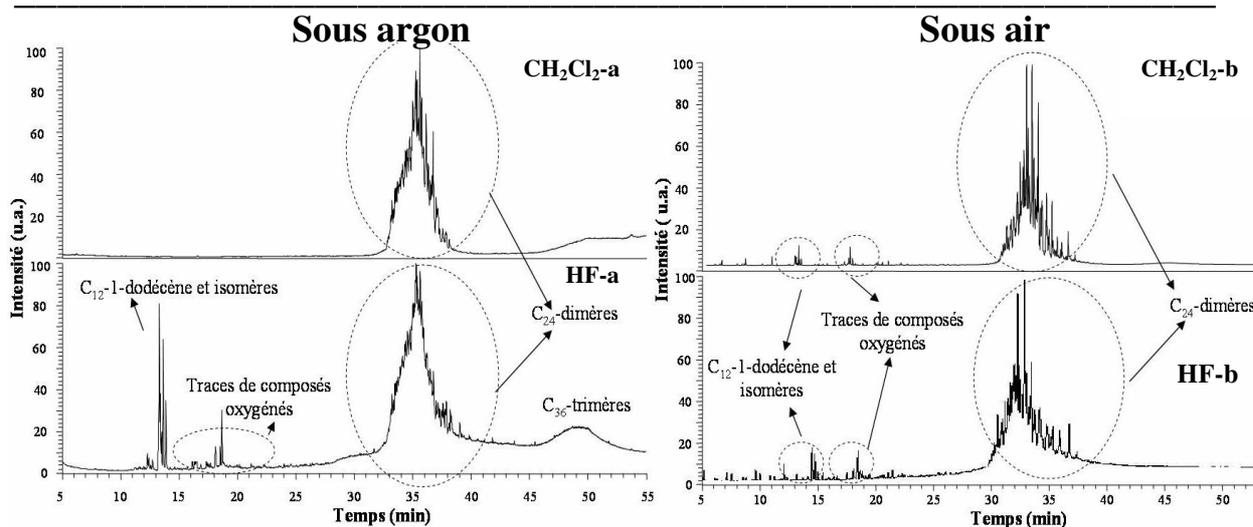


Figure IV-6- Analyses chromatographiques des composés extraits au CH_2Cl_2 et HF adsorbés dans la porosité externe et interne des solides testés sous (a) argon et (b) air

Comme après réaction sous argon, après réaction sous air, nous détectons du 1-dodécène, ses isomères, une grande quantité de dimères en C_{24} , des trimères en C_{36} et des traces de composés oxygénés. Cependant, sous air, le 1-dodécène et ses isomères oxygénés ou non ne sont présents qu'à l'état de traces. Ceci montre que selon l'activité initiale de l'adsorbant (quantité de sites protoniques) la sensibilité vis-à-vis de l'atmosphère n'est pas la même. La quantité très inférieure de composés oxygénés dans la NaHY comparativement au cas de la NaY pourrait être due au fait que pour la NaHY, les vitesses des réactions d'isomérisation et de dimérisation sont supérieures à celle de la réaction d'oxydation. En effet, la NaHY possède plus de sites de Brönsted favorisant les réactions d'isomérisation et dimérisation et moins de Na^+ , d'où une oxydation moins probable. Ceci est cohérent avec des résultats de la littérature portant sur l'oxydation de polluants où les NaY et NaX ont été identifiées comme étant de meilleurs catalyseurs que les zéolithes protonées [7-9].

IV.1.3 Bilan

Sous air comme sous argon, la NaY montre une certaine réactivité vis-à-vis de l'isomérisation du 1-dodécène. Le nombre de sites mis en évidence est assez proche dans les deux cas puisque les vitesses initiales sont quasi égales. Cependant, quand la réaction est réalisée sous air, la conversion est limitée et le nombre de produits formés plus faible que sous argon (seuls

les 2 et 3-dodécène sont détectés). L'identification de composés oxygénés dans la zéolithe après test nous permet de proposer qu'une adsorption irréversible de ces composés a lieu sur les sites actifs ou sur les cations compensateurs de charge dans la porosité interne de la zéolithe et à sa surface externe, entraînant une désactivation des sites et/ou une gêne, voire un empêchement à l'accès à ces sites. La formation de ces composés oxygénés résulterait de l'oxydation de 1-dodécène et de ses isomères et dimères par l'oxygène de l'air, activé éventuellement par les sites H^+ mais plus probablement par les Na^+ . Leur nombre étant plus important dans le réseau zéolithique qu'en surface, cette réaction débiterait dans les pores pour finir en surface externe, là où se trouvent les sites actifs de Brönsted de la NaY, permettant ainsi d'expliquer que la désactivation ne soit observée qu'après un certain temps de réaction (100 min).

Ainsi, plus le solide est actif, moins l'atmosphère a d'influence. Dans le cas de la NaHY-6,7 %, il y a une désactivation immédiate de quelques sites sous air mais moins marquée que pour la NaY : palier à 77 % de conversion et formation de tous les isomères du 1-dodécène. Pour expliquer cela, nous proposons que les réactions d'isomérisation et de dimérisation sont plus rapides que l'oxydation, la NaHY possède plus de H^+ (sites responsables des réactions d'isomérisation/dimérisation) et moins de Na^+ (sites responsables de l'oxydation) de la NaY. Cette hypothèse permettrait également de comprendre la plus faible quantité de composés oxygénés dans le solide testé sous air.

Cette étude montre qu'il est préférable d'éviter la présence d'oxygène dans des procédés industriels d'adsorption, principalement dans ceux utilisant des zéolithes cationiques. Même si l'adsorption de composés carbonés conduit à la désactivation des sites acides et pourrait donc être envisagée comme technique de neutralisation, elle entraîne aussi un remplissage de la porosité de la zéolithe, la rendant inutilisable en tant qu'adsorbant.

IV.2 Effet de l'hydratation du solide

Dans de nombreux procédés industriels comme celui de la séparation de xylènes (ELUXYL), les zéolithes sont utilisées non pas totalement déshydratées comme elles ont été caractérisées dans les chapitres précédents (II et III) mais partiellement hydratées. Or, comme cela a été rappelé dans la partie bibliographique, l'eau est susceptible d'interagir avec les sites acides de la zéolithe et notamment avec les sites de Brönsted, les rendant inaccessibles, d'où une baisse de son activité. L'objectif de cette étude est donc d'évaluer l'impact de la présence d'eau sur l'acidité résiduelle de zéolithes faiblement acides (NaY avec quelques sites en surface externe et NaHY-2,4 % avec des sites principalement dans le réseau zéolithique), cette eau étant soit réintroduite par réhydratation du solide totalement déshydraté, soit issue d'une déshydratation incomplète.

IV.2.1 Préparation des solides

Nous avons basé notre étude sur la NaY de chez *Zeolyst* et la NaHY-2,4 %, préparée par échange ionique sur la NaY (*Chapitre III- Origine de la réactivité des zéolithes Y sodiques et Annexe A- Échange ionique*).

Avant chaque réaction, le solide peut être activé afin d'éliminer partiellement ou complètement l'eau adsorbée dans les pores de la zéolithe selon deux protocoles différents :

- **Déshydratation complète suivie d'une reprise en eau :**

Après activation à 450 °C sous flux d'azote (30 l/h) dans un four tubulaire (déshydratation totale), 3 g de solide sec sont laissés à l'air jusqu'à atteindre la masse de solide hydraté souhaitée (réhydratation).

- **Déshydratation à différentes températures :**

Le solide est activé à différentes températures entre 450 et 200 °C et donc sa teneur en eau résiduelle est d'autant plus élevée que la température choisie est basse.

Chapitre IV- Comportement de zéolithes sodiques dans des conditions industrielles

Le degré d'hydratation est déterminé par mesure de la perte au feu (PAF) (*Annexe E- Pert au feu (PAF)*). L'inconvénient de cette méthode est que pour réaliser la mesure, la zéolithe est nécessairement mise en bref contact avec l'air malgré nos efforts pour transférer l'échantillon dans la nacelle le plus rapidement possible. Les zéolithes étant particulièrement hydrophiles, on ne peut pas assurer avec certitude qu'aucune adsorption d'eau n'ait lieu lors de ce transfert. Les taux d'hydratation déterminés pourraient donc être légèrement surestimés.

Le *Tableau IV-4* résume les traitements subis par les solides NaY et NaHY-2,4 % préparés et les masses de solide utilisées dans la réaction d'isomérisation du 1-dodécène.

Tableau IV-4- Récapitulatif des expériences effectuées

Solide	Température d'activation (°C) (palier de 2 h)	Hydratation (%)	Temps approximatif de reprise en eau	Masse de solide utilisé (g)
NaY	450	0	-	3,000
		1	3 min	3,030
		6	10 min	3,191
		9	15 min	3,297
		14	30 min	3,488
		24	saturation en eau pendant un jour	3,974
	450	0	-	3,000
	400	1,9		
	350	2,0		
	300	3,1		
250	4,5			
NaHY	450	1	-	3,000
		3	7 min	3,093
		26	saturation en eau pendant un jour	4,049
	450	1,0	-	3,000
	350	3,4		
	250	5,4		

A noter que pour des températures d'activation identiques, la teneur en eau est toujours supérieure dans la NaHY-2,4 % comparativement à la NaY (*Figure IV-7*) comme si les

molécules d'eau étaient plus fortement adsorbées dans la NaHY et nécessitaient plus d'énergie pour être évacuées. Ceci est peut-être une conséquence du fait que dans la NaY, seule la surface externe possède des protons, espèce avec laquelle l'eau interagira préférentiellement et de manière plus forte alors que la NaHY-2,4 % en possède également dans sa porosité. Il peut aussi également s'agir d'une conséquence du caractère hydrophile plus marqué de la NaHY-2,4 % qui entraîne une adsorption d'eau plus rapide et donc plus importante lors du transfert de l'échantillon dans le four où est réalisée la PAF. Ceci permettrait d'expliquer pourquoi même après une activation à 450 °C, la NaHY-2,4 % n'est pas entièrement déshydratée.

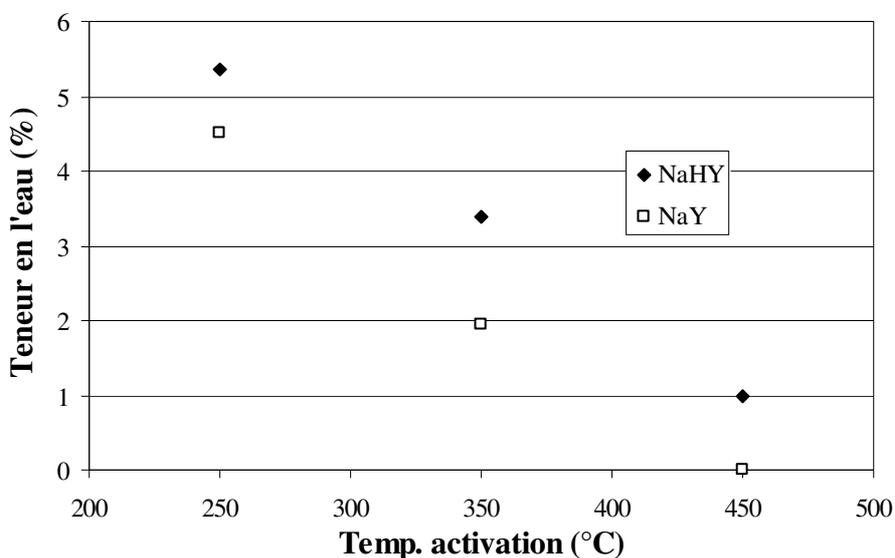


Figure IV-7- Évolution de la teneur en l'eau en fonction de la température d'activation pour la NaHY-2,4 % et NaY

Même si la teneur en eau de la NaHY-2,4 % activée à 450 °C et non soumise à l'air n'est pas complètement nulle, cet échantillon sera tout de même noté NaHY-2,4 % activée 450 °C-0 % dans la suite de ce rapport de manière à ne pas le confondre avec les échantillons partiellement réhydratés, par exposition à l'air.

IV.2.2 Caractérisation de l'activité via le test au 1-dodécène

IV.2.2.1 Vérification de la non déshydratation du solide lors du test

Par dosage Karl Fischer (*Annexe F- Dosage Karl Fisher*) de la teneur en eau de la phase liquide filtrée après réaction, on vérifie que l'eau ne se désorbe pas de la zéolithe au cours de la réaction ou du moins en quantité négligeable. En effet, dans le cas contraire, on ne pourrait pas considérer que nous testions l'activité d'une zéolithe hydratée (*Figure IV-8*).

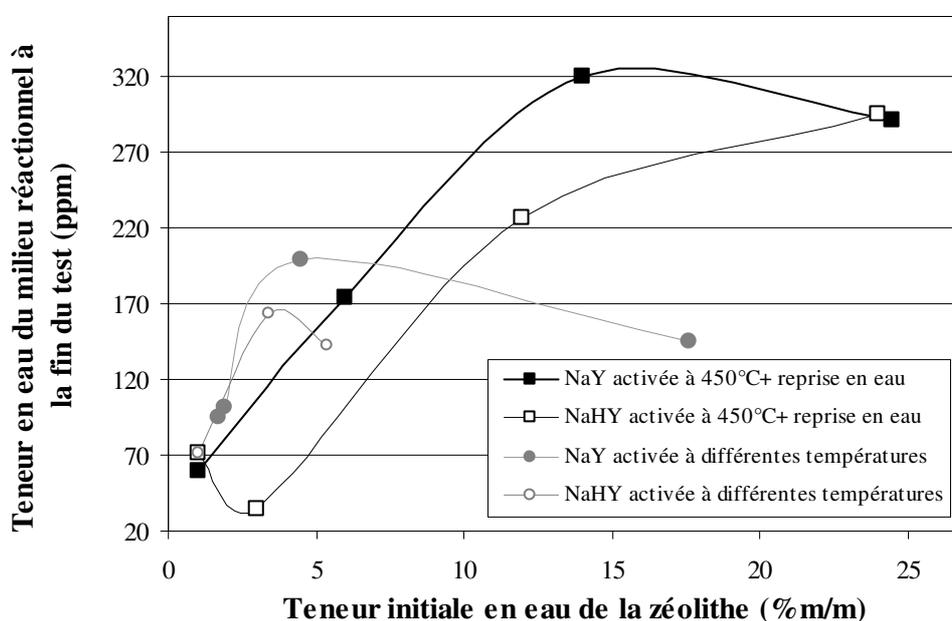


Figure IV-8- Concentrations en eau des phases liquides

Que les zéolithes soient partiellement déshydratées ou réhydratées, la concentration en eau de la solution a la même évolution : augmentation importante puis légère baisse (phénomène plus marqué pour les solides partiellement réhydratés). La NaHY-2,4 % semble être plus hydrophile car la concentration de l'eau dans la solution à la fin du test est toujours plus faible que dans le cas de la NaY. Ceci confirme le résultat obtenu de l'évolution de la teneur en eau avec la température d'activation : à la même température d'activation, la NaHY-2,4 % possède plus d'eau adsorbée que la NaY (*Figure IV-7*). Cependant, dans tous les cas, les variations en

teneur en eau des zéolithes correspondent à de très faibles quantités d'eau par rapport à ce qui est contenu dans la zéolithe de départ. Dans cette dernière, on n'observe pas de changement de concentration en eau significative (*Figure IV-9*).

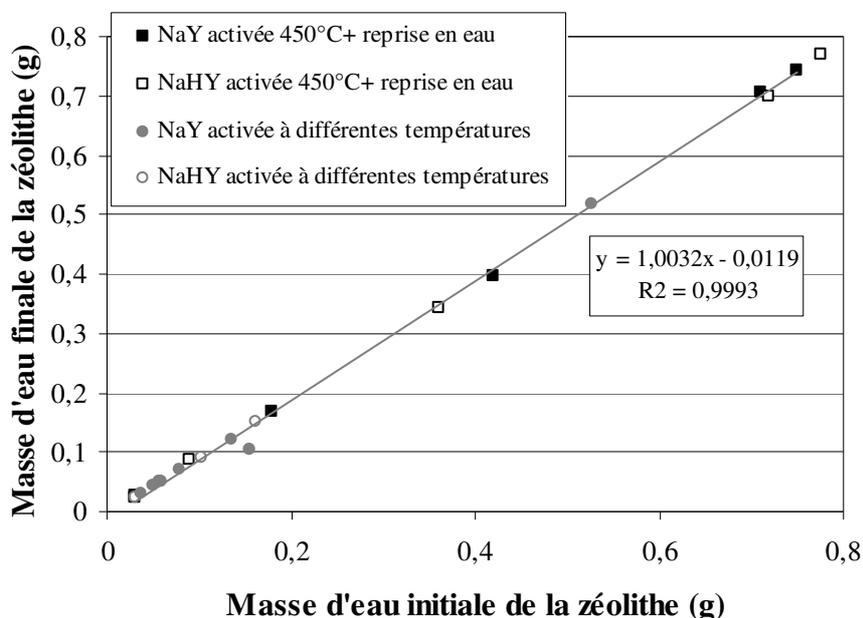


Figure IV-9- Teneur en eau de la zéolithe en fin de réaction en fonction de la teneur initiale

Que l'eau reste préférentiellement dans la zéolithe était prévisible car d'une part, l'eau et le 1-dodécène ne sont pas parfaitement miscibles et d'autre part, la zéolithe est un système très hydrophile.

IV.2.2.2 Impact du taux et du mode d'hydratation

IV.2.2.2.1 Cas des NaY partiellement réhydratées (déshydratation complète suivie d'une reprise en eau)

Les courbes de conversion des différents solides obtenus par réhydratation partielle de la NaY totalement déshydratée sont représentées sur la *Figure IV-10*.

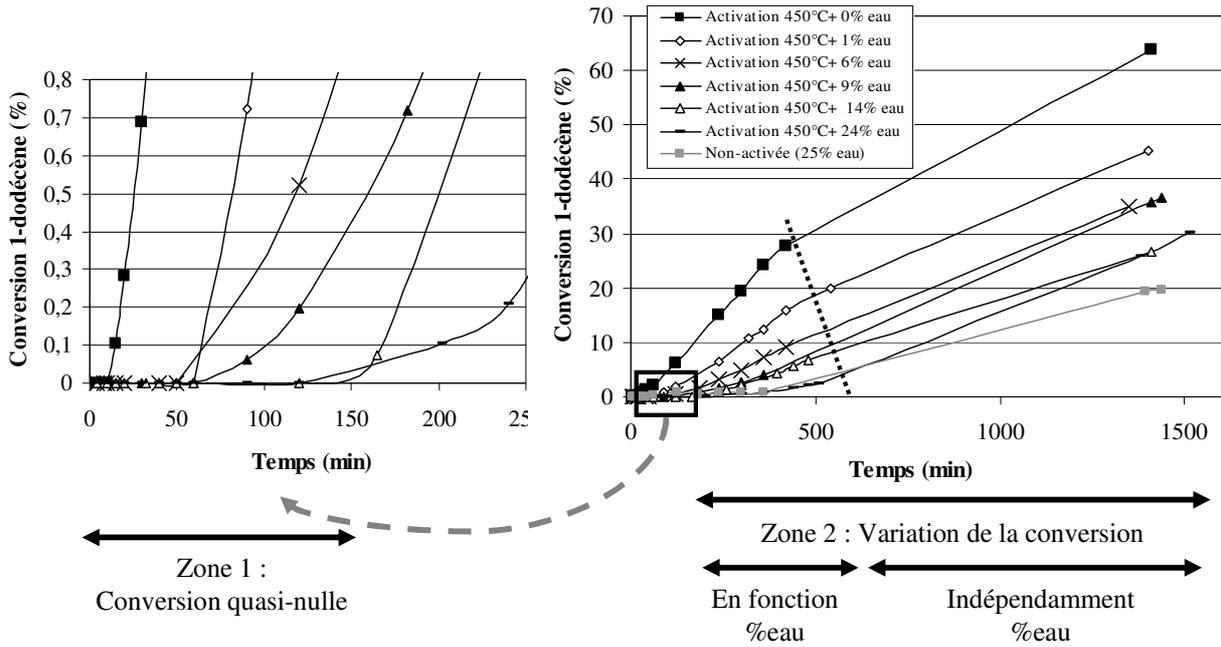


Figure IV-10- *Curves de réaction pour des solides NaY à différentes teneurs en eau*

Toutes les courbes présentent la même allure avec deux, voire trois régions distinctes. Elles commencent par un palier de conversion quasi-nulle dont la durée augmente avec la teneur en eau initiale puis nous retrouvons une allure classique où la conversion augmente avec le temps. Cependant, dans cette seconde partie, nous pouvons de nouveau distinguer deux zones : une première où la vitesse de réaction est d'autant plus élevée que la teneur en eau est faible comme si les molécules d'eau désactivaient des sites actifs et une seconde à partir de 400-500 min où toutes les courbes semblent devenir parallèles les unes aux autres, c'est-à-dire que la vitesse de conversion devient constante quelle que soit la teneur en eau. Il semblerait donc que l'eau entraîne une baisse d'activité de la zéolithe mais temporaire qui se traduit par une baisse de la vitesse « initiale » de réaction et une conversion atteinte plus faible au bout de 1400 min.

Pour expliquer ce comportement, nous proposons que lors de la réhydratation, les molécules d'eau se fixent en surface externe sur les sites actifs entraînant une baisse d'activité puis qu'elles se désorbent libérant ainsi progressivement les sites au cours de la réaction jusqu'à ce que nous retrouvions ceux initialement présents sur la zéolithe NaY totalement déshydratée. Ceci implique que les interactions entre les molécules d'eau et la surface ne soient pas trop

fortes. Étant donné que, comme cela a été vérifié (paragraphe IV.2.2.1), la teneur en eau du milieu réactionnel ne varie presque pas, nous proposons que la migration des molécules d'eau au cours du test se fasse de la surface externe vers l'intérieur de la zéolithe.

Sur la *Figure IV-11* est représentée l'évolution des vitesses de réaction issues de l'exploitation de la deuxième partie des courbes de conversion en fonction de la teneur en eau des zéolithes correspondantes.

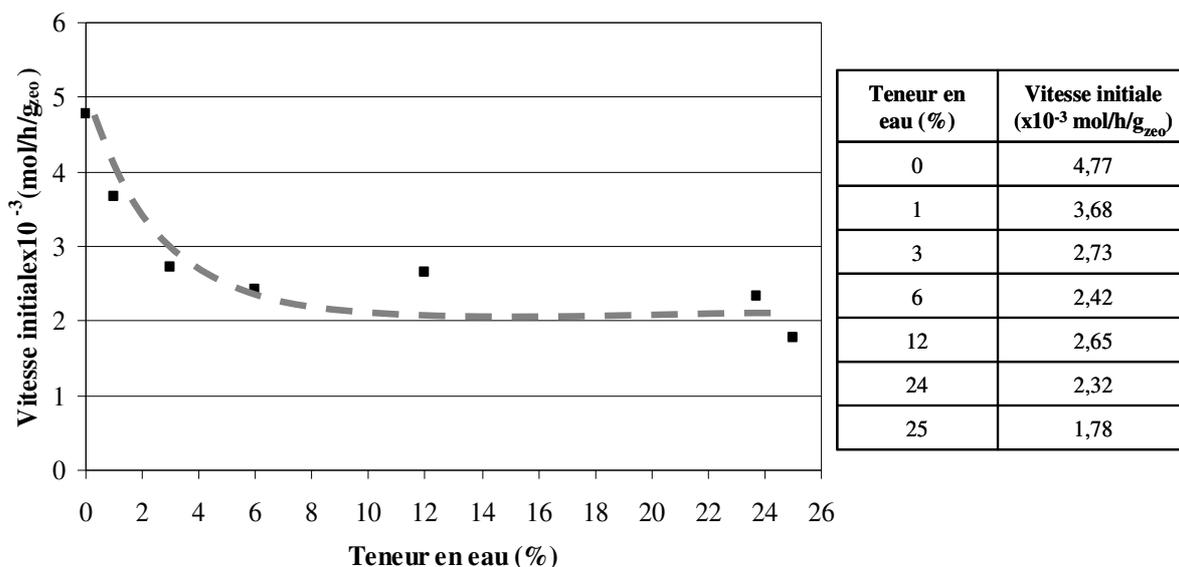


Figure IV-11- Évolution de la vitesse " initiale" en fonction de la teneur en eau

Entre 0 et 4-6 % d'eau, la vitesse "initiale" d'isomérisation du 1-dodécène baisse fortement ce qui suggère que les molécules d'eau d'hydratation se fixent préférentiellement sur les sites actifs de la zéolithe. Au-delà, la vitesse de la réaction semble se stabiliser. Nous supposons donc qu'à partir de 4-6 % d'eau, tous les sites actifs de la NaY (sites externes) sont saturés. Toute molécule d'eau supplémentaire introduite va sans doute pénétrer dans la porosité mais n'aura aucune influence sur l'activité du solide puisqu'il n'y possède pas de sites actifs. On retrouve ici un résultat proche de celui décrit dans la littérature [10] qui dit qu'au-delà de 8 % et jusqu'à saturation, les molécules d'eau sont dans les supercages : elles n'interagissent donc pas avec les protons en surface d'où une non-modification de la réactivité de la zéolithe.

Pour déterminer l'influence de l'activation à 450 °C, nous avons testé une NaY totalement hydratée (25 % d'eau) mais n'ayant pas subi d'activation et comparé les résultats à ceux obtenus pour la NaY activée à 450 °C puis resaturée en eau.

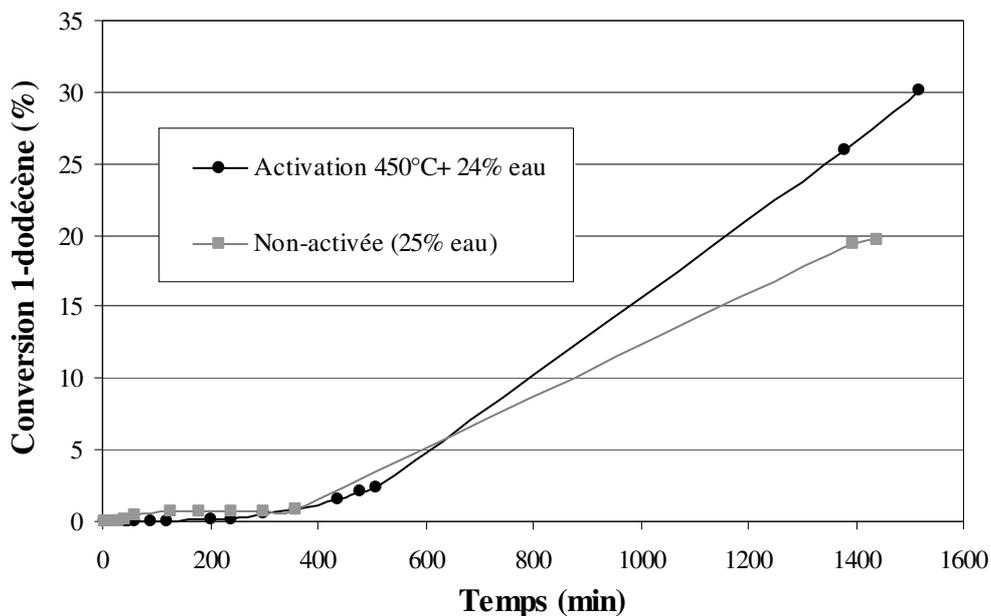


Figure IV-12- Courbe de réaction pour des solides NaY saturés en eau avec et sans activation à 450 °C

Les courbes de réaction ont la même allure. Après une période où la conversion est nulle, la réaction démarre et la conversion en 1-dodécène augmente avec le temps à une vitesse quasi-équivalente dans les deux cas. Ceci laisse supposer que les deux solides possèdent le même nombre de sites actifs et que, par conséquent, l'activation n'a pas créé de sites acides ni modifié leur force. Le comportement des molécules d'eau adsorbées reste également le même. Selon notre hypothèse, elles seraient initialement localisées sur les sites actifs de la surface désactivant le solide (conversion initiale presque nulle) puis migreraient dans les pores de la zéolithe où elles n'auraient plus d'influence sur l'activité.

IV.2.2.2.2 Cas des NaY partiellement déshydratées (activation à des températures inférieures à 450 °C)

Une technique alternative à la réhydratation des échantillons de NaY totalement déshydratés à 450 °C consiste à ne déshydrater que partiellement la NaY de départ en la soumettant à des températures plus faibles. La réactivité de tels solides dans le test d'isomérisation du 1-dodécène est représentée sur la *Figure IV-13*.

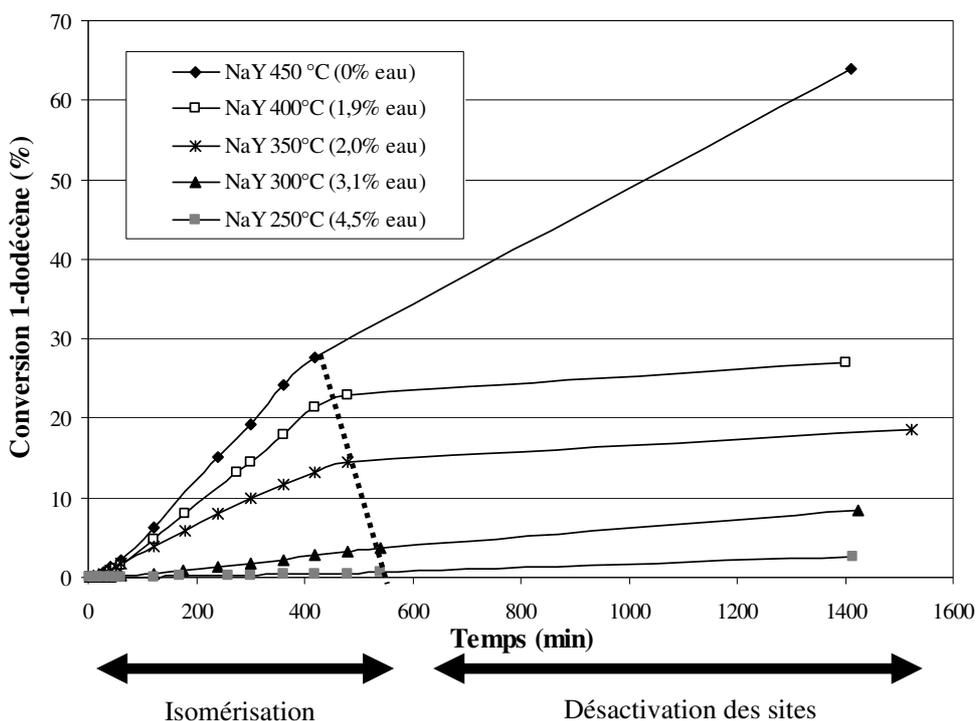


Figure IV-13- Courbes de réaction de solides activés à différentes températures

Quelle que soit leur taux d'hydratation, les zéolithes ont un comportement similaire vis-à-vis du 1-dodécène. Comme attendu, il est d'abord converti régulièrement au cours du temps. Mais, la conversion atteint un état stationnaire après 500-600 min à une valeur très inférieure aux 100 % prédits par la thermodynamique, suggérant une désactivation totale des zéolithes au cours du test, comme lors de la mise en œuvre du test d'isomérisation du 1-dodécène sous air (*Chapitre IV.1- Influence de l'atmosphère- Test sous air*). Dans ce dernier cas, la désactivation était la conséquence de la formation de composés oxygénés au cours du test par réaction de l'oxygène de l'air avec les oléfines et de leur fixation sur les sites acides de la

NaY. Le même type de phénomène pourrait se produire ici, l'oxydation pouvant peut-être être favorisée par la présence d'eau. Il est également envisageable que l'eau soit fortement adsorbée sur les sites et favorise l'adsorption des oléfines sans les transformer. Ces hypothèses seront vérifiées ultérieurement lors de l'analyse des solides après test. En tout état de cause, des molécules du milieu réactionnel établissent des interactions suffisamment fortes avec les sites actifs pour les rendre progressivement inaccessibles aux molécules de 1-dodécène.

La vitesse initiale de réaction et la conversion à l'état stationnaire diminuent avec l'augmentation du taux d'hydratation du solide (*Figure IV-14*).

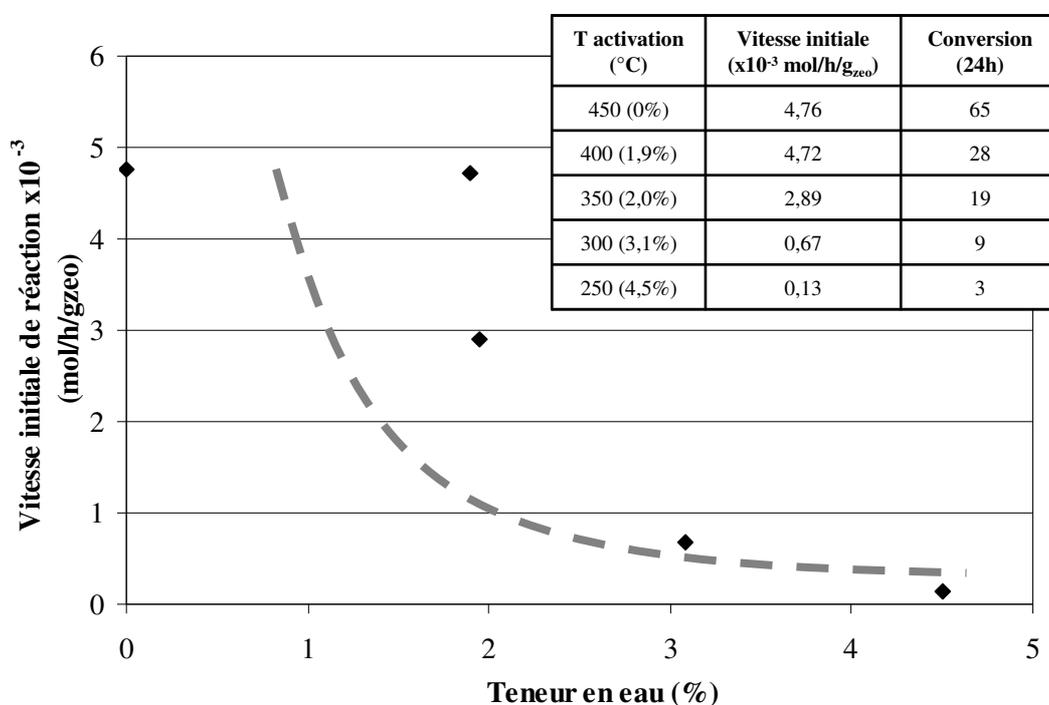


Figure IV-14- Évolution de la vitesse initiale en fonction de la teneur en eau

Comme précédemment, la baisse d'activité des zéolithes est rapide avant 4 % en teneur en eau, pourcentage à partir duquel elle devient très faible, comme si tous les sites étaient déjà masqués et que l'ajout supplémentaire de molécules d'eau ne pouvait plus avoir d'influence sur l'activité de la zéolithe.

