



Université de Lille  
Faculté des Sciences et Technologie  
Département de Chimie



**Thèse de Doctorat**

*En cotutelle avec l'Université de Tunis El Manar*

Présentée pour l'obtention de titre de Docteur en Chimie

Par

***BEN NSIR Syrine***

**Sujet : « Préparation, caractérisation et réactivité des catalyseurs xérogels et aérogels à base de zirconium et de porosité contrôlée »**

Soutenue le 30 /11/2019 devant le jury composé de :

---

M. Zouhaier KSIBI	Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis	Président du jury et examinateur
Mme Pascale MASSIANI	Directrice de recherche au Laboratoire de Réactivité de Surface Sorbonne Université - Paris	Rapportrice
M. Fathi TOUATI	Professeur à l'INRAP	Rapporteur
Mme Nadine ESSAYEM	Directrice de recherche CNRS à Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement - IRCELYON	Examinatrice
M. Mohamed Kadri YOUNES	Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis	Encadrant
M. Alain RIVES	Professeur à l'Université de Lille	Encadrant

---

*Je dédie ce travail à*

*Mes parents Dalila et Mohamed pour leur affection dont ils m'ont toujours entourée et leur soutien indéfectible*

*Mon frère Walid et mes sœurs Raja et Meriem pour leur amour et leurs encouragements continus*

*Khaled pour ses encouragements et l'attention qu'il m'a témoignée*

*Matmouta, Itidel, Housseem, Mohamed je porte dans mon cœur.*

## Remerciements

---

Pour commencer, je tiens à adresser mes vifs remerciements à mes deux directeurs de thèse Professeur Mohamed Kadri YOUNES et Professeur Alain RIVES, pour l'opportunité qu'ils m'ont accordée. Leurs conseils judicieux et leurs précieuses directives tout au long de ce travail m'ont conduit jusqu'ici. Je les remercie également pour leur patience et leur support, mais aussi de m'avoir guidé et accordé une grande confiance. Je leur exprime, ainsi, mon profond respect et ma sincère reconnaissance.

Mes sincères remerciements vont également à M. Zouhaier KSIBI, Professeur à la Faculté des Sciences de Tunis pour avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury.

Je remercie également M. Fathi TOUATI et Mme. Pascale MASSIANI pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je remercie Mme. Nadine ESSAYEM pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie M. Olivier GARDOLL, Mme Martine TRENTÉSEAU, M. Jean Charles MORIN, M. Bertrand REVEL, et Mme Amal BENALI pour leur aide précieuse particulièrement pour la caractérisation.

Mes remerciements vont aussi aux membres du Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse et de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide, pour leur aide et les moments que j'ai vécu auprès de vous. J'ai véritablement apprécié travailler au sein des deux équipes.

Enfin, je remercie toute ma famille, mes amis Nada, Itidel, Mohamed, ainsi que mon fiancé Khaled. Je vous remercie infiniment pour votre aide, et votre soutien indéfectible tout au long de ces années, sans vous je n'en serais pas là aujourd'hui.

# Table des matières

---

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>20</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>20</b>
<b>II. LA REACTION D'ESTERIFICATION.....</b>	<b>20</b>
<b>II. 1. ASPECT THERMODYNAMIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION.....</b>	<b>21</b>
<b>II.2. ASPECT CINETIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION .....</b>	<b>21</b>
<b>II.3. ASPECT CATALYTIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION .....</b>	<b>22</b>
II.3.1. Mécanisme réactionnel en milieu homogène .....	22
II.3.2. L'estérification en catalyse homogène .....	23
<b>II.4. LA REACTION D'ESTERIFICATION EN CATALYSE HETEROGENE.....</b>	<b>23</b>
II.4.1. Mécanisme réactionnel .....	23
II.4.2. Les catalyseurs utilisés dans la réaction d'estérification .....	24
<b>III. ISOMERISATION DES N-ALCANES.....</b>	<b>25</b>
<b>III.1. CONTEXTE HISTORIQUE, ENVIRONNEMENTAL ET ECONOMIQUE .....</b>	<b>25</b>
III.1.1. Aperçu historique .....	25
III.1.2. Contexte économique et régulations .....	26
<b>III.2. REACTION D'ISOMERISATION DES N-ALCANES.....</b>	<b>27</b>
III.2.1. Mécanismes de la réaction d'isomérisation.....	28
III.2.2. Catalyseurs utilisés dans la réaction d'isomérisation .....	31
<b>IV. PROCEDE SOL-GEL .....</b>	<b>33</b>
<b>IV.1. DEFINITION.....</b>	<b>33</b>
<b>IV.2. PRINCIPE.....</b>	<b>34</b>
IV.2.1. L'hydrolyse .....	35
IV.2.2. La condensation .....	35
<b>V. LA ZIRCONE.....</b>	<b>35</b>
<b>V.1. STRUCTURE CRISTALLINE DE LA ZIRCONE.....</b>	<b>35</b>
<b>V.2. LA ZIRCONE MODIFIEE.....</b>	<b>36</b>
V.2.1. La zircone sulfatée.....	36
V.2.2. La zircone tungstatée.....	37
V.2.3. La zircone phosphatée .....	38
<b>V.3. UTILISATION DU SURFACTANT.....</b>	<b>40</b>
<b>VI. LES ZEOLITHES.....</b>	<b>41</b>

<b>VI.1. GENERALITES SUR LES ZEOLITHES .....</b>	<b>41</b>
<b>VI.2. ZEOLITHE MORDENITE.....</b>	<b>43</b>
VI.2.1. Structure cristalline de la mordenite.....	44
VI.2.2. Sites acides de la mordenite .....	45
<b>VI.3. ZEOLITHE BETA .....</b>	<b>45</b>
VI.3.1. Structure cristalline de la zéolithe bêta .....	46
VI.3.2. Sites acides de la zéolithe bêta .....	47
<b>VI.4. MODIFICATION DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE ZEOLITHES PAR POST-TRAITEMENT .....</b>	<b>48</b>
VI.4.1. Modification de la zéolithe par « désalumination » .....	49
VI.4.2. Modification de la zéolithe par « désilication » .....	49
<b>VII. TRAVAUX DE RECHERCHE DE THESE.....</b>	<b>50</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>51</b>
<b>TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>60</b>
<b>I. PREPARATION DES CATALYSEURS .....</b>	<b>60</b>
<b>I.1. PREPARATION DES CATALYSEURS A BASE DE ZIRCONE PHOSPHATEE .....</b>	<b>60</b>
I.1.1 Méthode de préparation de l'alcogel.....	60
I.1.2. Calcination .....	61
I.1.3. Nomenclature des catalyseurs .....	61
<b>I.2. PREPARATION DES CATALYSEURS A BASE DE ZEOLITHE ECHANGEE AU ZIRCONIUM .....</b>	<b>61</b>
I.2.1. Processus de désalumination des zéolithes bêta et mordenite .....	61
I.2.2. Processus de désalumination/désilication des zéolithes bêta et mordenite.....	62
I.2.3. Introduction du zirconium dans les zéolithes bêta et mordenite .....	62
I.2.4. Nomenclature des catalyseurs .....	62
<b>II. ETUDE DES PERFORMANCES CATALYTIQUES DES SOLIDES A BASE DE ZIRCONIUM DANS LES REACTIONS D'ESTERIFICATION ET D'ISOMERISATION DU N-HEXANE .....</b>	<b>62</b>
<b>II.1. REACTION D'ESTERIFICATION DE L'ACIDE ACETIQUE PAR L'ETHANOL EN PRESENCE DE ZIRCONE PHOSPHATEE.....</b>	<b>63</b>
II.1.1. Mode opératoire.....	63
II.1.2. Dosage de l'acide acétique .....	63
<b>II.2. REACTION D'ISOMERISATION DU N-HEXANE EN PRESENCE DE CATALYSEURS A BASE DE ZEOLITHE BETA ET MORDENITE ECHANGES AU ZIRCONIUM .....</b>	<b>63</b>
II.2.1. Imprégnation des catalyseurs à base de zéolithe échangée par le platine .....	64

II.2.2. Mode opératoire de la réaction d'isomérisation du n-hexane.....	64
<b>III. PRODUITS UTILISES .....</b>	<b>64</b>
<b>IV. TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....</b>	<b>65</b>
<b>IV.1. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....</b>	<b>66</b>
<b>IV.2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER FTIR.....</b>	<b>66</b>
<b>IV.3. PHYSISORPTION DE N<sub>2</sub>.....</b>	<b>66</b>
<b>IV.4. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE A L'ANGLE MAGIQUE <sup>1</sup>H, <sup>27</sup>AL, <sup>29</sup>SI, ET <sup>31</sup>P (RMN MAS).....</b>	<b>67</b>
<b>IV.5. DESORPTION PAR TEMPERATURE PROGRAMMEE DE NH<sub>3</sub> (TPD-NH<sub>3</sub>) .....</b>	<b>67</b>
<b>IV.6. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE AVEC ADSORPTION DE PYRIDINE.....</b>	<b>67</b>
<b>IV.7. SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS).....</b>	<b>68</b>
<b>IV.8. SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE.....</b>	<b>68</b>
<b>CHAPITRE III : CARACTERISATION ET REACTIVITE DE CATALYSEURS A BASE DE ZIRCON PHOSPHATEE.....</b>	<b>69</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>69</b>
<b>II. CARACTERISATION DES XEROGELS XZRP<sub>x</sub> .....</b>	<b>69</b>
<b>II. 1. CARACTERISATION STRUCTURALE PAR DRX.....</b>	<b>69</b>
II. 1.1. Effet de la teneur en phosphate.....	69
II. 1.2. Effet de la température de calcination .....	70
II. 1.3. Effet de l'introduction du surfactant.....	71
<b>II.2. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE IR.....</b>	<b>72</b>
II.2.1. Effet de la teneur en phosphate.....	72
II.2.2. Effet de la température de calcination .....	74
II.2.3. Effet de l'introduction du surfactant.....	74
<b>II.3. CARACTERISATION PAR <sup>31</sup>P RMN MAS.....</b>	<b>75</b>
II.3.1. Effet de la teneur en phosphate.....	75
II.3.2. Effet de l'introduction du surfactant.....	75
<b>II.4. CARACTERISATION PAR <sup>1</sup>H RMN MAS.....</b>	<b>76</b>
II.4.1. Effet de la teneur en phosphate.....	76
II.4.2. Effet de l'introduction du surfactant.....	78
<b>II. 5. CARACTERISATION PAR SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS).....</b>	<b>78</b>
II.5.1. Effet de la teneur en phosphate.....	78
II.5.2. Effet de l'introduction du surfactant.....	83
<b>II.6. CARACTERISATION TEXTURALE DES XEROGELS .....</b>	<b>84</b>

II.6.1. Effet de la teneur en phosphate.....	84
II.6.2. Effet de la température de calcination .....	86
II.6.3. Effet de l'introduction du surfactant.....	87
<b>III. ETUDE DE L'EFFET DU MODE DE SECHAGE.....</b>	<b>88</b>
<b>III.1. ETUDE COMPARATIVE STRUCTURALE .....</b>	<b>88</b>
III.1.1 Etude structurale par DRX .....	88
III.1.2. Etude structurale par spectroscopie IR.....	89
<b>III.2. ETUDE COMPARATIVE PAR <sup>31</sup>P RMN MAS.....</b>	<b>90</b>
<b>III.3. ETUDE COMPARATIVE PAR <sup>1</sup>H RMN MAS .....</b>	<b>90</b>
<b>III.4. ETUDE COMPARATIVE PAR SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X .....</b>	<b>91</b>
<b>III.5. ETUDE COMPARATIVE TEXTURALE .....</b>	<b>93</b>
<b>IV. REACTIVITE CATALYTIQUE DES CATALYSEURS.....</b>	<b>94</b>
<b>IV.1. CONDITIONS OPERATOIRES.....</b>	<b>94</b>
<b>IV.2. REACTIVITE DES CATALYSEURS XEROGELS .....</b>	<b>94</b>
IV.2.1. Effet de la teneur en phosphate .....	94
IV.2.2. Effet de la température de calcination.....	95
IV.2.3. Effet de l'introduction du surfactant .....	95
<b>IV.3. EFFET DU MODE DE SECHAGE SUR LA REACTIVITE DES CATALYSEURS .....</b>	<b>96</b>
<b>V. ÉTUDE CINETIQUE ET MECANISTIQUE DE LA REACTION D'ESTERIFICATION EN PRESENCE DU CATALYSEUR XZRP<sub>0.05</sub> .....</b>	<b>97</b>
<b>V.1. ETUDE CINETIQUE.....</b>	<b>97</b>
V.1.1. Mode opératoire .....	97
V.1.2. Evolution de la réaction en fonction du temps .....	97
V.1.3. Détermination de l'ordre de la réaction par rapport à l'acide acétique et de la constante de vitesse .....	98
<b>V.2. ETUDE MECANISTIQUE.....</b>	<b>99</b>
V.2.1 Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood .....	99
V.2.2. Mécanisme d'Eley-Rideal .....	101
V.2.3. Mode opératoire .....	103
V.2.4. Présentation des résultats.....	103
<b>VI. DETERMINATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION.....</b>	<b>106</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>110</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>115</b>

<b>CHAPITRE IV : CARACTERISATION ET REACTIVITE DE CATALYSEURS A BASE DE ZEOLITHES POST-TRAITEES ET ECHANGEES AU ZIRCONIUM.....</b>	<b>114</b>
<b>I. INTRODUCTION .....</b>	<b>114</b>
<b>II. ETUDES DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA ZEOLITHE BETA .....</b>	<b>114</b>
<b>II.1. EFFET DE LA DESALUMINATION DE LA ZEOLITHE BETA 25 .....</b>	<b>114</b>
<b>II.1.1. ETUDE TEXTURALE DES CATALYSEURS A BASE DE ZEOLITHE BETA ECHANGEE AU ZIRCONIUM.....</b>	<b>114</b>
<b>II.1.2. ETUDE STRUCTURALE DE LA ZEOLITHE A BASE DE BETA DESALUMINEE ECHANGEE AU ZIRCONIUM.....</b>	<b>116</b>
II.1.2.1. Etude des spectres <sup>27</sup> Al RMN MAS .....	116
II.1.2.2. Etude des spectres <sup>29</sup> Si RMN MAS .....	117
II.1.2.3 Etude des spectres <sup>1</sup> H RMN MAS.....	119
<b>II.1.3. ETUDE DU RAPPORT Si/Al PAR SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS) ET <sup>29</sup>Si RMN MAS.....</b>	<b>120</b>
<b>II.1.4. ETUDE DE L'ACIDITE PAR THERMO-DESORPTION DE NH<sub>3</sub> .....</b>	<b>121</b>
<b>II.1.5. ETUDE DE L'EFFET DU ZIRCONIUM PAR UV-VISIBLE.....</b>	<b>123</b>
<b>II.1.6. PERFORMANCES CATALYTIQUES DANS LA REACTION D'ISOMERISATION DU N-HEXANE .....</b>	<b>124</b>
II.1.6.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium.....	126
<b>II.2. EFFET DE LA DESALUMINATION ET DE LA DESILICATION DE LA ZEOLITHE BETA .....</b>	<b>127</b>
<b>II.2.1. ETUDE TEXTURALE DES CATALYSEURS A BASE DE ZEOLITHE BETA ECHANGEE AU ZIRCONIUM.....</b>	<b>127</b>
<b>II.2.2. ETUDE STRUCTURALE DE LA ZEOLITHE A BASE DE BETA DESALUMINEE ECHANGEE AU ZIRCONIUM.....</b>	<b>129</b>
II.2.2.1. Etude des spectres <sup>27</sup> Al RMN MAS .....	129
II.2.2.2. Etude des spectres <sup>29</sup> Si RMN MAS .....	130
II.2.2.3 Etude des spectres <sup>1</sup> H RMN MAS.....	131
<b>II-2.3. ETUDE PAR DU RAPPORT Si/Al PAR SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS) ET <sup>29</sup>Si RMN MAS.....</b>	<b>132</b>
<b>II.2.4. ETUDE DE L'ACIDITE PAR THERMO-DESORPTION DE NH<sub>3</sub> .....</b>	<b>133</b>
<b>II.2.5. ETUDE DE L'EFFET DU ZIRCONIUM PAR UV-VISIBLE.....</b>	<b>134</b>



<b>II.2.6. PERFORMANCES CATALYTIQUES DANS LA REACTION D'ISOMERISATION DU N-HEXANE</b>	<b>135</b>
.....	
II.2.6.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium.....	<b>136</b>
<b>II.3. ETUDE COMPARATIVE DE L'EFFET DU RATIO SI/AL DE LA ZEOLITHE BETA</b>	<b>136</b>
<b>II.3.1. ETUDE TEXTURALE DES CATALYSEURS A BASE DE ZEOLITHE BETA ECHANGE E AU ZIRCONIUM</b> .....	<b>136</b>
<b>II.3.2. ETUDE STRUCTURALE DE LA ZEOLITHE A BASE DE BETA DESALUMINEE ECHANGE E AU ZIRCONIUM</b> .....	<b>138</b>
II.3.2.1. Etude des spectres <sup>27</sup> Al RMN MAS .....	<b>139</b>
II.3.2.2. Etude des spectres <sup>29</sup> Si RMN MAS .....	<b>139</b>
II.3.2.3 Etude des spectres <sup>1</sup> H RMN MAS.....	<b>141</b>
<b>II.3.3. ETUDE PAR DU RAPPORT SI/AL PAR SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS) ET <sup>29</sup>Si RMN MAS</b> .....	<b>142</b>
<b>II.3.4. ETUDE DE L'EFFET DU ZIRCONIUM PAR UV-VISIBLE</b> .....	<b>143</b>
<b>II.3.5. PERFORMANCES CATALYTIQUES DANS LA REACTION D'ISOMERISATION DU N-HEXANE</b>	<b>144</b>
.....	
II.3.5.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium.....	<b>146</b>
<b>III.ETUDE DES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA ZEOLITHE MORDENITE</b> .....	<b>146</b>
<b>III.1. EFFET DE LA DESALUMINATION DE LA ZEOLITHE MORDENITE</b> .....	<b>146</b>
<b>III.1.1. ETUDE TEXTURALE DES CATALYSEURS A BASE DE ZEOLITHE MORDENITE ECHANGE E AU ZIRCONIUM</b> .....	<b>146</b>
<b>III.1.2. ETUDE STRUCTURALE DE LA ZEOLITHE A BASE DE MORDENITE DESALUMINEE ECHANGE E AU ZIRCONIUM</b> .....	<b>148</b>
III.1.2.1 Etude des spectres <sup>1</sup> H RMN MAS .....	<b>148</b>
III.1.2.2. Etude des spectres <sup>27</sup> Al RMN MAS.....	<b>149</b>
III.1.2.3. Etude des spectres <sup>29</sup> Si RMN MAS.....	<b>151</b>
<b>III.1.3. ETUDE PAR DU RAPPORT SI/AL PAR SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS) ET <sup>29</sup>Si RMN MAS</b> .....	<b>152</b>
<b>III.1.4. ETUDE DE L'ACIDITE PAR TPD-NH<sub>3</sub> ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE AVEC ADSORPTION DE PYRIDINE</b> .....	<b>153</b>