IV.2.2.3 Discussion sur la variation d'activité des deux séries de NaY différemment hydratées

Les résultats obtenus mettent en évidence que le taux d'hydratation de la zéolithe joue de manière significative sur l'activité du solide mais que la voie d'hydratation est également très importante.

Selon la méthode utilisée pour hydrater la NaY, celle-ci va avoir deux comportements très différents qui se traduisent par des allures de courbes de conversion très différentes :

- une zéolithe déshydratée à 450 °C puis partiellement réhydratée à l'air va perdre de l'activité mais de manière temporaire : les sites actifs en surface externe adsorbent des molécules d'eau lors de leur mise au contact à l'air qui se désorbent lors de la mise en suspension de la zéolithe dans le milieu réactionnel à 150 °C ;
- une zéolithe déshydratée partiellement à une température inférieure à 450 °C perd en activité initiale mais se désactive également au cours du temps : les sites actifs masqués suite à une adsorption de molécules d'eau ne sont pas libérées au cours du temps et semblent même être à l'origine d'une adsorption irréversible de molécules de 1-dodécène transformés ou non sur les sites restés libres ou suffisamment proches d'eux pour en empêcher l'accès.

De plus, la variation de la vitesse initiale de réaction est beaucoup plus forte pour les solides activés à une température inférieure à 450 °C comparativement à ceux issus d'une réhydratation de la NaY totalement déshydratée (*Figure IV-15*).

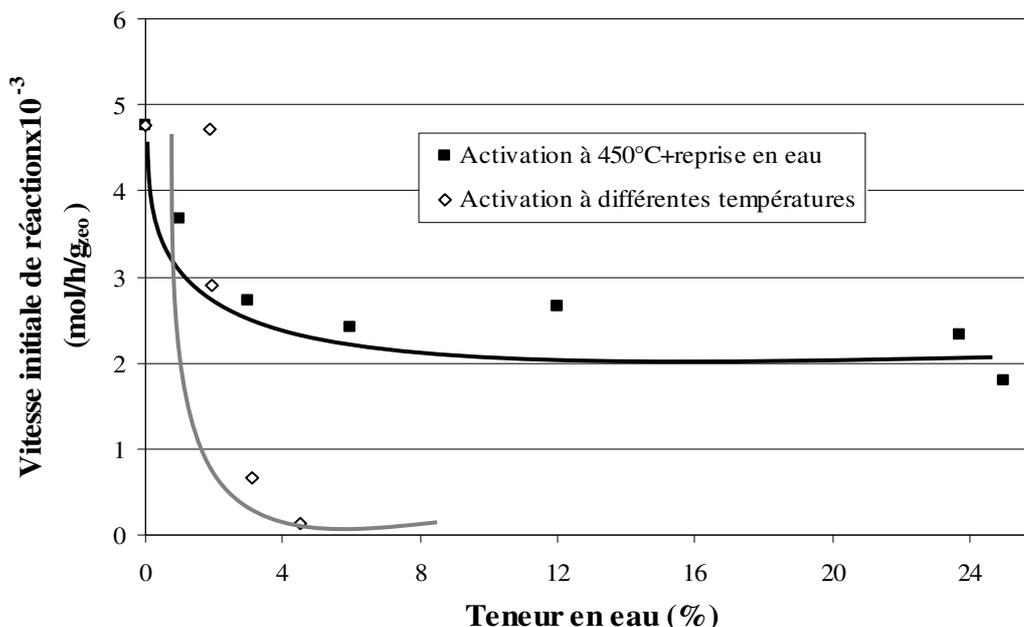


Figure IV-15- Comparaison de la variation de l'activité selon la teneur en eau en fonction du protocole d'activation

Pour tenter d'expliquer ces différences et notamment la désactivation des solides déshydratés à une température inférieure à 450 °C, nous avons analysé les solides après réaction (extraction au CH₂Cl₂ puis dissolution de la zéolithe au HF, analyse des solutions et dosage des teneurs en carbone avant et après extraction au CH₂Cl₂).

Quel que soit le mode d'hydratation, le lavage au CH₂Cl₂ permet d'extraire quasiment tous les composés carbonés (Tableau IV-8). En effet, le pourcentage de carbone dosé après l'extraction au CH₂Cl₂ est très faible et très inférieur à celui dosé avant extraction.

Tableau IV-5- Taux de carbone dans les NaY partiellement hydratées après réaction au 1-dodécène avant et après extraction au CH₂Cl₂

Solide		%C avant extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C après extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C extrait au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	% composés extraits au CH ₂ Cl ₂
NaY	Activée 450 °C	30	1,5	28,5	95
	Activée 450 °C +1 % eau	18	1	17	93
	Activée 450 °C +24 % eau	28	1,5	26	94
	Activée 400 °C (1,9 %)	4	0,5	3,5	85
	Activée 250 °C (4,5 %)	12	1,5	10,5	87

Une déshydratation partielle conduit à des solides après test possédant beaucoup moins de composés adsorbés que les NaY entièrement déshydratées puis partiellement réhydratées ou non. Si la quantité de composés adsorbés est corrélée au nombre de sites actifs initiaux, cela revient à dire que par déshydratation partielle, une partie importante des sites actifs devient inefficace alors que dans le cas des solides partiellement réhydratés, la quasi-totalité des sites présents sur la NaY sèche semble être conservée. Ceci est cohérent avec les résultats du test d'isomérisation du 1-dodécène. En effet, les NaY partiellement réhydratées, bien qu'initialement moins actives que la zéolithe sèche, voient leur activité progressivement ré-augmentée jusqu'à atteindre celle de la zéolithe sèche au bout de 24 h. Au contraire, les zéolithes partiellement déshydratées, initialement également moins actives, perdent en activité jusqu'à devenir complètement inactives après 400-500 min de test.

Les résultats de l'exploitation quantitative des solutions des composés extraits au CH_2Cl_2 sont rassemblés dans le *Tableau IV-6*.

Tableau IV-6- Composition des mélanges extraits au CH_2Cl_2

Solides		C_{12} (m/m%)	C_{12}O (m/m%)	C_{24} (m/m%)
NaY	Activée 450 °C	90	4,5	5,5
	Activée 450 °C + 1 % eau	77,5	5	17,5
	Activée 450 °C + 3 % eau	83,5	6	10,5
	Activée 450 °C + 24 % eau	90,5	4,5	4,5
	Activée 400 °C (1,9 %)	96,5	2,5	1
	Activée 250 °C (4,9 %)	88	3	9

Le premier constat à faire est que les compositions en composés carbonés varient peu selon le taux d'hydratation, ni selon le mode d'obtention de cette teneur en eau résiduelle.

Les NaY contiennent majoritairement des isomères en C_{12} du 1-dodécène, un peu de dimères dont la proportion diminue avec l'augmentation du pourcentage d'eau, c'est-à-dire parallèlement à la baisse de la réactivité observée dans le test d'isomérisation, et des traces de

composés oxygénés en C₁₂. Ces composés, déjà présents sur la NaY entièrement déshydratée testée sous argon, sont supposés provenir de la réaction entre l'oléfine et l'air résiduel au début de réaction en présence des sites acides. L'analyse qualitative des solutions d'extraction au HF (quantité de composés extraits si faible que les chromatogrammes sont de qualité insuffisante pour être exploités quantitativement) montre la présence des mêmes composés que ceux extraits au CH₂Cl₂ : des isomères en C₁₂ non oxygénés du 1-dodécène et des traces de dimères en C₁₂. La présence d'eau n'entraîne donc pas de formation de composés oxygénés et ce n'est donc pas leur adsorption qui peut expliquer la désactivation totale des NaY partiellement déshydratées.

Nous proposons donc que pour les solides partiellement déshydratés, les molécules d'eau restantes sont fortement adsorbées à la surface des zéolithes et notamment sur les sites actifs et ne sont donc pas mobiles. Lors du test, elles favoriseraient la formation d'un complexe H⁺/H₂O/oléfine au niveau des sites actifs et entraîneraient donc progressivement une désactivation irréversible totale du solide.

A l'inverse les molécules d'eau de réhydratation établiraient des interactions de force moyenne avec la surface et seraient donc mobiles. Au cours du test, elles migreraient vers l'intérieur du réseau poreux sur les sites cationiques libérant les sites actifs en surface. La force motrice de ce phénomène pourrait être une meilleure stabilisation de l'eau dans la porosité grâce à la formation d'un réseau d'interaction entre les composés carbonés, la surface de la zéolithe et/ou les cations Na⁺ et l'eau.

IV.2.2.4 Impact de l'activité initiale du solide : comparaison NaY/NaHY

IV.2.2.4.1 Cas des NaHY-2,4 % partiellement réhydratées (déshydratation complète suivie d'une reprise en eau)

Pour les zéolithes déshydratées à 450 °C puis partiellement réhydratées par exposition à l'air (*Figure IV-16*), nous observons, comme pour celles issues de la NaY, une baisse de l'activité comparativement à la NaHY-2,4 % totalement déshydratée, très forte au début (conversion quasi-nulle) puis moins marquée, comme si des sites initialement bloqués se libéraient.

Le retard à l'isomérisation du 1-dodécène (10 à 30 min) et la diminution de la vitesse d'isomérisation sont d'autant plus importants que la zéolithe est hydratée. La conversion atteinte est néanmoins de 100 % au bout de 1400 min quelle que soit la teneur en eau initiale.

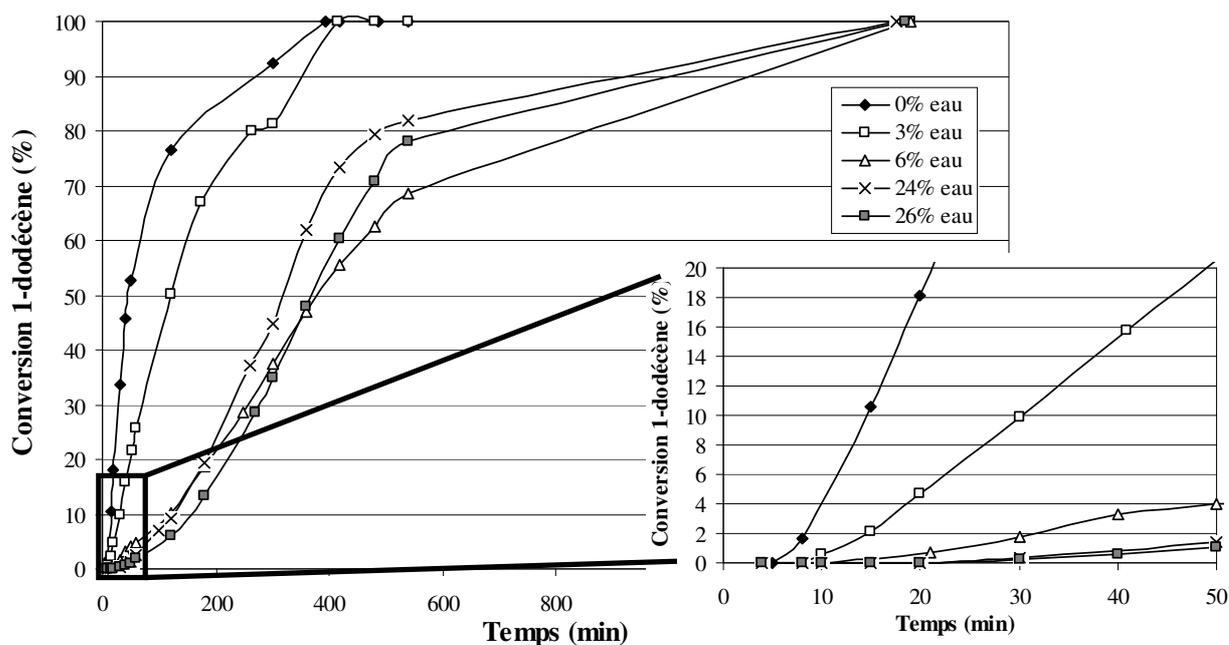


Figure IV-16- Courbe de réaction pour des solides NaHY réhydratés

Comme pour la NaY mais de manière beaucoup plus marquée, l'activité, reflétée par la vitesse initiale de réaction, diminue surtout avec les premières molécules d'hydratation (0-5 %) (Figure IV-17). 5 % correspondrait au pourcentage nécessaire pour bloquer tous les sites actifs, les molécules supplémentaires ne faisant que remplir la porosité.

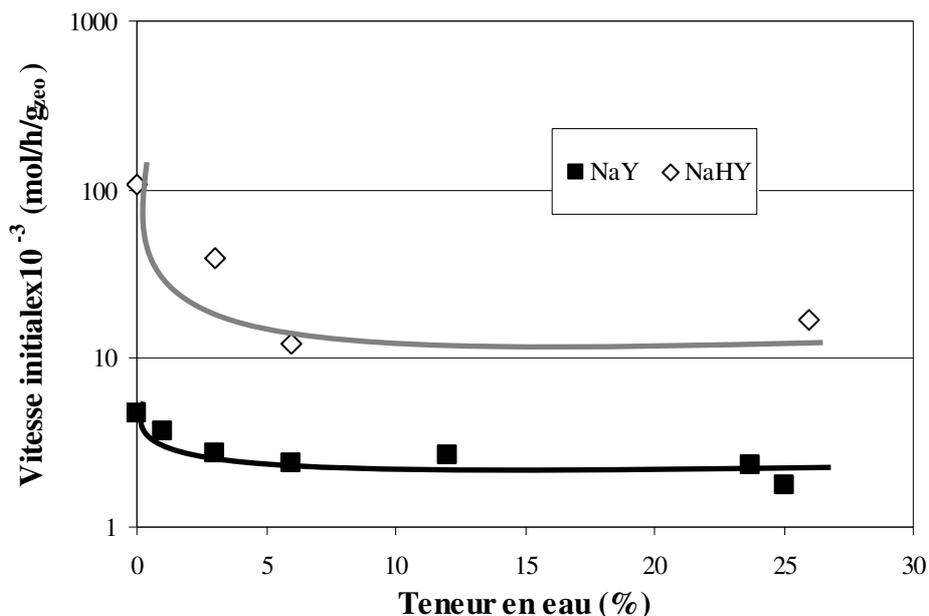


Figure IV-17- Évolution de la vitesse initiale en fonction de la teneur en eau pour une NaHY-2,4 % et comparaison avec la NaY (échelle logarithmique)

Quel que soit le taux d'hydratation considéré, la NaHY-2,4 % présente toujours une activité résiduelle qui est d'ailleurs systématiquement supérieure à celle de la NaY comme si certains sites n'étaient jamais affectés par la présence de l'eau ou du moins se libéraient instantanément lors de la mise en suspension de la zéolithe dans le milieu réactionnel à 150 °C.

IV.2.2.5 Cas des NaHY partiellement déshydratées (activation à des températures inférieures à 450 °C)

Parallèlement, une série de NaHY-2,4 % partiellement hydratées par déshydratation incomplète (activation à 250 et 350 °C) est préparée (Figure IV-18). On observe, comme dans le cas de la NaY, une baisse de l'activité qui est d'autant plus marquée que la teneur en eau de la zéolithe est élevée (Figure IV-18). Il semblerait néanmoins que la conversion atteigne malgré tout 100 % dans tous les cas bien qu'il nous manque quelques points pour le vérifier dans le cas de la NaHY-2,4 % activée à 250 °C.

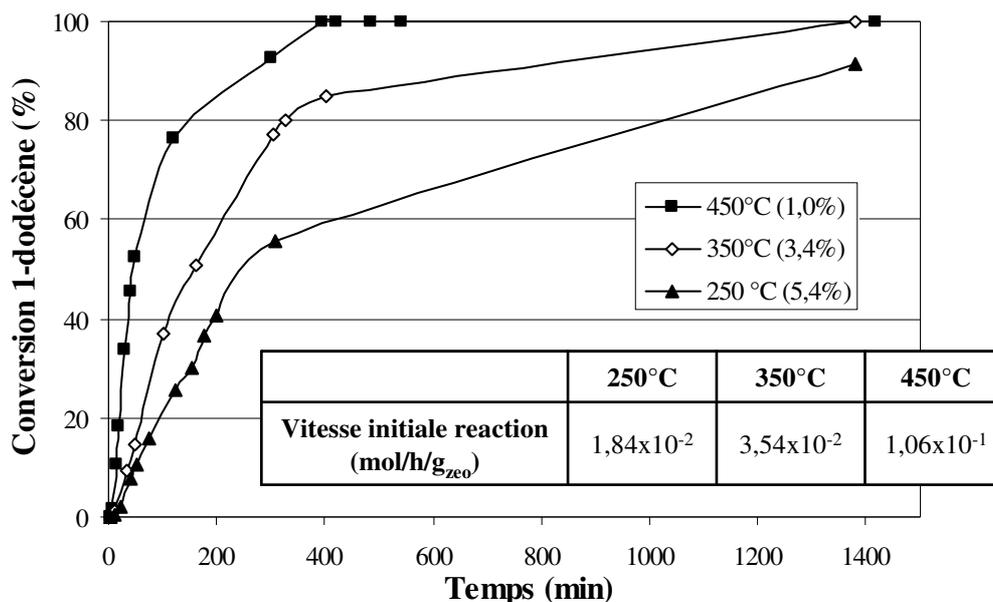


Figure IV-18- Courbe de réaction pour des solides NaHY-2,4 % activés à différentes températures inférieures à 450 °C

Contrairement au cas des solides activés à 450 °C et réhydratés, la réaction d'isomérisation du 1-dodécène sur ces solides ne semble pas être initialement retardée comme cela avait également été observé pour les NaY. De plus, comparativement aux NaY, aucun état stationnaire à moins de 100 % de conversion ne semble apparaître ; s'il y a une désactivation des sites, elle est moins marquée que dans le cas de la NaY (désactivation partielle). Nous supposons que ceci est une conséquence de la plus forte activité initiale des zéolithes (présence de protons dans leur porosité) qui engendrerait une vitesse d'isomérisation suffisamment élevée pour ne pas laisser le temps aux complexes zéolithe/H₂O/oléfines supposés responsables de la désactivation des sites de se former.

IV.2.2.6 Comparaison des séries de NaHY et NaY partiellement hydratés

Selon le mode d'hydratation partielle des NaHY-2,4 %, leur réactivité dans le test d'isomérisation du 1-dodécène varie. Si l'on réhydrate partiellement la NaHY totalement déshydratée, on observe un blocage temporaire des sites actifs qui se traduit par un retard à l'isomérisation et à une vitesse initiale plus faible. Cependant, les 100 % de conversion attendus sont atteints. Pour les solides partiellement déshydratés, l'isomérisation du

1-dodécène démarre dès les premières minutes comme pour le solide totalement déshydraté. Seule une diminution de la vitesse initiale est remarquée traduisant probablement une désactivation de sites. Néanmoins, contrairement au cas des NaY, cette désactivation de sites, ne devient pas totale : les 100 % de conversion sont toujours atteints même si le temps nécessaire est plus long que pour la NaHY-2,4 % totalement déshydratée ou celles déshydratées puis partiellement réhydratées. Il semblerait donc que les molécules d'eau résiduelle soient toujours plus inhibitrices quand le solide n'a pas été entièrement désactivé mais ont moins d'impact sur la réactivité de la zéolithe quand celle-ci est initialement plus active. Ceci est bien mis en évidence dans le Tableau IV-7.

Tableau IV-7- Vitesse initiale de réaction et conversion à iso temps pour la NaY et NaHY-2,4 % activées à 450 et 350 °C

Solide	T (°C)	Vitesse initiale ($\times 10^{-3}$ mol/h/g _{zeo})	Diminution de vitesse (%)	Conversion à 24h (%)
NaY	450 (0 %)	4,76	50	67
	350 (2,0 %)	2,89		20
NaHY	450 (1,0 %)	106	25	100
	350 (3,4 %)	35		100

Cette baisse de sensibilité vis-à-vis de l'eau des solides plus actifs suggère que la réaction d'isomérisation est en compétition avec celle de désactivation et que quand elle est suffisamment rapide, elle empêche la réaction de désactivation des sites actifs d'avoir lieu au point de rendre le solide totalement inactif. Ceci est en accord avec ce qui a été observé lors de l'étude de l'influence de l'atmosphère : sous air, l'activité des zéolithes baissait surtout dans le cas des zéolithes très peu actives (NaY).

Ceci est confirmé par la caractérisation des solides après réaction qui montre le peu de différences existant selon le mode d'hydratation aussi bien en quantité de composés adsorbés, qu'en nature (Tableau IV-8).

Tableau IV-8- Taux de carbone dans la NaY et NaHY hydratées après réaction au 1-dodécène avant et après extraction au CH₂Cl₂

Solide		%C avant extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C après extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C extrait au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)			%composés extraits au CH ₂ Cl ₂
NaY	Activée 450°C	30	1,5	28,5			95
				C ₁₂ (m/m%)	C ₁₂ O (m/m%)	C ₂₄ (m/m%)	
				90	4,5	5,5	
	Activée 450°C +1% eau	18	1	17			93
				C ₁₂ (m/m%)	C ₁₂ O (m/m%)	C ₂₄ (m/m%)	
				77,5	5	17,5	
	Activée 450°C +24% eau	28	1,5	26			94
				C ₁₂ (m/m%)	C ₁₂ O (m/m%)	C ₂₄ (m/m%)	
				90,5	4,5	4,5	
	Activée 400°C (1,9%)	4	0,5	3,5			85
C ₁₂ (m/m%)				C ₁₂ O (m/m%)	C ₂₄ (m/m%)		
96,5				2,5	1		
Activée 250°C (4,5%)	12	1,5	10,5			87	
			C ₁₂ (m/m%)	C ₁₂ O (m/m%)	C ₂₄ (m/m%)		
			88	3	9		
NaHY	Activée 450°C	33,0	4	29			88
				C ₁₂ (m/m%)	C ₁₂ O (m/m%)	C ₂₄ (m/m%)	
				5	4,5	90,5	
	Activée 450°C +3% eau	27	2	25			93
				C ₁₂ (m/m%)	C ₁₂ O (m/m%)	C ₂₄ (m/m%)	
				5	7,5	86,5	
	Activée 450°C +26% eau	25	4	21			84
				C ₁₂ (m/m%)	C ₁₂ O (m/m%)	C ₂₄ (m/m%)	
18				6	76		
Activée 250°C (5,4%)	26,5	2	24,5			92	
			C ₁₂ (m/m%)	C ₁₂ O (m/m%)	C ₂₄ (m/m%)		
			8	3	89		

Par rapport aux NaY, on observe davantage de composés carbonés aussi bien en surface externe (solubilisés au CH₂Cl₂) qu'en surface interne (extraits grâce à la dissolution de la matrice aluminosilicique avec du HF). Proportionnellement, ce sont d'ailleurs ces derniers qui ont le plus augmenté ce qui est logique dans la mesure où la NaHY-2,4 % est une zéolithe NaY à laquelle on a ajouté des protons, donc des sites actifs. Par ailleurs, les produits détectés sont de même type que dans le cas des NaY mais avec une distribution différente.

Les composés majoritaires ne sont plus les isomères en C_{12} du 1-dodécène mais les dimères C_{24} . Ceci est une conséquence de leur plus forte activité et la présence des sites acides protonés qui catalysent la formation de dimères en C_{24} .

Dans le cas de la NaHY-2,4 %, quelle que soit la méthode d'hydratation des zéolithes, la quantité d'espèces adsorbées diminue avec l'augmentation du taux d'hydratation. Ceci est cohérent avec l'observation d'une baisse de l'activité en isomérisation du 1-dodécène (vitesse initiale plus faible et temps plus long pour atteindre 100 % de conversion). Cependant, cette baisse est beaucoup plus faible que pour la NaY ce qui confirme que pour une zéolithe plus active, l'influence de la méthode d'hydratation est plus faible.

IV.2.3 Bilan

Grâce à cette étude, il est confirmé que l'eau induit une baisse de l'activité des zéolithes qui est temporaire ou permanente selon la manière dont a été réhydraté le solide. Ces molécules d'eau réintroduites, agissent moins sur l'activité de la zéolithe que celles qui n'ont pas été éliminées. Pour expliquer cette différence de comportement, nous proposons que les molécules d'eau de réhydratation établissent des interactions de force moyenne avec les sites de surface les désactivant puis migrent vers l'intérieur du réseau poreux lors du test les libérant. A l'inverse, pour les solides partiellement déshydratés, les molécules restantes sont fortement adsorbées à la surface des zéolithes puisqu'il faut élever la température pour les désorber et probablement sur les sites actifs. Lors du test, elles ne migreraient pas mais au contraire favoriseraient la formation d'un complexe au niveau des sites actifs d'où une désactivation totale du solide mais sans oxydation préalable des molécules de 1-dodécène ou de ses isomères (analyse des solutions d'extraction au CH_2Cl_2 puis après dissolution de la zéolithe au HF).

Ces phénomènes sont observés quelle que soit la zéolithe, cependant, les solides plus actifs semblent moins influencés par la présence d'eau résiduelle et par la manière dont elle a été introduite comme cela est le cas lors de la présence d'air.

IV.3 Références Bibliographiques

- [1] Q.-N. Dong, J. R. Anderson, T. Mole, *Appl.Catal.*, **72** (1991) 99
- [2] J. R. Anderson, Q.-N. Dong, Y.-F. Chang, R. J. Western, *J.Catal.*, **127** (1991) 113
- [3] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, *Appl.Catal.B*, **51** (2004) 129
- [4] M. Taralunga, *Appl.Catal.B*, **75** (2007) 139
- [5] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, *Catal.Today*, **124** (2007) 118
- [6] J. Sebastian, K. M. Jinka, R. V. Jasra, *J.Catal.*, **244** (2006) 208
- [7] M. Taralunga, B. Innocent, J. Mijoin, P. Magnoux, *Appl.Catal.B*, **75** (2007) 139
- [8] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, *Catal.Today*, **124** (2007) 118
- [9] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, *Appl.Catal.B*, **51** (2004) 129
- [10] A. Malka-Edery, K. Abdallah, Ph. Grenier, F. Meunier, *Adsorption*, **7** (2001) 17

Chapitre V

Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

Chapitre V Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolites Y

Dans les zéolites, les cations compensateurs de charge peuvent être de différents types : monovalents, divalents, trivalents... Ces cations sont choisis par rapport à l'application visée, c'est-à-dire par rapport à l'affinité qui peut s'établir entre eux et un des constituants de la charge à séparer ou à purifier. Le fait d'échanger un cation par un autre peut changer les propriétés d'adsorption du solide mais ne doit pas, en théorie, modifier l'acidité de la zéolithe car il n'y a pas d'introduction directe de protons comme dans un échange avec des NH_4^+ . Néanmoins, certains travaux de la littérature ont montré qu'un changement du type de cation compensateur de charge pouvait jouer sur l'acidité au solide via soit leur caractère acide de Lewis (accepteurs d'électrons) soit en induisant la formation de sites de Brönsted. Par exemple, il est souvent proposé que l'eau s'hydrolyse sur les cations divalents et trivalents [1-3] selon $[M(H_2O)]^{n+} \longrightarrow [M(OH)]^{(n-1)} + H^+$ (par exemple $M = \text{Ca}^{2+}$ ou $M = \text{La}^{3+}$) ; les protons ainsi générés se combineraient avec les atomes d'oxygène du réseau, et conduiraient à l'apparition de sites acides.

Dans ce chapitre, nous allons essayer de comprendre l'influence de la nature du cation compensateur de charge sur la réactivité des adsorbants via la comparaison des résultats du test au 1-dodécène pour les NaY échangés avec des cations alcalins (monovalents), alcalino-terreux (divalents) et lanthanides (trivalents). Ceci aboutira à la proposition d'une méthode de neutralisation et d'une méthode de préparation de zéolites peu actives.

V.1 Échange de sodium par des cations monovalents (alcalins)

V.1.1 Préparation des solides

Nous avons préparé deux zéolites NaY partiellement échangées par deux cations monovalents différents, Li^+ et K^+ , à partir de la NaY de chez *Zeolyst* et de LiCl et KCl suivant la procédure d'échange en batch à 90 °C décrite en *Annexe A- Échange ionique*, en se basant sur les isothermes d'échange de la littérature [4] (*Figure V-1*).

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

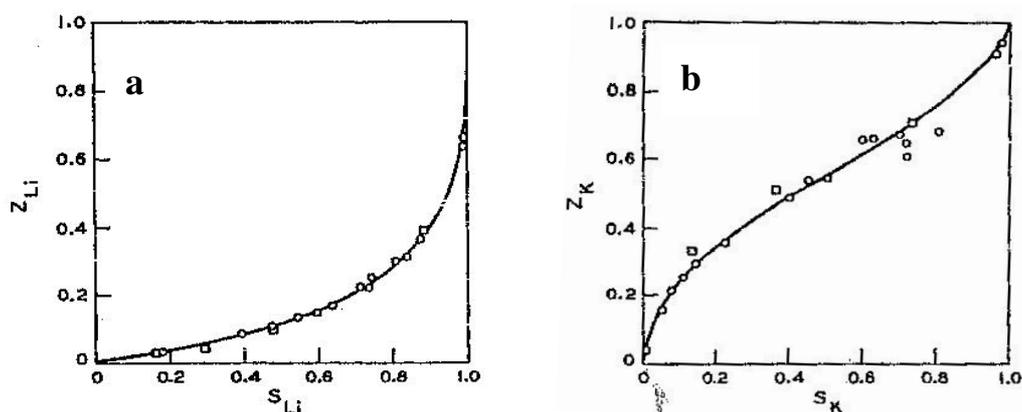


Figure V-1- Isothermes d'échange ionique: a) Li^+/Na^+ et b) K^+/Na^+ à 25 °C [4]

Dans le *Tableau V-1*, sont reportées les valeurs des grandeurs nécessaires à la préparation de 15 g de zéolithe échangées à environ 25 % en Li et en K et celles des taux d'échange réels.

Tableau V-1- Calculs des grandeurs nécessaires pour la préparation des solutions d'échange et taux d'échange (TE) théoriques et réels des NaLiY et NaKY

NaY (g)	15	
	NaLiY	NaKY
TE théo. (%)	25	25
Z	0,25	0,25
S	0,8	0,12
$n(\text{M}^+)_{\text{sol}}^i$ (mol)	0,062	0,014
$m(\text{sel})_{\text{calc}}$ (g)	2,61	1,04
$m(\text{sel})_{\text{réel}}$ (g)	2,60	1,10
$\text{M}^+ \%$ (m/m) réel	0,48	3,18
$\text{Na}^+ \%$ (m/m) réel	4,54	4,68
TE réel (%)	25,9	28,6

Les taux d'échange obtenus sont légèrement supérieurs à 25 %. Mais les échanges ont été réalisés à 90 °C alors que les isothermes de la littérature sur lesquelles nous avons basé nos calculs l'ont été à 25 °C.

V.1.2 Caractérisation physico-chimique

Les analyses IR des pastilles activées sous vide des zéolithes partiellement échangées, ne montrent la présence que de groupements silanols (pic à 3745 cm^{-1}) [5]. Aucun site de Brönsted de type Al-OH-Si de charpente ou Al-OH extra-réseau n'est détecté (*Figure V-2*).

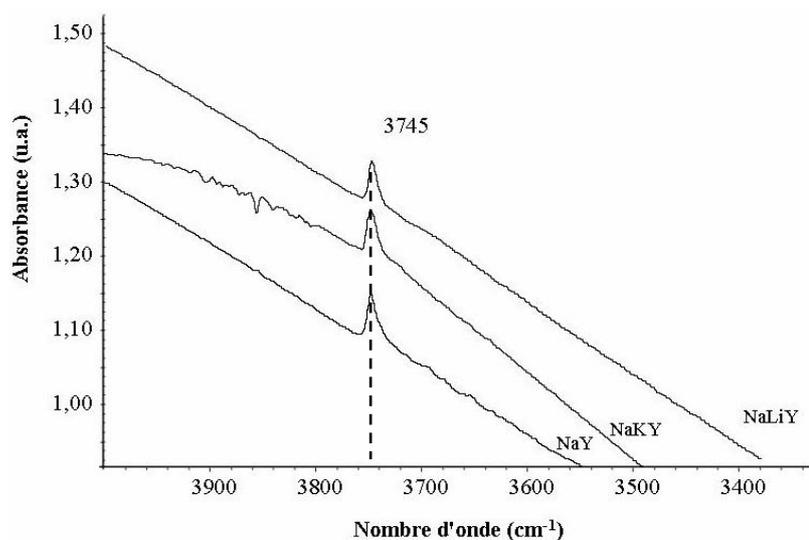


Figure V-2- Spectres IR des NaY, NaKY et NaLiY activées sous vide ($4000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$)

Cependant, la présence de sites de Brönsted en quantité inférieure à la limite de détection de la méthode est possible. En effet, cela est le cas pour la NaY et quelques NaHY (*Chapitre III- Origine de la réactivité des zéolithes Y sodiques*).

Des analyses ^{27}Al RMN confirment l'absence d'espèces aluminiques extra-réseau (entre 0 et 10 ppm) à moins d'être en dessous de la limite de détection : sur les spectres, un seul type d'aluminium caractérisé par un signal fin et symétrique à environ 60 ppm attribué aux Al^{IV} de la charpente est observé (*Figure V-3*).

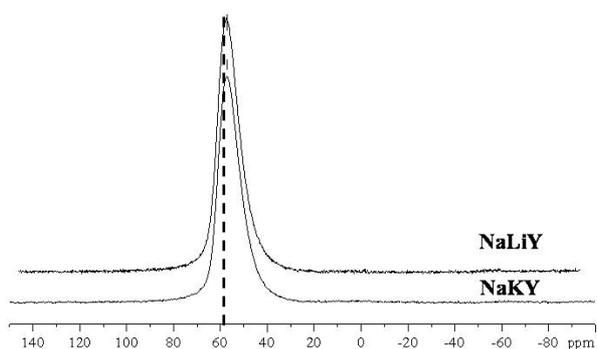


Figure V-3- Analyse ^{27}Al MAS RMN de la NaKY et NaLiY

V.1.3 Détermination de l'activité résiduelle

L'activité en isomérisation du 1-dodécène de la NaKY et NaLiY est évaluée suivant la procédure classique : 3 g de solide sont mélangés avec 75 g de 1-dodécène dégazé à l'argon, à 150 °C, à 500 tr/min d'agitation sous atmosphère inerte (argon) (Figure V-4).

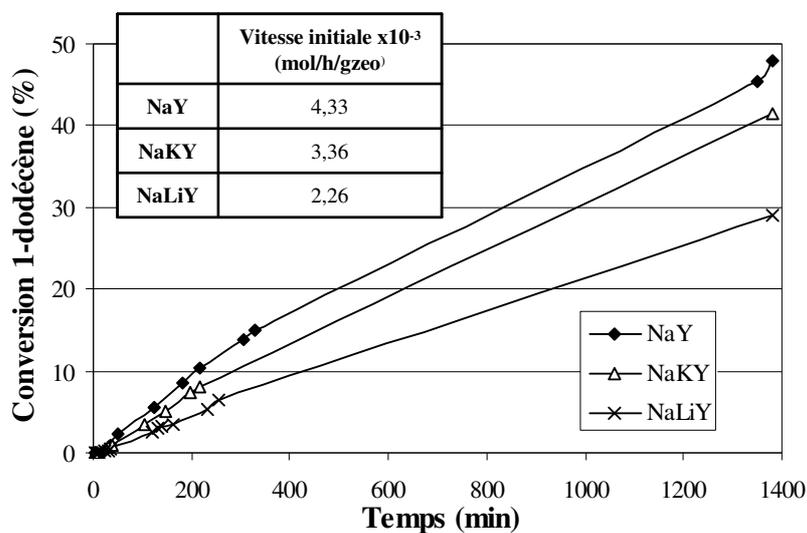


Figure V-4- Comparaison des courbes de conversion du 1-dodécène en fonction du temps pour la NaY, NaLiY et NaKY.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

L'échange de cations Na^+ par des cations K^+ ou Li^+ semble entraîner une diminution de l'activité de la zéolithe de base, NaY. Il se peut que, pendant l'échange ionique de Na^+ par des Li^+ ou K^+ , quelques protons soient aussi échangés, d'où une baisse de la vitesse initiale ou encore que les cations introduits masquent des protons de la surface externe. En effet, les nouveaux cations pourraient ne pas être positionnés aux mêmes endroits que les Na^+ initiaux.

Les produits formés pendant le test sont les mêmes que dans le cas de la NaY (2-dodécène et 3-dodécène, cis et trans) et la sélectivité 2-trans/2-cis reste supérieure à 1 même si elle est plus faible que pour la NaY (Figure V-5). L'activité de ces solides semble donc être du même type que celle de la NaY, c'est-à-dire qu'elle serait due à la présence de sites de Brønsted (Figure V-5).

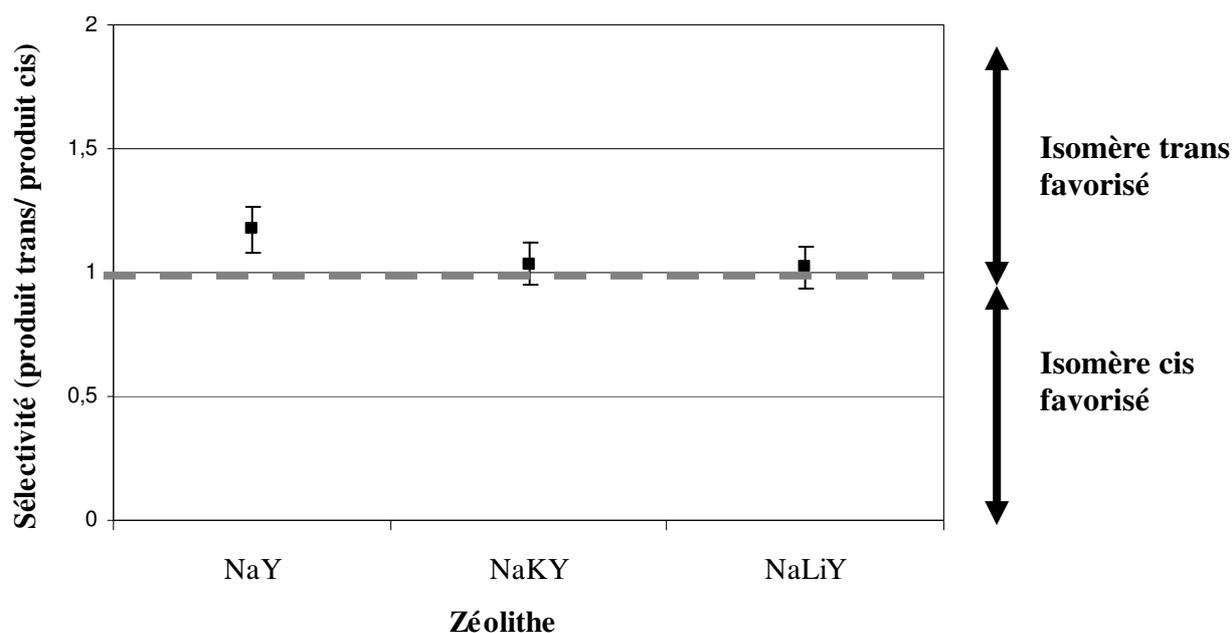


Figure V-5- Sélectivités trans/cis du 2-dodécène en fonction de la zéolithe à 30 % de conversion

Les taux de carbone contenus dans les zéolithes après test, avant et après extraction au CH_2Cl_2 sont donnés dans le Tableau V-2.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

Tableau V-2- Taux de carbone dans la NaY, NaKY et NaLiY après réaction au 1-dodécène avant et après extraction au CH₂Cl₂

Solide	%C avant extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C après extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C extrait au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)		%composés extraits au CH ₂ Cl ₂
NaY	30	1,5	28,5		95
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés et non oxygénés)	
			11%	89%	
NaKY	6	1	6		83
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés et non oxygénés)	
			13,5%	86,5%	
NaLiY	7	0,5	6,5		97
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés et non oxygénés)	
			4%	96%	

Dans tous les solides, les composés carbonés sont majoritairement extraits au CH₂Cl₂ : la quantité de composés non extraits au CH₂Cl₂ est similaire dans les trois cas et est très faible. La majorité des composés carbonés est donc facilement extractible, c'est-à-dire qu'ils seraient adsorbés en surface externe et/ou qu'ils occuperaient la porosité sans interagir avec la charpente zéolithique.

Après échange partiel de Na⁺ par Li⁺ ou K⁺, la quantité de composés carbonés adsorbés en surface externe est 4 à 5 fois plus faible que dans la NaY. Toutefois, il s'agit dans tous les cas des mêmes types de produits distribués de manière similaire : 1-dodécène et ses isomères et des dimères en C₂₄ (Figure V-6).

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

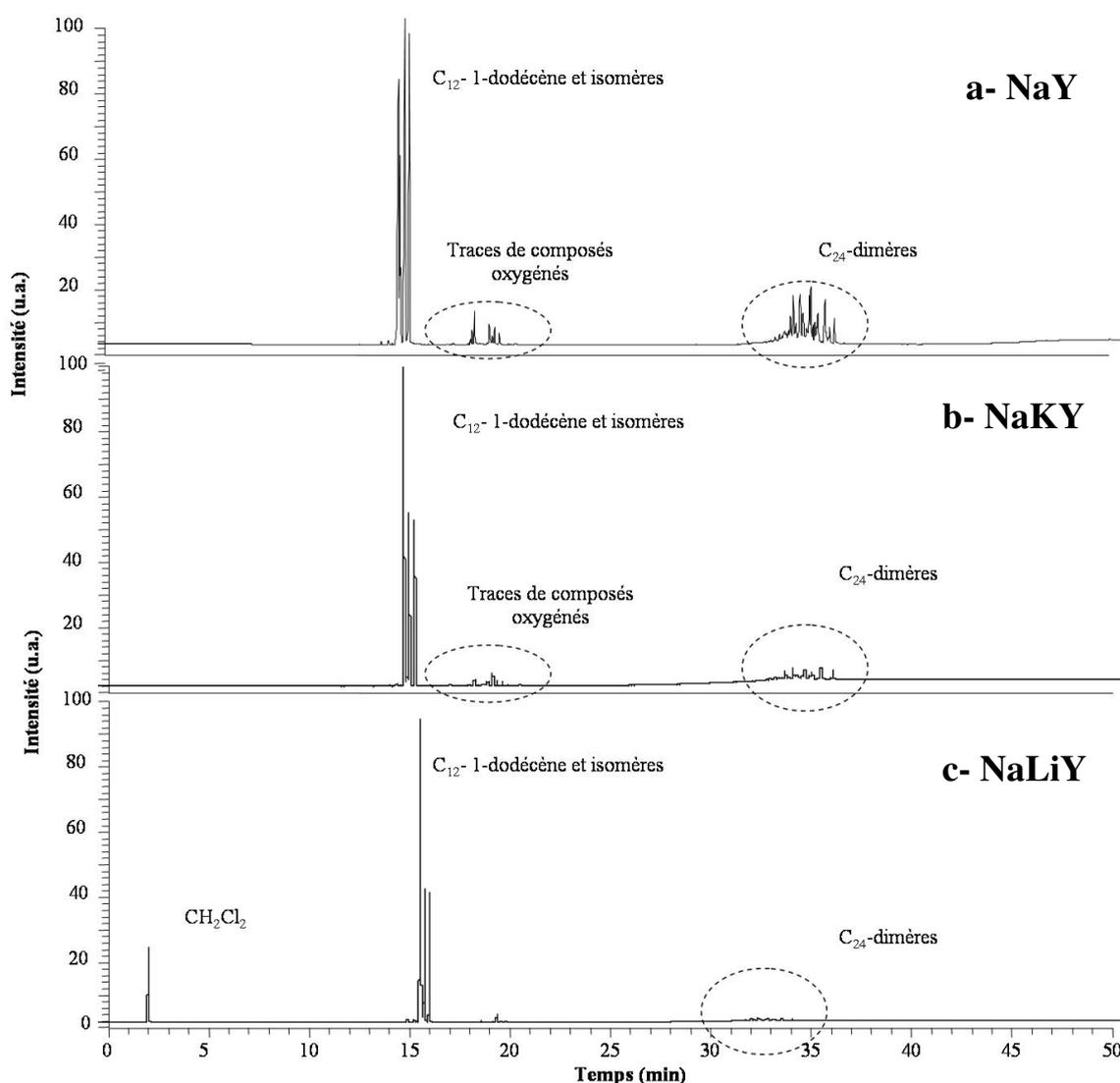


Figure V-6- Chromatogrammes des composés extraits au CH_2Cl_2 des a) NaY, b) NaKY et c) NaLiY

La baisse de la quantité de composés adsorbés lors de l'échange partiel de Na^+ par des Li^+ ou des K^+ pourrait s'expliquer par une plus grande affinité de ces molécules pour le Na^+ et/ou par la diminution du nombre de sites acides par échange de protons par ces nouveaux cations.

Même si la quantité de composés présents dans la zéolithe après extraction au CH_2Cl_2 est très faible, nous avons réalisé des extractions après dissolution de la zéolithe au HF de manière à récupérer et identifier les derniers composés adsorbés (Figure V-7).

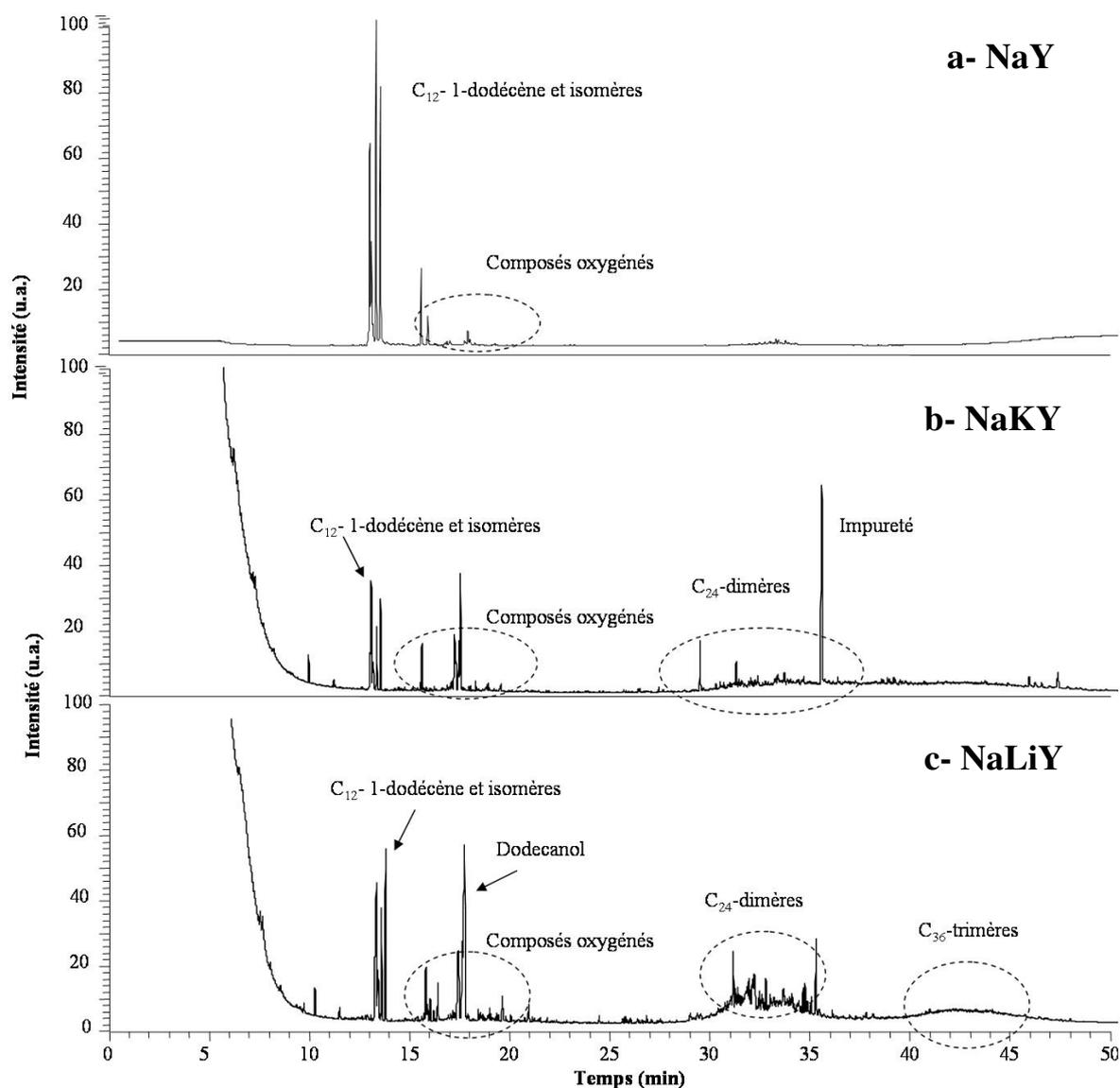


Figure V-7- Chromatogrammes des composés extraits au HF des a) NaY, b) NaKY et c) NaLiY

Dans le cas de la NaKY et NaLiY, on détecte principalement du 1-dodécène, de ses isomères, des composés oxygénés et quelques dimères, en proportion variable selon la zéolithe. Dans le cas de la NaLiY, il y a même formation de quelques trimères. Bien que les pics soient trop peu intenses pour pouvoir être exploités quantitativement, il semblerait qu'il y ait proportionnellement plus de composés oxygénés et de dimères fortement adsorbés que de 1-dodécène et de ses isomères pour les NaLiY et NaKY, contrairement au cas de la NaY, c'est-à-dire que les solides partiellement échangés contiendraient plus de sites acides forts à

leur surface interne que la NaY. Il se pourrait que lors de l'échange qui a lieu en phase aqueuse, certains Na^+ soient échangés par des H^+ dissous dans l'eau. Ce phénomène serait plus marqué ou alors les sites résultant seraient plus forts dans le cas de la NaLiY. En effet, le pourcentage de composés carbonés extraits uniquement au HF y est le plus élevé. Ce phénomène resterait cependant très limité puisque la réactivité globale du solide a plutôt tendance à baisser.

V.1.4 Bilan

L'échange partiel de Na^+ par des cations monovalents comme le Li^+ et le K^+ semble contribuer à la diminution de l'acidité résiduelle globale de la NaY. Cependant, elle semble entraîner la formation de quelques sites à la surface interne de la zéolithe : un échange de quelques cations par des sites de Brönsted présents dans l'eau pourrait avoir lieu ou encore une hydrolyse de l'eau sur ces cations.

V.2 Échange de sodium par des cations multivalents (alcalino-terreux et lanthanides)

V.2.1 Préparation des solides

Les séries de zéolithes partiellement échangées par des cations divalents M^{2+} (M= Ca, Mg et Ba) et trivalents M^{3+} (M= La) sont obtenues à partir des sels $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en appliquant la même procédure d'échange en batch à 90 °C que pour l'introduction de protons ou de cations monovalents (*Annexe A- Échange Ionique*) en s'appuyant sur les isothermes d'échange correspondantes trouvées dans la littérature [4] (*Figure V-8*). Dans le cas de Mg^{2+} , nous nous sommes appuyés sur l'isotherme d'échange $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$, n'ayant pas eu accès à celle de $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

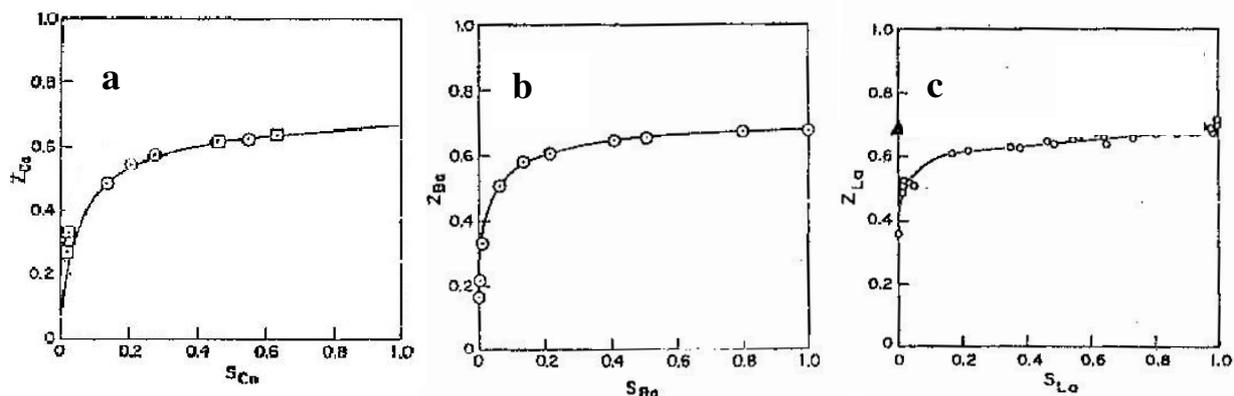


Figure V-8- Isothermes d'échange ionique: a) Ca^{2+}/Na^+ , b) Ba^{2+}/Na^+ et c) La^{3+}/Na^+ à 25 °C [4].

Dans le cas du Ca^{2+} , nous avons préparé une série de solides à différents taux d'échange. Le choix du Ca^{2+} pour étudier ce paramètre se justifie par sa très large utilisation en tant que cation compensateur de charge dans les adsorbants zéolithiques mis en oeuvre dans différents procédés de séparation et de purification (par exemple le procédé *ELUPAR*).

Le récapitulatif des taux d'échange visés et le résultat des calculs du nombre de moles de cations M^{2+} et M^{3+} nécessaires dans la solution initiale (calculs détaillés en *Annexe A: Échange ionique* qui sont les mêmes que pour les cations monovalents mais formules différentes à cause de la valence qui change) et de la masse de sels sont reportés dans le *Tableau V-3*.

Tableau V-3- Calculs des grandeurs nécessaires pour la préparation des solutions d'échange et taux d'échange (TE) théoriques et réels pour la série NaCaY et les NaBaY, NaMgY et NaLaY

m(NaY) (g)	10				20		15
	Ca ²⁺				Ba ²⁺	Mg ²⁺	La ³⁺
TE théo. (%)	6	15	20	30	25	25	25
Z	0,06	0,15	0,20	0,30	0,25	0,25	0,25
S	0	0,01	0,02	0,05	0	0,05	0
n(M ²⁺) _{sol} ⁱ (mol)	0,00093	0,0024	0,0032	0,0050	0,0061	0,0065	0,0041
m(sel) _{calc} (g)	0,14	0,35	0,47	0,73	1,39	1,32	1,52
m(sel) _{réel} (g)	0,15	0,35	0,48	0,73	1,4	1,3	1,6
M ²⁺ %(m/m) réel	0,3	0,8	1,2	1,8	3,3	0,94	1
Na ⁺ %(m/m) réel	6,8	6,6	5,5	5,9	3,4	3,1	3,1
TE réel (%)	5,0	11,9	19,4	26,1	24,5	36,4	13,8

Pour le NaMgY, le taux d'échange est un peu élevé mais nous rappelons que les calculs ont été basés sur l'isotherme d'échange $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$. Pour la NaLaY, le taux d'échange est un peu faible : des problèmes d'agitation ou de diffusion sont peut-être survenus.

V.2.2 Caractérisation physico-chimique

Les analyses IR des pastilles activées sous vide des zéolithes partiellement échangées avec des cations di- ou trivalents (*Figure V-9*) montrent qu'elles ne possèdent que des groupements silanols (pic à 3745 cm^{-1}) [5]. Aucun site de Brønsted de type Al-OH-Si de la charpente ou Al-OH extra-réseau n'est visible. S'ils existent, ils sont en si faible quantité qu'ils ne peuvent être détectés. En revanche, pour la NaMgY, un pic supplémentaire à 3705 cm^{-1} apparaît mais il est difficile de l'attribuer car le nombre d'onde ne correspond pas à des valeurs classiques ni des Al-OH extra-réseau (3675 cm^{-1}) [6] ni des hydroxyles pontés (Si-OH-Al) du réseau (3641 cm^{-1}) [6].

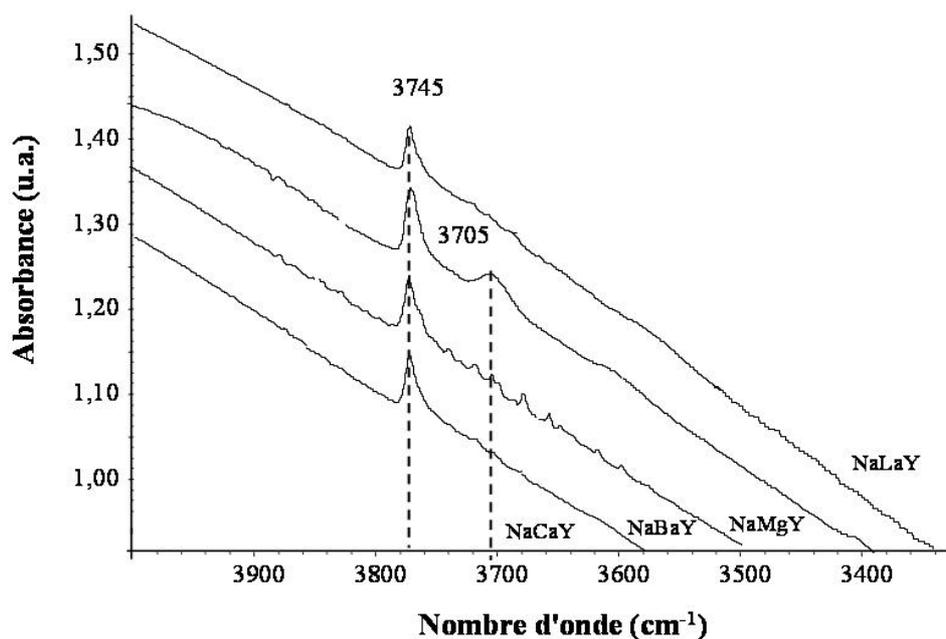


Figure V-9- Spectre IR des NaCaY, NaBaY, NaMgY et NaLaY activées sous vide ($4000\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$)

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

L'absence d'Al extra-réseau est également prouvée par des analyses ^{27}Al MAS RMN : sur les spectres, un seul type d'aluminium caractérisé par un signal fin et symétrique à 60 ppm attribuable aux Al^{IV} de la charpente est mis en évidence même pour la MgNaY (Figure V-10). De rares Al extra-réseau peuvent néanmoins être présents si leur nombre se situe en dessous de la limite de détection de la RMN.

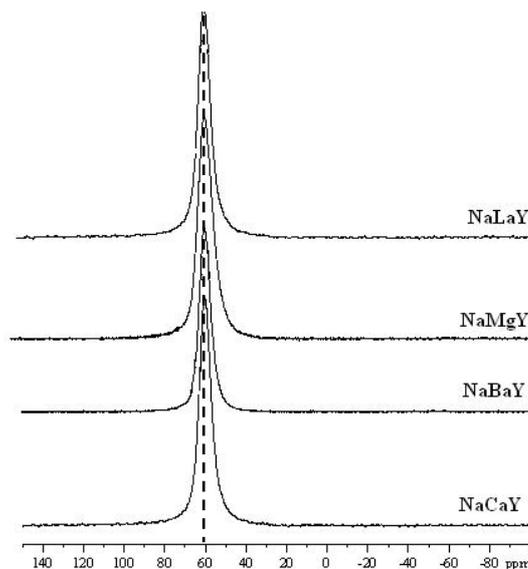


Figure V-10- Analyse ^{27}Al MAS RMN des NaCaY , NaBaY , NaMgY et NaLaY

Le pic à 3705 cm^{-1} sur le spectre IR de la pastille activée de NaMgY ne serait donc pas corrélable avec des OH liés à des aluminiums extra-réseau. Cette espèce correspondrait donc plus probablement à des groupements OH de réseau mais dans une configuration ou avec un environnement suffisamment différent de ce qui est classiquement le cas pour que leur nombre d'onde en IR soit si haut. Ces "nouveaux" OH pourraient même être présents dans les autres zéolithes mais pas en quantité suffisante pour être détectés et/ou avoir un coefficient d'extinction trop faible.

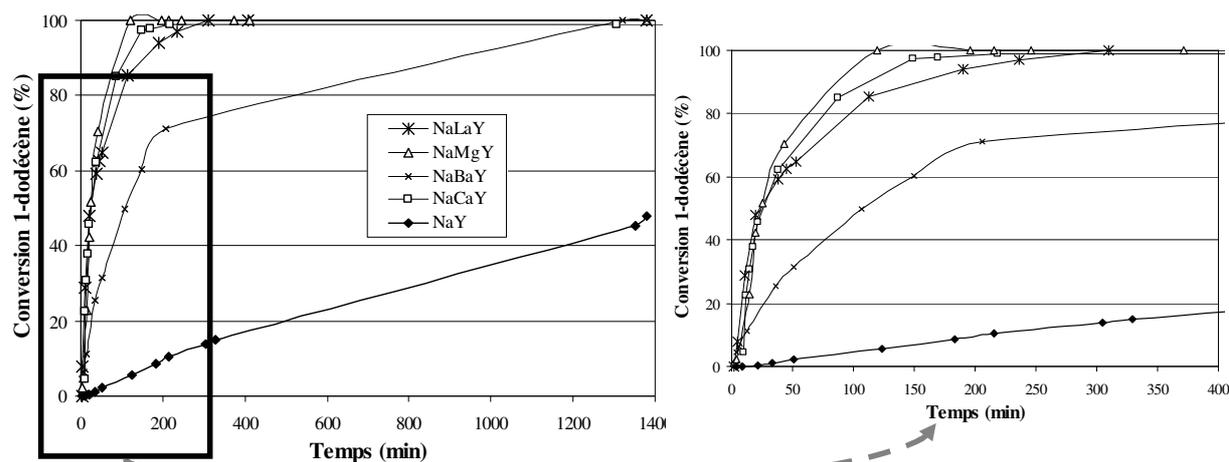
V.2.3 Détermination de l'activité résiduelle

V.2.3.1 Influence de la nature du cation

Le test d'isomérisation du 1-dodécène des zéolithes MgNaY , NaCaY , NaBaY et NaLaY se fait dans les mêmes conditions qu'auparavant : 3 g de zéolithe préalablement déshydratée à

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

450 °C sous flux de N₂ à 30 l/h sont mis en suspension et sous agitation de 500 tr/min dans 75 g de 1-dodécène à 150 °C, sous atmosphère inerte (argon). Des prélèvements sont effectués régulièrement à partir desquels il est possible de tracer les courbes du taux de conversion du 1-dodécène en fonction du temps (*Figure V-11*).



	Vitesse initiale (mol/h/gzeo)
NaY	$4,32 \times 10^{-3}$
NaCaY-26,1%	$1,46 \times 10^{-1}$
NaBaY-24,5%	$3,72 \times 10^{-2}$
NaMgY-36,4%	$1,53 \times 10^{-1}$
NaLaY-13,8%	$1,40 \times 10^{-1}$

Figure V-11- Comparaison des courbes de conversion du 1-dodécène en fonction du temps pour les NaY, NaBaY, NaCaY, NaMgY et NaLaY

L'introduction de cations di- ou trivalents dans la NaY entraîne une forte augmentation de l'activité des solides : la vitesse initiale de la NaBaY est 10 fois supérieure à celle de la NaY et celle des trois autres 100 fois supérieures. De plus, on atteint systématiquement 100 % de conversion bien avant 24 heures de réaction, comme dans le cas des NaHY (*Chapitre III- Origine de la réactivité des zéolithes Y sodiques*).

La plus faible réactivité de la NaBaY est probablement liée à la taille volumineuse du cation Ba²⁺ qui pourrait gêner l'accès aux sites acides de la porosité interne. La NaMgY-36,4 %

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

présente une activité similaire à celle de NaCaY-26,1 % malgré un taux d'échange supérieur, ce qui semble indiquer que le Mg^{2+} induit moins d'activité que le Ca^{2+} . En résumé, pour les solides échangés avec des cations divalents l'ordre d'activité obtenue serait d'après notre test : NaCaY>NaMgY>NaBaY. La réactivité de la NaLaY-13,8 % est similaire à celle de la NaCaY-26,1 %. Mais pour pouvoir réellement les comparer, il faut ramener les taux d'échange à des nombres de cations/mol de zéolithe car le calcium et le lanthane n'ont pas la même valence. La NaCaY-26,1 % possède 7,5 cations/mol de zéolithe et la NaLaY-13,8 % 1,2 cations/mol de zéolithe. Le lanthane induit donc vraiment plus d'activité que les cations divalents : il favorise soit la création de plus de sites, soit celle de sites plus forts.

Les produits formés et le rapport trans/cis sont les mêmes que dans le cas de la NaY, d'où l'hypothèse que dans le cas des zéolithes partiellement échangées par des cations di- ou trivalents, l'activité mesurée par le test au 1-dodécène est toujours de type protonique (*Figure V-12*).

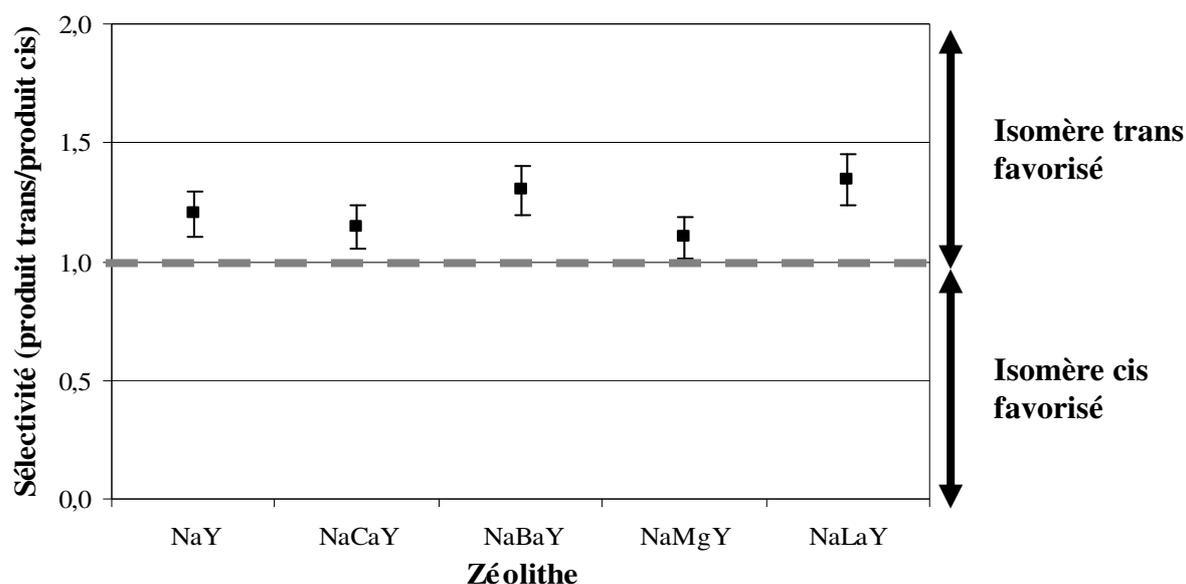


Figure V-12- Sélectivités trans/cis du 2-dodécène et du 3-dodécène en fonction de la zéolithe à 50 % de conversion

Les taux de carbone des solides avant et après extractions au CH_2Cl_2 ainsi que les résultats des analyses des solutions d'extraction au CH_2Cl_2 et HF sont présentés dans le *Tableau V-4*.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

Tableau V-4- Taux de carbone avant et après extraction au CH₂Cl₂ et identification des composés carbonés adsorbés dans les NaY, NaHY-6,7 %, NaCaY, NaBaY, NaMgY et NaLaY après réaction au 1-dodécène

Solide	%C avant extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C après extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C extrait au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)		%composés extraits au CH ₂ Cl ₂
NaY	30	1,5	28,5		95
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			11%	89%	
NaHY- 6,7%	43	16	27		38
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			100%	0%	
NaCaY	34	10	24		70
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			80%	20%	
NaBaY	16	1,5	14		90
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			66%	34%	
NaMgY	38	11	27,5		72
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			88,5%	11,5%	
NaLaY	25	15	10		40
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			94	6	

La quantité de composés carbonés après test est similaire pour toutes les zéolithes partiellement échangées avec des cations di- et trivalents sauf pour la NaBaY où elle est au moins deux fois plus faible ce qui est probablement dû à la taille volumineuse de ce cation ($R_{Mg}=159,9$ nm, $R_{Ca}= 197,4$ nm et $R_{Ba}= 217,4$ nm). Ceci doit être également la cause du pourcentage de composés extraits au CH₂Cl₂ proportionnellement plus élevé pour la zéolithe échangée au Ba²⁺. Ce phénomène est peut-être renforcé par le fait que le Ba²⁺ est l'élément de plus faible électronégativité : l'adsorption de molécules y sera donc moins forte ($EP_{Mg}= 1,31$, $EP_{Ca}= 1$ et $EP_{Ba}= 0,89$ où EP est l'électronégativité de Pauling).