<b>III.1.5. ETUDE DE L'EFFET DU ZIRCONIUM PAR UV-VISIBLE .....</b>	<b>156</b>
<b>III.1.6. PERFORMANCES CATALYTIQUES DANS LA REACTION D'ISOMERISATION DU N-HEXANE .....</b>	<b>156</b>
III.1.6.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium.....	159
<b>III.2. EFFET DE LA DESALUMINATION/DESILICATION DE LA ZEOLITHE MORDENITE.....</b>	<b>159</b>
<b>III.2.1. ETUDE TEXTURALE DES CATALYSEURS A BASE DE ZEOLITHE MORDENITE POST-TRAITEE ET ECHANGEE AU ZIRCONIUM .....</b>	<b>159</b>
<b>III.2.2. ETUDE STRUCTURALE DE LA ZEOLITHE A BASE DE MORDENITE POST-TRAITEE ET ECHANGEE AU ZIRCONIUM .....</b>	<b>161</b>
III.2.2.1 Etude des spectres <sup>1</sup> H RMN MAS .....	161
III.2.2.2. Etude des spectres <sup>27</sup> Al RMN MAS.....	162
III.2.2.3. Etude des spectres <sup>29</sup> Si RMN MAS.....	163
<b>III-2.3. ETUDE PAR DU RAPPORT SI/AL PAR SPECTROMETRIE PHOTOELECTRONIQUE X (XPS) ET <sup>29</sup>SI RMN MAS.....</b>	<b>165</b>
<b>III.2.4. ETUDE DE L'ACIDITE PAR TPD-NH<sub>3</sub> ET SPECTROSCOPIE INFRAROUGE AVEC ADSORPTION DE PYRIDINE .....</b>	<b>166</b>
<b>III.2.5. ETUDE DE L'EFFET DU ZIRCONIUM PAR UV-VISIBLE .....</b>	<b>167</b>
<b>III.2.6. PERFORMANCES CATALYTIQUES DES CATALYSEURS A BASE DE ZEOLITHE MORDENITE POST-TRAITEE ET ECHANGEE AU ZIRCONIUM DANS LA REACTION D'ISOMERISATION DU N-HEXANE .....</b>	<b>168</b>
III.2.6.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium.....	170
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>172</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>175</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>178</b>

## Liste des figures

---

<b>Fig. I. 1 :</b> Mécanisme de la réaction d'isomérisation en présence d'un catalyseur bi-fonctionnel .....	<b>28</b>
<b>Fig. I. 2 :</b> Différentes étapes de synthèse des matériaux par la méthode sol-gel .....	<b>32</b>
<b>Fig. I. 3 :</b> Unités structurales secondaires et leurs symboles .....	<b>41</b>
<b>Fig. I. 4 :</b> Charpente de la zéolithe MOR (a), canal à 12 chainons (b) et canal à 8 chainons (c) vu du plan [001] .....	<b>42</b>
<b>Fig. I. 5 :</b> Structure de la charpente de la zéolithe BEA vu selon le plan [010] .....	<b>44</b>
<b>Fig. I. 6 :</b> Structures de la charpente zéolithique des différents empilements des canaux à 12 chainons dans les polymorphes A (a) polymorphe B (b) et polymorphe C (c) .....	<b>45</b>
<b>Fig. I. 7 :</b> Sections transversales du canal à 12 chainons respectivement suivant les plans <100> et [001] .....	<b>45</b>
<b>Fig. III. 1 :</b> Diffractogrammes des xérogels $XZrP_{0.05}$ et $XZrP_{0.1}$ .....	<b>69</b>
<b>Fig. III. 2 :</b> Diffractogrammes des xérogels $XZrP_{0.05}$ calcinés à 400°C et 500°C .....	<b>70</b>
<b>Fig. III. 3 :</b> Diffractogrammes des xérogels $XZrP_{0.1}Sur_{0.1}$ et $XZrP_{0.1}$ .....	<b>71</b>
<b>Fig. III. 4 :</b> Spectres IR des xérogels $XZrP_{0.05}$ et $XZP_{0.1}$ .....	<b>72</b>
<b>Fig. III. 5 :</b> Spectres IR du xérogel $XZrP_{0.05}$ calciné à 400°C et 500°C .....	<b>73</b>
<b>Fig. III. 6 :</b> Spectres IR des xérogels $XZrP_{0.1}$ et $XZrP_{0.1}Sur_{0.1}$ .....	<b>73</b>
<b>Fig. III. 7 :</b> Spectre $^{31}P$ RMN MAS des catalyseurs $XZrP_{0.05}$ , $XZrP_{0.1}$ et $XZrP_{0.2}$ .....	<b>74</b>
<b>Fig. III. 8 :</b> Spectre $^{31}P$ RMN MAS des catalyseurs $XZrP_{0.05}$ et $XZrP_{0.05}Sur_{0.1}$ .....	<b>75</b>
<b>Fig. III. 9 :</b> Spectres $^1H$ RMN MAS des catalyseurs $XZr$ , $XZrP_{0.05}$ , $XZrP_{0.1}$ et $XZrP_{0.2}$ .....	<b>76</b>
<b>Fig. III. 10 :</b> Spectres $^1H$ RMN MAS du catalyseur $XZrP_{0.05}$ enregistrés à 10, 15, 20, 25, et 30 kHz .....	<b>76</b>
<b>Fig. III. 11 :</b> Spectres $^1H$ RMN MAS des catalyseurs $XZrP_{0.05}$ , et $XZrP_{0.05}Sur_{0.1}$ .....	<b>77</b>
<b>Fig. III. 12 :</b> Spectres XPS O1s (a) et Zr3d (b) du catalyseur $XZr$ .....	<b>78</b>
<b>Fig. III. 13 :</b> Spectres XPS O1s (a) Zr3d (b) et P2p (c) du catalyseur $XZrP_{0.05}$ .....	<b>79</b>
<b>Fig. III. 14 :</b> Spectres XPS O1s (a) Zr3d (b) et P2p (c) du catalyseur $XZrP_{0.1}$ .....	<b>80</b>
<b>Fig. III. 15 :</b> Spectres XPS O1s (a) Zr3d (b) et P2p (c) du catalyseur $XZrP_{0.2}$ .....	<b>81</b>
<b>Fig. III. 16 :</b> Spectres XPS O1s (a) et Zr3d (b) P2p (c) du catalyseur $XZrP_{0.05}Sur_{0.1}$ .....	<b>83</b>
<b>Fig. III. 17 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de $N_2$ (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur $XZrP_{0.05}$ .....	<b>84</b>
<b>Fig. III.18 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de $N_2$ (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur $XZrP_{0.1}$ .....	<b>85</b>
<b>Fig. III.19 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de $N_2$ (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur $XZrP_{0.05}T_{400}$ .....	<b>86</b>
<b>Fig. III.20 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de $N_2$ (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur $XZrP_{0.05}T_{500}$ .....	<b>87</b>

<b>Fig. III.21:</b> Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur XZrP <sub>0.05</sub> Sur <sub>0.1</sub> .....	<b>88</b>
<b>Fig. III. 22 :</b> Diffractogrammes des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et AZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>89</b>
<b>Fig. III. 23 :</b> Spectres IR des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et AZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>90</b>
<b>Fig. III. 24 :</b> Spectre <sup>31</sup> P RMN MAS des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et AZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>91</b>
<b>Fig. III. 25 :</b> Spectres <sup>1</sup> H RMN MAS des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et AZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>92</b>
<b>Fig. III. 26 :</b> Spectres XPS O1s (a), Zr3d (b) et P2p (c) du catalyseur AZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>93</b>
<b>Fig. III. 27 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur AZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>94</b>
<b>Fig. III. 28 :</b> Taux de conversion après 4h de réaction des catalyseurs xérogels non calcinés.....	<b>96</b>
<b>Fig. III. 29 :</b> Taux de conversion après 4h du catalyseur XZrP <sub>0.05</sub> non calciné et calciné à 400°C et 500°C .....	<b>97</b>
<b>Fig. III. 30 :</b> Taux de conversion après 4h des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et XZrP <sub>0.05</sub> Sur <sub>0.1</sub> .....	<b>97</b>
<b>Fig. III. 31 :</b> Taux de conversion des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et AZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>98</b>
<b>Fig. III. 32 :</b> Evolution du taux de conversion de l'acide acétique en présence de XZrP <sub>0.05</sub> en fonction du temps après 4h30min.....	<b>99</b>
<b>Fig. III. 33 :</b> Variation de -ln (1-% conv) en fonction du temps pour l'estérification de l'acide acétique en présence de XZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>101</b>
<b>Fig. III. 34 :</b> Schéma du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.....	<b>102</b>
<b>Fig. III. 35 :</b> Schéma du mécanisme d'Eley-Rideal .....	<b>103</b>
<b>Fig. III. 36 :</b> Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal sans concurrence d'adsorption à l'état initial.....	<b>106</b>
<b>Fig. III.37:</b> Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal avec concurrence d'adsorption à l'état initial .....	<b>106</b>
<b>Fig. III.38:</b> Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal sans concurrence d'adsorption après deux heures de réaction.....	<b>107</b>
<b>Fig. III.39 :</b> Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal avec concurrence d'adsorption après deux heures de réaction.....	<b>107</b>
<b>Fig. III. 40 :</b> Mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol en présence du catalyseur XZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>108</b>
<b>Fig. III.41:</b> Variation de -ln (1-% conv) en fonction du temps lors de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol en présence de XZrP <sub>0.05</sub> à 50, 70 and 80°C .....	<b>109</b>
<b>Fig. III.42 :</b> Variation de ln k en fonction de T-1 at T=50, 70 and 80°C .....	<b>110</b>
<b>Fig. III.43 :</b> Variation de ln(k/T) en fonction de T-1 at T=50, 70 and 80°C .....	<b>111</b>
<b>Fig. IV.1 :</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>119</b>

<b>Fig. IV.2 :</b> Spectres normalisés $^{27}\text{Al}$ RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>121</b>
<b>Fig. IV.3:</b> Spectres normalisés $^{29}\text{Si}$ RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>122</b>
<b>Fig. IV.4:</b> Spectres normalisés $^1\text{H}$ RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>124</b>
<b>Fig. IV.5:</b> Thermogrammes déconvolués des catalyseurs (a)HBEA25, (b) BEA25 <sub>d</sub> , (c) BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , (d) BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , et (e) BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>127</b>
<b>Fig. IV. 6:</b> Spectres UV-visible des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>129</b>
<b>Fig. IV.7:</b> Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>130</b>
<b>Fig. IV.8 :</b> Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>131</b>
<b>Fig. IV.9 :</b> Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>131</b>
<b>Fig. IV.10:</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>133</b>
<b>Fig. IV.11:</b> Spectres normalisés $^{27}\text{Al}$ RMN MAS des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .	<b>135</b>
<b>Fig. IV. 12 :</b> Spectres normalisés $^{29}\text{Si}$ RMN MAS des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub>	<b>136</b>
<b>Fig. IV.13:</b> Spectres normalisés $^1\text{H}$ RMN MAS des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .	<b>137</b>
<b>Fig. IV.14 :</b> Thermogrammes déconvolués des catalyseurs (a) BEA25 <sub>d</sub> , (b) BEA25 <sub>ds</sub> , (c) BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>139</b>
<b>Fig. IV.15:</b> Spectres UV-visible des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>141</b>
<b>Fig. IV.16 :</b> Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>142</b>
<b>Fig. IV.17 :</b> Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>143</b>
<b>Fig. IV.18 :</b> Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>143</b>
<b>Fig. IV.19:</b> Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>145</b>
<b>Fig. IV.20:</b> Spectres normalisés $^{27}\text{Al}$ RMN MAS des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>146</b>

<b>Fig. IV.21 :</b> Spectres normalisés $^{29}\text{Si}$ RMN MAS des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>147</b>
<b>Fig. IV.22:</b> Spectres normalisés $^1\text{H}$ RMN MAS des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>149</b>
<b>Fig. IV.23:</b> Spectres UV-Visible des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>150</b>
<b>Fig. IV.24:</b> Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>151</b>
<b>Fig. IV.25:</b> Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>152</b>
<b>Fig. IV.26:</b> Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>152</b>
<b>Fig. IV.27 :</b> Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>154</b>
<b>Fig. IV.28:</b> Spectres normalisés $^1\text{H}$ RMN MAS des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>156</b>
<b>Fig. IV.29:</b> Spectres normalisés $^{27}\text{Al}$ RMN MAS des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>157</b>
<b>Fig. IV.30:</b> Spectres normalisés $^{29}\text{Si}$ RMN MAS des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>158</b>
<b>Fig. IV.31:</b> Thermogrammes déconvolués des catalyseurs (a)HMOR, (b) MOR <sub>d</sub> , (c) MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , (d) MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , et (e) MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>162</b>
<b>Fig. IV.32:</b> Spectres UV-visible des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> ....	<b>164</b>
<b>Fig. IV.33 :</b> Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>165</b>
<b>Fig. IV.34 :</b> Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>166</b>
<b>Fig. IV.35:</b> Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>166</b>
<b>Fig. IV.36:</b> Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>168</b>
<b>Fig. IV.37:</b> Spectres normalisés $^1\text{H}$ RMN MAS des catalyseurs MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>170</b>
<b>Fig. IV.38:</b> Spectres normalisés $^{27}\text{Al}$ RMN MAS des catalyseurs MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>171</b>

<b>Fig. IV.39:</b> Spectres normalisés $^{29}\text{Si}$ RMN MAS des catalyseurs MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>172</b>
<b>Fig. IV.40:</b> Thermogrammes déconvolués des catalyseurs (a) MOR <sub>d</sub> , (b) MOR <sub>ds</sub> , (c) MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>174</b>
<b>Fig. IV.41:</b> Spectres UV-visible des catalyseurs MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>176</b>
<b>Fig. IV.42:</b> Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>177</b>
<b>Fig. IV.43:</b> Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>177</b>
<b>Fig. IV.44:</b> Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>178</b>

## Liste des tableaux

---

<b>Tableau II. 1:</b> Origine et pureté des produits utilisés.....	<b>67</b>
<b>Tableau III.1:</b> Composition atomique à la surface des catalyseurs XZr, XZrP <sub>0.05</sub> , XZrP <sub>0.1</sub> et XZrP <sub>0.2</sub> .....	<b>84</b>
<b>Tableau III.2:</b> Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> , et XZrP <sub>0.05</sub> Sur <sub>0.1</sub> .....	<b>86</b>
<b>Tableau III. 3:</b> Propriétés texturales des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et XZrP <sub>0.1</sub> .....	<b>88</b>
<b>Tableau III. 4 :</b> Propriétés texturales des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et XZrP <sub>0.05</sub> T <sub>400</sub> et XZrP <sub>0.05</sub> T <sub>500</sub> .....	<b>90</b>
<b>Tableau III. 5 :</b> Propriétés texturales des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et XZrP <sub>0.05</sub> Sur <sub>0.1</sub> .....	<b>91</b>
<b>Tableau III.6:</b> Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et AZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>97</b>
<b>Tableau III. 7:</b> Propriétés texturales des catalyseurs XZrP <sub>0.05</sub> et AZrP <sub>0.05</sub> .....	<b>98</b>
<b>Tableau III.8:</b> Vitesse de la réaction en fonction de la concentration de l'acide acétique .....	<b>108</b>
<b>Tableau III. 9:</b> Constantes de réaction à différentes températures.....	<b>113</b>
<b>Tableau IV.1:</b> Propriétés texturales des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , et BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>122</b>
<b>Tableau IV.2:</b> Pourcentage des différents sites Si calculés à partir des spectres <sup>29</sup> Si RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , et BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>125</b>
<b>Tableau IV.3:</b> Rapport Si/Al des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , et BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>127</b>
<b>Tableau IV.4:</b> Nombre total de sites acides des catalyseurs HBEA25, BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , et BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>130</b>
<b>Tableau IV. 5:</b> Propriétés texturales des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>136</b>
<b>Tableau IV. 6:</b> Rapport Si/Al des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>140</b>
<b>Tableau IV.7:</b> Nombre total de sites acides des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> , et BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>142</b>
<b>Tableau IV.8:</b> Propriétés texturales des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>147</b>
<b>Tableau IV. 9:</b> Pourcentage des différents sites Si calculés à partir des spectres <sup>29</sup> Si RMN MAS des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>149</b>
<b>Tableau IV.10:</b> Rapport Si/Al des catalyseurs BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> , BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> et BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>152</b>
<b>Tableau IV.11:</b> Propriétés texturales des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>157</b>
<b>Tableau IV. 12:</b> Rapport des aires relatives aux Al <sup>(IV)</sup> et Al <sup>(VI)</sup> calculé à partir des spectres <sup>27</sup> Al RMN MAS des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>159</b>



<b>Tableau IV. 13:</b> Pourcentage des différents sites Si calculés à partir des spectres <sup>29</sup> Si RMN MAS des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>161</b>
<b>Tableau IV.14:</b> Rapport Si/Al des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>162</b>
<b>Tableau IV. 15:</b> Nombre total de sites acides et nombre de sites de Brønsted et de Lewis des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub> , MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub> .....	<b>165</b>
<b>Tableau IV.16:</b> Propriétés texturales des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>171</b>
<b>Tableau IV. 17:</b> Rapport des aires des espèces Al <sup>(VI)</sup> et Al <sup>(IV)</sup> des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> calculés à partir des spectres <sup>27</sup> Al RMN MAS.....	<b>173</b>
<b>Tableau IV. 18:</b> Pourcentage des différents sites Si calculés à partir des spectres <sup>29</sup> Si RMN MAS des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>174</b>
<b>Tableau IV. 19:</b> Rapport Si/Al des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>175</b>
<b>Tableau IV. 20:</b> Nombre total de sites acides et des sites acides de Brønsted et de Lewis des catalyseurs HMOR, MOR <sub>d</sub> , MOR <sub>ds</sub> , MOR <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub> .....	<b>177</b>

## Liste des abbréviations

---

FTIR : Spectroscopie Infraouge à Transformée de Fourier

IRMS : Spectroscopie Infrarouge couplée à la Spectrométrie de Masse

TPD-NH<sub>3</sub> : Désorption de NH<sub>3</sub> à Température Programmée

AlER: Aluminium extra-réseau

SiER : Silicium extra-réseau

Al : Aluminium

Si : Silicium

Zr : Zirconium

BEA : Zéolithe bêta

MOR : Zéolithe mordénite

USY : Zéolithe Y « ultra-stable »

BET : Brunauer, Emmett et Teller

S<sub>BET</sub> : Surface spécifique

S<sub>mic</sub> : Surface microporeuse

S<sub>ext</sub> : Surface externe

V<sub>mic</sub> : Volume microporeuse

---

# ***Chapitre I : Synthèse bibliographique***

---

# Chapitre I : Synthèse bibliographique

---

## I- Introduction

L'énergie est un facteur crucial pour la croissance économique et le maintien d'un certain niveau de vie. Des secteurs tels que l'agriculture, l'industrie, les transports, ou encore le secteur domestique sont très demandeurs en énergie. Les récentes prévisions concernant la croissance démographique dans le monde s'accordent à dire que nous serons 8 voire 9 milliards en 2050, soit 2 milliards de plus qu'aujourd'hui. Cette augmentation de la population entraînera sans doute une hausse de la demande en énergie, en particulier les énergies fossiles qui représentent 85% des énergies totales consommées [1]. Cependant, les prévisions des experts montrent que ces ressources seront épuisées d'ici 2050, ce qui implique forcément un sur-enrichissement du prix du baril de pétrole. Entre 2000 et 2030, la production mondiale de pétrole, qui constitue pour longtemps encore l'énergie dominante, passera de 73 millions de barils par jour à 115 voire 120 millions de barils par jour. Mais il est important de souligner que ces mêmes énergies sont pour l'essentiel responsables des émissions de gaz à effet de serre, et donc du réchauffement climatique. Plusieurs mesures internationales, telles que le protocole de Kyoto signé 1997, ou la norme Euro VI [2] tentent de régler un tant soit peu ce problème majeur [3].