La composition des mélanges extraits par CH₂Cl₂ des zéolithes partiellement échangées par des cations multivalents ressemble à celle obtenue avec la NaHY-6,7 % où les dimères en C₂₄ sont les composés majoritaires (Figure V-13). Cela nous conforte donc dans l'idée que l'activité de ces solides est due à la présence de sites de Brønsted et que l'introduction de cations multivalents entraîne la création de sites supplémentaires.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

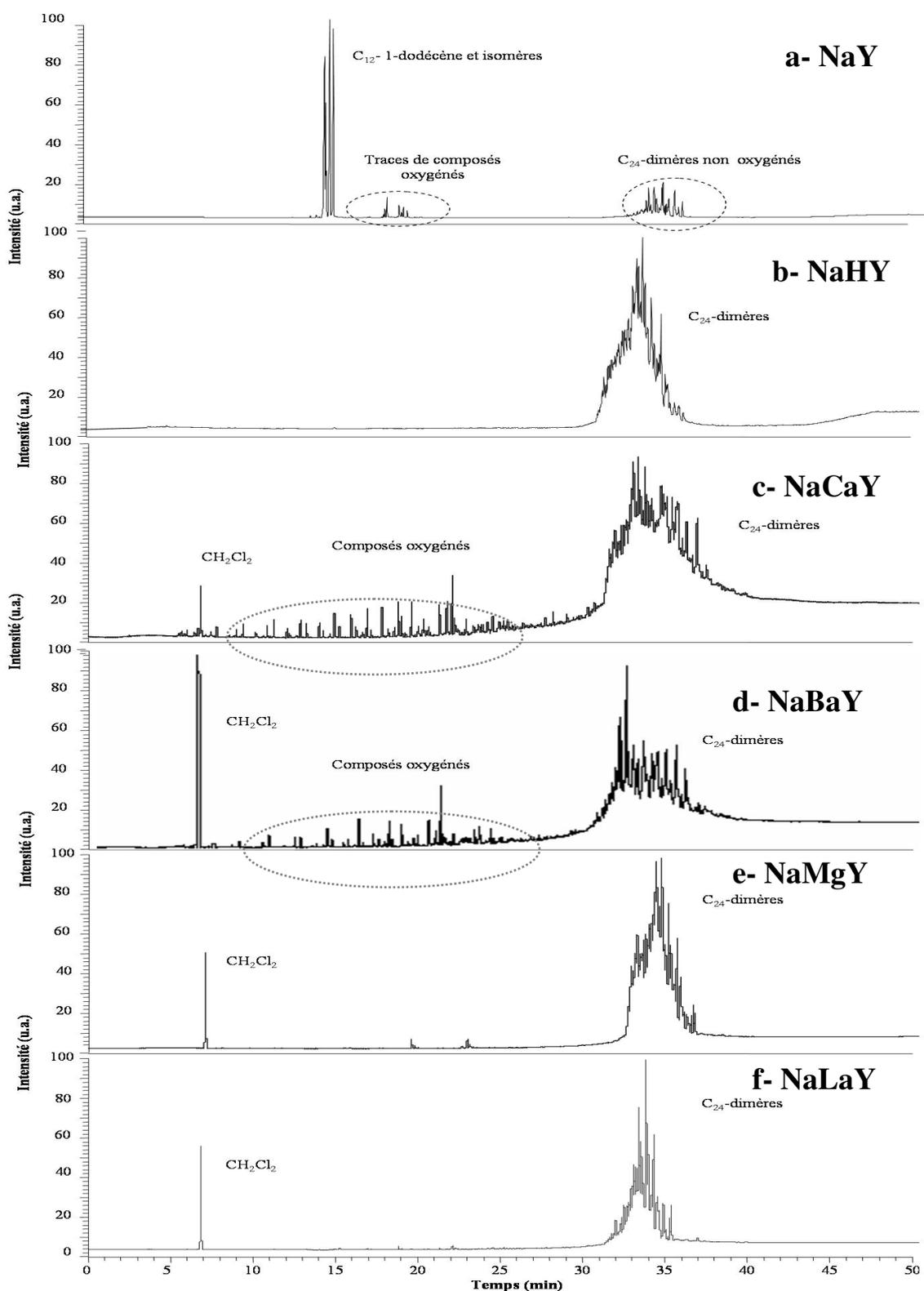


Figure V-13- Chromatogrammes des composés extraits au CH_2Cl_2 des a) NaY, b) NaHY c) NaCaY, d) NaBaY, e) NaMgY et f) NaLaY

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

Néanmoins il semble que la présence de certains cations multivalents (Ca, Ba) contribue aussi à la formation de composés oxygénés.

Les analyses chromatographiques des composés extraits au HF confirment ces résultats : pour les quatre solides, NaCaY, NaMgY, NaBaY et NaLaY, les produits fortement adsorbés dans la porosité interne sont du même type de ceux adsorbés sur la NaHY-6,7 % soit du 1-dodécène, ses isomères, des composés oxygénés, des dimères C₂₄ et des trimères C₃₆ (*Figure V-14*).

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

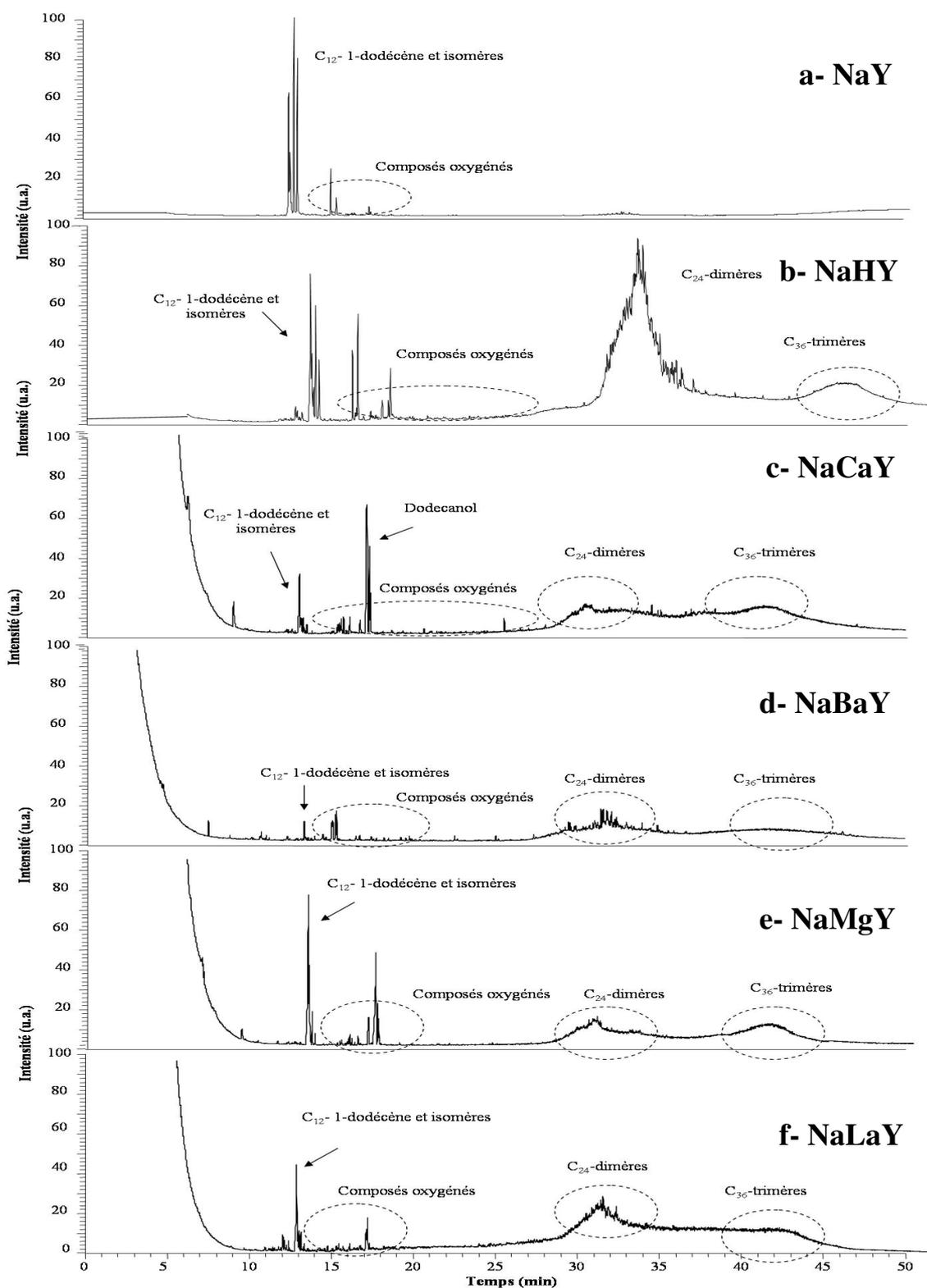


Figure V-14- Chromatogrammes des composés extraits au HF des a) NaY, b) NaHY c) NaCaY, d) NaBaY, e) NaMgY et f) NaLaY

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

Comme dans le cas de la NaHY-6,7 %, la présence de trimères en C₃₆ n'est détectée que dans la solution obtenue après HF (aucun n'est détecté dans les mélanges extraits au CH₂Cl₂) ce qui indiquerait qu'ils ne se forment que dans le réseau poreux et donc que c'est là que se localisent la plupart des sites.

La présence de dimères et trimères confirme également, une fois de plus que l'activité serait d'origine protonique. D'après la littérature, de tels sites seraient créés par hydrolyse de l'eau sur les cations divalents [2, 3]. Cependant, s'il y a effectivement la formation de tels groupements OH, ils devraient être visibles sur les spectres IR ce qui n'est pas le cas (*Figure V-9*). Nous proposons donc plutôt que l'eau soit partiellement dissociée sur les cations multivalents (*Figure V-15*), c'est-à-dire qu'une des liaisons OH devienne plus faible mais sans qu'il y ait une réelle migration d'un proton de l'eau vers un oxygène du réseau ni donc la formation d'un vrai site OH.

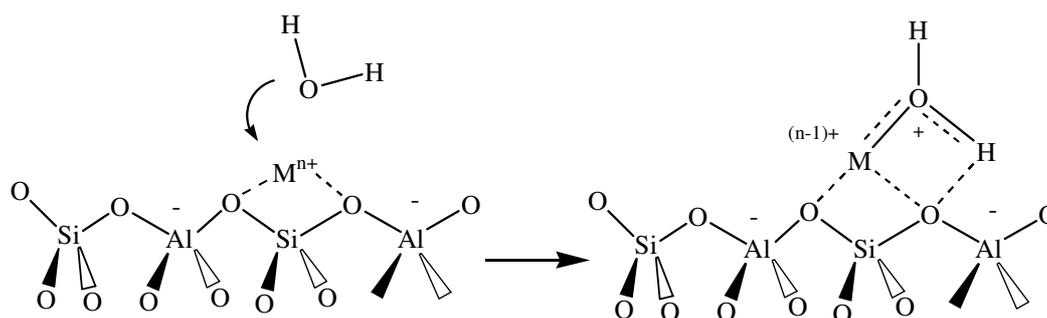


Figure V-15- Interactions proposées entre l'eau, le cation multivalent et la charpente zéolithique

L'absence de signal sur le spectre IR pourrait s'expliquer par un coefficient d'extinction très faible de cette nouvelle espèce ne correspondant ni à des OH d'espèces extra-réseau, ni à des OH pontants type Si-OH-Al.

Comme pour la NaHY-6,7 %, des composés oxygénés sont encore présents dans tous les solides mais en quantité proportionnellement plus importante, notamment dans ceux partiellement échangés par des cations Ca et Ba. Le système étant maintenu dans tous les cas sous atmosphère inerte, leur formation doit être directement liée à la présence d'espèces particulières résultant de l'interaction entre les cations divalents et la charpente zéolithique telles que celle proposée sur la *Figure V-15*.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

Dans le *Chapitre IV- Comportement de zéolithes Y sodiques dans des conditions industrielles*, la formation de composés oxygénés lors des tests sous air a été attribuée à une oxydation des composés carbonés par l'oxygène de l'air activé par les cations sodium. Dans le cas présent, le rôle de l'oxygène de l'air pourrait être joué par l'oxygène du groupement OH partagé par le cation multivalent et la charpente zéolithique, issu de la dissociation partielle de l'eau. Il serait activé par les cations Na^+ et éventuellement par les cations divalents. Quoiqu'il en soit, il devrait être d'autant plus activé que la zéolithe est basique [7-10]. Or, d'après la littérature, la basicité de la charpente augmente avec la taille du cation donc, du Mg^{2+} au Ba^{2+} [11, 12]. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus. En effet, la NaBaY est la zéolithe qui contient proportionnellement le plus de composés en C_{12} oxygénés, suivie par la NaCaY. Pour les NaMgY et NaLaY, la quantité détectée de composés oxygénés rejoint celle de la NaHY, c'est-à-dire qu'ils ne sont plus présents qu'à l'état de traces : leurs charpentes ne sont probablement plus assez basiques pour pouvoir activer l'oxygène. Les cations compensateurs de charge étant localisés aussi bien dans les pores qu'en surface externe, il est compréhensible de retrouver des composés oxygénés dans les deux solutions d'extraction au CH_2Cl_2 et au HF.

Cette hypothèse suppose néanmoins que lors de l'activation à 450 °C, la molécule d'eau d'hydratation qui s'est partiellement dissociée sur les cations multivalents n'ait pas été éliminée. Ceci est envisageable puisque si elle établit bien une interaction avec le cation et la charpente zéolithique, elle s'apparentera davantage à un hydroxyle qu'à une molécule de l'eau. Or les déshydroxylations ont classiquement lieu vers 550, voir 600 °C. Dans notre cas, la température serait supérieure à 550 °C car le test d'une NaCaY activée à 550 °C ne montre pas de différence avec celui de la zéolithe activée à 450 °C.

Néanmoins, cette oxydation des composés carbonés doit avoir comme dans le cas des NaHY testées sous air une vitesse inférieure à celle de l'isomérisation du 1-dodécène et de la formation de dimères car la désactivation totale des sites dans le temps n'est pas observée, sinon, les conversions totales ne seraient pas atteintes.

V.2.3.2 Influence du taux d'échange

Le test des solides échangés au calcium à plusieurs taux d'échange conduit aux courbes de réaction de la *Figure V-16*.

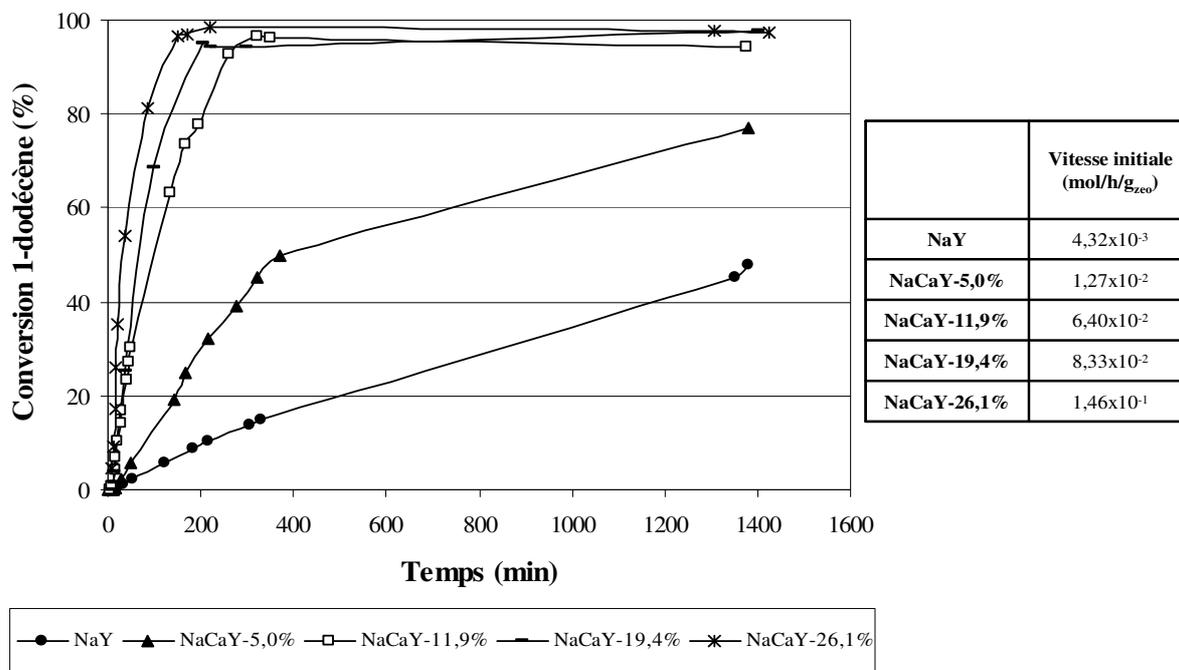
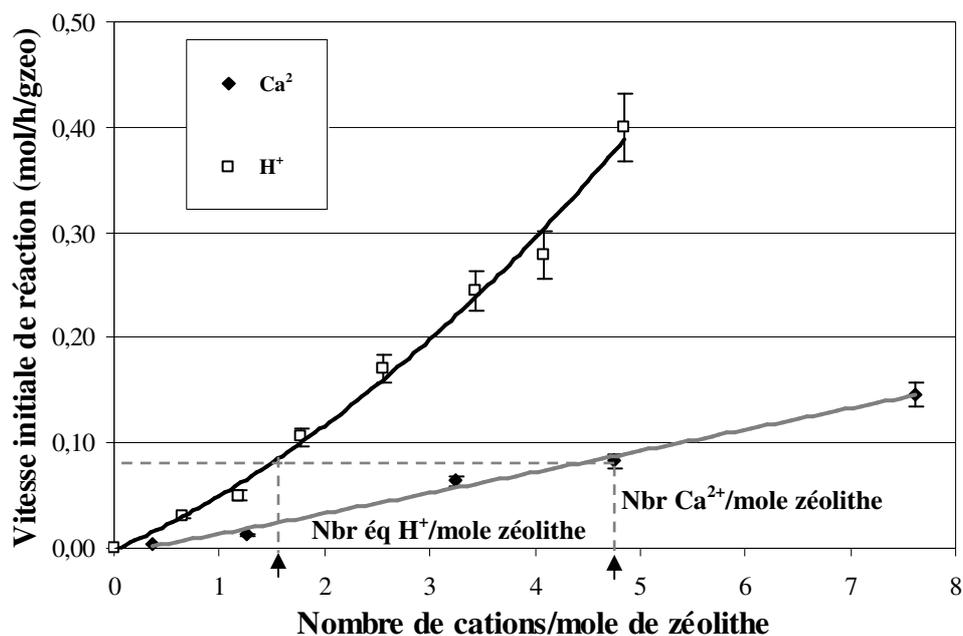


Figure V-16- Comparaison des courbes de conversion du 1-dodécène en fonction du temps pour les différentes NaCaY

Toutes les courbes présentent la même allure : la conversion augmente continûment avec le temps puis se stabilise à 100 % de conversion avant la fin des 24 h du test pour les solides dont le taux d'échange est supérieur à 12 % (pour les autres, un temps plus long semble nécessaire comme pour la NaY). Mais l'activité augmente avec le taux d'échange, c'est-à-dire que les cations Ca²⁺ contribuent à l'introduction de sites actifs en isomérisation du 1-dodécène.

Sur la *Figure V-17* est représentée la variation de la vitesse initiale de réaction des NaCaY en fonction du nombre de cations par mole de NaCaY. Elle est comparée avec celle de la série des NaHY (utilisation du nombre de cation/mole de zéolithe et non le taux d'échange car le H⁺ et le Ca²⁺ n'ont pas la même valence).

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y



Taux d'échange H ⁺ (%)	Nombre de H ⁺ /mole de zéolithe	Vitesse (mol/h/g _{zeo})
0	0	0
0,9	0,7	3,00x10 ⁻²
1,6	1,2	5,00x10 ⁻²
2,4	1,8	1,06x10 ⁻¹
3,5	2,6	1,70x10 ⁻¹
4,7	3,4	2,44x10 ⁻¹
5,6	4,1	2,48x10 ⁻¹
6,7	4,8	4,00x10 ⁻¹
Taux d'échange Ca ²⁺ (%)	Nombre de Ca ²⁺ /mole de zéolithe	Vitesse (mol/h/g _{zeo})
0	0	0
5,0	1,3	1,27x10 ⁻²
11,9	3,2	6,40x10 ⁻²
19,4	4,7	8,33x10 ⁻²
26,1	7,6	1,46x10 ⁻¹

Figure V-17- Variation des vitesses initiales selon le nombre de cation/mole de zéolithe pour les séries NaHY et NaCaY

Dans les deux cas, la variation de la vitesse initiale de la réaction en fonction du nombre de cations/mole de zéolithe suit la même tendance : elle augmente de manière continue. Néanmoins, pour le même nombre d'espèces échangées, Ca²⁺ et H⁺, la vitesse initiale de la réaction est toujours supérieure pour les solides échangés au proton par rapport aux solides échangés au calcium.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

En se basant sur les deux courbes tracées sur la *Figure V-17* un nombre d'équivalent protonique est déterminé pour chaque zéolithe échangée au calcium (lecture sur la courbe des H^+ de la valeur correspondant à la vitesse initiale de réaction liée à une valeur de nombre de Ca^{2+} /mol de zéolithe) : une corrélation linéaire apparaît entre le nombre d'équivalents protoniques/mole de zéolithe et le nombre de cations Ca^{2+} /mole de zéolithe (même vitesse initiale de réaction) (*Figure V-18*).

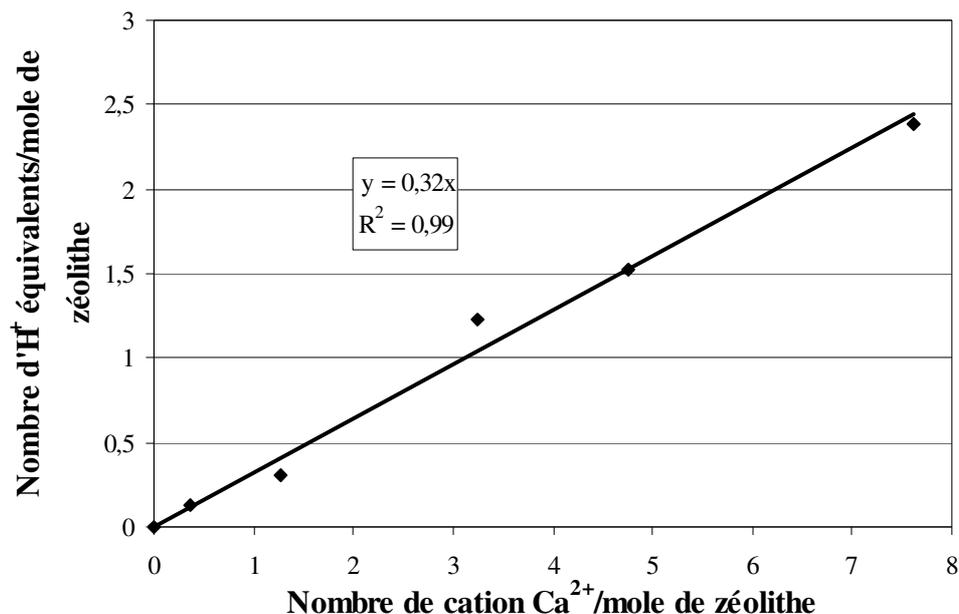


Figure V-18- Variation des vitesses initiales selon le nombre de cation/mole de zéolithe pour les séries NaHY et NaCaY

D'après cette courbe, une NaCaY possédant 4 cations de Ca^{2+} /mole de zéolithe a le même comportement qu'une zéolithe NaHY avec 1,5 H^+ /mole de zéolithe (*Figure V-18*). Cependant, ceci ne signifie pas obligatoirement que la NaCaY à 4 cations/mole de zéolithe possède 1,5 H^+ /mole de zéolithe. En effet, les sites dans la NaCaY peuvent notamment être de force différente par rapport à ceux de la NaHY. Si notre hypothèse de dissociation d'eau partielle sur le cation est bonne, les sites acides ainsi formés seraient donc moins forts que ceux de la NaHY et/ou tous les cations multivalents ne seraient pas hydratés.

L'analyse du milieu réactionnel donne des résultats similaires à ceux obtenus avec les NaY et NaHY-6,7 % : on observe la formation de tous les isomères de position de la double liaison

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

du 1-dodécène ainsi que les isomères trans/cis. A iso-conversion (50 %), les sélectivités des NaCaY sont très proches quel que soit le taux d'échange de la zéolithe et quasi égales à celles obtenues pour les NaY et NaHY (Figure V-19). Ceci tend à prouver que le mécanisme réactionnel et les sites mis en jeu sont du même type (sites de Brønsted) pour toutes ces zéolithes.

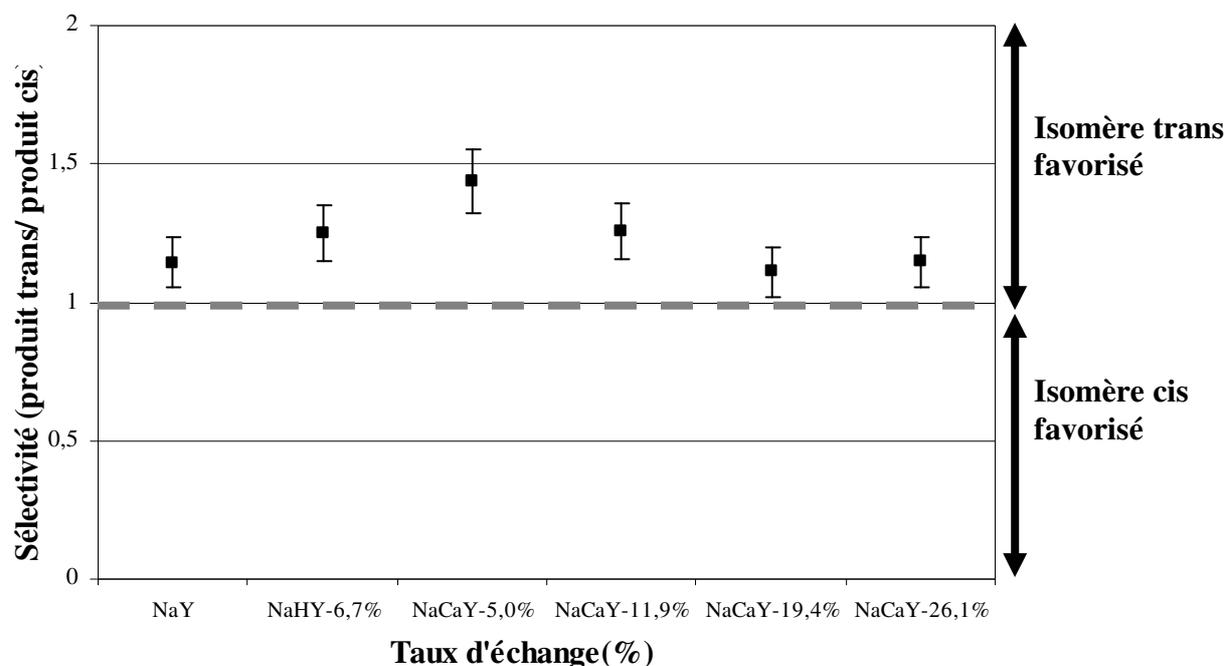


Figure V-19- Sélectivités trans/cis du 2-dodécène en fonction du taux d'échange à 50 % de conversion

V.2.4 Bilan

L'échange par des cations di- et trivalents conduit à une augmentation significative de l'activité du solide qui est d'autant plus importante que sa valence et sa quantité (taux d'échange) augmente. Dans tous les cas, elle resterait d'origine protonique, même si ces sites ne sont pas détectés par IR. Il est donc proposé qu'il s'agisse de OH non classiques localisés sur les cations multivalents et résultants de la dissociation partielle d'eau. Un très faible coefficient d'extinction pourrait alors expliquer leur non visibilité sur les spectres IR. Cet échange par des cations multivalents entraîne également dans certains cas une formation plus importante de composés oxygénés : si notre hypothèse de dissociation partielle d'eau est

correcte, il se pourrait que l'oxygène de la molécule de l'eau résiduelle puisse permettre une oxydation partielle des composés carbonés qui auront un rôle similaire à celui de l'oxygène de l'air lorsque le test est opéré sous air.

L'introduction d'autres cations que le sodium n'étant jamais sans effet sur l'activité résiduelle, il s'agit à présent d'essayer de trouver un moyen d'éviter cette augmentation de l'activité ou au moins un moyen de la neutraliser. Sinon un risque important de vieillissement rapide des adsorbants existera dès lors que ceux-ci ne contiendront pas uniquement des sodium.

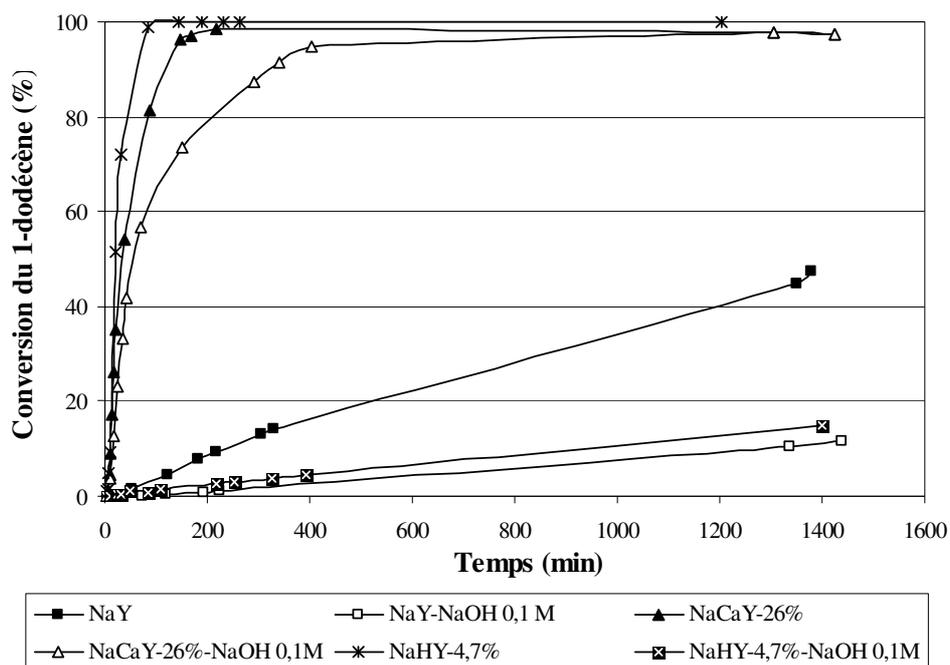
V.3 Tentative de baisse de l'activité des zéolithes partiellement échangées par des cations multivalents

V.3.1 Neutralisation

Pour les NaY et NaHY dont les sites actifs sont des protons, l'annulation de leur activité avait été obtenue par lavage à la soude. Donc si l'on a bien des protons dans les solides partiellement échangés par des cations multivalents, ils devraient être neutralisables par application du même traitement.

La NaCaY-26 % activée à 450 °C sous flux d'azote (30 l/h) a donc été lavée avec une solution aqueuse de NaOH 0,1 M dans les mêmes conditions que celles décrites dans le *Chapitre III-Origine de la réactivité des zéolithes Y sodiques* et son comportement dans le test au 1-dodécène est comparé à celui des NaY, NaY-NaOH 0,1 M, NaHY-4,7 %, NaHY-4,7 %-NaOH 0,1 M et NaCaY-26 % (*Figure V-20*).

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y



Solide	Vitesse initiale (mol/h/g _{zeo})	Conversion 24h (%)
NaY	$4,32 \times 10^{-3}$	47
NaY-NaOH 0,1M	$6,72 \times 10^{-4}$	12
NaHY-4,7%	$2,44 \times 10^{-1}$	100
NaHY-4,7%-NaOH 0,1M	$1,26 \times 10^{-3}$	15
NaCaY-26%	$1,46 \times 10^{-1}$	100
NaCaY-26%-NaOH 0,1M	$1,04 \times 10^{-1}$	100

Figure V-20- Comparaison des courbes réactionnelles de la NaY, NaHY-4,5 % et NaCaY-26 % avant et après traitement avec NaOH à 0,1 M

Contrairement à ce qui avait été le cas pour les NaY et NaHY, le lavage à la NaOH ne permet pas d'éliminer l'activité de la NaCaY. Donc, soit les sites actifs de la NaCaY-26 % mis en jeu pour l'isomérisation du 1-dodécène ne sont pas des sites de Brönsted comme pour les NaY et NaHY, soit après neutralisation, de nouveaux sites de Brönsted se reforment au moment de l'activation du solide. Cette seconde hypothèse est celle favorisée dans la mesure où il a été précédemment proposé que les sites actifs des solides partiellement échangés correspondent à des molécules d'eau partiellement dissociées sur les cations. Donc si le lavage alcalin est

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

effectué en milieu aqueux, même après avoir été neutralisé de nouveaux sites pourraient apparaître lors de l'activation qui se fera en présence de molécules d'eau.

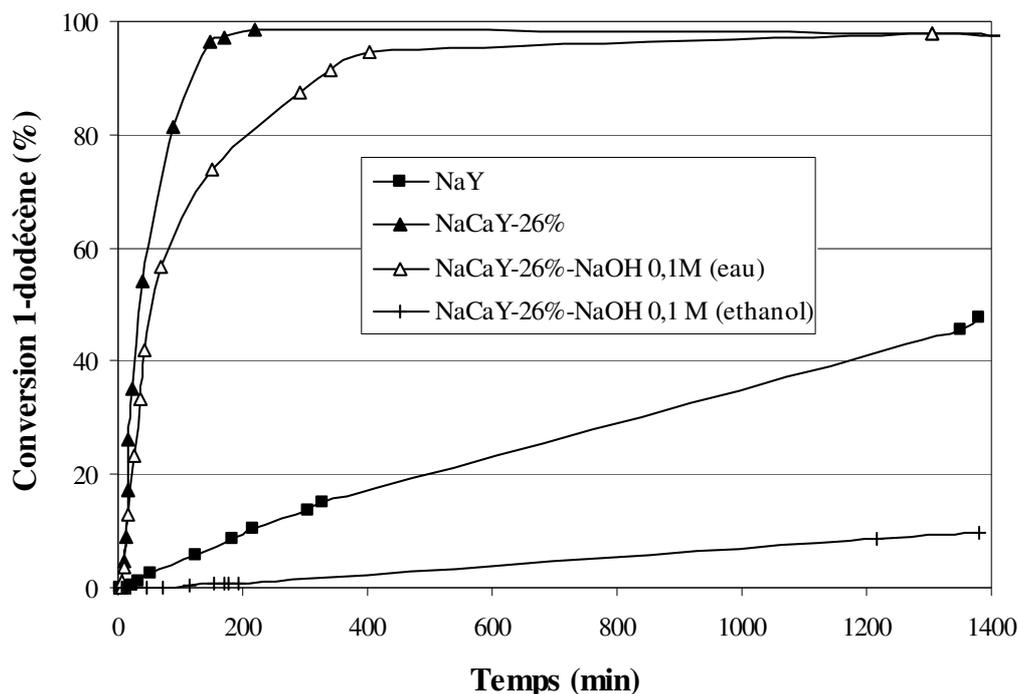
Pour vérifier cette hypothèse, la NaCaY-26 % a été de nouveau lavée mais avec une solution de NaOH dissoute cette fois-ci dans de l'éthanol anhydre (*Carlo Erba*). Après lavage, le solide est calciné à 550 °C pendant 20 h sous flux d'air sec de manière à brûler les molécules d'éthanol. Après traitement, le taux d'échange n'a pas changé (pas de rétro-échange) et la porosité de la zéolithe est toujours accessible. En effet, l'aire de surface BET et le volume microporeux calculé avec l'équation de Dubinin-Raduskevich sont quasi-identiques à ceux de la NaY (*Tableau V-5*).