Toutefois, ces mesures prises jusqu'ici demeurent insuffisantes. Il est donc impératif de se tourner vers des ressources dites « renouvelables » pour répondre aux défis à la fois écologique et énergétique. Parmi ces ressources, les additifs oxygénés représentent une alternative intéressante, contribuant ainsi à la réduction des polluants dans l'atmosphère. La synthèse de ceux-ci se fait essentiellement à partir des réactions d'estérification et de transestérification, en présence de catalyseurs acides. D'autre part, de nombreuses recherches ont mis en évidence l'intérêt de l'utilisation de catalyseurs bi-fonctionnel (contenant un métal tel que le platine supporté sur une matrice acide) dans l'isomérisation des n-alcanes, afin d'améliorer l'indice d'octane des coupes légères de pétrole utilisés dans les carburants pour les moteurs à explosion. Cependant, ces catalyseurs ne doivent pas présenter d'impact sur l'environnement.

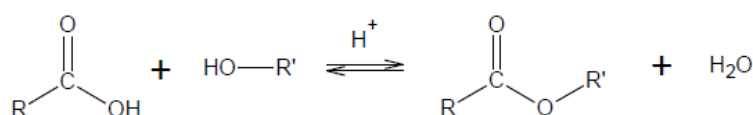
## II- La réaction d'estérification

Les esters sont des composés organiques faiblement toxiques, et miscibles avec du diesel quelle que soit la proportion introduite. Ils présentent plusieurs avantages techniques par rapport au carburant fossile ayant une très faible teneur en soufre [4]. En effet, ceux-ci sont dépourvus de soufre et de structures aromatiques permettant une amélioration du pouvoir lubrifiant des gazoles désulfurés. De plus, leur introduction dans le

diesel permet d'une part de réduire les rejets de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures, et de particules et d'autre part d'augmenter la valeur du point éclair. En revanche, les émissions d'oxydes d'azote ont tendance à accroître [1] La synthèse de ces additifs oxygénés se fait en particulier par estérification.

L'estérification ou réaction de Fisher, est une réaction de condensation mettant en jeu un acide carboxylique (R-COOH) et un alcool (R'-OH), produisant une molécule d'eau et un ester (R-COO-R'). Cette réaction est lente et réversible. La réaction inverse est appelée hydrolyse de l'ester ou rétro-estérification.

L'équation globale de la réaction est la suivante :



## II-1. Aspect thermodynamique de la réaction d'estérification

La réaction d'estérification est une réaction réversible, lente et limitée. A l'équilibre, la quantité d'ester produite ne dépend quasiment pas de la nature de l'acide carboxylique utilisé. En effet, celle-ci dépend principalement de la classe de l'alcool utilisé. Cela signifie que s'il l'on introduit des réactifs en quantités équimolaires, le pourcentage d'ester produit est de 67 % avec un alcool primaire, de 60 % avec un alcool secondaire et de seulement 5 % si l'alcool est tertiaire.

Câmara et Aranda [5] ont démontré dans leurs travaux, que l'augmentation de la température entraîne à la fois une hausse de l'entropie et de l'enthalpie. La montée de cette dernière est due essentiellement au comportement endothermique de la réaction d'estérification. Néanmoins, l'emploi d'un alcool, qu'il soit hydraté ou anhydre, n'influe pas énormément sur les résultats de la synthèse. En effet, il est probable que la taille des molécules des acides gras libres ait un impact significatif, c'est-à-dire, qu'en présence d'un alcool hydraté, plus la taille de la molécule d'acide est grande, plus le taux de conversion est important.

## II-2. Aspect cinétique de la réaction d'estérification

En accord avec la littérature, la réaction d'estérification non catalysée, comme mentionné précédemment, est une réaction lente avec un rendement maximal ne pouvant être atteint qu'après plusieurs jours et à de hautes températures[6]. De plus, l'évolution de la vitesse de réaction est étroitement liée à la classe des alcools. En effet, cette vitesse décroît quand on passe d'un alcool primaire à un alcool secondaire,

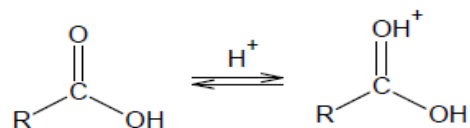
puis à un alcool tertiaire. En se basant sur la loi de modération, l'augmentation du ratio alcool/acide déplace l'équilibre de la réaction vers la formation de l'ester. Il est possible aussi d'évacuer l'eau formée, au cours de la synthèse, en manipulant sous reflux. Par ailleurs, l'élévation de la température est un facteur cinétique important : si cette dernière n'a aucune influence sur le rendement, elle peut par contre améliorer sensiblement la cinétique. L'utilisation d'un catalyseur est également fortement recommandée. Il s'agit en général d'un acide, car celui-ci permet d'accroître le caractère électrophile du groupe carboxyle.

## II-3. Aspect catalytique de la réaction d'estérification

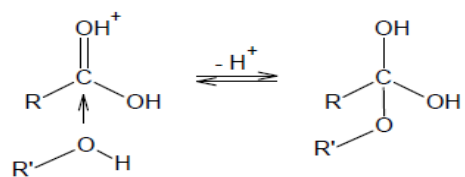
### II-3.1. Mécanisme réactionnel en milieu homogène

Le mécanisme de la réaction d'estérification se fait en cinq étapes successives.

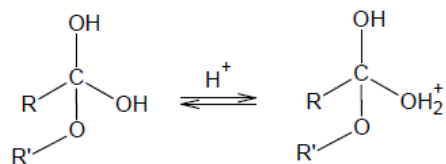
La première consiste en la protonation de l'acide carboxylique comme le montre le schéma ci-dessous :



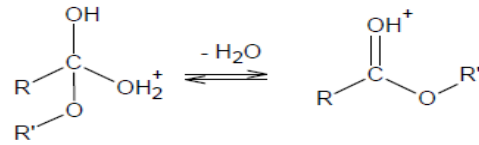
La seconde étape est l'attaque nucléophile de l'alcool sur le site électrophile du carbone, hybridé  $sp^2$  du groupement carbonyle conduisant à l'élimination du proton de la fonction alcool :



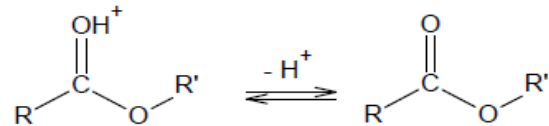
La troisième étape est une série d'échange de proton ( $\text{H}^+$ ), avec des équilibres très rapides, du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles de l'acide, comme suit :



Quant à la quatrième étape, qui est l'étape cinétiquement limitante, elle décrit le départ d'une molécule d'eau :



Enfin, la dernière étape est le départ du proton en excès, régénérant ainsi le catalyseur :



### II-3.2. L'estérification en catalyse homogène

Il existe un grand nombre de méthodes de synthèse des esters organiques, dont la plupart ont été étudiées par Yadav et Mehta[7]. La méthode dite « classique » est l'estérification directe des acides carboxyliques réagissant avec des alcools de classes différentes. Cette réaction s'effectue généralement, en phase liquide, en utilisant des solvants tels que le toluène ou le cyclohexane, en présence de catalyseurs acides comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HF,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HCl,  $\text{HNO}_3$  et l'acide p-toluène sulfonique [8].

Toutefois, l'utilisation de ce type de catalyseurs est dangereuse pour l'environnement et l'Homme, car les liquides acides sont corrosifs et dangereux. Les catalyseurs acides présents sous forme solide se présentent donc comme une alternative viable pour minimiser les dégâts sur l'environnement et réduire le coût des biodiesels.

## II-4. La réaction d'estérification en catalyse hétérogène

### II-4.1. Mécanisme réactionnel

Généralement, les deux mécanismes réactionnels proposés pour la production des biodiesels à partir des acides gras libres sont les suivants :

- Mécanisme d'Eley-Rideal : ce mécanisme est basé sur l'adsorption de l'un des réactifs, sur la surface du catalyseur, qui réagit avec le deuxième réactif se trouvant dans la phase liquide pour générer le produit qui se désorbe de la surface
- Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood : dans le cas d'une réaction bimoléculaire, les deux réactifs sont adsorbés sur la surface du catalyseur et interagissent entre elles pour former le produit. Ce dernier se désorbe de la surface du catalyseur, pour rejoindre la phase liquide

Dans leur étude, Miao et al. [9] ont démontré que l'estérification de l'acide acétique et du méthanol catalysée par la SBA-15 dopée à l'acide propylsulfonique suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec concurrence d'adsorption. En effet, ce modèle met en jeu une molécule d'acide acétique protonée qui est adsorbée sur un site actif de la  $\text{SO}_3\text{-H/SBA-15}$  et une molécule de méthanol non-protonée également adsorbée sur un autre site catalytique.

D'autre part, Avhad et al.[10] se sont intéressés à la réaction d'estérification de l'acide acétique et de l'éthanol en présence de la résine Amberlyst 16. La corrélation entre le modèle mécanistique et les données expérimentales mène à dire que la réaction se déroule entre les molécules d'éthanol et d'acide acétique toutes deux chimisorbées sur la surface catalytique du solide, ce qui correspond donc au modèle de Langmuir-Hinshelwood avec concurrence d'adsorption.

Par ailleurs, Liu et al.[11] ont trouvé que le Nafion supporté sur de la silice a un rendement comparable à celui de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec un mécanisme réactionnel, en phase liquide, similaire à celui de l'acide acétique avec le méthanol. La réaction se produit suivant le mécanisme d'Eley-Rideal à un seul site, dans laquelle l'attaque nucléophile entre l'acide carboxylique adsorbé et l'alcool se trouvant dans la phase liquide, est considérée comme l'étape cinétiquement déterminante.

Tesser et al.[12] ont proposé un mécanisme d'Eley-Rideal, mettant en jeu une réaction de surface au cours de laquelle l'acide gras protoné, qui a été adsorbé par le catalyseur, réagit avec le méthanol provenant de la phase liquide. Ce modèle permet d'avoir une meilleure description à la fois du comportement cinétique, et de la région proche de l'équilibre chimique, en particulier dans le cas des synthèses effectuées avec différentes concentrations de catalyseurs.

#### **II-4.2. Les catalyseurs utilisés dans la réaction d'estérification**

De nos jours, les industries ont de plus en plus recours à la catalyse hétérogène [8]. En effet, contrairement aux catalyseurs homogènes, les catalyseurs hétérogènes ont moins d'impact écologique, et peuvent être recyclés dans plusieurs cycles de réactions[13].

Dans les réactions d'estérification, les catalyseurs acides solides, ayant une acidité égale, voire supérieure aux catalyseurs liquides, sont le plus souvent employés car ils présentent des avantages non négligeables tels qu'une séparation meilleure du mélange réactionnel, ainsi qu'une utilisation dans les productions à grande échelle. Parmi ces derniers, on cite [13]:

- les résines échangeuses d'ions et les membranes : le Nafion-H, Amberlyst 15, Amberlite IR120, Wolfatit KSP200
- les zéolites : RE-H, H $\beta$ , HY, ZSM-5
- la silice mésoporeuse modifiée: Al-MCM-41, ETS-10, benzène/silice



- les oxydes métalliques :  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mo-ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$
- les matériaux à base de carbone à acidité élevée tels que le graphite bisulfate ( $\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- les aluminosilicates : modernite, halloysite, kaolinite
- les hétéropolyacides (HPA): MNP-HPA, HPA dopés par des cations monovalents tels que  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ , l'acide 12-tungstophosphorique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ).

### III- Isomérisation des n-alcanes

En raison des enjeux environnementaux causés par les rejets de gaz à effet de serre dans l'atmosphère, de la raréfaction du pétrole ainsi que de la fluctuation de son prix, il est de plus en plus nécessaire de se tourner vers de nouvelles technologies permettant la production de carburants dépourvus de composés aromatiques et d'oxygène [14]. Cependant, la réduction de ces composés ont un effet négatif sur l'indice d'octane [15]. D'autres procédés tels que l'isomérisation des n-paraffines à longue chaîne, se présentent alors comme une alternative aux problèmes environnementaux [14].

#### III-1. Contexte historique, environnemental et économique

##### III-1.1. Aperçu historique

En 1930, Vladimir Ipatieff et son équipe de l'UOP (Universal Oil Products) a démontré qu'il est possible de transformer le n-butane contenu dans l'essence en isobutane en présence d'un catalyseur à base de chlorure d'aluminium. [16]. Cependant, en raison de sa forte volatilité, la présence de l'isobutane dans l'essence n'était pas désirable. Ainsi, et durant cette décennie, le kérosène à haut indice d'octane était produit à partir des processus d'alkylation et d'isomérisation, qui sont devenus les procédés les plus utilisés durant la Seconde Guerre mondiale. Le processus UOP Butamer<sup>TM</sup> était et reste jusqu'à nos jours le processus prédominant dans le cas de l'isomérisation du n-butane. Par la suite, le processus HF Alkylation a été mis en place pour la synthèse de carburant ayant un indice d'octane supérieur pour les automobiles, par combinaison de l'isobutane avec l'isobutylène conduisant ainsi à la formation des molécules iso-octane fortement ramifiées avec 8 atomes de carbone. Par ailleurs, la présence de pentanes et d'hexanes dans la portion légère de naphta du pétrole brut a été reconnue comme affectant négativement la qualité de l'essence. En 1958, un catalyseur à base de chlorure d'aluminium similaire à ce qui a été utilisé dans le procédé Butamer<sup>TM</sup> a alors été employé par des scientifiques de l'UOP au pentane et au naphta riche en hexane. Les chercheurs ont donc constaté que l'indice d'octane augmentait de 12 à 20 RON (Research Octane Number). Ce processus, appelé processus Penex<sup>TM</sup>, fut ainsi largement employé dans les raffineries. Depuis, de

nombreuses recherches se sont de plus en plus intéressées à l'amélioration des différents procédés industriels pour la production de carburant à haut indice d'octane ainsi que l'élaboration de catalyseurs plus performants pour les réactions d'isomérisation des alcane [16].

### III-1.2. Contexte économique et réglementations

La forte demande en énergie a été déclenchée après les deux chocs pétroliers de 1973 et 1979. Au cours de la dernière décennie, la demande en essence est passée d'environ 20M barils par jour (BPJ) en 2000 à 23M de BPJ en 2013[16]. La demande d'essence devrait atteindre 28M BPJ au cours de la prochaine décennie, selon les multiples prévisions du marché. L'essence se trouvant sur le marché est un mélange de fractions d'essence provenant de nombreuses sources de raffinerie, y compris les fractions de naphta (fraction non traitée), d'isomérat, d'alkylat, de reformat, de polymère et de fraction provenant de réaction FCC (Craquage Catalytique en Lit fluide). D'autres additifs tels que l'éthanol sont également ajoutés dans l'essence. L'utilisation de ce dernier présente plusieurs avantages. En effet, cet alcool permet de réduire les émissions de gaz à effet de serre par addition d'oxygène, d'augmenter l'indice d'octane et constitue une source de combustible « bio », qui est généralement produite à partir de la biomasse, telle que le maïs ou la canne à sucre.

Du fait des enjeux environnementaux, le carburant est soumis à de nombreuses réglementations nationales et internationales de plus en plus rigoureuses. Dans une grande partie des régions du monde, ces réglementations concernent essentiellement la composition de l'essence, entraînant ainsi, l'augmentation de la demande de carburants propres. Ces restrictions concernent l'élimination du plomb, l'abaissement de la pression de vapeur Reid (VPR), les limitations des concentrations à la fois du soufre, du benzène, et des aromatiques et la teneur en alcènes ainsi que l'ajout d'oxygène. Par exemple, les spécifications du moteur Euro 6, mises à jour pour la dernière fois en 2014, limitent la présence de composés aromatiques à 35% en volume, les oléfines à 18% en volume et le benzène à 1% en volume au maximum.