Tableau V-5- Taux d'échange, surfaces BET et volumes de Dubinin avant et après échange au Ca^{2+} et lavage à la NaOH dissoute dans de l'éthanol anhydre

	Surface BET (m^2/g)	Volume de Dubinin (cm^3/g)	Taux d'échange (%)
NaY	838	0,349	0
NaCaY- 26%	804	0,335	26
NaCaY-26%-NaOH 0,1M (éthanol)	833	0,348	24

En revanche, la réactivité du solide vis-à-vis de l'isomérisation du 1-dodécène est devenue beaucoup plus faible (*Figure V-21*). Il semblerait donc qu'en évitant la présence d'eau lors de la neutralisation des sites actifs et donc dans le solide au moment de sa calcination, l'effet neutralisant de NaOH soit bien observé et qu'aucun nouveau site ne soit créé.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y



Solide	Vitesse initiale (mol/h/g _{zeo})	Conversion 24h (%)
NaY	$4,32 \times 10^{-3}$	47
NaCaY-26%	$1,46 \times 10^{-1}$	100
NaCaY-26%-NaOH 0,1M (eau)	$1,04 \times 10^{-1}$	100
NaCaY-26%-NaOH 0,1M (éthanol)	$6,11 \times 10^{-4}$	10

Figure V-21- Comparaison des courbes réactionnelles de la NaCaY-26 % avant et après traitement avec NaOH à 0,1M dissoute dans de l'eau et dans de l'éthanol

Le dosage du taux de carbone contenu dans le solide lavé à la soude dissoute dans de l'éthanol après test montre bien qu'il présente 3 fois moins de composés adsorbés que la NaCaY-26 % du départ et qu'ils sont encore plus majoritairement extraits au CH₂Cl₂. Des sites acides de Brønsted seraient donc bien initialement localisés dans les pores de la zéolithe (Tableau V-6).

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

Tableau V-6- Taux de carbone dans la NaY, NaCaY-26% et NaCaY-26%-NaOH 0,1M (éthanol) après réaction au 1-dodécène avant et après extraction au CH₂Cl₂

Solide	%C avant extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C après extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C extrait au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)		%composés extrait au CH ₂ Cl ₂
NaY	30	1,5	28,5		95
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			11%	89%	
NaCaY-26%	34	10	24		70
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			80%	20%	
NaCaY-26%-NaOH 0,1M (éthanol)	9	2	7		77
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (non oxygénés)	
			0%	100%	

De plus, les analyses chromatographiques de la solution d'extraction au CH₂Cl₂ des composés adsorbés dans la NaCaY-26 % neutralisée par de la soude en milieu éthanolique montrent qu'ils ne sont que carbonés et qu'ils correspondent à du 1-dodécène et ses isomères. L'absence de dimères prouve qu'il y a bien eu neutralisation des sites de Brönsted de surface externe (même ceux de la NaY de départ) et celle de composés oxygénés et qu'il n'y aurait plus d'espèces oxydantes.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

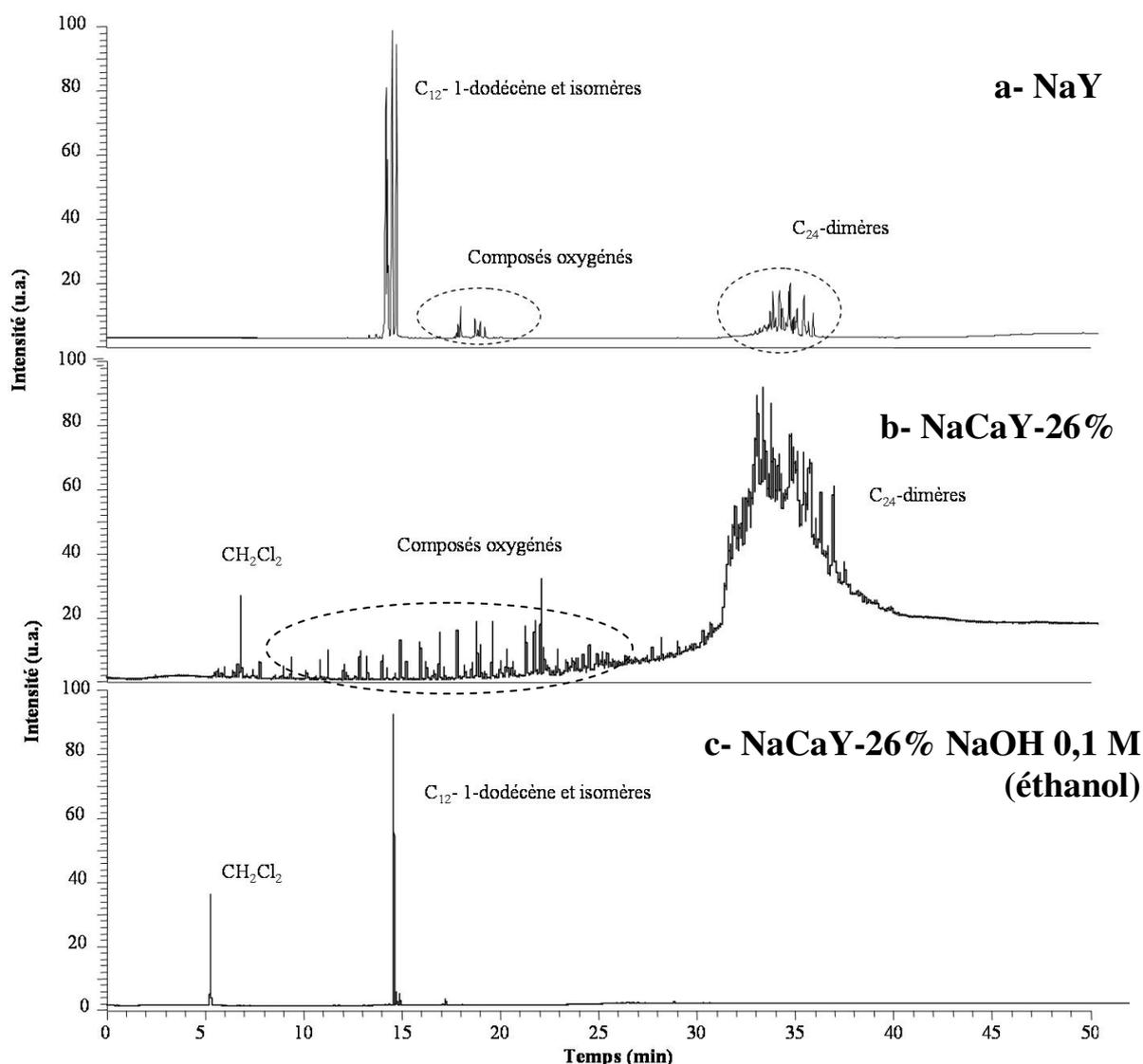


Figure V-22- Chromatogrammes des composés extraits au CH₂Cl₂ de la a) NaY, b) NaCaY-26 % et c) NaCaY-26 % lavée avec NaOH dissoute dans de l'éthanol anhydre

Même si la quantité de composés fortement adsorbés dans la zéolithe (non extractibles au CH₂Cl₂) est 5 fois inférieure dans le cas du solide traité par NaOH dissoute dans l'éthanol anhydre par rapport à celui du solide avant traitement, quelques-uns ont néanmoins pu être extraits après dissolution et identifiés au HF (Figure V-23).

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

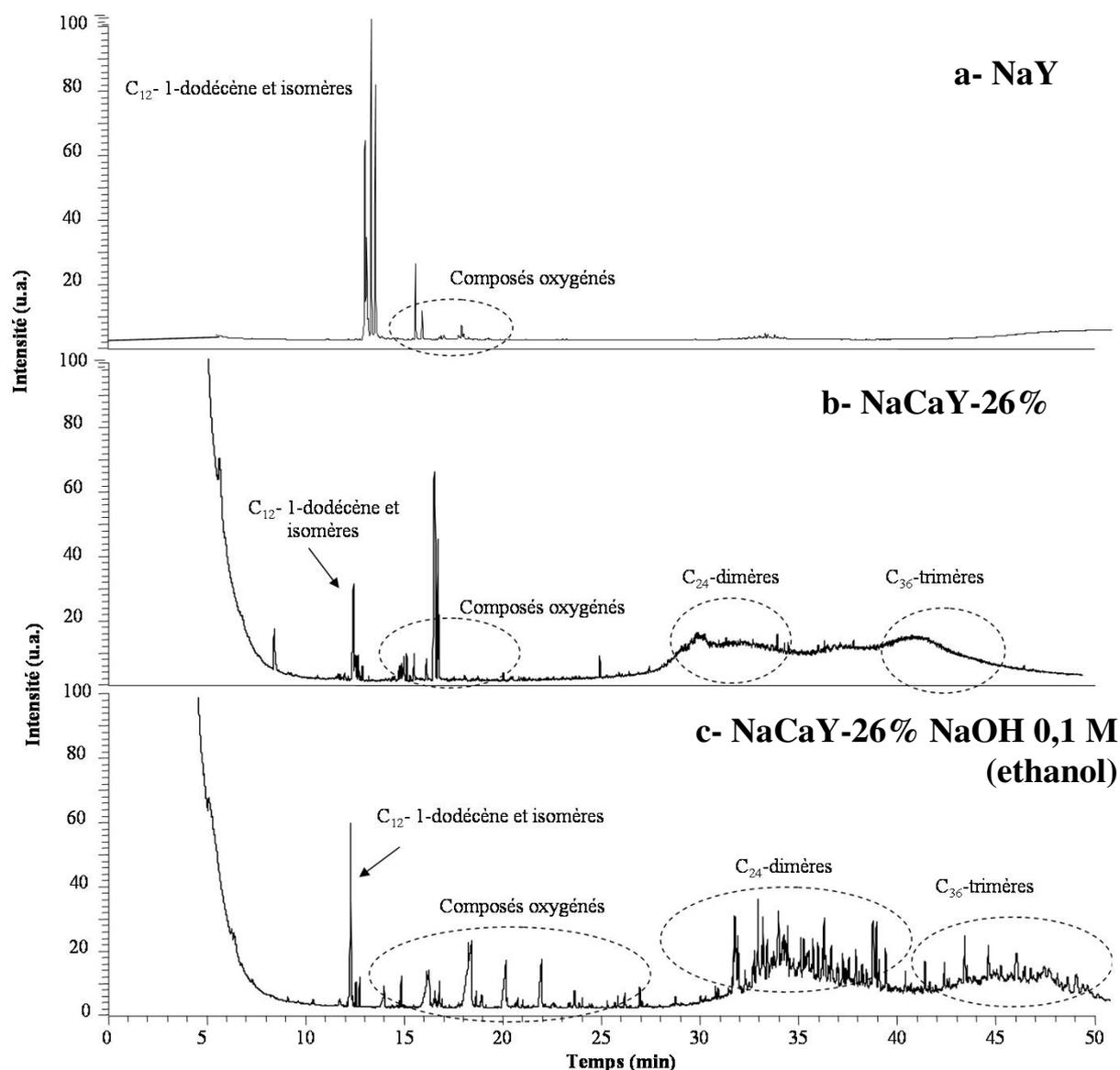


Figure V-23- Chromatogrammes des composés extraits au HF de la a) NaY, b) NaCaY-26 % et c) NaCaY-26 % lavée avec NaOH dissoute à la NaOH dans de l'éthanol anhydre.

Il s'agit principalement de dimères, trimères et de composés oxygénés. Tous les sites de la surface interne n'auraient donc pas été neutralisés. Et ceux qui restent sont encore capables de former des dimères et trimères, confirmant ainsi notre hypothèse que les sites créés lors de l'introduction de cations multivalents sont des sites forts. La présence des composés oxygénés, indique, qu'il existe toujours dans les pores des espèces capables d'oxyder les composés carbonés.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

En résumé, nos résultats indiquent que l'activité des zéolithes échangées avec des cations multivalents est probablement liée à une réaction de l'eau sur les cations telle qu'une dissociation partielle mais sans qu'il y ait la formation de groupements Al-OH-Si. Pour neutraliser ces nouveaux sites, l'utilisation de la soude semble adaptée mais uniquement si toute source d'eau est éliminée. En effet, en solution aqueuse, l'activité n'est pas modifiée. Nous supposons que la soude reste efficace mais que de nouveaux sites sont créés lors de l'activation thermique des solides lavés qui sont partiellement hydratés.

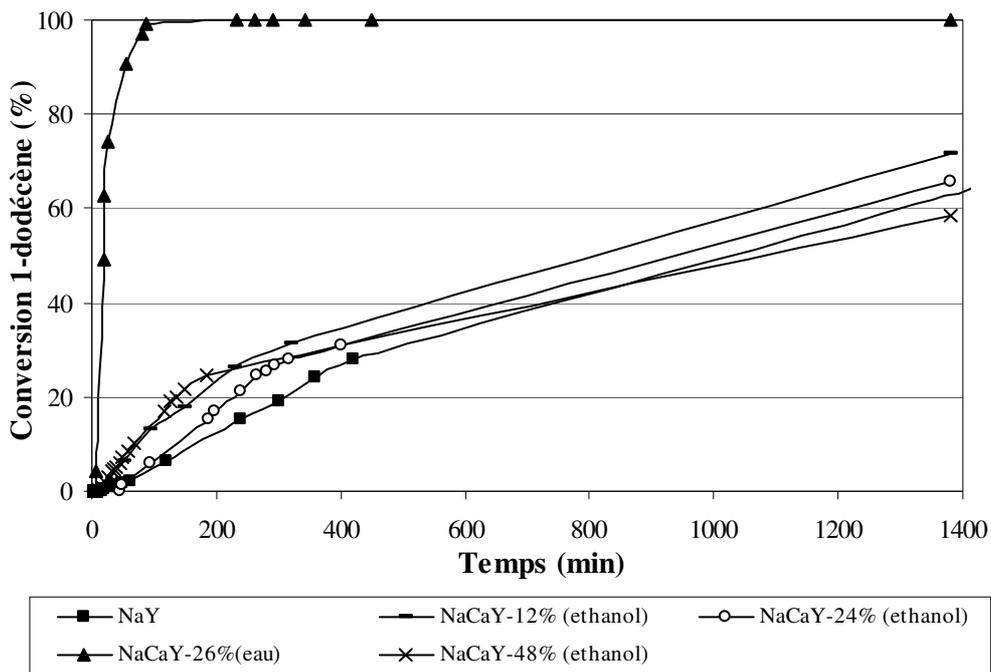
V.3.2 Préparation de solides non actifs

Pour vérifier que c'est bien l'absence d'eau qui est primordiale pour éviter la formation de sites acides, nous avons mis au point un procédé d'échange au calcium en milieu non aqueux, plus particulièrement en milieu éthanolique.

La zéolithe et le sel d'échange déjà anhydre sont activés séparément en colonne sous flux d'azote, la zéolithe à 550 °C et le sel à 100 °C pendant 12 h. En fin d'activation, les colonnes contenant les solides sont isolées de manière à éviter tout contact avec l'air, et donc toute reprise en eau par les solides. Le sel déshydraté est dissous dans de l'éthanol anhydre dans un ballon à fond rond avec bullage d'argon sec pour éviter tout contact de la suspension avec l'air et la zéolithe y est ensuite ajoutée. Puis le ballon est chauffé grâce à un bain de silicone à 60 °C et la suspension maintenue sous agitation magnétique. Un système réfrigérant est adapté de manière à éviter l'évaporation de l'alcool pendant l'échange. Après environ 7 h d'échange, le solide est filtré et lavé avec de l'alcool anhydre. Le solide récupéré est calciné en colonne dans un four tubulaire entre à 550 °C pendant 20 h sous flux d'air comprimé sec. L'adsorption d'azote à 77 K permet de vérifier que la zéolithe NaY ainsi échangée à différents taux d'échange en milieu alcoolique a conservé son volume poreux.

Plusieurs solides échangés à différente teneur sont ainsi préparés puis testés dans la réaction au 1-dodécène (*Figure V-24*).

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y



Solide	Vitesse initiale (mol/h/g _{zeo})	Conversion 24h (%)
NaY	$4,76 \times 10^{-3}$	62
NaCaY-26% (eau)	$1,46 \times 10^{-1}$	100
NaCaY-12% (éthanol)	$1,03 \times 10^{-2}$	72
NaCaY-24% (éthanol)	$8,88 \times 10^{-3}$	65
NaCaY-48% (éthanol)	$1,32 \times 10^{-2}$	62

Figure V-24- Comparaison des courbes réactionnelles de la NaCaY à différents taux d'échange préparées en milieu aqueux et en milieu alcoolique

L'échange en milieu alcoolique conduit à des solides ayant des activités proches de celle de la NaY de départ c'est-à-dire que contrairement au cas de l'échange en milieu aqueux, l'introduction de cations ne créerait pas de sites actifs. Ceci nous conforte donc dans notre hypothèse selon laquelle les sites actifs des solides partiellement échangés par des cations multivalents le seraient par interaction entre le cation, de l'eau et la zéolithe.

Les différences d'activité observées pour les solides plus ou moins échangés pourraient être attribuables à l'existence de quelques molécules d'eau résiduelles réagissant avec les cations, entraînant une certaine réactivité. Pour s'assurer de l'absence totale de molécules de l'eau, il faudrait travailler en boîte à gants.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

De plus, la quantité de composés carbonés adsorbés dans le solide après réaction est 3 fois supérieure pour la NaCaY préparée en milieu aqueux que pour celle préparée en milieu anhydre. Considérant que cette quantité traduit la quantité de sites initiaux dans la zéolithe, cela signifie que la NaCaY préparée à l'eau en contient beaucoup plus, ce qui est cohérent avec les résultats des tests au 1-dodécène (*Tableau V-7*).

Tableau V-7- Taux de carbone dans les NaCaY préparées en milieu aqueux et en milieu alcoolique après réaction au 1-dodécène avant et après extraction au CH₂Cl₂

Solide	%C avant extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C après extraction au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)	%C extraits au CH ₂ Cl ₂ (m/m%)		%composés extrait au CH ₂ Cl ₂
NaY	30	1,5	28,5		95
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			11%	89%	
NaCaY-26% (eau)	34	10	24		70
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			80%	20%	
NaCaY-24% (éthanol)	11	2	9		84
			C ₂₄ (Dimères)	C ₁₂ (oxygénés ou non oxygénés)	
			80%	20%	

En analysant les solutions extraites par CH₂Cl₂ (*Figure V-25*), il apparaît que la répartition de produits est la même à la surface externe pour les deux solides. Pour les NaCaY préparées en milieu aqueux et anhydre, on a principalement des dimères et des composés oxygénés. Cependant ces derniers sont proportionnellement moins nombreux dans le solide lavé en milieu anhydre. Leur présence ainsi que celles de dimères confirment que quelques sites de type de ceux proposés précédemment (*Figure V-15*) ont été créés, malgré les efforts fournis pour éviter la moindre molécule d'eau. S'il s'agissait de défauts de surface de type H⁺ telle que sur la NaY la solution d'extraction contiendrait plutôt des isomères en C₁₂ et quelques dimères.

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

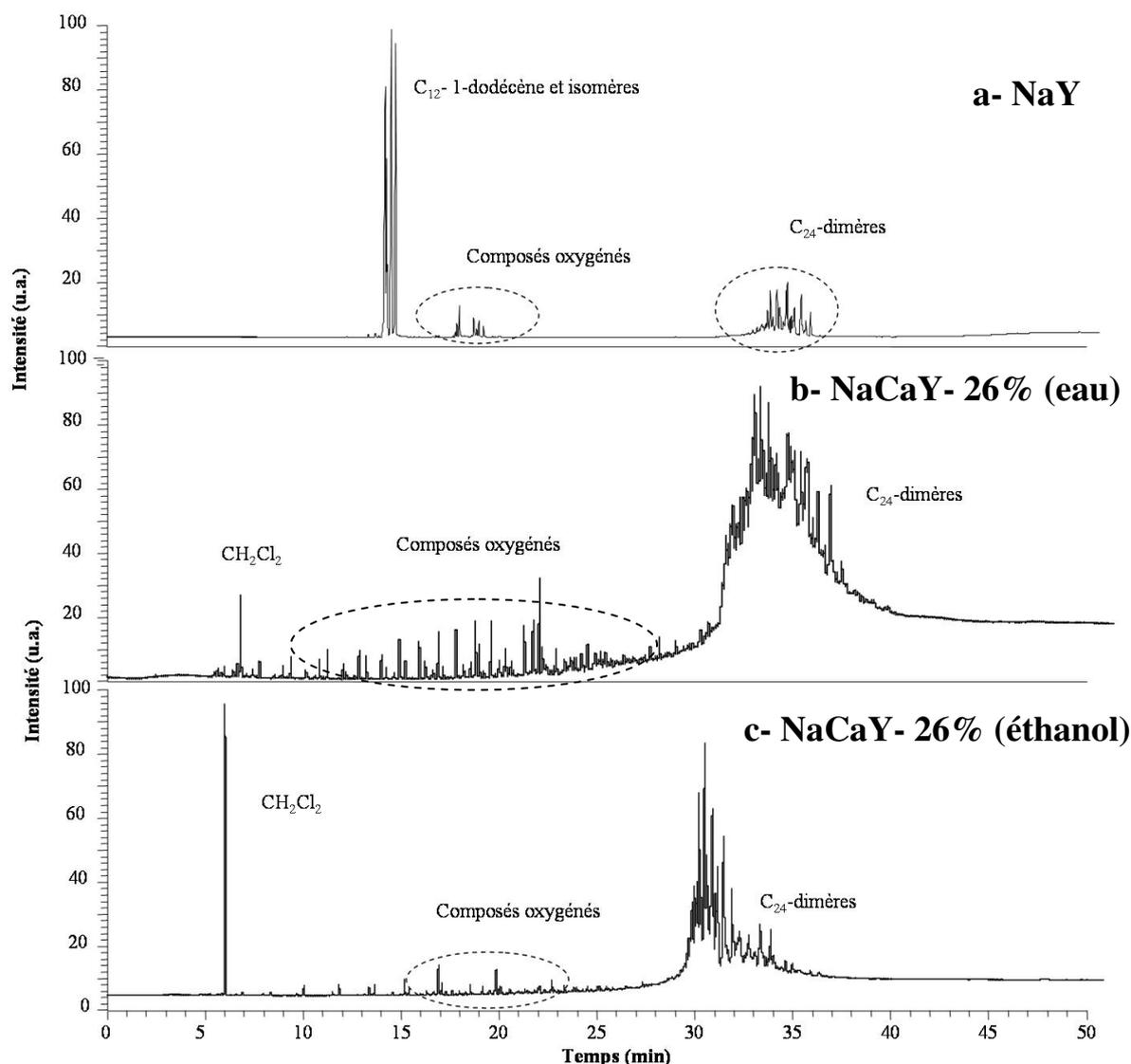


Figure V-25- Chromatogrammes des composés extraits au CH₂Cl₂ de la a) NaY, b) NaCaY-26 % préparée en milieu aqueux et c) NaCaY-26 % préparée en milieu alcoolique anhydre

Même si la quantité de composés restant adsorbés après extraction au CH₂Cl₂ est assez faible, une extraction après dissolution au HF a quand même été effectuée. Dans cette solution, seuls quelques composés en C₁₂ oxygénés ou non sont détectés. Comme pour la NaY, il n'y a pas de dimères. Ceci confirme une fois de plus que l'activité des solides partiellement échangés par des cations multivalents est liée à la présence de l'eau. En réalisant l'échange ionique en milieu alcoolique, presque toute activité dans les pores disparaît. Nous supposons qu'étant

Chapitre V- Influence de la nature du cation compensateur de charge dans les zéolithes Y

moins accessibles que ceux en surface externe, ces sites ne s'hydratent pas si quelques molécules d'eau pénètrent dans le milieu d'échange ionique. Les résultats sont donc cohérents.

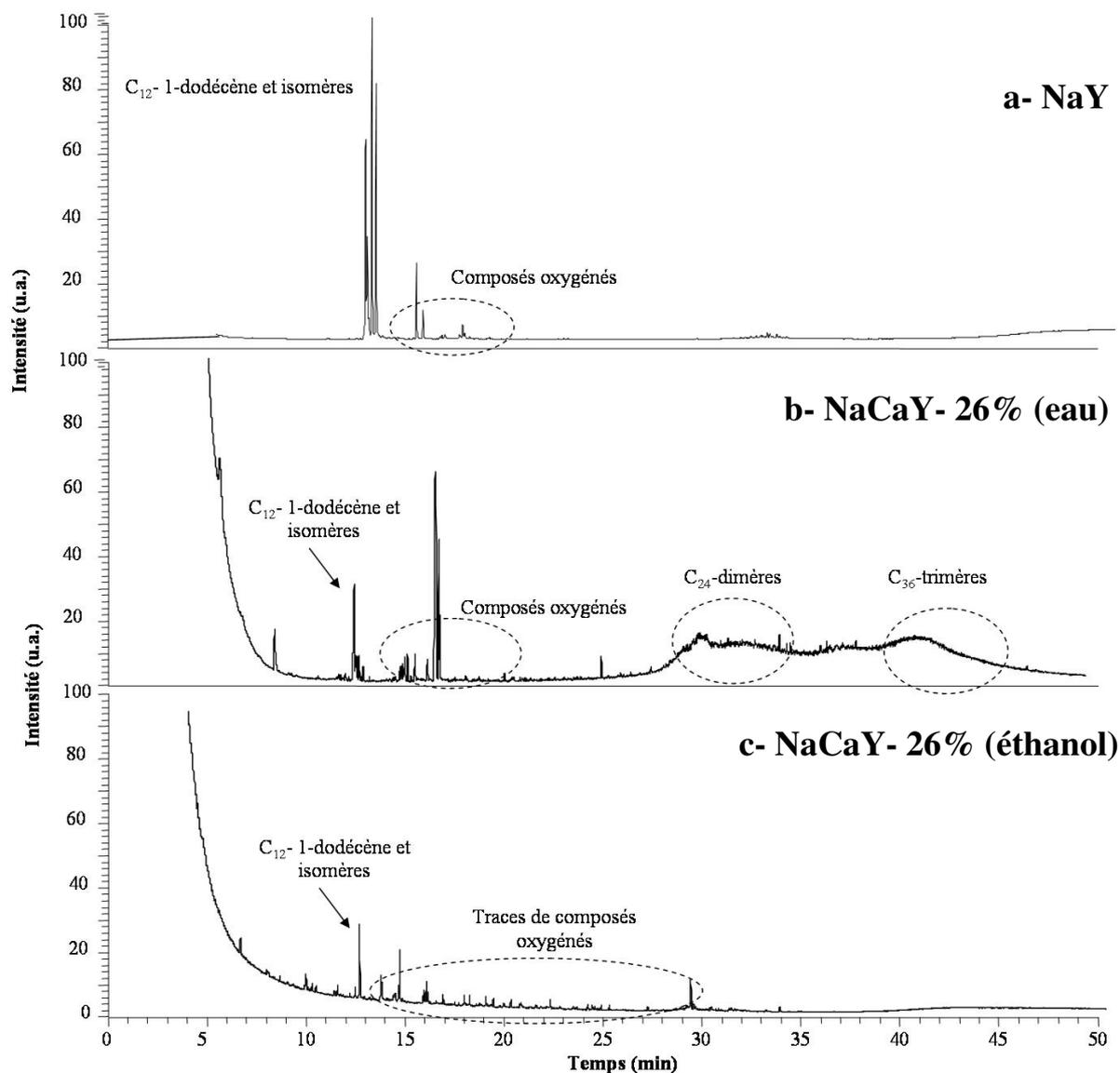


Figure V-26- Chromatogrammes des composés extraits au HF des a) NaY, b) NaCaY-26 % préparée en milieu aqueux et c) NaCaY-26 % préparée en milieu alcoolique anhydre.

V.4 Conclusion

L'activité des zéolithes cationiques varie avec la nature des cations d'échange. Les cations monovalents comme Li^+ et K^+ n'induisent pas de fortes variations de l'activité de la zéolithe même si les analyses des composés adsorbés dans la zéolithe après test semblent indiquer la formation de sites en surface interne. L'échange partiel avec des cations divalents et trivalents entraîne, en revanche, une augmentation importante de l'activité de la zéolithe qui se traduit par l'augmentation de la vitesse initiale et de la conversion à iso-temps de réaction pour l'isomérisation du 1-dodécène mais uniquement lorsque cet échange est réalisé en milieu aqueux. En effet, ceux en milieu alcoolique et en absence totale d'eau conduisent à des solides quasi inactifs (activité similaire à celle de la NaY) et l'analyse des composés extraits après test confirme la non création de sites en surface interne : très peu de dimères et/ou de composés oxygénés.

La création de sites acides lors de l'introduction de cations multivalents nécessiterait donc la présence d'eau. Par conséquent, nous proposons comme dans la littérature qu'ils soient issus de la dissociation de molécules d'eau sur les cations mais que celle-ci reste partielle, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas de génération de protons, ni création des sites Al-OH-Si. Il nous semble également que cette dissociation ait besoin d'un apport énergétique tel que celui apporté par un traitement thermique pour avoir lieu. En effet, un lavage du solide avec une solution de NaOH dissoute dans de l'éthanol permet d'annuler l'activité des zéolithes cationiques échangées par des cations multivalents ce qui montre bien qu'un traitement basique neutralise les sites. Or, les mêmes lavages en milieu aqueux se sont avérés inefficaces. Nous proposons donc qu'après neutralisation du solide, de nouveaux sites se reforment au moment du séchage et/ou de l'activation de la zéolithe.

Ces nouveaux sites contribueraient à la formation de composés oxygénés qui peuvent être gênants dans l'utilisation du solide comme adsorbant. En effet, lors de tests sous air, il a été

montré que ces molécules oxygénées s'adsorbaient fortement sur les sites actifs entraînant un remplissage de la porosité.

Pour obtenir des solides partiellement échangés par d'autres cations que Na⁺ et notamment multivalents qui soient performants en tant qu'adsorbants et stables dans le temps, il faudrait donc retirer toute eau de leur procédé de préparation.

V.5 Références Bibliographiques

- [1] D. Barthomeuf, *J.Phys.Chem.*, **88** (1984) 42
- [2] A. S. Araujo, V. J. Fernandes Jr, G. J. T. Fernandes, *J.Thermal Anal.*, **49** (1997) 567
- [3] R. Carvajal, P.-J. Chu, J. H. Lunsford, *J.Catal.*, **125** (1990) 131
- [4] H. Sherry, *Handbook of zeolite science and technology*. (Ed. S. M. Auerbach, K. A. Carrado;P. K. Dutta) Marcel Dekker Inc., New York (2001) 1007-1062
- [5] T. P. Beebe, P. Gelin, J. T. Yates Jr., *Surf.Sci.*, **148** (1984) 526
- [6] O. Cairon, K. Thomas, T. Chevreau, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **46** (2001) 327
- [7] J. Tsou, P. Magnoux, M. Guisnet, J. J. M. Orfao, J. L. Figueiredo, *Appl.Catal.B*, **51** (2004) 129
- [8] M. Taralunga, *Appl.Catal.B*, **75** (2007) 139
- [9] R. Beauchet, P. Magnoux, J. Mijoin, *Catal.Today*, **124** (2007) 118
- [10] J. Sebastian, K. M. Jinka, R. V. Jasra, *J.Catal.*, **244** (2006) 208
- [11] W.J.Mortier, *J.Catal.*, **55** (1978) 138
- [12] D. Barthomeuf, G. Coudurier, J. C. Vedrine, *Mater.Chem.Phys.*, **18** (1988) 553

Chapitre VI

Extension du test aux aluminés

Chapitre VI Extension du test aux alumines

Le test d'isomérisation du 1-dodécène ayant été développé, optimisé et validé sur les zéolithes cationiques, il serait, à présent, intéressant de pouvoir étendre son utilisation à d'autres solides peu actifs tels que les alumines et plus particulièrement celles de transition. Ce choix de solides résulte du fait qu'il s'agit de matériaux largement utilisés dans l'industrie pétrolière et pétrochimique en tant que liant lors de la mise en forme des catalyseurs et adsorbants (par exemple de zéolithes en poudre) et de support de catalyseurs mono- et bifonctionnels dans de nombreux procédés catalytiques (reformage, hydrotraitement).

Les alumines ont déjà été largement étudiées, notamment leur texture (taille et morphologie des plaquettes) et leur acido-basicité. Cette dernière l'a été aussi bien par des modèles théoriques que par des techniques expérimentales que ce soient des méthodes physico-chimiques ou des réactions modèles. En effet, bien que les alumines soient peu actives des études antérieures ont montré que certaines réactions catalytiques (réaction d'isomérisation du 1-butène) sont sensibles aux différents types de sites présents à la surface des alumines, à leur force et à leur répartition les uns par rapport aux autres. L'utilisation des réactions modèles est donc, encore une fois, l'approche adaptée pour décrire et évaluer l'acido-basicité des surfaces de solides réputés peu actifs. Il est donc possible que notre test au 1-dodécène le soit aussi.

Pour réaliser cette étude, quatre alumines de transition ont été choisies (γ , δ , θ et η) parmi celles disponibles par rapport à leur fréquence d'utilisation. En comparant les résultats obtenus dans le test au 1-dodécène avec ceux présentés dans la littérature, notamment dans le test d'isomérisation du 1-butène, la transposabilité du test du 1-dodécène à des alumines pourra être évaluée.

VI.1 Rappels bibliographiques sur les aluminés de transition

VI.1.1 Généralités et synthèse des aluminés

Les aluminés de transition sont des oxydes d'aluminium issus de la déshydratation d'hydroxydes d'aluminium. Le type d'alumine obtenu ainsi que ses propriétés dépendent directement de l'hydroxyde de départ (hydrargillite, bayerite, boehmite grosse ou fine, diaspore) et du traitement thermique appliqué qui consiste en une calcination sous air éventuellement en présence d'eau (*Figure VI-1*) [1].

La formule générale des hydroxydes est $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, avec x le degré d'hydroxylation. Bien qu'ils possèdent un même réseau d'oxygène bien défini, les atomes d'aluminium se placent de façon différente selon les hydroxydes d'où leur classement en six types répartis en trois classes :

- trihydroxydes d'aluminium $Al(OH)_3$, $x=3$: gibbsite, bayerite, norstrandite
- monohydroxydes d'aluminium $AlOOH$, $x=1$: boehmite et diaspore
- hydroxydes déshydratés : tohdite, $x=0,5$.

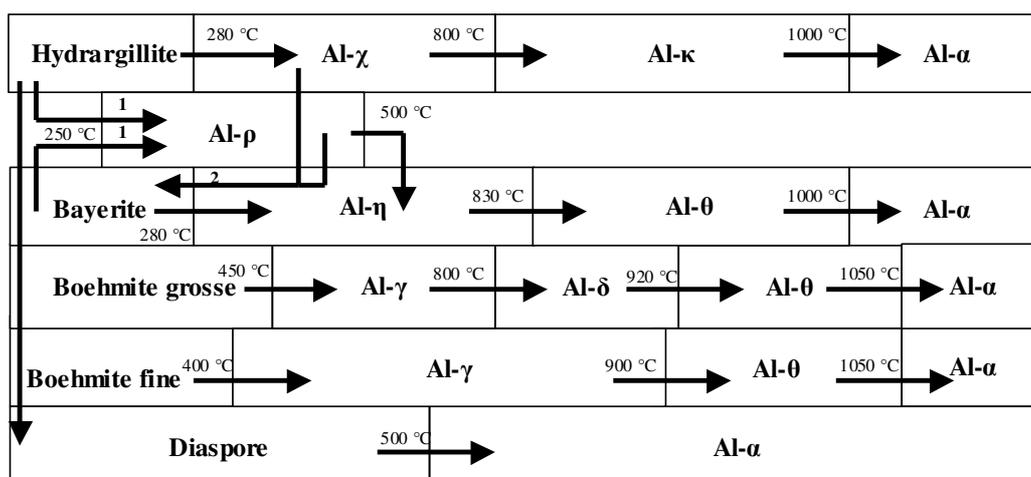


Figure VI-1- Filiation principale des aluminés de transition. 1) décomposition sous vide ou flash et 2) réhydratation en Bayerite [1]

La symétrie du réseau d'oxygène de l'hydroxyde de départ gouverne les mécanismes de déhydroxylation et donc la filiation des alumines de transition obtenues. Les alumines de transition les plus connues sont les Al- γ , Al- δ , Al- θ , Al- η , Al- ρ et Al- α ; les Al- θ' , Al- θ'' et Al- λ ont été découvertes plus récemment [1]. Selon plusieurs études, les transformations au long de la filiation conduisent à une diminution de la surface spécifique et à une augmentation de la taille des particules. Ainsi, la boehmite a une très grande surface spécifique mais n'est pas stable. A l'inverse, l'Al- α est un composé très stable mais de très faible surface spécifique, ce qui limite son utilisation [2]. Dans cette filiation, les alumines Al- γ , Al- δ et Al- θ sont donc les trois solides les plus utilisés en catalyse notamment en tant que support dans des domaines aussi variés que le raffinage [3, 4], la pétrochimie ou la chimie fine [5]. L'Al- η provenant de la filiation bayerite \rightarrow Al- η \rightarrow Al- θ \rightarrow Al- α sert aussi très souvent comme support de catalyseurs mono et bifonctionnels.

La transformation boehmite \rightarrow Al- γ est de type topotactique [6]. Chaque monocristal de boehmite se transforme en une particule d'alumine (*Figure VI-2*).

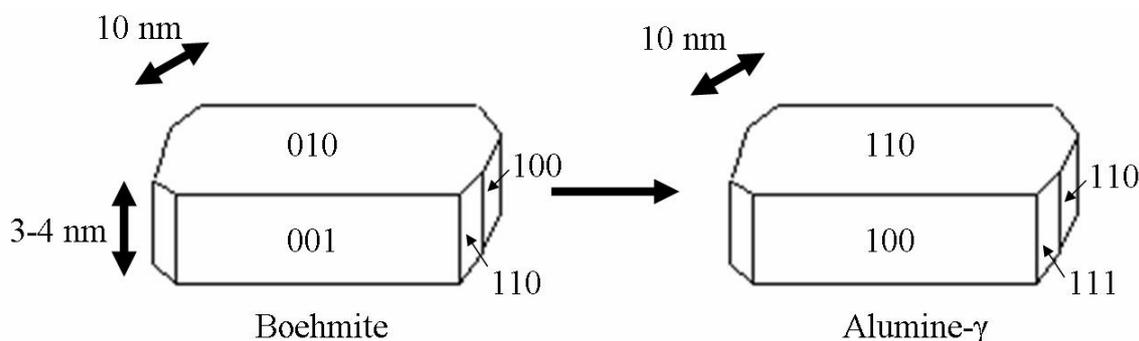


Figure VI-2- Représentation schématique des facettes de la boehmite et de l'Al- γ (modèle défini par Lippens [6] à partir du modèle de la boehmite)

Les faces de l'Al- γ ont été identifiées à partir de travaux expérimentaux (MEB) ce qui a permis de confirmer les résultats de travaux théoriques de modélisation moléculaire [7] : (110) à 74 %, (100) à 16 % et (111) à 10 %. Deux types de structures sont proposés :

- La *structure spinelle* [8] où les atomes d'oxygène sont situés aux sommets de la maille cubique et au centre de chaque face et les atomes d'aluminium en position octaédrique

et tétraédrique. La structure contient uniquement des atomes d'aluminium de valence III (Al^{3+}), d'où une charge positive en excès qui est compensée par des hydroxyles chargés négativement en surface.

- La *structure spinelle lacunaire* [6] dans laquelle une fraction des positions octaédriques et/ou tétraédriques de la maille est supposée vide (lacunes cationiques) pour assurer l'électroneutralité. La formule générale est de type $\text{Al}^{\text{IV}}_{8-x}[\text{Al}^{\text{VI}}_{13,33}\square_{2,66}\text{O}_{32}]$ (\square =lacune).

Les cristallites d'Al- γ présentent un excès d'énergie superficielle par rapport à une structure parfaite d'où une certaine instabilité. Cette énergie constitue une force motrice pour la transformation en Al- δ . Celle-ci se produit par frittage des plaquettes via les bords (face 100) de l'Al- γ et conduit à leur agglomération et donc à un grossissement des cristallites. Elle entraîne également une déformation du réseau vers une forme tétragonale et à la diminution de la surface spécifique. Dans l'Al- δ , il y a moins de petits pores et plus de gros pores que dans l'Al- γ [2]. Selon *Euzen et al.* [9], le frittage se fait par mise en commun des groupements OH appartenant à des plaquettes adjacentes puis par coalescence des cristallites selon les faces (100) de l'Al- γ . La face préférentiellement exposée est la (110).

La structure de l'Al- δ est difficile à mettre en évidence, mais comme la transformation de l'Al- γ en Al- δ n'impliquerait pas de mouvement significatif des atomes d'aluminium [2], différents auteurs proposent trois blocs de spinelles déformés et des proportions en Al^{IV} et en Al^{VI} identiques à celles de l'Al- γ , soit 34 % et 66 % respectivement [6].

Lors de la transformation Al- δ →Al- θ , certains atomes d'aluminium passent d'une position octaédrique à une position tétraédrique. Cette réorganisation de la maille, s'accompagne d'une augmentation du nombre de lacunes en position octaédrique. *Euzen et al.* [9] propose, une proportion en Al^{IV} de 39 % (confirmée par des études ^{27}Al RMN [10]) alors qu'elle était de 31 % pour l'Al- γ .

Le réseau de l'Al- θ est le mieux cristallisé des trois alumines de cette filiation (moins de défauts structuraux). Cette alumine présente une surface spécifique plus faible : moins de bords et de coins et des plaquettes plus grandes que les deux autres alumines [9, 10].

Dans la transformation bayerite \rightarrow Al- η , le matériau de départ perd la moitié de ses atomes d'oxygène alors que seul un quart des atomes d'oxygène de départ était perdu lors de la déshydroxylation de la boehmite en Al- γ .

Du fait de sa microporosité, l'Al- η possède une surface spécifique supérieure à celle de l'Al- γ et des pores de taille plus homogène (environ 10 Å) mais elle est aussi beaucoup plus instable [11].

VI.1.2 Acido-basicité des alumines

La surface des alumines de transition est amphotère, c'est-à-dire qu'elle possède des sites acides et basiques de nature différentes selon l'alumine considérée et le prétraitement appliqué (activation) [2] :

- des centres aluminium Al en insaturation de coordination qui sont des sites acides de Lewis,
- des espèces oxydes O^{2-} considérés comme sites basiques,
- des hydroxyles provenant de l'adsorption dissociative de l'eau sur les sites acides de Lewis et les oxygènes de surface O^{2-} , définis respectivement comme des sites acides de Brønsted et des sites basiques.

Les hydroxyles peuvent être mono-, bi- ou tri- coordonnés par des atomes d'aluminium Al^{IV} ou Al^{VI} . Plus le groupe hydroxyle (OH) a de liaisons avec des atomes d'aluminium et plus la constante de force entre l'oxygène et l'hydrogène est faible, c'est-à-dire plus l'hydrogène est labile et donc acide. Ainsi, il a été possible de classer les hydroxyles selon leur acido-basicité (classement des Al^{IV}/Al^{VI} obtenu grâce au calculs théoriques de *Knözinger et Ratnasamy* [12]) (*Figure VI-3*).

Chapitre VI- Extension du test aux alumines

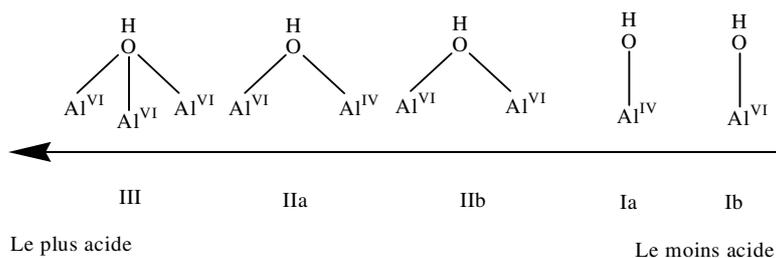


Figure VI-3- Classement des hydroxyles selon leur acidité proposé par Knözinger et Ratnasamy [12]

Selon l'activation thermique subie par l'hydroxyde ou l'alumine, c'est-à-dire selon son taux de déshydroxylation, lequel est gouverné par le caractère plus ou moins acide ou même basique des hydroxyles superficiels, la nature des sites varie. Initialement, la surface de l'alumine est couverte de groupes hydroxyles OH plutôt basiques [11]. En effet, ils sont capables de capter un proton si l'alumine est soumise à de la vapeur d'eau à moins de 100 °C [11] (Figure VI-4).

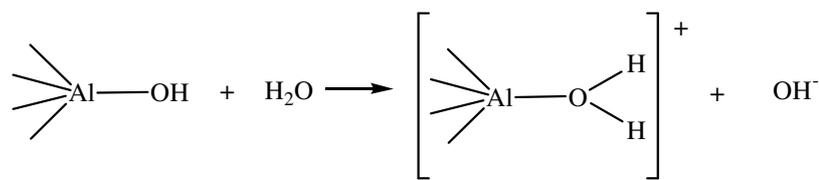


Figure VI-4- Caractère basique d'une alumine [11]

Le chauffage à partir de températures légèrement inférieures à 100 °C, provoque une déshydroxylation progressive de la surface avec formation de liaisons Al-O-Al par condensation de deux hydroxyles voisins (combinaison des protons de OH les plus acides avec les OH adjacents les plus basiques d'après Knözinger et Ratnasamy [12]) et départ d'une molécule d'eau [11] (Figure VI-5).

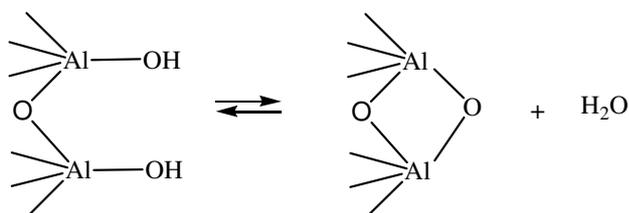


Figure VI-5- Déshydroxylation de OH adjacents à la surface de l'alumine [11]

A mesure que la température s'élève, la déshydroxylation concerne des OH adjacents de moins en moins acides ou basiques puis, à partir de 300 °C (taux de déshydroxylation compris entre 50 et 65 %), les sites catalytiquement actifs, sites de Lewis et sites basiques, apparaissent (*Figure VI-6*).

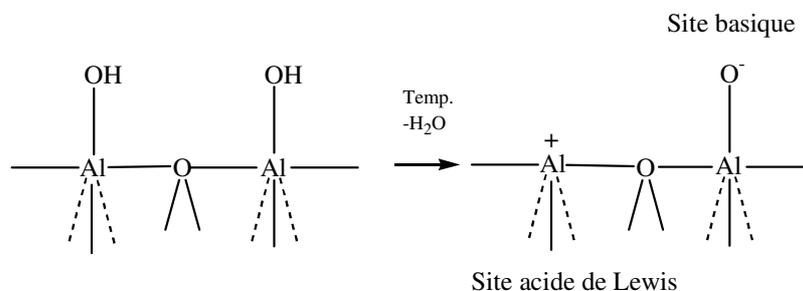


Figure VI-6- Formation de sites acides de Lewis et basiques dans une alumine

Tant que le taux de déshydroxylation reste inférieur à 65 % (à 430 °C environ), il n'est pas nécessaire d'invoquer une migration superficielle d'hydroxyles de surface, car il y a toujours la possibilité de trouver deux hydroxyles voisins. Mais au-delà, une migration de protons devient indispensable pour que la déshydroxylation puisse se poursuivre ; en effet, la densité en hydroxyles est telle que la probabilité de trouver deux OH voisins est très faible. À partir de 450-500 °C environ, des migrations d'aluminium deviennent également possibles [11].

Le nombre de vacances d'oxygène à la surface devient alors si important que les liaisons Al-O se renforcent tandis que les liaisons O-H résiduelles s'affaiblissent. L'alumine adopte donc progressivement un caractère acide de Brønsted par ses groupes OH résiduels tout en conservant son caractère acide de Lewis par ses lacunes. La présence de sites acides de Lewis renforce, par effet inductif, la force des sites de Brønsted OH résiduels situés à leur proximité [11]. Ces sites, comme proposé par *Knözinger* et *Ratnasamy* [12] sont appelés "X".

D'après la description précédente, on pourrait penser que dans les alumines, il serait possible d'avoir une acidité forte de Brønsted. En réalité, l'acidité des alumines reste toujours très nettement inférieure à celle des silice-alumines et donc *a fortiori* à celle des zéolithes.

L'identification des hydroxyles et des modes de déshydroxylation découle principalement de la mise au point de modèles théoriques pour l'Al- γ [12]. Des études expérimentales ont néanmoins également été réalisées pour tenter de valider ces hypothèses. Pour cela, les alumines ont été caractérisées à l'aide de réactions modèles telles que l'isomérisation du 1-butène [13-19]. Du fait du caractère acide plutôt faible associé à un caractère basique, les alumines induisent uniquement une isomérisation de position de la double liaison accompagnée d'une isomérisation cis/trans (pas d'isomérisation squelettale).

L'alumine possédant une acidité de Lewis nettement plus forte que l'acidité de Brønsted, des mécanismes faisant intervenir des sites acides de Lewis semblent être les plus probables. Cependant, certains auteurs ont également avancé l'hypothèse de mécanismes purement basiques [20-22]. Les mécanismes proposés dans la littérature selon les sites mis en jeu sont les suivants :

- Un mécanisme acide impliquant la présence d'hydroxyles acides (sites de Brønsted) mais qui est mis en doute par certains auteurs qui postulent que les hydroxyles d'une alumine ne sont pas suffisamment forts pour pouvoir arracher le proton de la molécule de 1-butène [23, 24].

- Des mécanismes acido-basiques concertés basés sur :

- a) L'interaction de la double liaison du 1-butène avec un site de Lewis et l'arrachement du proton par un oxygène voisin, entraînant la formation d'un intermédiaire π -allylique (mécanisme *Carbon Like*) [24-26]. Ce mécanisme aurait lieu sur des surfaces peu deshydroxylées ($T < 500$ °C) et n'impliquerait pas d'échange de protons avec la surface [26].

- b) L'interaction de la double liaison du butène sur deux sites de Lewis via les groupements éthyles des extrémités [24, 27]. Le mécanisme proposé est un transfert intramoléculaire via un carbanion π -allylique sans échange de protons avec la surface. Le fort champ électrostatique produit par les atomes d'aluminium polariserait les liaisons C-H et la molécule serait donc stabilisée en position cis. Enfin, l'oxygène permettrait de transférer l'hydrogène vers le groupement méthyle terminal [26].

- Un mécanisme purement basique de transfert de proton intramoléculaire où la réaction serait initiée par l'arrachement d'un proton par un oxygène de surface pour former un

anion allylique stabilisé par un cation métallique à proximité (site acide de Lewis faible dans le cas de l'alumine) [20-22].

Ces mécanismes impliqueraient la formation des isomères cis et trans dans des proportions différentes. A partir des produits formés, et plus concrètement à partir du rapport trans/cis, il serait possible de discriminer le type de sites ainsi que le mécanisme mis en jeu :

- Rapport trans/cis élevé : intervention de sites de Lewis fonctionnant par paire et favorisant la transformation de l'intermédiaire cis en trans.
- Rapport trans/cis proche de 1 : intervention de sites de Brønsted.
- Rapport trans/cis faible (inférieur à 1) : intervention de sites de Lewis à proximité d'un oxygène impliqué dans la stabilisation d'un proton (mécanisme acido-basique concerté) ou de sites basiques.

VI.2 Caractérisation de l'activité des alumines par la réaction d'isomérisation du 1-dodécène

Possédant des sites acides tout en étant peu actives, les alumines de transition devraient être caractérisables par l'isomérisation du 1-dodécène. Cependant, leur acidité n'est pas ou rarement de type Brønsted. Si une activité est bien détectée par isomérisation du 1-dodécène, cela signifierait que le test développé au cours de ce travail serait une méthode de caractérisation de l'acidité faible au sens large du terme.

VI.2.1 Activation des alumines

Des rappels bibliographiques, il ressort clairement que les alumines possèdent des états de surface et donc des réactivités potentiellement très différentes selon l'activation qu'elles subissent. En effet, contrairement au cas des zéolithes où l'activation n'entraîne, dans la majorité des cas, qu'une déshydratation, celle des alumines peut consister en des déshydratations mais également en des déshydroxylation, voire en des réarrangements atomiques. L'activité des alumines sera donc directement fonction de la température d'activation du solide, opération nécessaire pour éliminer les molécules d'eau d'hydratation et à réaliser au moins à 150 °C pour pouvoir considérer l'absence d'évolution de l'état de surface

Chapitre VI- Extension du test aux alumines

des solides lors de leur mise en œuvre dans le test du 1-dodécène. Néanmoins, la température choisie ne doit pas être trop élevée car sinon il y aurait un risque qu'une transition de phase ne se produise selon l'alumine considérée. Dans le *Tableau VI-1*, les domaines de stabilité thermique des alumines testés sont reportés (*Figure VI-1*).

Tableau VI-1- Domaine de stabilité thermique des alumines de transition testées [1]

Alumine	Température d'apparition (°C)	Température de transition (°C)
Al- γ	450	800
Al- δ	800	920
Al- θ	920	1050
Al- η	280	830

Elles sont *a priori* toutes stables jusqu'à minimum 800 °C et donc peuvent être activées sans risque d'être structurellement modifiées jusqu'à cette température.

Dans le cadre de ces travaux, deux des alumines sélectionnées (γ et η) ont été activées à trois températures différentes, 150, 450 et 650 °C, de manière à pouvoir évaluer leur activité en fonction de la nature de leurs sites si toutefois le test au 1-dodécène s'avère adapté à ces différents sites ce qui sera vérifié par cette étude. Les deux autres ne l'ont été qu'à 450 °C.

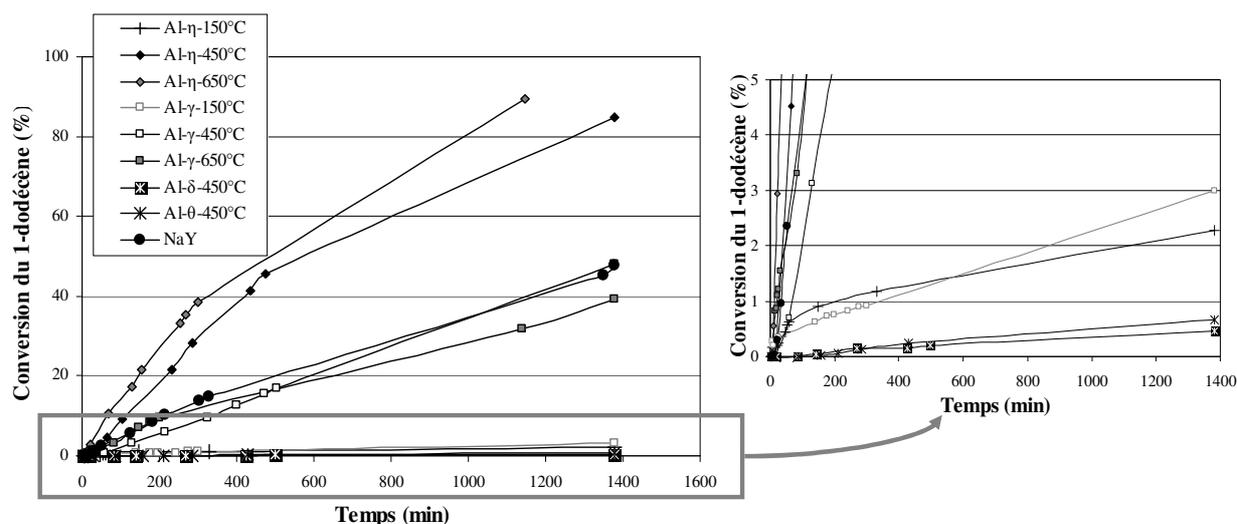
Les sites qui devraient être présents majoritairement à la surface des alumines, d'après la littérature sont les suivants :

- à 150 °C : sites OH basiques ;
- à 450 °C : sites Al³⁺ de Lewis et sites basiques O²⁻ ;
- à 650 °C : sites OH de Brønsted forts en faible quantité renforcés par sites de Lewis (sites X), sites de Lewis fonctionnant par paire et sites basiques O²⁻.

Le prétraitement est réalisé classiquement dans un four tubulaire, sous 30 l/h/g_{zco} d'azote à la température choisie pendant 2 h après une montée à 5 °C/min.

VI.2.2 Test au 1-dodécène

Pour le test, nous avons procédé de la même manière que pour les zéolithes : dans un réacteur batch, nous avons mis en suspension 3 g de solide dans 75 g de 1-dodécène sous agitation magnétique, sous argon et à 150 °C. Les courbes de conversion en fonction du temps et les vitesses initiales de réaction sont représentées et comparées avec celle de la NaY sur la *Figure VI-7*.



Solide	Surface spécifique (m ² /g)	Température d'activation (°C)	Vitesse initiale de réaction		Conversion (%)
			(mol/h/g)	(mol/h/m ²)	
Al-η	341	150	3,02x10 ⁻⁰⁴	8,86x10 ⁻⁰⁷	2,4
		450	8,41x10 ⁻⁰³	2,47x10 ⁻⁰⁵	87
		650	1,11x10 ⁻⁰²	3,26x10 ⁻⁰⁵	90
Al-γ	261	150	2,46x10 ⁻⁰⁴	9,43x10 ⁻⁷	3
		450	3,07x10 ⁻⁰³	1,18x10 ⁻⁰⁵	47
		650	3,02x10 ⁻⁰³	1,54x10 ⁻⁰⁵	40
Al-δ	133	450	n.d.	n.d.	0,7
Al-θ	75		n.d.	n.d.	0,6
NaY	838		4,32x10 ⁻⁰³	5,15x10 ⁻⁰⁶	47

Figure VI-7- Comparaison des courbes de conversion du 1-dodécène en fonction du temps pour les différentes alumines et pour la NaY

Pour toutes les alumines et quelle que soit leur température d'activation une certaine activité est détectée bien qu'elle soit parfois très faible. D'après les résultats obtenus pour les solides activés à 450 °C, l'alumine la plus acide de toutes est l'Al- η . Puis viennent l'Al- γ avec une activité proche de celle de la NaY et enfin l'Al- δ et l'Al- θ qui n'en ont presque pas. Ceci est attendu car l'Al- δ et l'Al- θ sont les plus stables et donc les plus difficiles à déshydroxyler.

L'influence de la température d'activation est très nettement mise en évidence pour les deux alumines Al- η et Al- γ : elle favorise la réactivité du solide. A 150 °C, l'activité (vitesse initiale de réaction et conversion) des alumines est très faible. Puis, elle augmente de manière significative si les solides sont traités à 450 °C ou 650 °C (peu de différences entre les deux températures en terme de vitesse initiale de réaction et conversion).

Les produits de la réaction d'isomérisation du 1-dodécène sur les alumines sont, comme dans le cas des zéolithes, des isomères de position de la double liaison dans leurs deux conformations cis et trans. Pour les deux alumines les plus actives, Al- η et Al- γ , activées à 450 et 650 °C, la distribution entre les produits 2-cis et 2-trans est étudiée de plus près (*Figure VI-8*). Pour celles activées à 150 °C et pour les deux autres alumines (l'Al- δ et l'Al- θ), les concentrations en produits sont si faibles que nous avons choisi de ne pas exploiter à ce point les résultats car l'erreur est très importante.

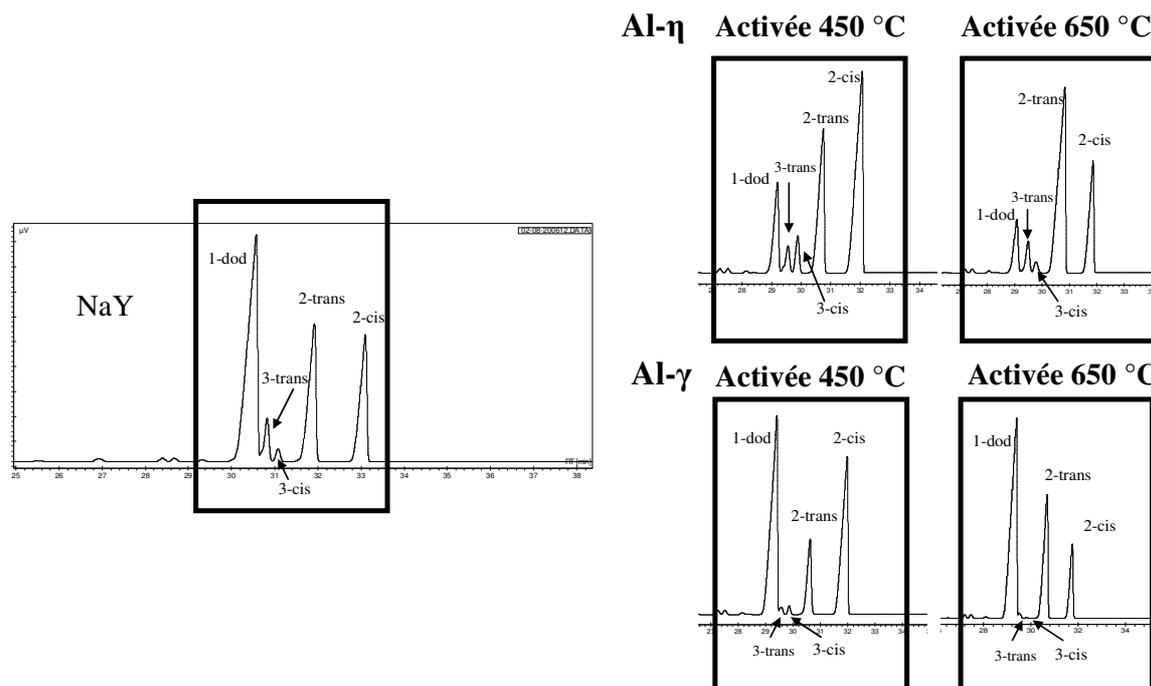


Figure VI-8- Chromatogrammes du milieu réactionnel à 24 h pour la NaY, l'Al- η et l'Al- γ

Selon la nature de l'alumine et son prétraitement, la proportion relative d'isomère cis formé par rapport à l'isomère trans varie. La sélectivité trans/cis pour le 2-dodécène est légèrement supérieure à 1 pour la NaY (valeur obtenue pour toutes les zéolithes testées quels que soient leur nature ou le traitement subi), inférieure à 1 pour les aluminés activés à 450 °C et très supérieure à 1 pour celles activés à 650 °C (Figure VI-9).

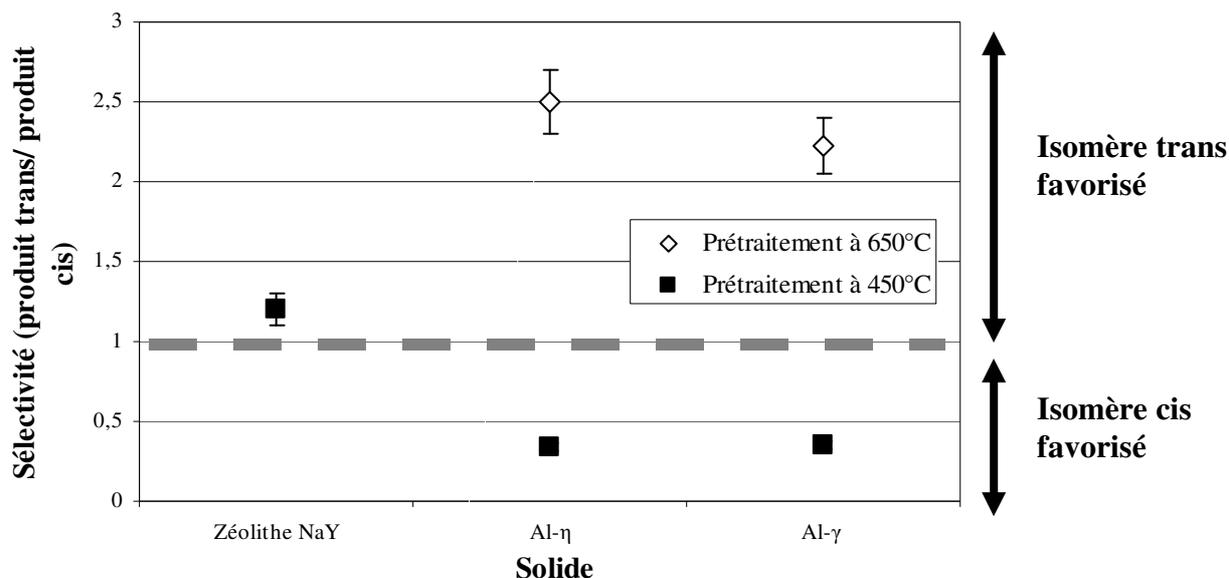


Figure VI-9- Sélectivité des produits 2-trans/2-cis obtenus dans la réaction d'isomérisation du 1-dodécène sur les Al-η et Al-γ activées à 450 et 650 °C et comparaison avec celle obtenue pour la NaY à iso-conversion (50 %)

Une telle variation dans la distribution des produits est souvent le reflet d'un mécanisme différent mis en jeu (cf. les résultats des études menées avec le 1-butène [13-19]). Ceci voudrait dire que dans le cas des alumines, les sites mis en jeu dans l'isomérisation du 1-dodécène ne sont pas des sites de Brönsted, sites identifiés comme sites actifs pour les zéolithes, et que selon la température de prétraitement des alumines, ils changent également de nature.

D'après les résultats de la littérature concernant le test au 1-butène [13-19], un rapport trans/cis proche de 1 reflèterait un mécanisme d'isomérisation sur les sites de Brönsted acides, un rapport trans/cis supérieur à 1 un mécanisme sur deux sites de Lewis acides et un rapport de sélectivité largement inférieure à 1 un mécanisme purement basique ou un mécanisme mettant en jeu un site acide de Lewis associé à un site basique. Pour les zéolithes, la participation à la réaction des sites de Brönsted a déjà été démontrée. Pour les alumines activées à 450 °C, on se situerait plutôt dans le cas de sites acido-basiques. En effet, nous rappelons que le MgO (solide basique) n'a montré qu'une activité résiduelle très faible (1 % de conversion après 24 h de réaction attribué à des sites de Brönsted résiduels à la surface) vis-à-vis de l'isomérisation du 1-dodécène (*Chapitre II- Développement de la réaction*

modèle) et il est donc peu probable que des sites basiques puissent transformer le 1-dodécène. Enfin, pour les alumines activées à 650 °C, l'isomérisation du 1-dodécène aurait lieu soit sur des sites de Lewis, probablement des aluminiums insaturés fonctionnant par paire. Cependant, des doutes subsistent dans la mesure où l'activité détectée pour le MgO activé à 700 °C était quasi nulle, c'est-à-dire l'acidité de Lewis par ses Mg^{2+} n'avait pas été détectée. Ces cations sont néanmoins des sites de Lewis plus faibles que les Al^{3+} . Une autre hypothèse est que les sites mis en jeu soient des sites OH de Brønsted résiduels forts, renforcés par des sites de Lewis (sites "X") comme cela a été proposé par *Knözinger et Ratnasamy* [12].

Les analyses des composés carbonés extraits au CH_2Cl_2 adsorbés à la surface des alumines Al- η et Al- γ activées à 450 °C après test renforcent l'hypothèse que, dans le cas des alumines, contrairement à celui des zéolithes, ce ne sont pas des sites de Brønsted qui entraînent l'isomérisation du 1-dodécène. En effet, contrairement au cas de la NaY, aucune des alumines activées à 450 °C ne conduit à la formation de dimères (C_{24}), et pourtant elles apparaissent comme au moins aussi actives que la NaY d'après leur vitesse initiale de réaction (*Figure VI-10*).

Du fait d'une dissolution difficile des alumines dans HF, la quantité de composés carbonés extraits par cet acide est très faible et leur identification n'a pas pu être réalisée.