Aux États-Unis, l'Environmental Protection Agency (EPA) a mis en place une règle appelée MSAT (Mobile Source Air Toxics) visant à réduire les polluants atmosphériques dangereux émis par les voitures et les camions. Ces polluants comprennent le benzène et d'autres hydrocarbures tels que le 1,3-butadiène, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acroléine et le naphthalène. Chaque raffinerie et importateur se doit de respecter les normes de conformité établies, spécifiques pour l'essence conventionnelle et reformulée. En janvier 2011, les réglementations ont fixé une norme annuelle moyenne de la teneur en essence de benzène de 0,62 % en volume pour l'ensemble de l'essence à l'échelle nationale. En plus de cela, les raffineurs doivent également respecter une norme maximale de benzène de 1,3% en volume à compter du 1er juillet 2012. Actuellement, la teneur des différents polluants atmosphériques est comme suit : 1,0% en volume de benzène dans le carburant, 35% en volume pour les composés aromatiques, 10% en volume d'oléfines, PVR

comprise entre 6,4 et 7,2 psi et une teneur en soufre inférieure à 20 ppm en poids (qui sera réduite en 2017 à 10 ppm)[3]. Concernant la Californie, l'Etat fédéral a adopté des réglementations plus rigoureuses établies par l'agence appelée « California Air Resources Board » (CARB). Ces normes sont basées sur la législation californienne sur la qualité de l'air et sont connues sous le nom de « normes sur les véhicules à faibles émissions » (LEV). Bien qu'elles soient plus rigoureuses que les normes fédérales, celles-ci présentent une structure relativement similaire à la législation de l'EPA [16]. Le préfractionnement, la saturation, l'isomérisation et l'extraction font partie des nombreuses technologies employées pour la réduction de la teneur du benzène contenu dans le carburant. De nos jours, l'unité d'isomérisation en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> se trouve dans l'unité de raffinage du pétrole pour la production de l'essence. Généralement, le naphta subit un hydrotraitement afin d'éliminer toutes traces de contaminants nocifs pour les procédés en aval. La charge est alors subdivisée en fractions dites « légères » et « lourdes » grâce à un séparateur. En ce qui concerne la fraction légère, qui est une fraction d'hydrocarbures en C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, celle-ci est envoyée à l'unité d'isomérisation. La fraction « lourde », composée des hydrocarbures en C<sub>7</sub> et plus, est quant à elle, envoyée à l'unité de reformage catalytique. L'unité de reformage transforme alors ces hydrocarbures en carburant ayant un indice d'octane élevé et riche en hydrocarbures aromatiques, en présence d'un catalyseur acide, contenant généralement un métal noble tel que le platine, ou encore le palladium, à des températures et des pressions élevées.

### III-2. Réaction d'isomérisation des n-alcane

L'amélioration de l'indice d'octane des carburants devient un enjeu majeur dans le monde de l'industrie et de la recherche. Les travaux se sont donc tournés vers l'amélioration et le développement de nouveaux procédés d'isomérisation des paraffines[17]. Durant le procédé traditionnel de la transformation du naphta, du benzène ainsi que des composés aromatiques sont générés, conduisant à un reformat à indice d'octane élevé, qui constitue l'ingrédient principal de l'essence. Mais étant cancérogène, la présence du benzène dans l'essence est interdite. Par conséquent, les raffineurs ont été contraints d'adopter un nouveau procédé appelé « l'hydroisomérisation », comme réaction alternative à la formation de ces composés non désirables [18]. L'isomérisation est une réaction clé utilisée dans le processus de reformage du naphta à faible indice d'octane. Cependant, d'autres réactions se produisent en parallèle telles que l'aromatization (ou la déshydrocyclisation) et la déshydrogénation. Ces dernières sont souvent accompagnées par la formation de produits de craquage [48, 49].

L'isomérisation est une réaction qui consiste en la formation, à partir d'alcane à chaîne linéaire, de composés ramifiés présentant un indice d'octane plus élevé que la molécule mère. Ce type de procédé

nécessite le plus souvent la présence d'un catalyseur bi-fonctionnel, qui présente d'une part des sites acides et d'autre part une fonction hydrogénante-déshydrogénante fournie par un métal noble tel que Pt, Pd, Ru [50-52].

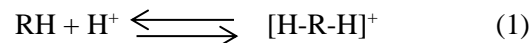
### III-2.1. Mécanismes de la réaction d'isomérisation

#### III-2.1.1. Réaction d'isomérisation en présence d'un superacide monofonctionnel

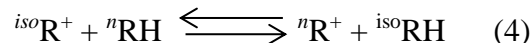
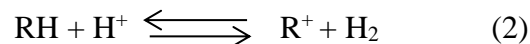
Les catalyseurs superacides sont des solides dont la force d'acidité est supérieure à celle de l'acide sulfurique anhydre ( $H_0 = -16$ ). Ceci leur confère des propriétés permettant la transformation des paraffines à des températures faibles, égales à 298 K [23].

##### III-2.1.1.1. Cas d'un catalyseur superacide protonique

La réaction d'isomérisation en présence d'un acide protonique tel que Amberlyst/ $AlCl_3$ ,  $Al_2O_3/Et_2ClAl.HCl$ , ou le graphite/ $SbF_5.HF$  se déroule selon les étapes suivantes [11,12]:

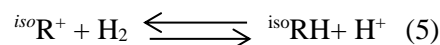


Lors de la réaction de déshydrogénation (1), le carbocation formé étant instable, celui-ci se décompose pour former une molécule d'hydrogène  $H_2$  et un carbocation plus stable [23], comme illustré dans la réaction (2) :



Le carbocation formé durant la réaction (2) subit par la suite un réarrangement squelettique (réaction (3)). Ce réarrangement se traduit soit par la transformation du carbocation nouvellement formé en alcane isomérisé par une réaction de transfert d'hydrure avec des alcanes linéaires, comme illustré par la réaction (4), soit par la perte d'un proton qui conduit à la formation d'un alcène. Dans le cas de l'isomérisation de n-alcanes, la réaction d'hydrogénation (4) convertit habituellement un ion carbénium tertiaire en un ion secondaire. Par conséquent, cette étape nécessite un apport énergétique important.

Lorsque la réaction d'isomérisation se déroule sous haute pression d'hydrogène, la réaction (4) devient alors comme suit :

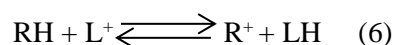


La réaction (5) décrit l'interaction entre le dihydrogène, considéré comme un agent de transfert de chaîne, et les ions carbéniums formés.

Le réarrangement des carbocations dans le cas de l'isomérisation des n-alcane passe par un intermédiaire cyclopropane protoné. Dans le cas de l'isomérisation du n-hexane, le réarrangement concerne un carbocation secondaire.

#### III-2.1.1.2. Cas d'un catalyseur superacide aprotionique

En ce qui concerne la réaction d'isomérisation en présence d'un catalyseur superacide aprotionique, tel que  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{SbCl}_5$  ou encore  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlCl}_3$ , il a été supposé que l'arrachement d'un proton à la molécule mère provoquerait le déclenchement de la réaction [23], où  $\text{L}^+$  est le superacide de Lewis:

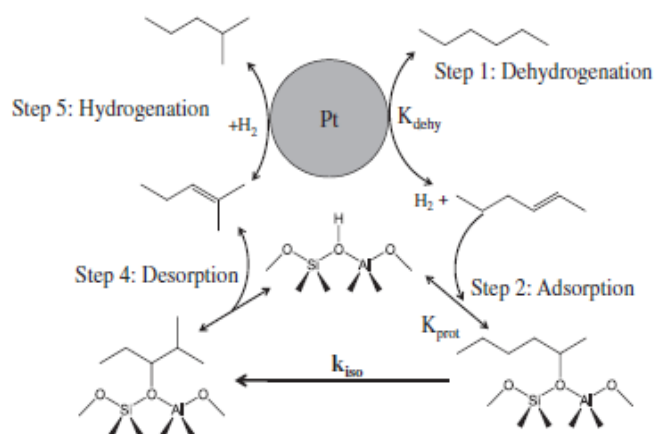


Par la suite, le carbocation formé lors de la réaction (6) subit toutes les transformations mentionnées à partir de l'étape (3) ci-dessus.

#### III-2.1.2. Réaction d'isomérisation en présence d'un catalyseur bi-fonctionnel

L'isomérisation des paraffines en présence de catalyseur présentant une double fonction, a été démontrée comme plus efficace que celle décrite dans le cas d'un catalyseur présentant une seule fonction. En effet, ce type de catalyseur est doté à la fois d'une fonction acide et d'une fonction déshydrogénant-hydrogénante assuré par un métal noble tel que le platine [13,14], le palladium [27], ou encore le ruthénium [16,17].

Dans le cas de la réaction d'isomérisation en présence d'un catalyseur bi-fonctionnel, il a été supposé que l'alcane subît d'abord, une déshydrogénation sur les sites métalliques, pour donner l'alcène correspondant. Par la suite, l'isomérisation de l'oléfine se produit sur les sites acides du catalyseur pour former l'alcène branché correspondant. Enfin, l'hydrogénation de ce dernier est effectuée de nouveau sur les sites métalliques et aboutit à la formation de(s) alcane(s) branché(s) [24]. La réaction d'isomérisation sur un catalyseur bi-fonctionnel est illustrée sur le schéma suivant (Fig.I.1) :



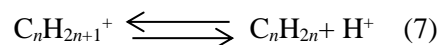
**Fig. I. 1** : Mécanisme de la réaction d'isomérisation en présence d'un catalyseur bi-fonctionnel [30]

Les réactions de déshydrogénation/hydrogénation étant en équilibre thermodynamique, le réarrangement du carbocation représente alors l'étape cinétiquement déterminante.

Par ailleurs, pour des taux de conversion élevés, la réaction d'isomérisation exige la présence à la fois du dihydrogène et du métal de transition [24]. En effet, Sinfelt et al. [31] ont démontré que malgré la forte acidité de l'alumine, aucune activité n'a été détectée pour le catalyseur en absence de Pt. De plus, le catalyseur Pt/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est inactif dans la réaction d'isomérisation lorsque H<sub>2</sub> est remplacé par N<sub>2</sub>. Kemball et al. [32] ont démontré que la chimisorption des hydrocarbures à la surface des sites métalliques est accompagnée par une décomposition importante donnant des résidus de surface déficients en hydrogène. Le rôle du dihydrogène est donc l'élimination de ses résidus et le maintien de la surface du catalyseur active.

### III-2.1.3. Réaction secondaire de l'isomérisation des n-alcanes

Des réactions parallèles à l'isomérisation des n-alcanes peuvent se produire. Ce type de réaction implique soit des carbocations soit des alcènes comme intermédiaires. Celles-ci mettent en jeu un alcène formé par déprotonation du carbocation [24]:



L'alcène peut alors facilement réagir avec l'ion carbonium, conduisant ainsi à la formation de composés ayant une plus longue chaîne. Lorsque le nombre de carbone est supérieur ou égal à 7, l'ion carbonium subit alors une  $\beta$ -scission. Ceci engendre alors des carbocations ainsi que des alcènes dont le nombre de carbone diffère de ceux de la molécule mère.

Cependant, ces réactions de craquage et d'oligomérisation diminuent considérablement la sélectivité en alcane branché pour la réaction d'isomérisation. Il est donc nécessaire d'utiliser le couple H<sub>2</sub>-métal noble (Pt, Pd..) lors de l'isomérisation des alcanes, car il permet de garder la concentration en alcène formé très basse par hydrogénation, et évite donc la production de sous-produits indésirables [24].

### III-2.2. Catalyseurs utilisés dans la réaction d'isomérisation

Afin d'améliorer l'indice d'octane des n-alcanes, de nombreux catalyseurs ont été développés dans le but d'augmenter la sélectivité de ces catalyseurs vis-à-vis des composés mono et di-branchés. Cette partie traite des différents catalyseurs bi-fonctionnels employés dans la réaction d'isomérisation des n-alcanes.

#### III-2.2.1. Catalyseurs de Friedel-Crafts

Les catalyseurs de Friedel-Crafts, appelés également « catalyseurs acides de Lewis », dont la formule chimique MCl<sub>3</sub> où M est un métal de transition (Al, Sb, Fe...), ont été très longtemps utilisés dans les procédés industriels d'isomérisation. Du fait de leur forte acidité, des groupements hydroxyl fortement polarisés sont formés par association avec les molécules d'eau présentes dans les n-alcanes [33]. Ces groupements permettent alors d'obtenir des taux de conversion élevés. De plus, ces matériaux ont démontré une forte activité même à des températures en dessous de 300-390 K. Les propriétés acides de ces solides constituent un avantage non négligeable dans le cas de la réaction d'isomérisation, car ceci déplace l'équilibre vers la formation de composés branchés désirés [12,20].

Cependant, ces catalyseurs ne sont plus utilisés de nos jours, pour des raisons environnementales et de corrosion des réacteurs [24].

#### III-2.2.2. Catalyseurs « superacides »

##### III-2.2.2.1. Catalyseurs à base d'oxydes métalliques

Les catalyseurs à base d'oxydes métalliques supportés tels que SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont largement été employés dans les procédés industriels d'isomérisation des alcanes [21,22].

L'oxyde de zirconium dopé aux ions sulfates, considéré comme un matériau « superacide » est l'un des catalyseurs métalliques qui a suscité le plus d'intérêt dans ce domaine du fait de son activité très élevée dans la réaction d'isomérisation des alcanes même à température ambiante. En effet, Hsu et al. [35] ont démontré que la zircone sulfatée dopée aux ions Fe (1.5%) et Mn (0.5%) présente une activité très élevée dans l'isomérisation du n-butane à une température de 80°C. En plus de ses propriétés superacides, la zircone sulfatée présente une grande stabilité thermique ce qui permet donc d'obtenir des conversions importantes,

notamment dans les réactions d'isomérisation des alcanes [36]. Cependant, le solide  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  se désactive rapidement et cela pour plusieurs raisons telles que l'absence de régénération des liaisons S-O-S, la réduction en  $\text{S}^{4+}$  en un état d'oxydation inférieur ou celle de  $\text{Zr}^{4+}$  en  $\text{Zr}^{3+}$  [24,25]. Des nombreux travaux ont donc porté sur l'amélioration de la stabilité de ce catalyseur par le biais d'un dopage avec des métaux nobles tels que Pd ou Pt, ou encore avec des métaux de transition comme Ni, Cr, et Ce [26-28].

#### III-2.2.2.2. Catalyseurs à base d'hétéropolyacides

Les hétéropolyacides (HPA), tels que  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , ou encore  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , sont des solides protoniques dotés de propriétés à la fois acido-basiques et redox intéressantes [41]. Ces matériaux complexes sont constitués d'anions polyoxométalates (hétéropolyanions) dans lesquels les octaèdres métal-oxygène constituent l'unité structurale de base [33]. Néanmoins, ces solides ne sont pas stables thermiquement, ce qui entraîne une perte d'acidité au cours de la réaction pour des températures supérieures à  $350^\circ\text{C}$  [33]. De plus, Pinto et al. [41] ont démontré que, malgré une énergie d'activation faible pour la réaction d'isomérisation effectuée en présence de catalyseur à base d'HPA supportés sur la SBA-15, un dépôt de coke était observé sur tous les catalyseurs. Pour pallier à tous ces problèmes certaines recherches se sont intéressées à l'introduction soit de sels au sein des HPA soit des métaux nobles tels que Pt, Pd ou encore de métaux de transition.

Travers et al. [42] ont démontré dans leurs travaux que les sels d'hétéropolyacides promus par le platine conduit à une meilleure activité du catalyseur grâce au césium. En effet, le sel de Cs entraîne le développement important de la microporosité et une augmentation du ratio acides Bronsted/acides de Lewis. L'acidité globale du matériau peut être également améliorée en effectuant un prétraitement sous  $\text{H}_2$ . Ce phénomène provient soit des protons provenant de la réduction de  $\text{W}^{6+}$  soit des molécules d'eau formées lors de la réduction.

Par ailleurs, Gherib et al. [43] ont montré que l'introduction des oxydes Pt-Ce dans la matrice silice-hétéropolyacides permet d'obtenir des taux de conversion élevés pour l'isomérisation de l'hexane et une sélectivité plus importante pour les isomères mono et di-branchés. En effet, ces oxydes réduits jouent le rôle de fonction hydrogénante-déshydrogénante. De plus, l'ajout de ces oxydes semble bénéfique pour le catalyseur car ils permettent à la fois d'éliminer le dépôt de coke qui se forme à la surface de catalyseur et de stabiliser de la structure cristalline au cours de la réaction.

#### III-2.2.3. Catalyseurs à base de zéolithes

Les catalyseurs à base d'aluminosilicates tels que les zéolithes BEA [44], MOR [45], ou encore ZSM-12 [46] sont également utilisés dans les procédés d'isomérisation des n-alcanes. En effet, les zéolites jouent



un rôle prépondérant en tant que catalyseurs dans l'industrie du raffinage du pétrole [47], en raison de leurs systèmes de canaux interconnectés, de leur structure bi- et tridimensionnelle combinant à la fois micro et mésopores et de leurs propriétés acido-basiques [36,37]. De plus, la capacité d'échange ionique de ces solides permet à ces solides de jouer un rôle clé en catalyse hétérogène [50].

Cependant, des températures de réaction allant jusqu'à 250°C sont requises pour la formation de carbocations, contrairement aux catalyseurs cités précédemment [51]. Phatanasri et al. [52] se sont intéressés à la zéolithe bêta échangée avec 0.6% de platine dans la réaction d'isomérisation de l'hexane. Les résultats de leurs travaux ont démontré que les conditions optimales pour une sélectivité vis-à-vis des composés mono- et di-branchés sont (i) un ratio Si/Al égal à 40, (ii) une température de 250°C, et (iii) un GHSV de 1600 h<sup>-1</sup> en présence de H<sub>2</sub> comme gaz vecteur.

D'autre part, des recherches ont porté sur l'effet du traitement acide ou acido-basique sur les zéolithes dans l'isomérisation des n-alcanes [1,41,42]. Pastvova et al. [55] ont rapporté que l'ajout de mésoporosité par post-traitement dans la zéolithe mordenite permet d'améliorer considérablement les propriétés acides de cette dernière. En effet, l'hydroisomérisation du n-hexane sur la Pt/H-mordenite microporeuse est limitée à la fois par les effets de transfert de masse en raison de la faible accessibilité des sites acides se trouvant dans les canaux à 8 chaînons et par la diffusion restreinte dans les canaux pseudo-monodimensionnels. Ils ont alors démontré que les catalyseurs à base de mordenite ayant subi un traitement acido-basique présentent un meilleur rendement des isomères branchés passant de 13.5% à 22%. Effectivement, ce résultat est dû au fait que le post-traitement de MOR12 a permis d'une part de raccourcir la longueur des canaux principaux à 12 chaînons et d'autre part l'ouverture des canaux latéraux à 8 chaînons. Par conséquent, les sites acides de Brønsted situés dans les canaux latéraux sont beaucoup plus accessibles pour les molécules d'hexane, d'où une augmentation de la réactivité de la zéolithe mordenite.

## IV- Procédé sol-gel

### IV-1. Définition

La première synthèse dite « sol-gel » de la silice a été décrite il y a 150 ans par J.J. Ebelmen [87]. Il a remarqué que le orthosilicate de tétraéthyle Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, ou l'acoolate, s'hydrolyse lentement en présence d'un agent acide pour donner de la silice hydratée. Ce n'est qu'à partir des années 1970, que la synthèse et les propriétés chimiques des alcoolates métalliques ont été étudiées.

Le procédé « sol-gel » consiste en la formation d'un réseau d'oxyde par des réactions de polycondensation d'un précurseur moléculaire présent dans un liquide [56]. Cette technique permet la production de matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à compositions variées, à des températures

inférieures aux méthodes conventionnelles, et sans avoir recours à la fusion ou au frittage. La nomination « sol-gel » est une contraction de deux termes :

- Le « sol » qui est une dispersion stable de particules colloïdales ou de polymères, de granulométrie comprise entre un nanomètre et un micromètre, dans un solvant. Ces particules sont stabilisées grâce aux interactions de type Van Der Waals ou encore par les liaisons hydrogènes.
- Le « gel » qui consiste en un réseau tridimensionnel continu, rigide et interconnecté, rattaché à la phase liquide. Dans le cas où il s'agit d'une agglomération des particules colloïdales, on parle de gel colloïdal. Par contre, lorsqu'il s'agit d'agrégat de sous-structures polymériques, le gel formé est appelé « polymère ». Dans la plupart des synthèses de matériaux, les interactions sont de covalentes, et le processus de gélification est alors irréversible. La réversibilité de ce dernier n'est possible que dans le cas où d'autres interactions sont impliquées.

Selon le mode de séchage du gel, le produit final peut être obtenu sous différentes formes, comme il est illustré sur la Fig. I-2 :

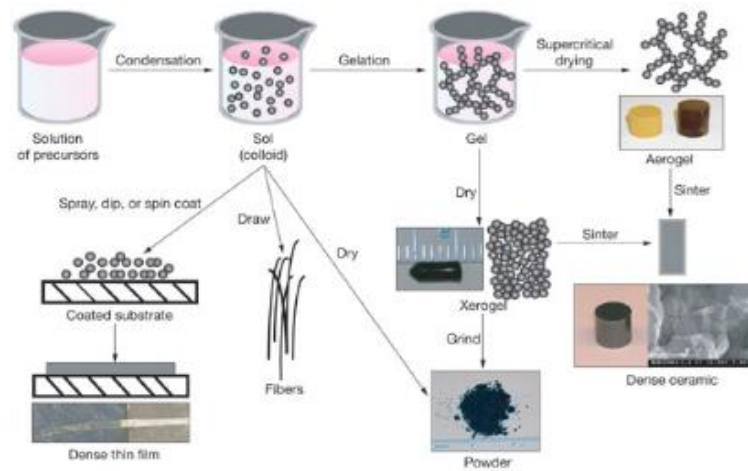


Fig. I. 2 : Différentes étapes de synthèse des matériaux par la méthode sol-gel [56]

## IV-2. Principe

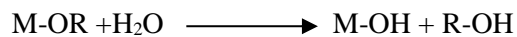
Le principe du procédé «sol-gel » consiste en une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour l'obtention d'alcoxyde métallique (alcoxyde de silicium, ou encore de zirconium) à partir de précurseurs moléculaires sous forme d'alcoxydes métalliques. Ces derniers ont de

formule générale  $M(OR)_n$ , où M est métal de degré d'oxydation n et OR le groupement alcoxyde relatif à un alcool déprotonné.

Ces deux réactions d'hydrolyse-condensation sont équivalentes à des substitutions nucléophiles des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH [56,57].

#### IV-2.1. L'hydrolyse

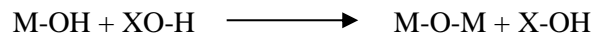
Dans le cas où l'agent d'hydrolyse est l'eau, le processus se déroule de la manière suivante :



Cette réaction s'effectue, en condition neutre, entre une molécule d'eau et un alcoxyde, donnant ainsi une molécule d'alcool.

#### IV-2.2. La condensation

Cette étape consiste à convertir les fonctions hydroxy ou alcoxy en espèces M-O-M. La condensation correspond à la formation d'un réseau polymérique minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo) avec élimination d'eau ou d'alcool :



### V- La zirconite

Le dioxyde de zirconium, appelé également zirconite, de formule  $ZrO_2$ , se trouve dans la nature, en faible quantité dans la baddeleyite. Il peut être obtenu par réduction par la chaux et par fusion du coke avec le zircon. La grande stabilité thermique, ainsi que les propriétés mécaniques et acido-basiques remarquables de la zirconite font d'elle un matériau applicable dans un grand nombre de procédés chimiques tels que les réactions l'isomérisation du n-butane [58], la production de biodiesels [59], et la synthèse du carbonate de diméthyle[60] et pourrait même être utilisé comme catalyseur ou comme support de catalyseur[61].

#### V-1. Structure cristalline de la zirconite

La zirconite est présente sous trois formes cristallines :

- La phase monoclinique (notée  $\alpha$ - $ZrO_2$ ), de groupe d'espace P21/c, stable à des températures en-dessous de 1373°K

- La phase tétragonale (notée  $\beta$ -ZrO<sub>2</sub>), de groupe d'espace P42/nmc, stable à des températures comprises entre 1373°K et 2173°K
- La phase cubique (notée  $\gamma$ -ZrO<sub>2</sub>), de groupe d'espace Fm3m, stable à des températures supérieures à 2173°K et inférieure à la température de fusion 2953°K.

Toutefois, les phases monoclinique et tétragonale peuvent apparaître à des températures bien en dessous de celles mentionnées plus haut. En effet, la phase tétragonale est considérée, d'un point de vue thermodynamique, comme stable même à température ambiante[62]. Toutefois, une quatrième phase peut se développer dans la zirconite : la phase orthorhombique. Jugée instable thermodynamiquement, cette phase apparaît lorsque la phase monoclinique est placée à de hautes pressions (supérieures à 10GPa) ou pourrait être aperçue comme phase intermédiaire lors de transition de la phase monoclinique vers la phase quadratique.

## V-2. La zirconite modifiée

Afin d'obtenir une activité catalytique importante, de nombreuses recherches portant sur le dopage de la zirconite par des fonctions acides telles que les sulfates[39] ou encore des phosphates [63] ont révélé que les oxo-anions (SO<sub>4</sub><sup>3-</sup> et PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) stabilisent et inhibent le frittage du catalyseur « superacide » [64]. Durant les dernières décennies, les travaux dans le Laboratoire de Chimie des Matériaux et Catalyse (Tunisie) se rapportent particulièrement à la zirconite modifiée par les hétéropolyacides [65] les groupements sulfate [40]...

### V-2.1. La zirconite sulfatée

#### V-2.1.1. Introduction

Depuis sa découverte par Holm et Bailey en 1962, la zirconite dopée au sulfate a suscité un grand intérêt vu son activité catalytique élevée dans la réaction d'isomérisation des alcanes. En effet, Hino et Arata [66] ont rapporté que l'acidité de ce catalyseur est telle que  $H_0 = -16.04$ , une valeur bien supérieure à celle de l'acide sulfurique anhydre. Néanmoins, la qualification de la zirconite sulfatée comme étant un matériau « superacide » ne fait pas l'unanimité car la technique de Hammett est considérée comme une méthode empirique, ce qui la rend inappropriée pour la détermination exacte de la force d'acidité d'un solide. D'autres techniques expérimentales telles que la TPD, la spectroscopie UV d'adsorption des bases, spectroscopie infrarouge d'adsorption des bases (NH<sub>3</sub>, CO...), permettent de mesurer avec précision l'acidité d'un échantillon solide. Ces techniques ont démontré que la zirconite sulfatée est bien un matériau ayant une forte acidité mais ne constitue pas, pour autant, un catalyseur « superacide ».

### V-2.1.2. Sites actifs

La détermination des sites acides présents dans les catalyseurs se fait à l'aide de techniques de caractérisation telles que la spectroscopie infrarouge avec l'adsorption de molécules sondes (Pyridine,  $\text{NH}_3$ , CO). Deux types de sites acides ont été détectés dans la zircone sulfatée : les sites acides de Brønsted et de Lewis. Cependant la présence de l'un des sites ou des deux simultanément dans le solide et leur rôle dans l'activité catalytique reste discutable.

En effet, Shimizu et al. [67] ont rapporté que les résultats de la spectroscopie IR de l'adsorption de la pyridine révèlent que seuls les sites de Brønsted sont les principaux responsables de la réactivité de la zircone sulfatée dans le cas de l'isomérisation du *n*-butane.

Babou et coll. [68] ont démontré, quant à eux, que l'adsorption de la pyridine révèle la présence de sites acides de Lewis dans la zircone pure. L'introduction des groupements sulfate dans le catalyseur entraîne l'apparition à la fois de nouveaux sites de Lewis, ayant une acidité plus élevée que celle des sites de la zircone seule, et des sites de Brønsted. Néanmoins, la détection des sites acides de Brønsted a été mentionnée dans certains travaux mais pas dans d'autres. Les auteurs ont alors émis l'hypothèse que ces sites sont probablement sensibles à la déshydratation et aux traitements thermiques et sous vide, avant l'adsorption de la pyridine.

Pour leur part, Lunsford et al. [69] ont prouvé que la forte acidité des sites de Brønsted repose essentiellement sur les interactions entre les groupements bisulfate et les centres acides de Lewis adjacents. En effet, l'évacuation de l'eau à 100°C permet l'activation du catalyseur qui dispose alors d'un nombre suffisant de centres acides de Lewis et de Brønsted. Toutefois, le traitement progressif du catalyseur à des températures élevées entraîne une baisse graduelle du nombre de sites acides de Brønsted, ce qui se traduit par une diminution de la réactivité du solide dans la réaction d'alkylation de l'isobutane avec le 2-butène. Dans ces conditions, le nombre de sites acides de Lewis augmente, ce qui confirme que ces sites, agissant seuls, ne sont pas responsables de l'activité catalytique de la zircone sulfatée.

## V-2.2. La zircone tungstatée

### V-2.2.1. Introduction

Dans les années 1980, Hino et Arata [70] ont démontré que l'imprégnation de  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  et celle de la zircone amorphe avec des ions tungstate, confère au catalyseur une force d'acidité  $H_0 \leq -14.52$ . Considéré dès lors comme un catalyseur « superacide », les premières études portant sur la zircone dopée aux ions  $\text{WO}_x$  ont mis en évidence la grande stabilité thermique de ce matériau (supérieure à 1173 K), même sous

des atmosphères  $H_2$ ,  $O_2$  et  $H_2O$  [71]. Par ailleurs, l'utilisation de ce solide dans des réactions d'isomérisation des alcanes en  $C_4$ -  $C_8$ , a révélé une activité élevée pour des températures basses comprises entre 303 et 323 K [65,66]. Toutes ces propriétés physico-chimiques intéressantes de la zircone tungstatée ont attiré, par conséquent, l'attention d'un grand nombre de chercheurs qui ont étudié leur performances catalytiques dans des réactions acides telle que la réaction de déshydratation de l'acide formique [72], la Réduction Catalytique Sélective des  $NO_x$  en présence de  $NH_3$  [73], ou encore dans la réaction d'alkylation de 1,2-dihydroxybenzène en présence de tert-butanol [74].

#### V-2.2.2. Sites actifs

De nouvelles méthodes de synthèses ont ainsi, été mises en place pour l'amélioration des propriétés catalytiques des solides à base de  $ZrO_2/WO_x$  [65,69,70]. Cependant, l'identification des sites catalytiques actifs responsables de l'activité de ce solide, la structure électronique et moléculaire ainsi que la détermination de la relation entre la structure et la réactivité restent difficiles à cerner. Différentes techniques de caractérisation telles que UV-Vis, Raman, la spectroscopie IR avec ou sans adsorption de molécules sondes ( $CO$ , Pyridine...), ou encore AC-STEM ont été employées afin de déterminer la relation structure-activité des solides à base de  $WO_x/ZrO_2$ , et ce même à l'échelle atomique [65,68,70-72]. En effet, Barton et al. [79] se sont intéressés à la zircone imprégnée par une solution de métatungstate d'ammonium, et utilisée dans la réaction d'isomérisation de l'*o*-xylène. Les résultats de la spectroscopie Raman et la chimisorption de  $CO_2$  indiquent la présence de trois domaines distincts de recouvrement de la surface de  $ZrO_2$  par  $WO_x$ , qui dépendent uniquement de la densité de surface de  $WO_x$ :

- Une région de sous-monocouche (0-4 W atomes/ $nm^2$ ). Dans cette dernière, une partie des espèces  $WO_x$  interagissent fortement avec la matrice tandis que d'autres restent isolés. Par conséquent, il est difficile de réduire ces espèces, qui contiennent peu de sites acides pouvant isomériser l'*o*-xylène.
- Une région contenant des polytungstate (4-8 W atomes/ $nm^2$ ). Le domaine de polytungstate augmente avec la densité de surface de  $WO_x$ , ce qui permet une meilleure réduction de ces espèces d'où un taux d'isomérisation plus élevé.
- Une région dans laquelle il y a la présence à la fois de polytungstate et de  $WO_3$  cristallin (>8 W atomes/ $nm^2$ ). Il a été observé que dans cette région, une fraction importante des espèces  $WO_x$  sont présents dans partie des cristallites  $WO_3$  de structure monoclinique, ce qui les rend inaccessibles aux réactifs.

Cependant, d'autres travaux ont démontré que le dopage de la zircone par les ions tungstate engendre des sites acides faibles de Brønsted. En effet, Rorrer et al. [80] ont démontré que le catalyseur à base de  $ZrO_2/WO_x$  est beaucoup plus sélectif par rapport à l'éther et n'engendre pas d'alcène et ni de produits

secondaires, contrairement aux zéolithes acides, dans la réaction d'estérification du dodécanol. Or, ce type de réaction nécessite seulement la présence de faibles sites acides de Brønsted, contrairement à l'isomérisation des n-alcanes.

### V-2.3. La zircone phosphatée

#### V-2.3.1. Introduction

Etudiée dans un premier temps en tant que matériau employé en chromatographie à haute performance (HPLC)[81], la zircone phosphatée ainsi que ses propriétés catalytiques sont, de nos jours, bien connues dans la littérature. En effet, certaines recherches se sont intéressées sur la modification de la zircone par les groupements phosphate, bien que l'acide phosphorique présente une acidité inférieure à celle de l'acide sulfurique. Il a été démontré que l'incorporation de petites quantités de groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  sur une surface d'oxyde métallique améliore remarquablement les propriétés acides de celle-ci, d'où une force d'acidité bien supérieure à celle de l'acide sulfurique anhydre [78,79]. Par ailleurs, la zircone dopée au sulfate voit son acidité décroître lors de sa calcination à des températures élevées, causée par la perte d'une partie des espèces  $\text{SO}_3$ . Ce phénomène n'est pas observé dans le cas de la zircone phosphatée, où la perte des groupements phosphate est moindre. De plus, ces derniers sont connus pour leur rôle stabilisateur des phases cristallines d'une grande partie d'oxydes, et cela quel que soit le type de précurseur utilisé[84]. Ce comportement peut être alors considéré comme étant un aspect particulier d'un phénomène plus général, par lequel la présence de groupes anioniques à la surface des oxydes métalliques tend à élargir la gamme de température de l'existence de certaines phases cristallines métastables.

#### V-2.3.2. Sites actifs

Comme pour la zircone sulfatée, la détermination de la nature des sites actifs présents dans la zircone phosphatée se fait au moyen de diverses techniques telles que les spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier et Raman avec adsorption de molécules sondes (pyridine, CO,  $\text{NH}_3$ ), TPD, ...

Tarafdar et al. [85] ont démontré par la méthode d'adsorption de la pyridine par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier que les groupements  $\text{P}(\text{OH})_2$  détectés dans la zircone phosphatée, sont responsables de l'acidité de Brønsted. De plus, l'analyse par  $\text{NH}_3$ -TPD a montré que la désorption de l'ammoniac, qui a débuté à 573 K, continue encore à 1173K. Ce résultat indique qu'il existe une importante quantité de sites acides forts dans le phosphate de zirconium calciné. En effet, même après calcination, une quantité raisonnable de sites acides de Brønsted est présente dans le catalyseur, ce qui se traduit par un développement de ses propriétés catalytiques à température élevée.

Bouanis et al. [86] ont rapporté que l'imprégnation de la zircone par  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  entraîne l'apparition de sites acides de Brønsted, accompagnée d'une légère augmentation de l'acidité de Lewis.

D'autres techniques sont employées pour la détection des sites acides de Brønsted et de Lewis, telles que le craquage du cumène et la déshydrogénation de l' $\alpha$ -méthylstyrène. Des travaux antérieurs ont montré que le craquage du cumène se passe au niveau des sites acides de Brønsted tandis que la réaction de déshydrogénation de l' $\alpha$ -méthylstyrène a lieu sur les sites acides de Lewis [86]. Pattnayak et Parida [87] se sont basés sur ces deux réactions pour déterminer la nature des sites présents dans la zircone phosphatée. Les résultats de la conversion du cumène et de la déshydrogénation de l' $\alpha$ -méthylstyrène, suggèrent que les échantillons ayant une faible teneur en phosphate se composent principalement de sites acides de Lewis puisqu'une diminution du pourcentage de phosphate dans le catalyseur oriente la réaction vers la déshydrogénation de l' $\alpha$ -méthylstyrène.

### V-3. Utilisation du surfactant

La synthèse de la MCM-41, une silice ayant une disposition hexagonale de pores cylindriques, dont les dimensions varient entre 2 et 10 nm, a suscité un intérêt considérable dans la nouvelle classe des matériaux mésoporeux. Certains chercheurs se sont alors intéressés à la synthèse des oxydes métalliques en présence d'un surfactant, en utilisant une approche similaire à celle utilisée pour la préparation des matériaux de type MCM.

Sun et al. [88] ont rapporté que l'ajout du chlorure de cethyltriméthylammonium (CTAC) comme surfactant dans la zircone phosphatée permet d'obtenir des catalyseurs possédant une surface spécifique et un volume poreux élevés. Ils suggèrent alors que le surfactant agit comme un échafaudage pour la stabilisation de la surface spécifique, de taille importante, et préserve l'empilement désordonné des couches ZrP plutôt que la structure en nid d'abeille.