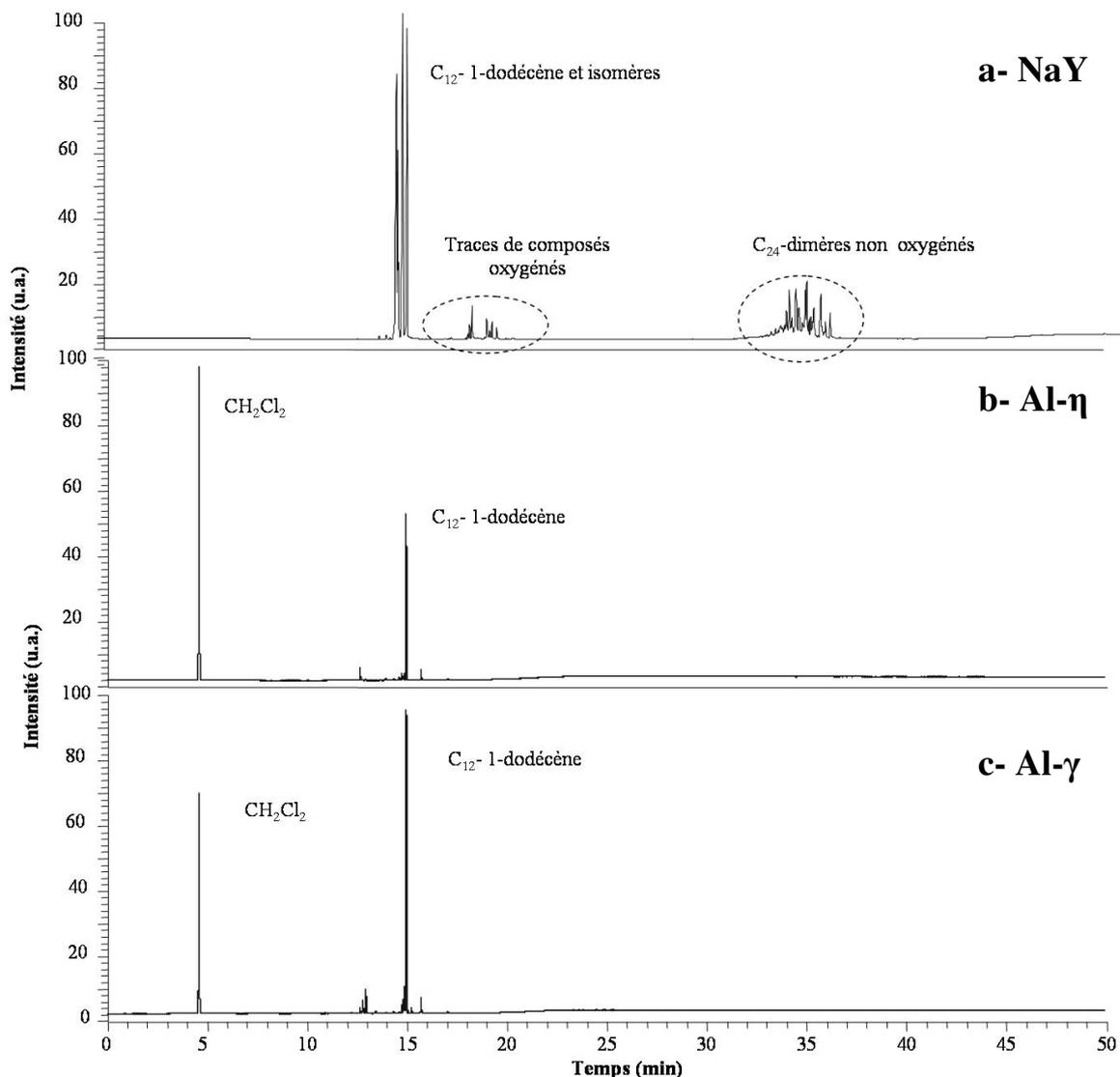


Figure VI-10- Chromatogrammes des composés extraits au CH₂Cl₂ des a) NaY activée à 450 °C, b) Al-η et c) Al-γ activées à 450 °C

Le dosage du taux de carbone de ces mêmes alumines, après le test, montre qu'elles contiennent beaucoup moins de composés carbonés adsorbés à leur surface que la NaY (Tableau V-7). En effet, les alumines possèdent moins de surface et porosité que les zéolithes.

De plus, moins les alumines sont actives et moins il y a d'adsorption de composés à leur surface. Ces derniers se fixeraient donc probablement sur les sites actifs mais via des

Chapitre VI- Extension du test aux alumines

interactions assez faibles puisque la majorité des composés sont extraits au CH_2Cl_2 alors que les sites sont probablement localisés dans la porosité.

Tableau VI-2- Taux de carbone dans les alumines η , γ , δ et θ activées à 450 °C après réaction au 1-dodécène avant et après extraction au CH_2Cl_2

Solide	% C avant extraction au CH_2Cl_2 (m/m%)	% C après extraction au CH_2Cl_2 (m/m%)	% C extrait au CH_2Cl_2 (m/m%)	% composés extrait au CH_2Cl_2
NaY	30	1,5	28,5	95
Al- η	5	1	4	79
Al- γ	6	1,5	4,5	76
Al- δ	1	0,5	0,5	46
Al- θ	0,5	0,3	0,2	60

Il serait intéressant de réaliser également ces analyses pour les alumines activées à 150 et 650 °C afin de définitivement confirmer l'absence de sites de Brønsted et valider que le test au 1-dodécène est un test sensible aux sites acides qu'ils soient de type Brønsted ou Lewis.

VI.3 Conclusion

D'après le test d'isomérisation du 1-dodécène, les alumines de transition étudiées présentent des acidités différentes qui semblent, dans une même filiation, diminuer avec la diminution du taux de déshydratation. L'Al- η est la plus active, suivie par l'Al- γ , puis par les Al- δ et Al- θ . Ces deux dernières sont quasiment inactives, probablement car elles sont plus stables et donc plus difficiles à déshydroxyler. Par ailleurs, l'activité des alumines augmente avec la température de prétraitement. Activées à 150 °C les alumines ne présentent pas vraiment d'activité. Ceci est cohérent dans la mesure où les surfaces de ces solides sont principalement recouvertes de sites Al-OH basiques et que le test du MgO montre que les sites basiques ne permettent pas d'isomériser le 1-dodécène. En revanche, après activation à 450 et 650 °C, leur réactivité devient assez importante. Bien qu'elle soit dans les deux cas du même ordre de grandeur, elle ne résulte pas de la mise en jeu des mêmes sites qui sont également autres que

ceux des zéolithes (acides de Brönsted). En effet, bien que dans tous les cas, les produits obtenus soient des isomères de position de la double liaison et cis/trans du 1-dodécène ils le sont dans des proportions relatives variables. Notamment, la sélectivité trans/cis passe de 1 pour les zéolithes, à inférieur à 1 pour les alumines activées à 450 °C et très supérieure à 1 pour les alumines activées à 650 °C. En se reportant aux résultats de la littérature obtenus avec le test d'isomérisation du 1-butène, des rapports trans/cis inférieurs à 1 impliqueraient la présence de sites soit basiques, soit des sites acides de Lewis et basiques combinés (un site de Lewis à proximité d'un oxygène basique). Comme le MgO, matériau basique, ne montre qu'une activité résiduelle très faible dans le test du 1-dodécène attribué à des sites de Brönsted résiduels, il semblerait que les sites purement basiques ne soient pas capables d'isomériser le 1-dodécène dans les conditions du test. Donc, dans les alumines activées à 450 °C, les sites mis en jeu seraient une paire de sites acides et basiques impliqués dans un mécanisme concerté. Au-delà de 450-500 °C, les surfaces sont tellement déshydroxylées que les sites restants sont des sites de Lewis et des sites "X" (association de vacances d'oxygène et d'aluminium insaturés autour d'un OH résiduel).

L'étude de plusieurs alumines de transition a donc permis de montrer que le test d'isomérisation du 1-dodécène est sensible aux sites acides qu'ils soient de type Brönsted ou Lewis et peut donc être étendu à tout solide peu actif même autre que zéolithique tant qu'il présente une activité de type acide. Pour totalement valider ce résultat, il serait intéressant de tester une zéolithe NaY partiellement desaluminée, c'est-à-dire possédant quelques sites aluminium extra-réseau réputés avoir une activité de Lewis non négligeable. Ceci permettrait de choisir parmi nos deux hypothèses concernant le type de sites mis en jeu dans les alumines activées à 650 °C.

VI.4 Références Bibliographiques

- [1] C. Marcilly, *Catalyse Acido-Basique- Application au Raffinage et à la Pétrochimie* vol. 1. Editions Technip, Paris (2008) 59-136
- [2] E. Mathonneau, *Thèse- Université de Caen* (2003)
- [3] J. F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J. P. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landeghem, *Applied Heterogeneous Catalysis*, Editions Technip, Paris (1987)
- [4] G. Martino, P. Courty, C. Marcilly, *Handbook of Heterogeneous Catalysis* vol. 4. (Ed. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth; J. Weitkamp) John Wiley&Sons, New York (1997) 1802-1818
- [5] J. T. Richardson, *Principles of Catalysis Development*, Plenum press, New York-London (1989)
- [6] B. C. Lippens, *Thèse- Université de Delft* (1961)
- [7] P. Nortier, *Appl.Catal.*, **61** (1991) 149
- [8] S. Soled, *J.Catal.*, **81** (1983) 252
- [9] P. Euzen, M. Bellotto, B. Rebours, *Rapport interne IFP n° 43764* (2008)
- [10] C. John, N. Alma, G. Hays, *Appl.Catal.*, **6** (1982) 341
- [11] C. Marcilly, *Catalyse Acido-Basique- Application au Raffinage et à la Pétrochimie* vol. 1. Editions Technip, Paris (2003) 5-58
- [12] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal.Rev.Sci.Eng.*, **17** (1978) 31
- [13] J. Weitkamp, *Proc. 5th Int. Zeolite Conf.*, Heyden, London (1980)
- [14] G. B. McVicker, G. M. Kramer, J. J. Ziemiak, *J.Catal.*, **83** (1983) 286
- [15] H. Rastelli, B. M. Lok, J. A. Duisman, D. E. Earls, J. T. Mullkaupt, *Canad.J.Chem.Eng.*, **60** (1982) 44
- [16] J. Blanco, A. Ramos, J. Soria, *J.Catal.*, **54** (1978) 365
- [17] M. Guisnet, *Stud.Surf.Sci.Catal.*, **20** (1985) 283

- [18] G. A. Fuentes, B. C. Gates, *J.Catal.*, **76** (1982) 440
- [19] C. Bearez, F. Chevalier, M. Guisnet, *React.Kinet.Catal.Lett.*, **22** (1983) 405
- [20] M. Baird, J. Lunsford, *J.Catal.*, **26** (1972) 440
- [21] C. Chang, W. C. Conner, R. J. Roker, *J.Phys.Chem.*, **77** (1973) 1887
- [22] Y. Nakano, T. Ikuza, H. Hattori, K. Tanabe, *J.Catal.*, **57** (1979) 1
- [23] H. Gerbich, W. Hall, *J.Catal.*, **5** (1966) 99
- [24] J. Medena, *J.Catal.*, **37** (1975) 91
- [25] H. Gerbich, W. Hall, *J.Catal.*, **5** (1966) 99
- [26] M. Guisnet, J. L. Lemberon, G. Perot, R. Maurel, *J.Catal.*, **48** (1977) 166
- [27] H. Gerbich, W. Hall, *J.Catal.*, **5** (1966) 99

Chapitre VII

Conclusions et perspectives

Chapitre VII Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de développer un test capable de caractériser finement l'acidité faible de solides tels que les zéolithes cationiques dans des conditions proches de celles de procédés industriels comme la séparation d'isomères du xylène ou d'alcanes linéaires d'une charge kérosène. Il a été atteint par la mise au point d'un test basé sur la réaction d'isomérisation du 1-dodécène, molécule très réactive.

Cette réaction présente l'avantage d'être simple, de premier ordre et sans limitations diffusionnelles lorsqu'elle est appliquée à des zéolithes du type faujasite Y. L'activité du solide est estimée directement à partir des courbes de conversion du 1-dodécène via principalement la vitesse initiale de réaction mais également par la conversion atteinte et le nombre d'isomères formés à un temps de réaction fixé. A partir des sélectivités trans/cis, un type de sites, voire un mécanisme, peuvent être proposés. Néanmoins, le meilleur moyen de s'assurer de la présence de sites de Brønsted est d'extraire les composés adsorbés sur les solides en sortie de test et de vérifier s'ils correspondent pour certains à des dimères et/ou trimères, espèces dites ne pouvoir se former que via un carbocation c'est-à-dire en présence de H^+ . Cette analyse post-test permet simultanément d'avoir une idée de la localisation et/ou de la force des sites. En effet, des composés occupant la porosité mais sans y être adsorbés ou adsorbés sur des sites de surface externe sont facilement extractibles et donc une extraction au CH_2Cl_2 est suffisante. Au contraire, la désorption de ceux adsorbés sur des sites dans les pores nécessite souvent une dissolution préalable de la matrice zéolithique avant de pouvoir être récupérés.

Grâce à ce test, une activité résiduelle de la NaY, zéolithe très peu acide (pas de sites visibles par les méthodes physico-chimiques) a pu être détectée puis identifiée. Elle serait due à la présence de sites H^+ résiduels à sa surface externe, probablement créés lors de sa préparation. En effet, les NaY commerciales apparaissent plus acides que celles préparées dans nos laboratoires ; or il est probable qu'industriellement, les conditions de synthèse soient moins bien contrôlées et que donc davantage de défauts de surface soient formés.

Chapitre VII- Conclusions et perspectives

La nature des sites est, quant à elle, confirmée par les tests de zéolithes plus acides que la NaY obtenues par échange de quelques cations Na^+ de la NaY par des H^+ (série NaHY faiblement échangée) : nous constatons que le fait d'introduire des sites de Brønsted induit une augmentation la réactivité du solide tout en conduisant aux mêmes types de produits et à la même sélectivité entre les produits notamment trans/cis. En comparant l'activité de la NaY avec celles des NaHY très faiblement échangés, nous sommes parvenus à estimer la quantité totale de sites de la NaY qui serait de $6,0 \times 10^{-6}$ mol eq. $\text{H}^+/\text{g}_{\text{zeo}}$ (1 eq. H^+ par 730 atomes de aluminium).

Parallèlement, des essais de neutralisation des sites actifs par lavage à la NaOH à différentes concentrations se sont avérés efficaces pour diminuer voire annuler l'activité résiduelle de la NaY. Outre de confirmer une nouvelle fois que les sites actifs sont probablement des sites de Brønsted, ce résultat nous montre qu'il existe un moyen simple d'éliminer l'activité résiduelle de nos adsorbants si besoin est.

Comme précisé précédemment, la localisation des sites acides de la NaY en surface externe a été proposée à partir de la détection de dimères uniquement dans les solutions d'extraction au CH_2Cl_2 alors que pour les NaHY, la majeure partie des dimères et même des trimères ne sont récupérés qu'après dissolution de la zéolithe, c'est-à-dire qu'ils étaient adsorbés dans les pores. Enfin, un traitement spécifique de la surface externe par dépôt de TEOS, molécule volumineuse, permet de préciser que tous les sites ne possèdent pas la même accessibilité. En effet, cette passivation est incomplète : certains sites sont soit trop proches, soit dans des niches ou des cages affleurant la surface externe, les rendant non accessibles pour le TEOS (gêne stérique).

Pour se rapprocher encore davantage de certaines procédures industrielles nous avons testé la NaY 1) sous atmosphère non inerte (air) de manière à simuler un non dégazage des charges et 2) partiellement hydratée (ceci est souvent le cas pour permettre une meilleure diffusion des molécules dans la porosité).

Testée sous air, la NaY présente la même vitesse initiale de réaction que sous argon mais une conversion très inférieure à 100 % ; ceci est attribué à l'adsorption irréversible de composés

Chapitre VII- Conclusions et perspectives

oxygénés dans la porosité interne de la zéolithe et à sa surface externe, d'où un bouchage de la porosité et une désactivation et/ou un empêchement d'accès aux non accessibilité des sites. La formation de ces composés oxygénés serait le résultat de la mise en présence simultanée d'oléfines, de Na^+ et d'oxygène dans un système en température. En effet, dans la littérature, certains auteurs proposent que les zéolithes cationiques pourraient catalyser des réactions basiques d'oxydation en favorisant la formation d'espèces radicalaires qui pourraient réagir avec la double liaison d'un alcène. Bien qu'en général quelle que soit la zéolithe, ce phénomène est d'autant plus marqué que le solide est peu actif vis-à-vis des réactions d'isomérisation et de dimérisation. En effet, pour la NaHY qui possède plus de sites de Brönsted que la NaY, c'est la réaction d'isomérisation qui semble être favorisée en détriment de la réaction d'oxydation. Ceci est cohérent avec la littérature qui dit que les zéolithes cationiques sont de meilleurs catalyseurs d'oxydation que les zéolithes protonées. En tout état de cause l'utilisation de charges non dégazées risque fortement de rendre la zéolithe inadaptée à être utilisée en tant qu'adsorbant.

La présence de l'eau conduit, quant à elle, à une diminution de l'activité du solide mais de manière temporaire quand la NaY est complètement déshydratée par activation à 450 °C puis re-hydratée et permanente quand elle n'est que partiellement déshydratée (activation à température inférieure à 450 °C). Dans le premier cas, l'eau ré-adsorbée le serait faiblement sur les sites de la surface externe : au cours du test, les molécules de l'eau migreraient dans les pores libérant ainsi les sites actifs. Dans le second cas, les molécules d'eau résiduelles seraient fortement adsorbées et provoqueraient en présence de 1-dodécène la formation d'un complexe site acide/eau/oléfine qui conduirait à la désactivation des sites. Comme précédemment, cette influence de l'eau est la même pour les solides plus actifs (NaHY) mais dans une moindre mesure. D'après ces résultats, l'hydratation partielle des adsorbants, si elle est effectuée par réhydratation, leur est bénéfique car elle réduit leur réactivité sans bouchage de l'adsorbant comme lors de la présence d'oxygène dans la charge.

L'échange des Na^+ par des cations monovalents comme le Li^+ et le K^+ n'induit pas d'augmentation de l'activité globale de la NaY en terme de conversion du 1-dodécène bien que la formation de quelques sites dans la porosité interne semble avoir lieu (formation de dimères dans la porosité). Ces sites sont probablement créés au moment de l'échange ionique en milieu

Chapitre VII- Conclusions et perspectives

aqueux par échange de quelques cations par des protons présents dans l'eau. En revanche, l'échange avec des cations multivalents (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} et La^{3+}) entraîne une augmentation très importante de l'activité de la NaY du départ qui semble rester d'origine protonique (formations de dimères et trimères dans la porosité du solide). Cependant, aucun site OH n'est identifié par IR. Une des hypothèses possibles est qu'il s'agisse de OH non classiques localisés sur des cations multivalents avec un faible coefficient d'extinction provenant de la dissociation partielle d'eau sur les cations multivalents entraînant l'apparition d'un complexe $\text{M}^{n+}/\text{eau}/\text{zéolithe}$ sans création de Al-OH-Si. La présence de telles espèces pourrait expliquer la formation observée de composés oxygénés.

De manière à neutraliser les sites créés par échange avec des cations multivalents, nous avons fait le même raisonnement que pour la NaY : si les sites actifs sont des sites de Brönsted, un lavage basique devrait permettre de les neutraliser. Or, contrairement aux cas des NaY et NaHY, un lavage à la soude en milieu aqueux est inefficace. Pour pouvoir neutraliser les zéolithes, il faut les traiter par de la soude dissoute dans un solvant organique anhydre comme de l'éthanol. Il est donc probable que les sites actifs proposés soient neutralisés par les bases mais se forment par la suite au moment des activations thermiques s'il reste des molécules d'eau dans la zéolithe. Ceci est confirmé par le fait que l'activité devient quasi nulle si la procédure d'échange ionique est réalisée en milieu organique anhydre.

Enfin, pour essayer d'étendre le champ d'application de notre test d'isomérisation du 1-dodécène, nous avons testé une série d'alumines connues (types de sites potentiels et réactivité relative). Les résultats obtenus montrent que comme attendu, l'activité décroît selon : $\text{Al-}\eta > \text{Al-}\gamma > \text{Al-}\delta > \text{Al-}\theta$ et qu'elle augmente avec la température de prétraitement, c'est-à-dire avec le taux de déshydroxylation des alumines. Cependant, d'après la littérature, la nature des sites actifs changent selon le traitement thermique subi. Or ceci est également mis en évidence par notre test à travers une variation de la sélectivité 2-trans/2-cis. Le test au 1-dodécène semble donc être adapté pour caractériser toute activité acide quelle soit de type Brönsted ou Lewis.

Pour la suite de ce travail, plusieurs études sont envisagées. Notamment un paramètre important est la mise en forme de l'adsorbant. Pour éviter des pertes de charge trop

Chapitre VII- Conclusions et perspectives

importantes dans les procédés, les zéolithes sont souvent utilisées sous forme de granulés, d'extrudés, de billes, etc. La mise en forme autant que la nature du liant (alumine, argile...) pourraient avoir un rôle non négligeable sur la réactivité résiduelle de l'adsorbant et l'influence de l'une comme l'autre serait à évaluer.

Des essais préliminaires sur des solides mises en forme ont fourni des résultats assez encourageants : notre test serait adapté à l'étude de solides de type industriel et une mise en oeuvre in situ est envisageable.

Annexes

Annexe A Échange ionique

L'échange ionique [1, 2] est obtenu par la mise en contact de la zéolithe avec une solution aqueuse d'un sel contenant le cation à introduire. L'ensemble est maintenu sous agitation à une température donnée et pendant un temps fixé. La zéolithe échangée est séparée par filtration de la phase aqueuse, lavée à l'eau déminéralisée et séchée. La phase aqueuse et/ou la zéolithe sont analysées pour s'assurer que l'échange ionique a bien eu lieu et déterminer le taux d'échange obtenu.

Chaque zéolithe selon sa structure, la nature, la taille et la charge des cations échangés se comporte de manière singulière vis-à-vis de l'échange ionique. Celui-ci est également influencé par la température d'échange, la concentration des cations en solution, la nature de l'anion associé, du solvant, etc...

L'échange ionique dans les zéolithes correspond à un équilibre qui est traduit par $bA_S^{a+} + aB_Z^{b+} \Leftrightarrow bA_Z^{a+} + aB_S^{b+}$ avec Z et S, les indices informant sur la localisation des cations A et B respectivement dans la zéolithe et dans la solution.

Les fractions équivalentes des cations A et B dans la zéolithe à l'état d'équilibre, Z_A et Z_B sont définies par les *Équation 7* et *Équation 8*:

$$Z_A = \frac{a \cdot n(A^{a+})_{zeo}^{eq}}{a \cdot n(A^{a+})_{zeo}^{eq} + b \cdot n(B^{b+})_{zeo}^{eq}} \quad \text{Équation 7}$$

et

$$Z_B = \frac{b \cdot n(B^{b+})_{zeo}^{eq}}{a \cdot n(A^{a+})_{zeo}^{eq} + b \cdot n(B^{b+})_{zeo}^{eq}} \quad \text{Équation 8}$$

avec $n(A^{a+})_{zeo}^{eq}$ et $n(B^{b+})_{zeo}^{eq}$ le nombre de moles des cations respectivement A et B dans la zéolithe. Le dénominateur correspond à la capacité d'échange ionique, Q , de la zéolithe.

Annexe A- Échange ionique

Les fractions équivalentes des cations en solution à l'état d'équilibre peuvent être calculées par les *Équation 9* et *Équation 10*:

$$S_A = \frac{a \cdot n(A^{a+})_{sol}^{eq}}{a \cdot n(A^{a+})_{sol}^{eq} + b \cdot n(B^{b+})_{sol}^{eq}} \quad \text{Équation 9}$$

et

$$S_B = \frac{b \cdot n(B^{b+})_{sol}^{eq}}{a \cdot n(A^{a+})_{sol}^{eq} + b \cdot n(B^{b+})_{sol}^{eq}} \quad \text{Équation 10}$$

avec $n(A^{a+})_{sol}^{eq}$ et $n(B^{b+})_{sol}^{eq}$ le nombre de mole des cations respectivement A et B en solution.

Si le nombre total de cations du système est constant, la connaissance pour un type de cations de sa fraction équivalente dans la zéolithe et en solution suffit pour décrire l'équilibre d'échange ionique à une température donnée.

Le facteur de séparation représentatif de l'affinité de la zéolithe pour l'un ou l'autre des deux cations est alors défini par l'*Équation 11*:

$$\alpha_B^A = \frac{Z_A \cdot S_B}{Z_B \cdot S_A} \quad \text{Équation 11}$$

Quand le facteur de séparation, α_B^A est supérieur à 1, la zéolithe échange préférentiellement le cation B par le cation A.

Le comportement de la zéolithe peut être représenté par une isotherme d'échange cationique permettant d'accéder à la répartition des ions dans la zéolithe et dans la solution à l'équilibre (*Figure A-1*).

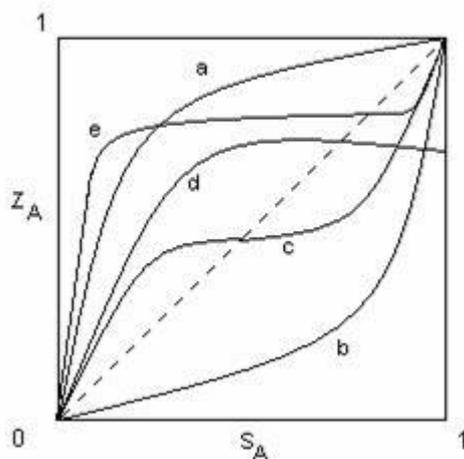


Figure A-1- Types d'isothermes d'échange ionique possibles [2]

On distingue cinq types d'isothermes.

L'isotherme de type *a* est représentative d'un système où l'échange est en faveur du cation A sur la totalité du domaine de composition cationique de la zéolithe.

En revanche, l'isotherme de type *b* est représentative d'un système où l'échange du cation B par le cation A est défavorable.

L'isotherme *c* est intermédiaire entre les isothermes *a* et *b* : lorsque la fraction équivalente du cation A est faible, la sélectivité de l'échange est en faveur de celui-ci mais quand cette fraction augmente, la sélectivité s'inverse.

L'isotherme *d* représente le cas typique d'un équilibre où l'échange du cation B par le cation A est favorable mais limité. La présence d'une valeur limite du taux d'échange peut être due à un effet de taille. Pour les faujasites, par exemple, les isothermes d'échange du Na^+ par des cations Cs^{2+} et Ba^{2+} , n'atteignent pas toujours 100 % d'échange. Cependant, le taux d'échange peut parfois être amélioré en augmentant le temps de contact ou la température. Dans le cas du Ba^{2+} , le taux d'échange passe en effet de 80 à 100 % quand la température est élevée de 25 à 50 °C. A 25 °C, les ions Ba^{2+} n'ont probablement pas suffisamment d'énergie cinétique pour diffuser dans les cages sodalites, ou encore le diamètre de la sphère d'hydratation de Ba^{2+} peut être sensiblement supérieur à celui des fenêtres hexagonales des cages sodalites [2]. Il en

va de même lorsqu'on veut introduire des protons du fait de la taille importante des ions NH_4^+ qui ont parfois des difficultés à accéder aux sites les plus confinés.

L'isotherme e présente une hystérésis qui, dans certains cas, traduit la formation d'une phase secondaire.

Si l'isotherme d'échange est connue, il est possible de viser un taux d'échange précis en préparant une solution de concentration adéquate en cations à introduire. Le détail des calculs est donné ci-après pour le cas des cations mono- puis multivalents dans une faujasite de formule $\text{Na}_{52}\text{Si}_{140}\text{Al}_{52}\text{O}_{384}$.

A1 Calcul de la masse de sel à utiliser : cas des cations monovalents

L'échange Na^+/A^+ où A^+ est un cation monovalent est décrit par la réaction $(\text{Na}^+)_{\text{zeo}} + (\text{A}^+)_{\text{sol}} \rightarrow (\text{Na}^+)_{\text{sol}} + (\text{A}^+)_{\text{zeo}}$. Si le volume de la solution est constant, les fractions en cations A^+ à l'équilibre dans la zéolithe et en solution s'expriment selon les *Équation 12* et *Équation 13* (expressions équivalentes pour le cation Na^+) :

$$Z_A = \frac{n(\text{A}^+)_{\text{zeo}}^{eq}}{n(\text{A}^+)_{\text{zeo}}^{eq} + n(\text{Na}^+)_{\text{zeo}}^{eq}} \quad \text{Équation 12}$$

$$S_A = \frac{n(\text{A}^+)_{\text{sol}}^{eq}}{n(\text{A}^+)_{\text{sol}}^{eq} + n(\text{Na}^+)_{\text{sol}}^{eq}} \quad \text{Équation 13}$$

Il s'agit à présent de relier S_A à la masse de sel à utiliser définie par :

$$m_{\text{Sel}} = n(\text{A}^+)_{\text{sol}}^{ini} \times M_{\text{Sel}} \quad \text{Équation 14}$$

ainsi qu'aux rapports molaires des cations et à la quantité de cations sodium dans la zéolithe à l'équilibre (seule donnée expérimentale).

L'application du principe de conservation de la matière implique que :

Annexe A- Échange ionique

$$n(A^+)_{sol}^{ini} = n(A^+)_{sol}^{eq} + n(A^+)_{zeo}^{eq} \quad \text{Équation 15}$$

La quantité de cations A^+ dans la zéolithe à l'équilibre s'obtient à partir du principe d'électroneutralité :

$$n(A^+)_{zeo}^{eq} + n(Na^+)_{zeo}^{eq} = n(Al^{3+})_{zeo} \quad \text{Équation 16}$$

En introduisant l'Équation 16 dans l'Équation 12, et en la transformant on aboutit à :

$$n(A^+)_{zeo}^{eq} = Z_A \times (n(Na^+)_{zeo}^{eq} + n(A^+)_{zeo}^{eq}) = Z_A \times n(Al^{3+})_{zeo} \quad \text{Équation 17}$$

Si la solution initiale ne contient que des cations A^+ , les cations sodium présents dans la solution à l'équilibre ne peuvent provenir que de l'échange : à chaque cation A^+ introduit dans la zéolithe, un cation sodium est rejeté :

$$n(Na^+)_{sol}^{eq} = n(A^+)_{zeo}^{eq} \quad \text{Équation 18}$$

Donc l'Équation 13 devient :

$$n(A^+)_{sol}^{eq} = \frac{S_A}{1 - S_A} \times n(A^+)_{zeo}^{eq} \quad \text{Équation 19}$$

En reportant l'Équation 19 et l'Équation 17 dans l'Équation 15, on aboutit à :

$$n(A^+)_{sol}^{ini} = \frac{Z_A \times n(Al^{3+})_{zeo}}{1 - S_A} \quad \text{Équation 20}$$

A2 Calcul de la masse de sel à utiliser : cas des cations multivalents

La principale différence avec le cas des cations monovalents est qu'il faut prendre en compte les différences de valence. Les rapports molaires s'expriment selon l'Équation 21 et selon l'Équation 22 :

$$Z_B = \frac{b \times n(Ca^{b+})_{zeo}^{eq}}{b \times n(Ca^{b+})_{zeo}^{eq} + n(Na^+)_{zeo}^{eq}} \quad \text{Équation 21}$$

$$S_{Ca} = \frac{b \times n(Ca^{b+})_{sol}^{eq}}{b \times n(Ca^{b+})_{sol}^{eq} + n(Na^+)_{sol}^{eq}} \quad \text{Équation 22}$$

Le maintien de la neutralité du solide entraîne :

$$b \times n(B^{b+})_{zeo}^{eq} + n(Na^+)_{zeo}^{eq} = n(Al^{3+})_{zeo} \quad \text{Équation 23}$$

On cherche à déterminer le nombre de moles initiales de cations nécessaires pour obtenir un certain Z_B , sachant que l'application du principe de conservation de la matière implique que :

$$n(B^{b+})_{sol}^i = n(B^{b+})_{sol}^{eq} + n(B^{b+})_{zeo}^{eq} \quad \text{Équation 24}$$

Il s'agit donc d'exprimer ce nombre de moles en fonction des rapports molaires des cations et du nombre de moles de cations sodium et/ou multivalents B^{b+} dans la zéolithe à l'équilibre (dosage en parallèle des deux types de cations).