Jiménez et al. [89] ont montré que la synthèse de catalyseurs à base de  $\text{ZrO}_2$  dopée au phosphate conduit à des matériaux acides ayant une structure mésoporeuse. L'élimination du bromure de cethyltriméthylammonium (CTAM) employé comme surfactant, dans les conditions « douces » mène à des matériaux ayant une surface spécifique, un diamètre des pores, et une acidité surfacique bien supérieurs à ceux caractéristiques des solides obtenus après calcination à  $540^\circ\text{C}$ .

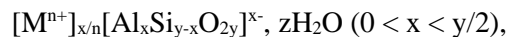


## VI- Les zéolithes

### VI-1. Généralités sur les zéolithes

Découvertes il y a 250 ans, par le minéralogiste suédois Crönstedt d'un minéral (la stilbite) les zéolithes furent essentiellement utilisées comme bijoux. L'application de ces matériaux n'a pu être élargie qu'après la découverte de bassins sédimentaires importants ou encore la synthèse de ces derniers. Il est à noter qu'il est quasiment impossible de disposer de zéolithes naturelles homogènes en composition et en propriétés, du fait qu'elles contiennent d'une part des impuretés indésirables. D'autres part, leur composition chimique varie d'un minéral à un autre et peut même changer d'une strate à une autre [90]. Par conséquent, leur utilisation à l'échelle industrielle a été limitée (utilisation comme matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.). Actuellement, seules 40 zéolithes naturelles différentes ont été découvertes, et plus de 130 ont été synthétisées, définies par un code composé de trois lettres majuscules[49]. Des méthodes simples telles que le tamisage moléculaire, ou encore le confinement, ainsi que la synthèse et la modification des zéolithes, qui sont actuellement bien maîtrisées permettent de concevoir des catalyseurs à la fois actifs, stables et sélectifs pour une réaction [49].

Par définition, les zéolithes sont des oxydes métalliques cristallins et microporeux, ayant pour formule générale[87,48]:



Où :

- M est un cation assurant la neutralité du réseau
- $n$  est la valence du cation M
- $x+y$  le nombre total de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4^-$  par maille élémentaire
- $y/x$  le rapport atomique Si/Al variant d'une valeur minimale unité (règle de Lowenstein) à l'infini..

Le réseau de la zéolithe peut être décrit par deux échelles distinctes. Ce réseau est d'abord constitué par des unités élémentaires primaires construites uniquement par les tétraèdres  $AlO_4$  et  $SiO_4$  [91]. Les atomes d'oxygène se trouvant au sommet de chaque tétraèdre sont partagés avec les tétraèdres adjacents ce qui se traduit par une macromolécule inorganique avec un cadre tridimensionnel structurellement distinct. Par ailleurs, les zéolithes peuvent être considérées comme une charpente formée de silice pure avec  $Si^{4+}$  substitué par  $Al^{3+}$ . Cette substitution confère une charge négative globale à la structure de la zéolithe. La neutralité électronique est alors assurée par la présence de cations ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ...) et/ou des molécules chargées ( $NH_4^+$ ...) extra-charpente situés dans les pores. Ces compensateurs de charge sont alors coordonnés aux atomes d'oxygène présents dans la structure zéolithique, qui sont également capables de se lier avec des atomes neutres et des molécules assez petites via les pores [87,88]. La taille de ces derniers

dépend essentiellement du nombre d'atome T (Si ou Al) qui se trouvent autour de l'anneau. En fonction du nombre d'atome T, qui sont à l'origine de l'ouverture des pores, les zéolithes sont classées de la manière suivante [93]:

- Zéolithe à petits pores présentant des anneaux à 8 chaînons telle que l'Erionite
- Zéolithe à pores de taille moyenne (anneau à 10 chaînons) telle que ZSM-5, ZSM-11, ferrierite
- Zéolithe à large pore (anneau de 12 chaînons) telle que la zéolithe Y, Beta, Mordenite
- Zéolithe à très large pore (anneau de 14 chaînons) telle que la CIT-5 et UTD-1.

La structure zéolithique est également constituée d'unités structurales dites secondaires (SBU), représentées dans la Fig.I.3. Celles-ci sont des cages formées d'un nombre bien défini de tétraèdres  $TO_4$ . L'association de ces tétraèdres permet d'obtenir la structure cristallographique de la charpente zéolithique, dont les paramètres de maille sont compris entre 10 et 20 Å [94].

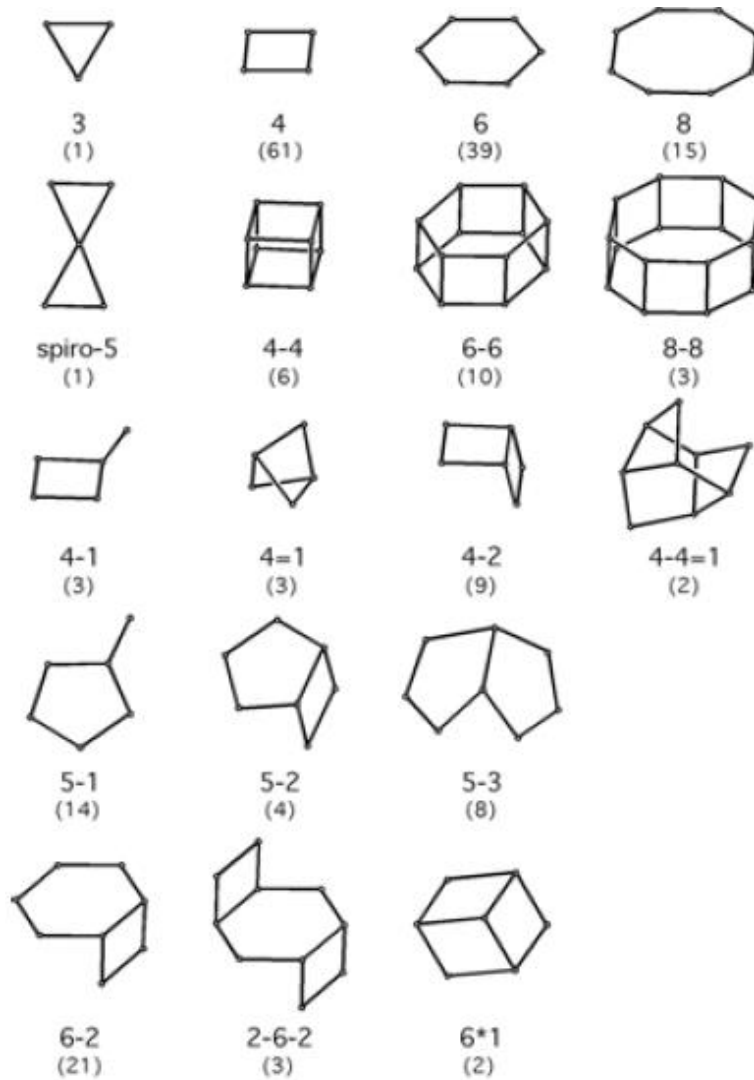


Fig. I. 3 : Unités structurales secondaires et leurs symboles [95]

Dans le reste de nos travaux, nous allons, essentiellement, nous intéresser aux zéolithes présentant de larges pores et particulièrement aux zéolithes bêta et à la Mordenite.

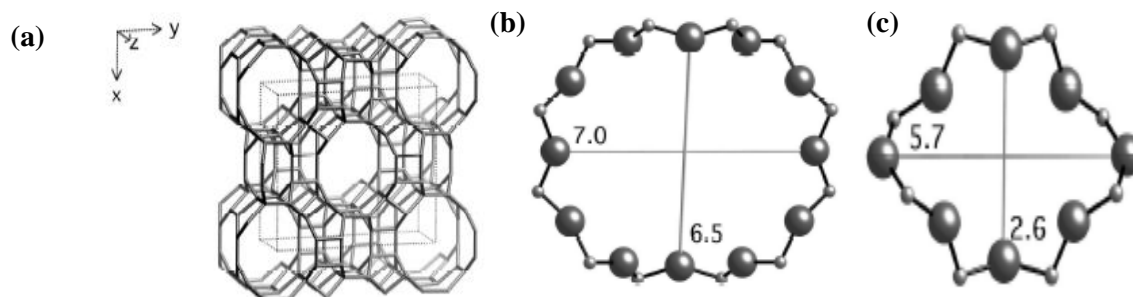
## VI-2. Zéolithe mordenite

La Mordenite (MOR), dont la formule chimique est  $[\text{Na}_8^+(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]^-$ , est l'un des membres les plus importants de la famille des zéolithes du fait de ces excellentes performances catalytiques, telles que la disproportion de toluène, l'hydroisomérisation, l'alkylation, la synthèse de diméthylamine et la carbonylation d'éther diméthylque[96].

### VI-2.1. Structure cristalline de la mordenite

La mordenite est l'une des zéolithes naturelles à haute teneur en silice [97]. La synthèse de cette zéolithe sous sa forme sodique a d'abord été synthétisée par Barrer en 1948 [98]. Les premières études sur la structure cristalline de la mordenite ont été menées par Meier [99] puis par Gramlich [100]. La mordenite contenant uniquement de la silice, présente une structure orthorhombique classique, dont les paramètres de la maille sont  $a=1,8052-1,8168$  nm,  $b= 2,0527$  nm,  $c= 0,7501-0,7537$  nm,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  [101] et de groupe d'espace ( $C_{mcm}$ ). Cette zéolithe est alors constituée de 24 atomes de silicium et 48 atomes d'oxygène. Cette maille comprend 16 sites T1, 16 T2, 8 T3 et 8 T4. Ces sites T, pour les zéolithes naturelles [102], peuvent être occupés au hasard par de l'aluminium, tout en montrant des emplacements préférentiels [103]. La mordenite présente deux types de canaux creux (Fig.I.4) :

- Un canal annulaire ellipsoïdal à 12 chaînons avec une ouverture de 7,0-6,5 Å, constituant le principal canal parallèle à [001]
- Un canal à 8 chaînons avec une ouverture de 5,7- 2.6 Å, parallèle à l'axe c.



**Fig. I. 4 :** Charpente de la zéolithe MOR (a), canal à 12 chaînons (b) et canal à 8 chaînons (c) vu du plan [001] [95]

Ces canaux sont reliés entre eux par des pores appelés « poches latérales », qui permettent uniquement la diffusion de petites molécules car elles ne peuvent pénétrer dans la zéolithe que par le canal principal et ne sont donc pas connectées aux canaux adjacents. Ainsi, le système de canaux de mordenite peut être décrit essentiellement par un réseau bidimensionnel avec des canaux elliptiques à 12 anneaux et une diffusion limitée dans la direction b.

### VI-2.2. Sites acides de la mordénite

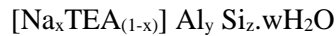
Les cations extra-charpente dans la mordénite occupent trois sites. Deux de ces sites se trouvent près de l'anneau à 4 chaînons et se situent dans les canaux connectés parallèles à l'axe b. Le troisième site cationique est quant à lui, au centre du canal annulaire principal à 12 membres [104]. Par ailleurs, la présence de ces sites induit une distorsion du site tétraédrique, selon les calculs DFT effectué sur le solide [14,15]. De plus, il a été démontré que la mordénite permet la diffusion de molécules avec un diamètre ne dépassant pas 4,5 Å dans les larges canaux. Cependant, les pores de plus petite taille ne permettent pas le passage aux molécules dont la taille est supérieure à 4.2 Å, ce qui constitue une contrainte non négligeable pour cette zéolithe dans son utilisation à l'échelle industrielle [104]. Une autre étude menée sur la mordénite sous sa forme sodique, échangée au proton en présence de CO et de pyridine, a démontré la présence d'une bande relative à la vibration d'élongation  $\nu_{O-H}$  à  $3605\text{ cm}^{-1}$  [107]. Pour HMOR, une faible bande d'adsorption à  $3744\text{-}3747\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux groupes terminaux de silanol. Une bande asymétrique, d'intensité plus forte située à  $3609\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des sites acides de Brønsted. En raison de l'asymétrie de cette dernière, il est possible de la diviser en une bande de haute fréquence (HF) à  $3610\text{-}3612\text{ cm}^{-1}$  et une bande basse fréquence (LF) à  $3585\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux protons situés, respectivement, dans le canal principal et dans les poches latérales. La troisième bande à  $3605\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à un site situé à la fenêtre d'ouverture entre les canaux principaux et les poches latérales. Le spectre  $^1\text{H}$  RMN de HMOR présente deux pics principaux à 4,4 et 2,2 ppm attribués aux groupes de Si-OH-Al, c'est-à-dire respectivement aux sites acides de Brønsted et aux groupements silanol en fin de chaîne non acides [108]. De manière générale, les sites acides de Brønsted de la zéolithe MOR sont difficiles à localiser, en particulier dans les milieux aqueux et à des températures élevées, donc durant une réaction. Ce fait est dû à la mobilité élevée des protons acides contenus dans le matériau. Une analyse par  $^1\text{H}$  RMN MAS a montré une mobilité élevée de protons de Brønsted pour des températures élevées (jusqu'à 660 K) ainsi qu'un comportement stationnaire pour les groupes terminaux de Si-OH [109].

### VI-3. Zéolithe bêta

La zéolithe beta, notée BEA, fait partie des zéolithes les plus utilisées dans le domaine industriel du fait de ces activités catalytiques importantes dans les réactions d'alkylation de l'isobutène avec n-butène [110] et des réactions d'acylation, y compris les réactions de type Friedel-Crafts en phase liquide [111], ou encore dans les réactions d'ouverture des époxydes [112] et bien d'autres domaines.

### VI-3.1. Structure cristalline de la zéolithe bêta

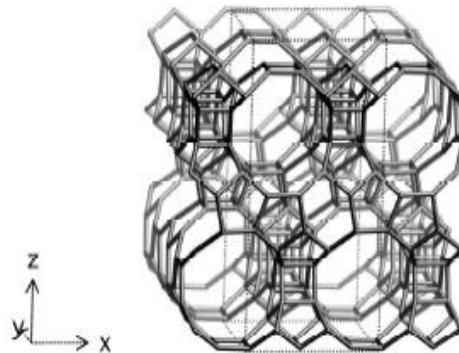
Synthétisée pour la première fois en 1967 par Wadlinger et al. [113], la zéolithe beta présente une formule chimique générale, comme suit :



Où  $x \leq 1$ ,  $y+z=64$  et  $w$  le nombre de molécules d'eau contenues dans la zéolithe bêta.

La structure désordonnée de la zéolithe bêta (Fig.I.5) lui confère un caractère unique. En effet, cette zéolithe est constituée de l'inter-croissance de deux polymorphes de structure proche [114]:

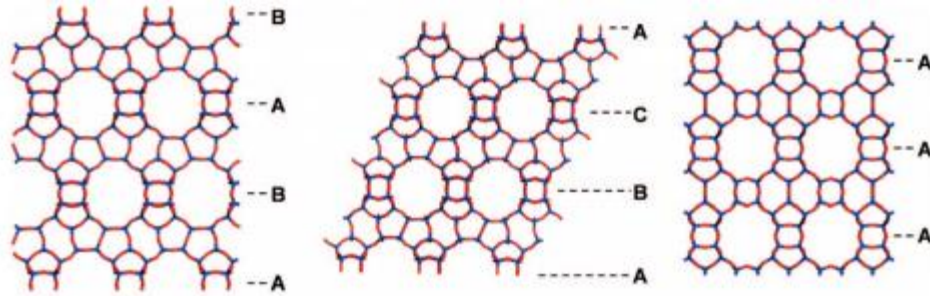
- Polymorphe A pour la structure tétragonale de groupe d'espace  $P_{4122}$ , et dont les paramètres de la maille sont  $a=b=12.632 \text{ \AA}$  et  $c = 26.186 \text{ \AA}$
- Polymorphe B pour la structure monoclinique de groupe d'espace  $C_{2c}$ , et dont les paramètres de la maille sont  $a=17.896 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.920 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.328 \text{ \AA}$ , et  $\beta = 114.8^\circ$



**Fig. I. 5 :** Structure de la charpente de la zéolithe BEA vue selon le plan [010] [95]

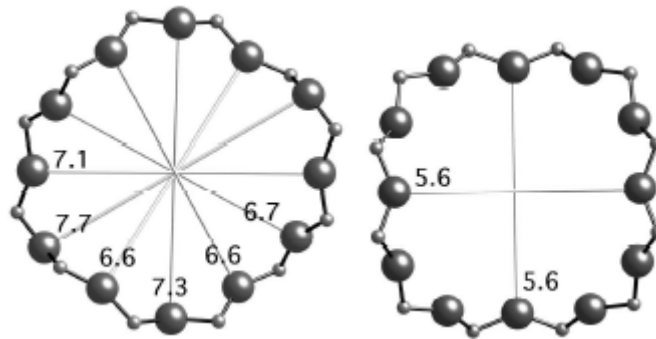
Les polymorphes A et B (Fig.I.6 (a) et (b)) de la zéolithe bêta se trouvent souvent dans les proportions 60 :40.

Un polymorphe C (Fig.I.6 (c)) de groupe d'espace  $P42/mmc$  et dont les paramètres de la maille sont,  $a = 12.769 \text{ \AA}$  et  $c = 12.977 \text{ \AA}$  pourrait également exister [114].



**Fig. I. 6 :** Structures de la charpente zéolithique des différents empilements des canaux à 12 chaînons dans les polymorphes A (a) polymorphe B (b) et polymorphe C (c) [114]

Sa structure microporeuse caractéristique de la zéolithe bêta est constituée par un système de canal à intersection tridimensionnelle, deux canaux droits mutuellement perpendiculaires, chacun avec une section transversale de  $7,1\text{\AA} - 6,7\text{\AA}$ , dirigé dans les directions a et b, et un canal sinusoïdal de  $5,6\text{\AA} - 5,6\text{\AA}$  parallèle à la direction c [115] (Fig.I.7). Les canaux à 12-MR constituant la structure microporeuse de la zéolithe bêta (12 anneaux d'oxygène) permettent la diffusion de molécules relativement grandes [116].



**Fig. I. 7 :** Sections transversales du canal à 12 chaînons respectivement suivant les plans  $\langle 100 \rangle$  et  $[001]$

### VI-3.2. Sites acides de la zéolithe bêta

Dans le cas de la zéolithe bêta, les sites acides de Brønsted (sites acides Al-OH-Si), générés par la substitution isomorphe de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$ , sont connus pour être à l'origine de l'activité catalytique du matériau. Les mesures spectroscopiques ont permis d'observer ce type de sites sur HBEA. En effet, deux bandes IR sont observées : une première bande étroite située à  $3610\text{ cm}^{-1}$  et une seconde bande large se trouvant entre  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes correspondent aux groupements OH [93] Ces résultats suggèrent qu'il y a la présence d'une liaison hydrogène entre les protons et les groupements silanol ou les atomes

d'oxygène situés dans la charpente zéolithique. Par ailleurs, Niwa et al. [117] ont développé une nouvelle méthode en couplant la spectroscopie de masse (IRMS) à TPD  $\text{NH}_3$ , afin de mesurer la force d'acidité de Brønsted de la zéolite BEA et la mordenite. Les résultats de ces analyses ont montré que l'enthalpie de désorption de l'ammoniac pour la BEA est de  $129 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . L'enthalpie de désorption de l'ammoniac pour la zéolite mordenite est quant à elle égale à  $153 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Certes, cette dernière possède des canaux à larges pores (12-MR), mais les sites acides de Brønsted se situent uniquement dans les 8-MR, qui présentent des pores de faible taille [117]. Malgré une acidité de Brønsted plus modérée que celle de la mordenite, la zéolite BEA possède des canaux à 12 chaînons permettant une meilleure adsorption des réactifs sur les sites acides.

En plus de l'acidité de Brønsted, des sites acides de Lewis existent également dans la zéolite bêta [116]. Cette dernière n'est pas uniquement générée par des atomes d'aluminium extra-charpente, comme cela est connu pour les zéolithes USY [118]. En effet, cette acidité peut également être produite par la présence des atomes d'aluminium se trouvant dans une coordination autre que la coordination tétraédrique. De nombreuses études se sont intéressées à la flexibilité de la sphère de coordination de l'aluminium présent dans la zéolite bêta [28,29]. En plus de l'aluminium qui se trouve dans la charpente de coordination tétraédrique, des recherches ont suggéré la présence d'aluminium avec une coordination octaédrique. Celui-ci est relié à la charpente par quatre liaisons avec, une molécule d'eau et un proton [121].

#### **VI-4. Modification des propriétés physico-chimiques de zéolithes par post-traitement**

En 1964, Barrer et Makki [122] ont étudié pour la première fois l'extraction de l'aluminium de la clinoptilolite par l'acide chlorhydrique. Ils ont rapporté qu'une augmentation de la concentration de l'acide entraîne à la fois la dissolution des atomes d'aluminium de la zéolite pouvant aller jusqu'à 100%, et une baisse de la stabilité thermique de la zéolite. Depuis, le changement du ratio Si/Al a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. En effet, le rapport Si/Al influe fortement sur des propriétés physico-chimiques de la zéolite telles que les stabilités thermique et hydrothermale, la concentration des sites acides Brønsted et de Lewis (existants ou qui peuvent être générés dans des structures zéolithiques) ou encore l'activité catalytique et la sélectivité pour les réactions acides[120-122]. Le post-traitement des zéolithes consiste soit à :

- Echanger les cations alcalins tels que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ou encore les ions  $\text{NH}_4^+$  par des protons ou encore par des ions  $\text{Cs}^+$  dans le but d'exalter le caractère acide de la zéolite qui est utilisée par la suite dans des réactions acides donneront à la zéolite un caractère basique[49].



- Extraire l'aluminium et/ou le silicium de la charpente zéolithique par attaque acide ou basique, traitement hydrothermal en présence de vapeur d'eau ou encore par procédé appelé « ultra-stabilisation » durant lequel la zéolithe est chauffé entre 400 et 550°C en présence de vapeur d'eau [120,123,124]. Ces méthodes permettent de modifier la densité ainsi que la force d'acidité de la zéolithe mais également la création de mésopores au sein de la structure afin d'améliorer la sélectivité pour la réaction souhaitée.

#### **VI-4.1. Modification de la zéolithe par « désalumination »**

Comme il a été cité précédemment, différentes techniques ont été mises en place afin d'extraire les atomes d'aluminium de la charpente zéolithique. Par exemple, la méthode dite « ultra-stabilisation » de la zéolithe Y consiste à effectuer dans un premier temps un échange des ions  $\text{NH}_4^+$  par chauffage discontinu puis à convertir la zéolithe vers la forme protonée à une température supérieure à 800°C. Finalement, le matériau subit un traitement acide [127]. Cependant, si le solide réagit avec l'eau formée à des températures plus élevées, l'hydrolyse de l'aluminium conduit à une obstruction de la structure, amenant à une formation importante d'AIER et de nids silanols [109]. L'une des techniques les plus efficace pour l'extraction de l'aluminium des zéolithes telles que la ZSM-5 [128], la mordenite [129], BEA [130] ou encore la ferriérite [131] est le traitement par une solution acide. En effet celle-ci permet un meilleur contrôle des propriétés physico-chimiques du matériau. Apelian et al. [132] ont démontré que le traitement de la zéolithe bêta par de l'acide oxalique conduit à la dissolution de l'aluminium de coordinence tétraédrique sous forme de complexe d'oxalate d'aluminium sans génération d'aluminium extra-réseau. Également, Sazama et al. [133] ont démontré que la désalumination de la ZSM-5 permet d'une part une augmentation de la conversion de l'hexane et de la sélectivité en composés en  $\text{C}_2$ , et  $\text{C}_3$ . L'amélioration des performances catalytiques de la zéolithe ZSM-5 est due au fait que le traitement acide permet un meilleur transfert de masse dans les canaux microporeux de plus faible taille ainsi qu'une diminution du temps de contact des composés intermédiaires dans les canaux.

#### **VI-4.2. Modification de la zéolithe par « désilication »**

En 1988, Aouali et al. [134] ont rapporté pour la première fois l'extraction du silicium de la zéolithe Y en présence de solutions basiques à différents pH (allant jusqu'à 12) pour une température de réaction de 80°C. Dès lors, la désilication des zéolithes suscite de plus en plus l'intérêt des chercheurs. En effet, il a été démontré que cette méthode permet d'une part d'éliminer les restrictions de diffusion des réactifs dans les canaux par la formation de mésopores et d'autre part, crée des défauts au sein de la structure de la zéolithe mère [110,134]. Cependant, il est important de tenir compte de plusieurs paramètres tels que la

concentration de la solution alcaline utilisée, le pH, ou encore le rapport Si/Al [125,134,137,138]. Marek et al. [138] ont démontré que la désilication de HMOR en présence d'hydroxyde de tétrabutylammonium mène au développement important de mésopores dans la structure zéolithique. Les études par IR et les résultats des performances catalytiques ont montré que le processus d'extraction de Si mène à une zéolithe tri-dimensionnelle, ce qui permet de faciliter l'accès aux sites acides se trouvant dans les poches latérales. Dans leurs travaux, Groen et al. [135] ont effectué un traitement de la HBEA (Si/Al = 35) avec une solution de NaOH de concentration 0.2 M pendant 30 min à 65°C. Les résultats de la physisorption de N<sub>2</sub> ainsi que la microscopie électronique à transmission de la zéolithe post-traitée ont mis en évidence à la fois la présence d'une mésoporosité intracristalline et le développement d'une surface mésoporeuse supérieure à 370 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

## VII- Travaux de recherche de thèse

La synthèse des additifs oxygénés ainsi que la réaction d'isomérisation du n-hexane en présence de catalyseurs acides permettent la production de carburants répondant aux normes internationales mises en place pour le respect de l'environnement et des besoins énergétiques. Afin de répondre à ces enjeux, les travaux de cette thèse portent sur la synthèse et la caractérisation de deux types de catalyseurs à base de zirconium, à savoir la zircone dopée au phosphate et les zéolithes bêta et mordénite échangées au zirconium.

Dans un premier temps, les catalyseurs à base de zircone phosphatée sont synthétisés par voie « sol-gel » puis valorisés dans la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol. L'étude cinétique et mécanistique ainsi que la détermination des grandeurs thermodynamiques de la réaction d'estérification sont réalisées en présence du catalyseur ayant les meilleures performances catalytiques.

D'autre part, les solides à base de zéolithes bêta et mordénite sont élaborés par post-traitement acide et acido-basique puis échangés au zirconium. Par la suite, ces catalyseurs sont caractérisés puis testés dans la réaction d'isomérisation du n-hexane.

## Références bibliographiques

---

- [1] D. Ballerini, *Les biocarburants: répondre aux défis énergétiques et environnementaux des transports*, Technip. Paris, 2011.
- [2] T. Grigoratos, G. Fontaras, B. Giechaskiel, N. Zacharof, “Real world emissions performance of heavy-duty Euro VI diesel vehicles,” *Atmos. Environ.*, vol. 201, no. November 2018, pp. 348–359, 2019.
- [3] S. A. Treese, P. R. Pujado, D. S. J. Jones, *Handbook of petroleum processing*, vol. 1. 2015.
- [4] B. R. Moser, “Biodiesel production, properties, and feedstocks,” *Vitr. Cell. Dev. Biol. - Plant*, vol. 45, no. 3, pp. 229–266, 2009.
- [5] L. D. T. Câmara, D. A. G. Aranda, “Reaction kinetic study of biodiesel production from fatty acids esterification with ethanol,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 5, pp. 2544–2547, 2011.
- [6] M. Di Serio, R. Tesser, L. Casale, A. D'Angelo, M. Trifuoggi, E. Santacesaria, “Heterogeneous catalysis in biodiesel production: The influence of leaching,” *Top. Catal.*, vol. 53, no. 11–12, pp. 811–819, 2010.
- [7] G. D. Yadav P. H. Mehta, “Heterogeneous Catalysis in Esterification Reactions: Preparation of Phenethyl Acetate and Cyclohexyl Acetate by Using a Variety of Solid Acidic Catalysts,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, no. 9, pp. 2198–2208, 1994.
- [8] M. E. Borges L. Díaz, “Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 2839–2849, 2012.
- [9] S. Miao, B. H. Shanks, “Mechanism of acetic acid esterification over sulfonic acid-functionalized mesoporous silica,” *J. Catal.*, vol. 279, no. 1, pp. 136–143, 2011.
- [10] M. R. Avhad, M. V. Osborg, J. M. Marchetti, “Reusable Amberlyst 16 catalyst for acetic acid esterification relevant for pyrolysis bio-oil upgrading process,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 126, no. 1, pp. 181–197, 2018.
- [11] Y. Liu, E. Lotero, J. Goodwinjr, “A comparison of the esterification of acetic acid with methanol using heterogeneous versus homogeneous acid catalysis,” *J. Catal.*, vol. 242, no. 2, pp. 278–286, 2006.
- [12] R. Tesser, L. Casale, D. Verde, M. Di Serio, E. Santacesaria, “Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins,” *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 539–550, 2010.
- [13] Junzo Otera, Joji Nishikido, *Esterification Methods, Reactions, and Applications, Second Edition*,

Second. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2010.

[14] S. A. Hanafi, H. M. Gobara, M. S. Elmelawy, S. A. Abo-El-Enein, A. A. Alkahlawy, "Catalytic performance of dealuminated H-Y zeolite supported bimetallic nanocatalysts in Hydroisomerization of n-hexane and n-heptane," *Egypt. J. Pet.*, vol. 23, no. 1, pp. 119–133, 2014.

[15] M. A. Arribas, F. M.A. Mart, "Activity , Selectivity , and Sulfur Resistance of Pt / WO<sub>x</sub> – ZrO<sub>2</sub> and Pt / Beta Catalysts for the Simultaneous Hydroisomerization of n-Heptane and Hydrogenation of Benzene," vol. 319, pp. 309–319, 2000.

[16] D. S. J. S. Jones, P. R.Pujado, *Handbook of Petroleum Processing*. Springer Science + Business Media B.V.

[17] R. Beecher, A. Voorhies, "Hexane isomerization over a zeolite catalyst," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 8, no. 4, pp. 366–371, 1969.

[18] A. Dhar, R. L. Vekariya, P. Sharma, "Kinetics and mechanistic study of n-alkane hydroisomerization reaction on Pt-doped  $\gamma$ -alumina catalyst," *Petroleum*, pp. 2–9, 2017.

[19] A. De Lucas, J. L. Valverde, P. Sánchez, F. Dorado, M. J. Ramos, "Influence of the Binder on the n - Octane Hydroisomerization over Palladium-Containing Zeolite Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, pp. 8217–8225, 2004.

[20] F. Lónyi, A. Kovács, J. Valyon, "Hexane isomerization and cracking activity and intrinsic acidity of H-zeolites and sulfated zirconia-titania," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 4, pp. 1711–1721, 2006.

[21] C.Y.Chen, X.Ouyang, S.I.Zones, S.A.Banach, S.A.Elomari, T.M.Davis, A.F.Ojo, "Characterization of shape selective properties of zeolites via hydroisomerization of n-hexane," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 164, pp. 71–81, 2012.

[22] T. Pinto, P. Arquillère, V. Dufaud, F. Lefebvre, "Isomerization of n-hexane over Pt-H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SBA-15 bifunctional catalysts: Effect of the preparation method on catalytic performance," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 528, pp. 44–51, 2016.

[23] M. Marczewski, "Mechanism of n-alkane transformations over a solid superacid of Lewis character, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AlCl<sub>3</sub>," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, vol. 82, no. 6, p. 1687, 1986.

[24] Y. Ono, "A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes," *Catal. Today*, vol. 81, no. 1, pp. 3–16, 2003.

[25] L. Gao, Z. Shi, Y. Liu, Y. Zhao, Q. Liu, "Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on Micro-Mesopore Formation for Pt / Beta- MCM-41 via NaOH Treatment and the Catalytic Performance in n- heptane Hydro isomerization Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on Micro-Mesopore Formation for Pt / Beta-MCM-41 via NaO,"

2018.

[26] T. Hengsawad, C. Srimingkwanchai, S. Butnark, D. E. Resasco, S. Jongpatiwut, "Effect of Metal-Acid Balance on Hydroprocessed Renewable Jet Fuel Synthesis from Hydrocracking and Hydroisomerization of Biohydrogenated Diesel over Pt-Supported Catalysts," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 5, pp. 1429–1440, 2018.

[27] O. G. Salnikov, L. M. Kovtunova, I. V. Skovpin, V. I. Bukhtiyarov, K. V. Kovtunov, I. V. Koptyug, "Mechanistic Insight into the Heterogeneous Hydrogenation of Furan Derivatives with the use of Parahydrogen," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 5, pp. 1178–1183, 2018.

[28] Y. Nie, S. Jaenicke, G. Chuah, "Zr – Zeolite Beta : A New Heterogeneous Catalyst System for the Highly Selective Cascade Transformation of Citral to (Æ) -Menthol," pp. 1991–1999, 2009.

[29] L. Luu Cam, T. Nguen, T. D. T. Kim, N. A. Gaidai, Y. A. Agafonov, A. H. Cam, C. H. Tien, A. L. Lapidus, "Kinetics of n-hexane isomerization over supported palladium catalysts," *Kinet. Catal.*, vol. 58, no. 3, pp. 311–320, 2017.

[30] H. Chiang, A. Bhan, "Catalytic consequences of hydroxyl group location on the kinetics of n-hexane hydroisomerization over acidic zeolites," *J. Catal.*, vol. 283, no. 1, pp. 98–107, 2011.

[31] J. H. Sinfelt, H. Hurwitz, J.C. Rohrer, "Role of Dehydrogenation and Activity in the ' Catalytic of Hydrocarbons Isomerization Dehydrocyclization," *J. Catal.*, vol. 1, pp. 481–483, 1962.

[32] C. Kemball, H. F. Leach, B. W. Moller, "Isomerization and Exchange Reactions of Dimethylbutenes over Copper-exchanged 13X Type Zeolites," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1973,69, 624-633, 1972.

[33] A. Galadima, J. A. Anderson, R. P. K. Wells, "Solid acid catalysts in heterogeneous n-alkanes hydroisomerisation for increasing octane number of gasoline," *Sci. World J.*, vol. 4, no. 3, pp. 15–22, 2009.

[34] L. K. Noda, R. M. De Almeida, L. F. D. Probst, N. S. Gonçalves, "Characterization of sulfated TiO<sub>2</sub> prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 225, no. 1, pp. 39–46, 2005.

[35] B. C. G. C.-Y. Hsu, C. R. Heimbuch, C. T. Armes, "A Highly Active Solid Superacid Catalyst for n-Butane Isomerization: a Sulfated Oxide Containing Iron, Manganese and Zirconium," *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, vol. 02, no. 0, pp. 1645–1646, 1992.

[36] N. Kamoun, M. K. Younes, A. Ghorbel, A. S. Mamede, A. Rives, "Comparative study of aerogels nanostructured catalysts: Ni/ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>," *Ionics (Kiel)*, vol. 21, no. 1, pp. 221–229, 2015.