Le nombre de moles de cations multivalents B^{b+} dans la zéolithe à l'équilibre s'obtient par transformation de l'Équation 21 :

$$n(B^{b+})_{zeo}^{eq} = \frac{Z_B \times (n(Na^+)_{zeo}^{eq} + b \times n(B^{b+})_{zeo}^{eq})}{b} = \frac{(Z_B \times n(Al^{3+})_{zeo})}{b} \quad \text{Équation 25}$$

et celui en solution par celle de l'Équation 22 :

$$n(B^{b+})_{sol}^{eq} = \frac{S_B}{1 - S_B} \times n(Na^+)_{sol}^{eq} \quad \text{Équation 26}$$

Annexe A- Échange ionique

Si la solution initiale ne contient que des cations B^{b+} , les cations sodium présents dans la solution à l'équilibre ne peuvent provenir que de l'échange : à chaque cation B^{b+} introduit dans la zéolithe, b cations sodium sont rejetés :

$$n(Na^+)_{sol}^{eq} = b \times n(B^{b+})_{zeo}^{eq} \quad \text{Équation 27}$$

Donc l'Équation 26 devient :

$$n(B^{b+})_{sol}^{eq} = \frac{S_{Ca}}{1 - S_{Ca}} \times n(B^{b+})_{zeo}^{eq} \quad \text{Équation 28}$$

Ainsi, on aboutit à l'Équation 29.

$$n(B^{b+})_{sol}^i = \frac{Z_B \times n(Al^{3+})_{zeo}}{(1 - S_{Ca}) \times b} \quad \text{Équation 29}$$

Annexe B DRX des NaY synthétisées à l'IFP

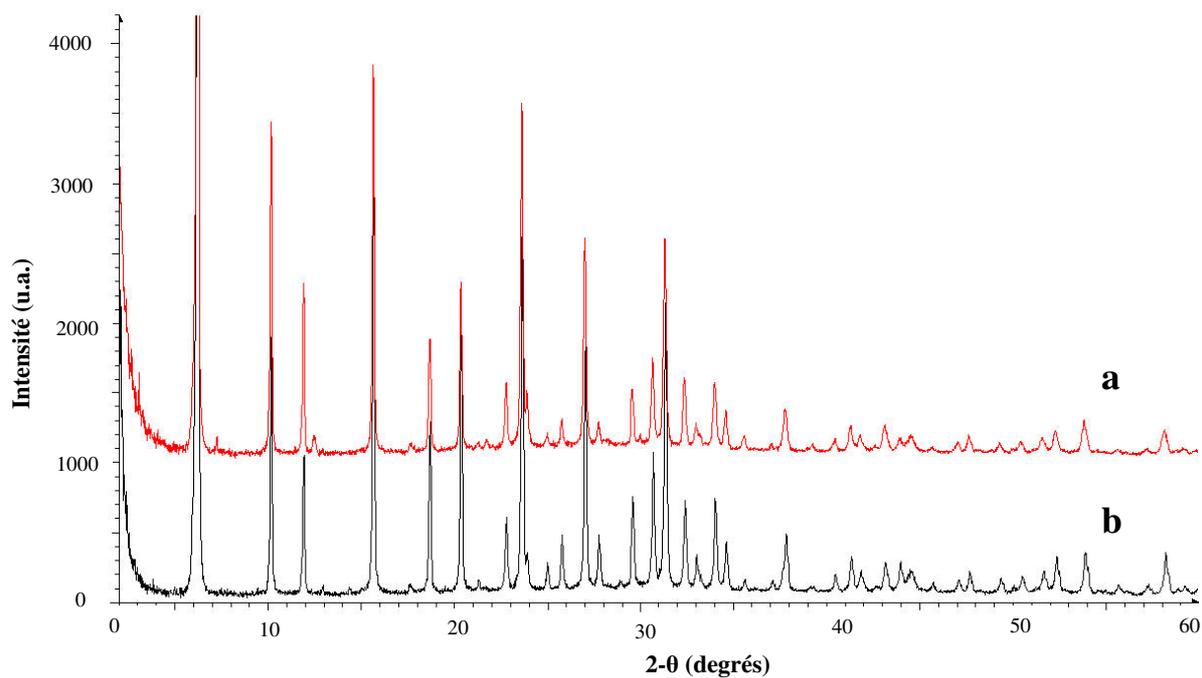


Figure B-1- Diagrammes de diffraction des rayons X de la zéolithe NaY synthétisée à l'IFP en statique (a) et de celle de chez Zeolyst (b)

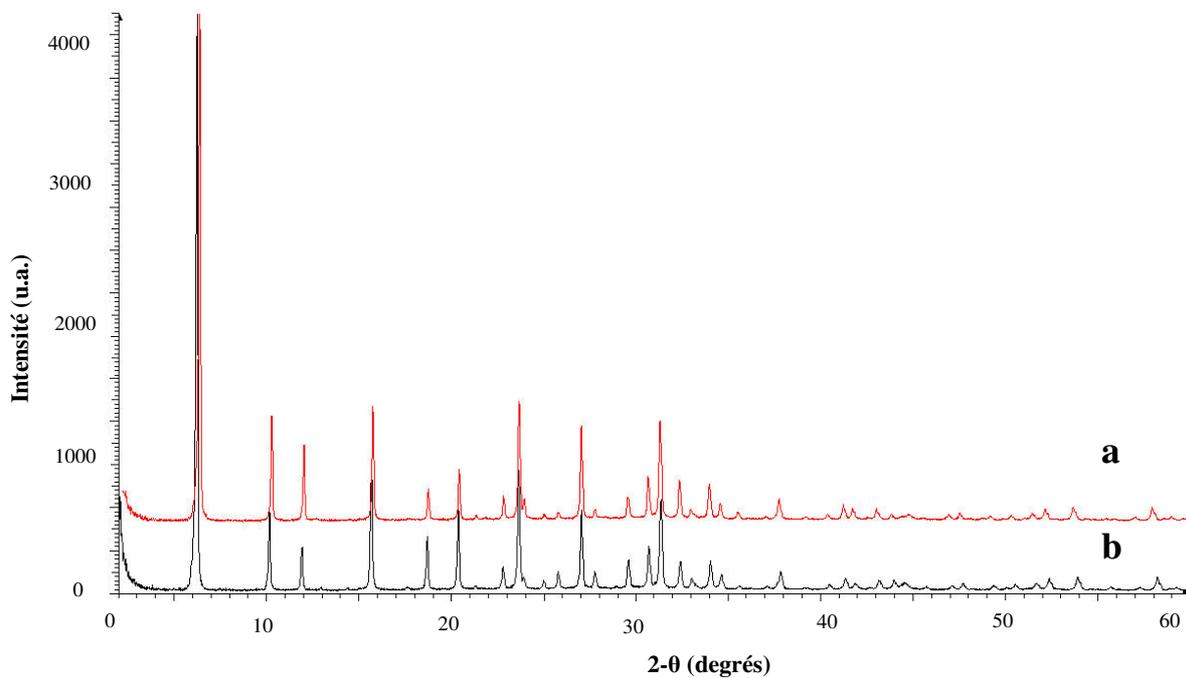


Figure B-2- Diagrammes de diffraction des rayons X de la zéolithe NaY synthétisée à l'IFP en milieu agitée (a) et de celle de chez Zeolyst (b)

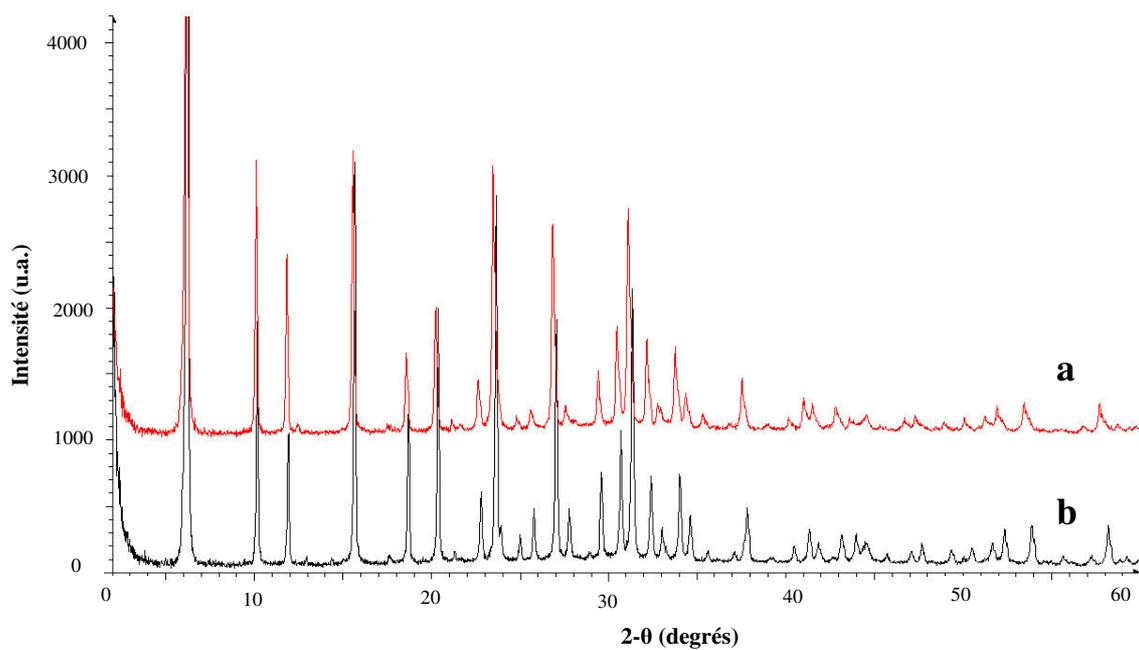


Figure B-3- Diagrammes de diffraction des rayons X de la zéolithe NaY synthétisée à l'IFP en milieu agité à partir des germes de zéolithe NaY de chez Zeolyst (a) et de celle de chez Zeolyst (b)

Annexe C Équilibre Thermodynamique

En thermodynamique, un système est en équilibre quand il l'est à la fois thermiquement, mécaniquement et chimiquement. Un système est à l'équilibre chimique lorsque les variables qui le décrivent (température, pression, activités chimiques des réactifs et des produits) sont homogènes dans tout le système et restent constantes au cours du temps.

L'état local d'un système en équilibre thermodynamique est déterminé par les valeurs de ses paramètres intensifs, comme la pression ou la température. Plus spécifiquement, l'équilibre thermodynamique est caractérisé par le minimum d'un potentiel thermodynamique, comme :

- l'énergie libre de Helmholtz (A) pour les systèmes à température et volume constants : $A = U - TS$
- l'enthalpie libre de Gibbs (G) pour les systèmes à pression et température constantes : $G = H - TS$.

Pour le calcul de l'équilibre thermodynamique de notre système, nous avons utilisé le programme *Pro II*. Cependant, faute de données thermodynamiques pour le 1-dodécène et ses isomères, nous avons fait la simulation de l'isomérisation du 1-octène (oléfine la plus longue pour laquelle nous disposons de données thermodynamiques) à différentes températures et à la pression atmosphérique (*Figure C-1*). A l'équilibre thermodynamique, la quantité de 1-octène est très faible dans le mélange réactionnel, 1 % pour la réaction à 150 °C. Pour des oléfines plus longues, comme le 1-dodécène, la quantité résiduelle devrait être encore plus faible, c'est-à-dire que la conversion à l'équilibre thermodynamique pourra être considérée de 100 %.

Les isomères trans sont toujours obtenus en quantités supérieures aux cis : ce sont donc les produits thermodynamiques.

Annexe C- Équilibre Thermodynamique

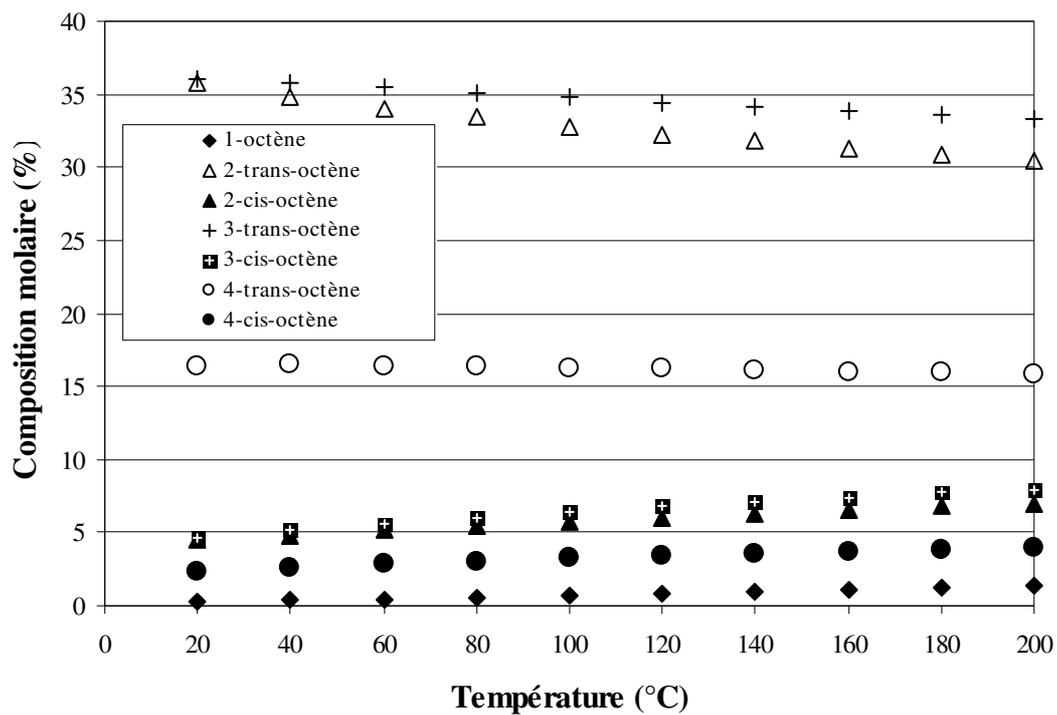


Figure C-1- Simulation de l'équilibre thermodynamique à différentes températures pour l'isomérisation du 1-octène à pression atmosphérique

Annexe D Extracteur de Soxhlet

Un extracteur de *Soxhlet* (Figure D-1) est une pièce de verrerie qui permet de faire à chaud l'extraction par un solvant de composés adsorbés sur un solide avec une grande efficacité. Il se compose d'un corps en verre, l'extracteur (4), dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais (5) contenant le solide dont on veut extraire les composés, d'un tube siphon (6-7) et d'un tube d'adduction (3). Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon (2) contenant le solvant d'extraction (1) et surmonté d'un réfrigérant (9-10-11)

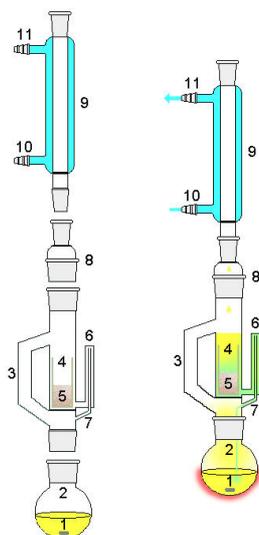


Figure D-1-Schéma d'un extracteur de Soxhlet

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites. Le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

Le cycle peut se répéter indéfiniment, jusqu'à épuisement complet du solide, d'où l'efficacité remarquable de cette technique par rapport à une simple macération.

Annexe E Perte au Feu (PAF)

La quantité d'eau contenue dans la zéolithe est classiquement déterminée par traitement thermique à 950 °C : à cette température, la zéolithe est entièrement détruite et l'eau totalement éliminée.

Le programme de température est celui de la *Figure E-1*.

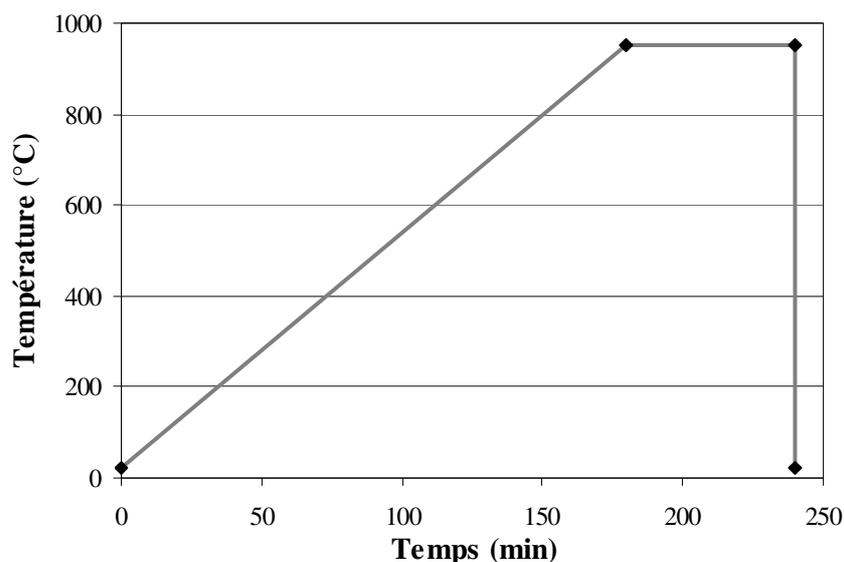


Figure E-1- Programme de température utilisée dans le four destiné à une analyse PAF

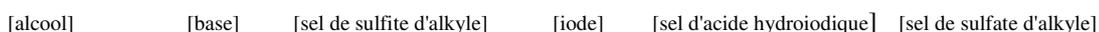
La perte au feu (PAF) est le pourcentage de perte de poids d'un produit par rapport au produit

de départ : $PAF(950^{\circ}C) = \frac{M_2 - M_3}{M_2 - M_1} \times 100$ avec M_1 , la masse du creuset vide, M_2 , la masse du

creuset avec zéolithe et M_3 , la masse du creuset à la sortie du four.

Annexe F Dosage *Karl Fisher*

Le principe sur lequel est basé le dosage *Karl Fisher* est la réaction de *Bunsen* entre l'iode et le dioxyde de soufre en solution aqueuse. *Karl Fisher* a découvert que cette réaction pouvait être modifiée et utilisée pour la détection de l'eau dans un système non aqueux contenant un excès de dioxyde de soufre en utilisant un alcool primaire (par exemple le méthanol) en tant que solvant et une base (par exemple la pyridine) comme agent tampon selon

$$ROH + SO_2 + R'N \rightarrow [R'NH]SO_3R + H_2O + I_2 + 2R'N \rightarrow 2[R'NH]I + [R'NH]SO_4R.$$


L'alcool réagit avec le dioxyde de soufre et la base pour former un intermédiaire, un sel de sulfite d'alkyle, qui est ensuite oxydé par l'iode en un sel de sulfate d'alkyle. Cette réaction d'oxydation consomme de l'eau. L'alcool peut être soit du méthanol, soit du 2-(2-éthoxyéthoxy) éthanol (éther monoéthyl diéthylène glycol) ou bien un autre alcool adapté.

L'eau et l'iode sont consommés en proportion 1:1 lors de la réaction. Une fois que toute l'eau présente est consommée, la quantité d'iode en excès est détectée voltamétriquement par l'électrode. Cela marque la fin du dosage. La quantité d'eau présente dans l'échantillon analysé est déterminée à partir de la concentration d'iode dans le réactif et la quantité de réactif de *Karl Fisher* consommée lors du dosage.

La vitesse de la réaction dépend du pH du milieu réactionnel. Pour que la réaction soit suffisamment rapide, le pH doit être supérieur à 5. Mais si le pH devient supérieur à 8, une réaction parasite d'estérification produisant de l'eau a lieu, faussant ainsi la fin du dosage. Le pH optimal doit donc être compris entre 5 et 8 et si les échantillons sont très acides ou très basiques, il faudra ajouter une solution tampon pour ajuster le pH dans la gamme souhaitée.

Il existe deux méthodes de dosage :

- La **volumétrie** adaptée pour les systèmes de teneurs en eau supérieurs à 100 ppm à 100 % : l'iode est ajoutée goutte à goutte au solvant contenant l'échantillon grâce à une

Annexe F- Dosage *Karl Fisher*

burette jusqu'à ce que tout le réactif *Karl Fisher* soit consommé. Le point d'équivalence se repère par un saut de pH.

- La **coulométrie** utilisée pour des solutions contenant de 1 ppm à 5 % d'eau : l'iode est générée électrochimiquement *in situ* lors du dosage et il réagit avec le réactif de *Karl Fisher* jusqu'à le consommer totalement. Le point d'équivalence est détecté par un saut de courant (mesure de courant entre deux électrodes).

Annexe G Exposé détaillé du sujet de thèse

G.1 Problématique

Quelle que soit sa forme, protonique et/ou cationique, une zéolithe possède toujours une certaine réactivité. Selon la nature des composés de la charge et de la force de ses sites actifs, elle est susceptible de les transformer et de conduire à la formation de nouveaux produits. En adsorption, ces phénomènes sont à éviter car ils entraînent une baisse de rendement du procédé mais surtout, peuvent causer une adsorption irréversible de molécules sur la surface interne de l'adsorbant ce qui va diminuer sa capacité et donc sa durée de vie. Ceci est notamment le cas lorsque les produits issus de réactions secondaires sont des précurseurs de coke. Une solution à ce problème serait de neutraliser les sites acides résiduels. A ce jour, la neutralisation complète reste très difficile, voire non maîtrisée pour des raisons qu'il reste à identifier. Il est donc nécessaire d'étendre la connaissance de ces sites (nature, quantité et localisation) ainsi que d'en déterminer l'origine (nature et quantité des cations compensateurs de charge, teneur en eau, etc.). L'ensemble de ces informations pourrait permettre d'agir sur la réactivité du solide lors de la préparation de l'adsorbant et/ou à l'aide de traitements post-synthèse.

G.2 État de l'art

Du fait de la fréquente utilisation des zéolithes dans les procédés de catalyse hétérogène, leur réactivité a été très largement étudiée dans la littérature. Dans la plupart des cas, les travaux cherchent à déterminer la nature, la quantité et la distribution en force des sites actifs qui peuvent être soit acides (Lewis ou Brønsted), soit basiques (cas plus rares et moins connus), soit des paires acide/base.

Il existe deux types de sites acides, ceux de Lewis et ceux de Brønsted. Les premiers sont définis comme des espèces susceptibles d'accepter une paire d'électrons pour compléter leur bande de valence et accéder à une configuration électronique stable (celle du gaz rare le plus proche). Dans les zéolithes, ce sont les cations compensateurs de charge et les aluminium

extra-réseau s'ils existent. Les acides de Brønsted sont des composés capables de libérer un proton. Ils correspondent aux groupements hydroxyles de la surface des solides. En ce qui concerne les sites basiques, il s'agit principalement des atomes d'oxygène de réseau : leur force est donc directement dépendante de l'acidité des atomes d'aluminium et de celles des cations compensateurs de charge [3, 4]. Le cas d'oxydes à caractère basique incorporés dans le réseau poreux de la zéolithe peut parfois être rencontré [5].

D'une manière générale, la présence de sites acides découle directement du rapport Si/Al. En effet c'est la substitution d'atomes de silicium par des atomes d'aluminium qui introduit une charge négative dans la charpente nécessitant d'être compensée. Cependant, des sites acides supplémentaires peuvent émerger lors de réactions se produisant dans la porosité du solide telle que l'adsorption dissociative de l'eau sur les cations compensateurs de charge. D'après certains auteurs, ces protons ainsi libérés réagiraient avec les atomes d'oxygène du réseau et créeraient des sites acides forts. Même si peu évoquée dans la littérature la teneur en eau semble donc être un paramètre dont dépend fortement la réactivité du solide. Cette hypothèse est étayée par un article [6] qui met en évidence la désactivation irréversible de sites catalytiques due à la présence de molécules d'eau qui entraînent une baisse de la force des sites actifs. L'acidité des zéolithes est donc fonction de la structure et notamment du rapport Si/Al mais également de la nature et de la quantité des cations compensateurs de charge et des molécules d'eau résiduelles.

Pour caractériser la surface des zéolithes, il existe deux types de techniques complémentaires : les méthodes physiques et les réactions modèles [7]. Les méthodes physiques peuvent être appliquées directement aux adsorbants (méthodes directes) ; les plus fréquentes sont l'IR, la RMN, ou encore le titrage par des indicateurs d'Hammett. Elles permettent d'accéder à des informations sur la nature des sites mais rarement à leur quantité. Pour une analyse quantitative, des méthodes indirectes sont plutôt utilisées : adsorption de molécules sondes[8] à la surface des solides et caractérisation de la surface modifiée par les mêmes techniques que précédemment (RMN et IR des surfaces modifiées ou études de la désorption des molécules sondes par TPD ou calorimétrie). Selon la nature et la taille de la molécule sonde, des informations sur la nature des sites, leur force, voire leur accessibilité sont obtenues.

Les molécules sondes classiquement utilisées pour caractériser les sites acides sont le monoxyde de carbone, l'ammoniac ou la pyridine. Pour les sites basiques, la majorité des sondes sont soit amphotères, soit dissociatives : les résultats sont donc souvent difficiles à interpréter. Les plus souvent testées sont le pyrrole et le dioxyde de carbone.

Les tests par réactions modèles consistent à déterminer l'activité à taux de conversion nulle d'un solide vis-à-vis d'une réaction choisie, celle-ci étant directement corrélable au nombre de sites actifs. L'intérêt principal de ce type de caractérisation est leur mise en oeuvre qui est proche de celle des procédés industriels. Une large gamme de réactions catalytiques différentes est proposée dans la littérature : isomérisation d'alcanes, d'alcènes ou de composés aromatiques, alkylation, désalkylation, craquage, réduction... Des séries de molécules analogues plus ou moins réactives sont parfois utilisées en parallèle pour obtenir rapidement un classement des solides en terme d'acidité [9]. On peut aussi rencontrer des cas où selon l'activité du solide (nombre, nature et force des sites actifs) la réaction qui a lieu change. C'est donc la nature des produits de la réaction qui fournira une information sur l'activité du solide et sur la nature des sites mis en jeu.

Cette approche a notamment permis de montrer l'influence que pouvait avoir le mode d'activation sur la nature des sites acides de la surface : par activation sous flux, on favorise les sites de Brønsted et par activation sous vide ceux de Lewis [10]. Elle devrait également être adaptée à l'étude que l'on envisage de mener sur l'influence de la teneur en eau. En effet, il a été montré que la présence de molécules de l'eau modifiait la nature et la force des sites acides. Or, cette action est probablement fonction de la teneur en eau, elle-même dépendant de la température d'activation et d'utilisation.

Dans la littérature, la majorité des études et notamment celles sur les réactivités catalytiques concernent des zéolithes dites acides qui possèdent un nombre important de sites actifs de forces variables mais non négligeables [7, 11]. Leur détection ainsi que la distinction des différents types de sites sont donc assez aisées.

Dans le présent cas, on souhaite caractériser des zéolithes cationiques ayant des sites beaucoup moins forts ou du moins présents en quantité très faible. Ces solides ne possèdent donc pas une réactivité exploitable en catalyse et peu d'auteurs s'y sont intéressés. Dans la plupart des articles qui mentionnent le cas des zéolithes cationiques, ceux-ci se contentent de préciser que leur nombre de sites actifs, s'ils existent, se situent en dessous de la limite de détection de la méthode utilisée et ce aussi bien lors des titrages que lors des adsorptions de molécules sondes. Suivant cette logique, quelques travaux proposent l'utilisation de chromophores très sensibles à la présence de protons [12, 13] et d'autres l'adsorption de CO ou de n-butylamine (études de la réactivité de faujasite X et Y sous forme Na ou Ba par adsorption de CO [14] ou de Ca/NaY par suivi de la thermodésorption de n-butylamine adsorbée [15]). De même, il est nécessaire d'employer des molécules très réactives pour les réactions modèles. Peu d'exemples existent dans la littérature mais on peut néanmoins citer une étude de diphényléthylène sur une zéolithe CaY [15]. Par ailleurs, les résultats des études menées sur les alumines [16] ou silice-alumines pourraient nous servir de références. En effet, même s'ils sont de structure différente, ces solides présentent des réactivités du même ordre de grandeur que les zéolithes cationiques et les réactions modèles exploitées dans leur cas pourraient donc éventuellement être transposées à celui des zéolithes.

Du fait du peu d'études réalisées sur les zéolithes cationiques faiblement réactives l'influence de la structure et de la composition des solides sur leur réactivité est assez mal connue. Quelques travaux ont néanmoins eu pour objectif de classer des séries de zéolithes contenant des cations de nature différente selon leur basicité (calcul d'électronégativité de Sanderson et adsorption de pyrrole) et leur acidité (titrage par des indicateurs d'Hammett). L'une d'entre elles, réalisée sur des faujasites X et Y montre que l'acidité des solides (nombre et force des sites) décroît de Li à Rb et de Y à X, la basicité variant en sens inverse [17]. Ceci est attribué à la variation de la basicité des atomes d'oxygène du réseau selon la proximité et la polarisabilité des cations. L'acidité et la basicité sont donc dépendantes l'une de l'autre. On peut donc considérer les sites actifs de ces zéolithes comme des paires acido-basiques. Ce classement a, par la suite, été confirmé par des études de modélisation [18, 19].

G.3 Programme de travail

L'objectif de cette étude est de caractériser la réactivité des zéolithes cationiques et de déterminer la dépendance de celle-ci vis-à-vis de la composition de la zéolithe. Pour cela, on choisit de travailler sur des zéolithes de type faujasite, X et Y, ce choix étant renforcé par leur intérêt industriel (dans les procédés de séparation). Pour chacune d'entre elles, on étudiera différentes formes cationiques simples puis mixtes (variation du taux d'échange) avec des cations monovalents (Na, K, Cs), bivalents (Ca, Ba) ou trivalents (Ln). Celles-ci seront obtenues par échange ionique sur des zéolithes de forme sodique disponibles dans le commerce. Enfin, dans chaque cas, on préparera des composés à plusieurs teneurs en eau par variation des conditions d'activation finale (adaptation de la température et/ou du temps de séchage).

Chaque solide sera analysé en parallèle par des méthodes physico-chimiques (adsorption de molécules sonde notamment CO avec suivi en IR et/ou TPD) et par des réactions modèles (isomérisation de position et cis/trans du 1-butène, voire d'isomères branchés, en phase gazeuse et isomérisation des séries d'oléfines longues en solution tels que le 1-dodécène utilisé pour tester la réactivité de tamis industriels). Ces deux types de techniques apportent en effet des informations complémentaires. Les premières devraient permettre d'identifier et de quantifier différents sites actifs, qu'ils soient acides (Lewis ou Brønsted) ou basiques. Les réactions modèles permettront d'avoir une idée plus juste des sites réellement actifs en catalyse à la surface des zéolithes dans des conditions proches de celles des mises en oeuvre industrielles.

A partir de ces résultats, il faudra essayer d'identifier et de comprendre l'influence de la nature et de la teneur des cations, de la teneur en eau (influence sur l'environnement et la position des cations) et de la présence éventuelle de défauts (échange incomplet, défaut ponctuel).

Dans une dernière partie, il s'agira de neutraliser cette réactivité. A partir des réactifs adéquats, on pourra envisager de tester différentes méthodes telles que la mise en solution ou l'imprégnation. Des études préliminaires ont, en effet, montré que ces deux types de traitements conduisaient à des solides ne présentant pas la même réactivité. Dans le cas de

Annexe G- Exposé détaillé du sujet de thèse

l'utilisation de réactif possédant des cations alcalins ou alcalino-terreux, il faudra être particulièrement attentif à éviter tout phénomène de rétro-échange. Par ailleurs, il sera nécessaire de vérifier que les étapes de rinçage n'entraînent pas de modifications de l'état de surface. Selon la taille du réactif, on pourra limiter notre action à une partie des sites comme c'est le cas par passivation des surfaces externes des zéolithes par greffage de composés siliciques.

L'évaluation de l'efficacité de ces traitements sera effectuée par détermination de la réactivité résiduelle des zéolithes. Il serait également intéressant d'effectuer quelques expériences de vieillissement sur colonne : elles permettraient d'évaluer l'impact de cette étape supplémentaire de neutralisation sur la durée de vie de l'adsorbant et donc son intérêt économique.

G.4 Références Bibliographiques

- [1] H. Sherry, *Handbook of zeolite science and technology*. (Ed. S. M. Auerbach, K. A. Carrado; P. K. Dutta) Marcel Dekker Inc., New York (2001) 1007-1062
- [2] C. Pichon, *Thèse- Université de Bourgogne, Dijon* (1999)
- [3] D. Barthomeuf, G. Coudurier, J. C. Vedrine, *Mater.Chem.Phys.*, **18** (1998) 553
- [4] D. Barthomeuf, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **66** (2003) 1
- [5] E. J. Doskocil, P. J. Mankidy, *Appl.Catal.A:Gen.*, **252** (2003) 119
- [6] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Prieto, J. Bilbao, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **43** (2004) 5042
- [7] W. E. Farneth, R. J. Gorte, *Chem.Rev.*, **95** (1995) 615
- [8] S. Coluccia, L. Marchese, G. Martra, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **30** (1999) 43
- [9] G. Bourdillon, C. Gueguen, M. Guisnet, *Appl.Catal.*, **61** (1990) 123
- [10] H. M. Kao, C. P. Grey, K. Pichumani, P. H. Lakshminarasimhan, V. Ramamurthy, *J.Phys.Chem.A*, **102** (1998) 5627
- [11] O. Cairon, K. Thomas, T. Chevreau, *Micropor.Mesopor.Mater.*, **46** (2001) 327
- [12] K. J. Thomas, V. Ramamurthy, *Langmuir*, **14** (1998) 6687
- [13] V. J. Rao, D. L. Perlstein, R. J. Robbins, P. H. Lakshminarasimhan, H. M. Kao, C. P. Grey, V. Ramamurthy, *Chem.Commun.*, **2** (1998) 269
- [14] G. Martra, R. Ocule, L. Marchese, G. Centi, S. Coluccia, *Catal.Today*, **73** (2002) 83
- [15] A. S. Araujo, V. J. Fernandes Jr, G. J. T. Fernandes, *J.Thermal Anal.*, **49** (1997) 567
- [16] E. Mathonneau, *Thèse- Université de Caen* (2003)
- [17] D. Barthomeuf, *J.Phys.Chem.*, **88** (1984) 42
- [18] G. N. Vayssilov, N. Rosch, *J.Phys.Chem.B*, **105** (2001) 4277
- [19] C. D. Ramesh, H. Kimihiko, *J.Molec.Catal.A*, **181** (2002) 275

Annexe H Liste des publications et brevets

H.1 Publications

- V. Santos, K. Barthelet, A.A. Quoineaud, T. Armaroli, I. Gener, P. Magnoux, "Evidence of surface active sites on NaY zeolite by model reaction" *App.Surf.Sci.*, **253** (2007) 5688
- V. Santos, K. Barthelet, I. Gener, C. Canaff, P. Magnoux, "Development of a new model reaction to characterize the weak reactivity of cationic zeolites" *Micropor.Mesopor.Mater.*, **114** (2008) 262
- V. Santos, K. Barthelet, I. Gener, C. Canaff, P. Magnoux, "Influence of the atmosphere on dodecen-1 isomerization" *Sep.Sci.Tech.*, **accepted**

H.2 Brevets

- *Procédé de neutralisation d'une zéolithe cationique*
- *Procédé de préparation d'une zéolithe cationique par échange ionique*

RÉSUMÉ en français :

Un nouveau test basé sur la réaction modèle d'isomérisation du 1-dodécène en phase liquide à 150 °C a été développé et validé en vue de pouvoir caractériser l'activité résiduelle de zéolithes cationiques dans des conditions proches de celles des procédés industriels de séparation. Les résultats du test conjugués avec des caractérisations physico-chimiques de différents matériaux ont montré que les sites réactifs sur la NaY sont des sites de Brønsted en quantité résiduelle ($6,0 \times 10^{-6}$ mol.eq.H⁺/g_{zeo}), localisés principalement sur la surface externe. Ces sites peuvent être neutralisés en partie par passivation de la surface externe par du TEOS ou globalement par traitement à la soude.

L'étude de l'impact de certaines conditions industrielles montre que la présence de l'oxygène peut conduire à la dégradation du solide en tant qu'adsorbant et l'eau à une baisse de son activité.

L'échange du Na⁺ par un autre cation compensateur de charge (K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺ et La³⁺) entraîne une augmentation de l'activité de la NaY, principalement dans le cas des cations multivalents. Des solutions de neutralisation et/ou de préparation de solides non acides sont proposées.

Finalement, l'utilisation de ce test a été étendue à l'étude de l'acido-basicité des aluminés de transition. Les résultats montrent que la réactivité augmente selon l'ordre suivante : Al-η>Al-γ>Al-δ>Al-θ et que le type de sites mis en jeu varie avec la température de prétraitement.

TITRE en anglais :

Characterization and modification of the weak reactivity of cationic zeolites

RÉSUMÉ en anglais :

A new test in liquid phase at 150 °C using dodecen-1 isomerization as a model reaction was developed and validated in order to characterize weak reactivity of cationic zeolites in conditions close to those of industrial separation processes. Thanks to it and to complementary techniques, it was shown that the active sites in NaY are Brønsted sites in low quantity ($6,0 \times 10^{-6}$ mol.eq.H⁺/g_{zeo}), mainly localized at the external surface. These sites can be partially neutralized by passivation of the external surface by TEOS deposition or globally by NaOH treatment.

The study of some industrial conditions shows that the oxygen presence can lead to solid degradation as adsorbent and the water presence to a decrease of its activity.

The ion exchange of the NaY with another exchangeable cation (K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Mg²⁺ et La³⁺) seems to increase its activity, mainly in the case of multivalent cations. Solutions to neutralize and/or to prepare non acidic solids are proposed.

Finally, the validity of this test was extended to transition alumina. It allows us to classify their reactivity as following: Al-η>Al-γ>Al-δ>Al-θ. It also shows that the sites type varies with the pre-treatment temperature.

DISCIPLINE :

Chimie Organique, Minérale et Industrielle

MOTS-CLÉS :

Adsorption, séparation, zéolithes, réactions modèles, isomérisation d'alcènes

MOTS-CLÉS en anglais :

Adsorption, separation, zeolites, model reactions, alkene's isomerization

INTITULÉ ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :

Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO)

UMR CNRS 6503, Université de Poitiers,

40 Avenue du Recteur Pineau,

86022 Poitiers Cedex, France