[37] E. García, M. A. Volpe, M. L. Ferreira, E. Rueda, "A discussion of a mechanism for isomerization of

- n-butane on sulfated zirconia,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 201, no. 1–2, pp. 263–281, 2003.
- [38] S. Raissi, M. K. Younes, A. Ghorbel, “Synthesis and characterization of aerogel sulphated zirconia doped with chromium: n-hexane isomerization,” *J. Porous Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 275–281, 2010.
- [39] I. Mejri, M. K. Younes, A. Ghorbel, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, “Characterization and reactivity of aerogel sulfated zirconia-ceria catalyst for n-hexane isomerization,” *J. Porous Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 545–551, 2010.
- [40] N. Kamoun, M. K. Younes, A. Ghorbel, A. S. Mamede, A. Rives, “Effect the solvent evacuation mode on the catalytic properties of nickel-modified sulfated zirconia catalysts: N-hexane isomerization,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 111, no. 1, pp. 199–213, 2014.
- [41] T. Pinto, V. Dufaud, F. Lefebvre, “Isomerization of n-hexane on heteropolyacids supported on SBA-15. 1. Monofunctional impregnated catalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 483, pp. 103–109, 2014.
- [42] C. Travers, N. Essayem, M. Delage, S. Quelen, “Heteropolyanions based catalysts for paraffins isomerization,” *Catal. Today*, vol. 65, no. 2–4, pp. 355–361, 2001.
- [43] A. Gherib, A. Aouissi, A. Rives, M. Fournier, R. Hubaut, “Isomerization of n -Hexane over Silica-Supported Heteropolyoxometallates Promoted by Pt - Ce Oxides,” vol. 28, no. 12, pp. 19–23, 2007.
- [44] L. J. Leu, L. Y. Hou, B. C. Kang, C. Li, S. T. Wu, J. C. Wu, “Synthesis of zeolite  $\beta$  and catalytic isomerization of n-hexane over Pt/H- $\beta$  catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 69, no. 1, pp. 49–63, 1991.
- [45] J.-K. Lee, H.-K. Rhee, “Characteristics of Pt/H-beta and Pt/H-mordenite catalysts for the isomerization of n-hexane,” *Catal. Today*, vol. 38, no. 2, pp. 235–242, 1997.
- [46] S. Gopal, P. G. Smirniotis, “Pt/H-ZSM-12 as a catalyst for the hydroisomerization of C5-C7 n-alkanes and simultaneous saturation of benzene,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 247, no. 1, pp. 113–123, 2003.
- [47] T. F. Degnan, Jr., “Applications of zeolites in petroleum refining,” *Top. Catal.*, vol. 13, no. 4, pp. 349–356, 2000.
- [48] J. Cejka, H. Van Bekkum, “Zeolites and ordered mesoporous materials: progress and prospects,” *Elsevier Sci. BV, Amsterdam*, pp. 41–64, 2005.
- [49] M. Guisnet, F. R. Ribeiro, *Les zeolithes - un nanomonde au service de la catalyse*. 2006.
- [50] P. S. F. Mendes, G. Lapisardi, C. Bouchy, M. Rivallan, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, “Hydrogenating activity of Pt/zeolite catalysts focusing acid support and metal dispersion influence,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 504, pp. 17–28, 2015.
- [51] B. V. Sousa, K. D. Brito, J. J. N. Alves, M. G. F. Rodrigues, C. M. N. Yoshioka, D. Cardoso, “N-

Hexane isomerization on Pt/HMOR: Effect of platinum content,” *React. Kinet. Mech. Catal.*, vol. 102, no. 2, pp. 473–485, 2011.

[52] S. Phatanasri, P. Praserttham, “Isomerization of,” vol. 71, no. 2, pp. 281–287, 2000.

[53] N. Viswanadham, M. Kumar, “Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 92, no. 1–3, pp. 31–37, 2006.

[54] N. Viswanadham, L. Dixit, J. K. Gupta, M. O. Garg, “Effect of acidity and porosity changes of dealuminated mordenites on n-hexane isomerization,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 258, no. 1–2, pp. 15–21, 2006.

[55] J. Pastvova, D. Kaucky, J. Moravkova, J. Rathousky, S. Sklenak, M. Vorokhta, L. Brabec, R. Pilar, I. Jakubec, E. Tabor, P. Klein, P. Sazama, “The effect of enhanced accessibility of acid sites in micro-mesoporous mordenite zeolites on hydroisomerization of n-hexane,” *ACS Catal.*, p. acscatal.7b01696, 2017.

[56] S. Sallard, “Etudes électrochimiques de cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels,” Ecole normale supérieure de Cachan, 2004.

[57] J. Livage, C. Sanchez, “Sol-gel chemistry,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 145, pp. 11–19, 1992.

[58] S. Hammache, J. G. Goodwin, “Characteristics of the active sites on sulfated zirconia for n-butane isomerization,” *J. Catal.*, vol. 218, no. 2, pp. 258–266, 2003.

[59] C. Garcia, S. Teixeira, L. Marciniuk, U. Schuchardt, “Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 14, pp. 6608–6613, 2008.

[60] Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, “Structure of the Active Sites on  $H_3PO_4/ZrO_2$  Catalysts for Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide,” *Society*, pp. 10653–10658, 2001.

[61] W. Stichert, F. Schüth, “Influence of Crystallite Size on the Properties of Zirconia,” *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 7, pp. 2020–2026, 1998.

[62] T. M. López, D. Avnir, M. A. Aegerter, *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*. 2003.

[63] V. K. Smitha, H. Suja, J. Jacob, S. Sugunan, “Surface properties and catalytic activity of phosphate modified zirconia,” *Indian J. Chem. Sect. A-Inorganic Bio-Inorganic Phys. Theor. Anal. Chem.*, vol. 42, no. 2, pp. 300–304, 2003.

[64] A. A. M. Ali, M. I. Zaki, “HT-XRD, IR and Raman characterization studies of metastable phases emerging in the thermal genesis course of monoclinic zirconia via amorphous zirconium hydroxide: Impacts of sulfate and phosphate additives,” *Thermochim. Acta*, vol. 387, no. 1, pp. 29–38, 2002.

- [65] S. Chakhari, M. K. Younes, A. Rives, A. Ghorbel, "Effect of the doping agent nature on the characteristic and catalytic properties of aerogel zirconia catalysts doped with sulfate groups or heteropolytungstic acid," *Mater. Res. Bull.*, vol. 72, no. December, pp. 35–42, 2015.
- [66] M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata, "Solid catalyst treated with anion. 2. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion. Solid superacid catalyst," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 101, no. 21, pp. 6439–6441, 1979.
- [67] K. Shimizu, T. Sunagawa, C. R. Vera, K. Ukegawa, "Catalytic activity for synthesis of isomerized products from benzene over platinum-supported sulfated zirconia," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 206, no. 1, pp. 79–86, 2001.
- [68] F. Babou, "Acidic Properties of Sulfated Zirconia: An Infrared Spectroscopic Study," *Journal of Catalysis*, vol. 152, no. 2, pp. 341–349, 1995.
- [69] J. H. Lunsford, H. Sang, S. M. Campbell, C. H. Liang, R. G. Anthony, "An NMR study of acid sites on sulfated-zirconia catalysts using trimethylphosphine as a probe," *Catal. Letters*, vol. 27, no. 3–4, pp. 305–314, 1994.
- [70] M. Hino, K. Aratab, "Synthesis of Solid Superacid of Tungsten Oxide supported on Zirconia and its Catalytic Action for Reactions of Butane and Pentane," pp. 1259–1260, 1987.
- [71] W. Zhou, N. Soutanidis, H. Xi, M. S. Wong, M. Neurock, C. J. Kiely, I. E. Wachs, "Nature of Catalytically Active Sites in the Supported  $WO_3/ZrO_2$  Solid Acid System : A Current Perspective," 2017.
- [72] J. Lee, C. Shin, Y. Suh, "Higher Brønsted acidity of  $WO_x/ZrO_2$  catalysts prepared using a high-surface-area zirconium oxyhydroxide," *Mol. Catal.*, vol. 438, pp. 272–279, 2017.
- [73] R. Foo, T. Vazhnova, D. B. Lukyanov, P. Millington, J. Collier, R. Rajaram, S. Golunski, "Applied Catalysis B : Environmental Formation of reactive Lewis acid sites on  $Fe/WO_3-ZrO_2$  catalysts for higher temperature SCR applications," *Applied Catal. B, Environ.*, vol. 162, pp. 174–179, 2015.
- [74] A. Kumar, A. Ali, K. N. Vinod, A. K. Mondal, H. Hegde, A. Menon, B. H. S. Thimmappa,, "WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub>: A highly efficient catalyst for alkylation of catechol with tert-butyl alcohol," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 378, pp. 22–29, 2013.
- [75] V. A. Shkurenok, M. D. Smolikov, S. S. Yablokova, D. I. Kiryanov, A. S. Belyi, E. A. Paukshtis, N. N. Leonteva, T. I. Gulyaeva, A. V. Shilova, V. A. Drozdov, "Pt/ $WO_3/ZrO_2$  Catalysts for n-Heptane Isomerization," *Procedia Eng.*, vol. 113, pp. 62–67, 2015.
- [76] V. S. R. Ganga, M. K. Choudhary, R. Tak, P. Kumari, S. H. R. Abdi, R. I. Kureshy, N. H. Khan, "Epoxides as a new feedstock for the synthesis of xanthene derivatives by using highly efficient, reusable



tungstated zirconia heterogeneous catalyst,” *Catal. Commun.*, vol. 94, pp. 5–8, 2017.

[77] E. I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, T. Kim, M. S. Wong, W. Zhou, C. J. Kiely, I. E. Wachs, “New insights into the nature of the acidic catalytic active sites present in ZrO<sub>2</sub>-supported tungsten oxide catalysts,” *J. Catal.*, vol. 256, no. 1, pp. 108–125, 2008.

[78] V. C. dos Santos, K. Wilson, A. F. Lee, S. Nakagaki, “Physicochemical properties of WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts for palmitic acid esterification,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 162, pp. 75–84, 2015.

[79] E. Iglesia, M. Shtein, D. G. Barton, R. D. Wilson, S. L. Soled, “Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 4, pp. 630–640, 2002.

[80] J. Rorrer, Y. He, F. D. Toste, A. T. Bell, “Mechanism and kinetics of 1-dodecanol etherification over tungstated zirconia,” *J. Catal.*, vol. 354, pp. 13–23, 2017.

[81] W. A. Schafer, P. W. Carr, E. F. Funkenbusch, K. A. Parson, “Physical and chemical characterization of a porous phosphate-modified zirconia substrate,” *J. Chromatogr. A*, vol. 587, no. 2, pp. 137–147, 1991.

[82] F. Abbattista, A. Delmastro, G. Goozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli, “Effect of phosphate ions on the surface chemistry and microstructure of amorphous alumina,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 86, no. 21, p. 3653, 1990.

[83] S. K. Samantaray, K. Parida, “Effect of phosphate ion on the textural and catalytic activity of titania-silica mixed oxide,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 220, no. 1–2, pp. 9–20, 2001.

[84] K. Gishti, A. Iannibello, S. Marengo, G. Morelli, P. Tittarelli, “On the role of phosphate anion in the MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 12, no. 4, pp. 381–393, 1984.

[85] A. Tarafdar, A. B. Panda, N. C. Pradhan, P. Pramanik, “Synthesis of spherical mesostructured zirconium phosphate with acidic properties,” vol. 95, pp. 360–365, 2006.

[86] B. Bouanis, A. Sahibed-Dine, M. Bensitel, “Caractérisation par FT-IR des propriétés superficielles et acido-basiques de la zircone phosphatée,” *Ann. Chim. Sci. Mat*, vol. 26, no. 3, pp. 33–40, 2001.

[87] P. K. Pattnayak, K. M. Parida, “Studies on PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/ZrO<sub>2</sub>,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 226, no. 2, pp. 340–345, 2000.

[88] Y. Sun, P. Afanasiev, M. Vrinat, G. Coudurier, “Porous zirconium phosphates prepared by surfactant-assisted precipitation,” *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 10, pp. 2320–2324, 2000.

[89] J. Jiménez-jiménez, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodríguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, D. J. Jones, J. Rozière, “Surfactant-assisted synthesis of a mesoporous form of zirconium phosphate with acidic properties,” *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 10, pp. 812–15, 1998.

- [90] J. Weitkamp, "Defense Technical Information Center Compilation Part Notice Solid Zeolites and catalysis," 1998.
- [91] B. Jha, D. N. Singh, "Fly Ash Zeolites," vol. 78, no. 0, p. 6221, 2016.
- [92] Paul A. Wright, Magdalena Lozinska, "Structural Chemistry and Properties of Zeolites," *Editor. Univ. Politècnica València*, 2011.
- [93] I. Kirics, C. Flego, G. Pazzuconi, W. O. Jr Parker, C. Perego, G. Bellusi, "Progress toward Understanding Zeolite .beta. Acidity: An IR and  $^{27}\text{Al}$  NMR Spectroscopic Study," *J. Phys. Chem.*, vol. 98, no. 17, pp. 4627–4634, 1994.
- [94] L. U. Pierre, E. T. Marie, "Directeur de recherche au CNRS," 2008.
- [95] L. B. McCusker, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Framework Types*. 2007.
- [96] U. Khalil, O. Muraza, A. Al-Amer, "Development of surface modified mordenite catalysts and their stability in hot liquid water," *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 4, pp. 1404–1410, 2016.
- [97] B. Erdogan Alver, F. Esenli, "Acid treated mordenites as adsorbents of  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{H}_2$  gases," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 244, pp. 67–73, 2017.
- [98] R. M. Barrer, "Syntheses and reactions of mordenite", *J. Chem. Soc.*, 2158-2163, 1948
- [99] B. W. M. Meiek, "crystal (ptilolite)\*," vol. 450, 1961.
- [100] V. Grämlich, "Strukturen pseudosymmetrischer," 1971.
- [101] M. A. Hernández, V. Petranovskii, M. Avalos, R. Portillo, F. Rojas, V. H. Lara, "Influence of the Si/Al framework ratio on the microporosity of dealuminated mordenite as determined from  $\text{N}_2$  adsorption," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 9, pp. 1907–1925, 2006.
- [102] A. Alberti, P. Davoli, G. Vezzolini "The crystal structure refinement of a natural mordenite," *Zeitschrift für Krist.*, vol. 175, pp. 249–256, 1986.
- [103] A. Alberti, "Location of Brønsted sites in mordenite," *Zeolites*, vol. 19, no. 5–6, pp. 411–415, 1997.
- [104] P. Simoncic, T. Armbruster, "Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite A single-crystal X-ray study," *Am. Mineral.*, vol. 89, no. 2–3, pp. 421–431, 2004.
- [105] T. Bucko, L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, "Ab initio density functional investigation of the (001) surface of mordenite," *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 15, pp. 7295–7305, 2002.
- [106] T. Demuth, J. Hafner, L. Benco, H. Toulhoat, "Structural and acidic properties of mordenite. An ab initio density-functional study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, no. 19, pp. 4593–4607, 2000.
- [107] O. Marie, P. Massiani, F. Thibault-Starzyk, "Infrared Evidence of a Third Brønsted Site in

- Mordenites,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 16, pp. 5073–5081, 2004.
- [108] F. Deng, Y. Yue, C. Ye, “ $^1\text{H}/^{27}\text{Al}$  TRAPDOR NMR studies on aluminum species in dealuminated zeolites,” *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 10, no. 3, pp. 151–60, 1998.
- [109] M. Silaghi, E. Petracovschi, T. Kerber, C. Chizallet, J. Sauer, P. Raybaud, “mechanisms of dealumination and desilication of relevant zeolite frameworks Ab initio molecular modelling of the,” 2013.
- [110] T. F. D. Jr, C. M. Smith, C. R. Venkat, “Alkylation of aromatics with ethylene and propylene recent,” vol. 221, pp. 283–294, 2001.
- [111] G. Sartori, R. Maggi, “Use of solid catalysts in Friedel - Crafts acylation reactions,” *Chem. Rev.*, vol. 106, no. 3, pp. 1077–1104, 2006.
- [112] B. Tang, W. Dai, X. Sun, G. Wu, N. Guan, M. Hunger, L. Li, “Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 1744–1755, 2015.
- [113] Robert L Wadlinger, George T Kerr, Edward J Rosinski “Catalytic composition of a crystalline zeolite,” 3,308,069, 1994.
- [114] A. Corma, M. Moliner, A. Cantin, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jorda, D. Zhang, J. Sun, K. Jansson, S. Hovmoller, X. Zou, “Synthesis and structure of polymorph B of Beta zeolite,” *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 174, no. Suppl. Part A, pp. 233–236, 2008.
- [115] M. J. Díaz-Cabaña, A. Corma, M. Moliner, A. Cantin, J. L. Jorda, D. Zhang, J. Sun, K. Jansson, S. Hovmoller, X. Zou, “Synthesis and structure of polymorph B of Beta zeolite”, vol. 174, no. Suppl. Part A. Elsevier B.V., 2008.
- [116] H. Fujita, T. Kanougi, T. Atoguchi, “Distribution of Bronsted acid sites on beta zeolite H-BEA: A periodic density functional theory calculation,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 313, no. 2, pp. 160–166, 2006.
- [117] S. Suganuma, H. Zhang, C. Yang, F. S. Xiao, N. Katada, “Acidic property of BEA zeolite synthesized by seed-directed method,” *J. Porous Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 415–421, 2016.
- [118] M. Niwa, K. Suzuki, N. Katada, T. Kanougi, T. Atoguchi, “Ammonia IRMS-TPD study on the distribution of acid sites in mordenite,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 40, pp. 18749–18757, 2005.
- [119] J. Sam, V. Fornés, A. Corma, “Extraframework Aluminium in Steam- and  $\text{SiCl}_4$ -dealuminated Y Zeolite,” *J. Chem. Soc., Furuduy Trans. I*, vol. 84, no. 9, pp. 3113–3119, 1988.
- [120] J. A. Van Bokhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. Van Bekkum, “Influence of steam activation on pore structure and acidity of zeolite beta: An Al K edge XANES study of aluminum

- coordination,” *J. Catal.*, vol. 211, no. 2, pp. 540–547, 2002.
- [121] L. C. de Menorval, W. Buckermann, F. Figueras, F. Fajula, “Influence of adsorbed molecules on the configuration of framework aluminum atoms in acidic zeolite-beta. A Al-27 MAS NMR study,” *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 2, pp. 465–467, 1996.
- [122] P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. Van DerWaal, J. A. Van Bokhoven, D. C. Koningsberger, H. van Bekkum, “Zeolite Beta: The Relationship between Calcination Procedure , Aluminum Configuration , and Lewis Acidity,” *J. Catal.*, vol. 180, pp. 234–244, 1998.
- [123] R. M. Barrer, M. B. Makki, “Molecular Sieve Sorbents From Clinoptilolite,” *Can. J. Chem.*, vol. 42, no. 6, pp. 1481–1487, 2006.
- [124] S. Van Donk, A. H. Janssen, J. H. Bitter, K. P. De Jong, “Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts,” *Catal. Rev.*, vol. 45, no. 2, pp. 297–319, 2007.
- [125] J. Pastvova, D. Kaucky, J. Moravkova, J. Rathousky, S. Sklenak, M. Vorokhta, L. Brabec, I. Jakubec, E. Tabor, P. Klein, P. Sazama, “Effect of Enhanced Accessibility of Acid Sites in Micromesoporous Mordenite Zeolites on Hydroisomerization of n-Hexane,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 9, pp. 5781–5795, 2017.
- [126] Y. Wang, T. Yokoi, S. Namba, T. Tatsumi, “Effects of Dealumination and Desilication of Beta Zeolite on Catalytic Performance in n-Hexane Cracking,” *Catalysts*, vol. 6, no. 1, p. 8, 2016.
- [127] H. Beyer, “Dealumination techniques for zeolites,” *Post-Synthesis Modif. I*, vol. 3, pp. 203–255, 2002.
- [128] J. Barras, J. Klinowski, D. W. McComb, “<sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si solid-state NMR studies of dealuminated mordenite,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, no. 24, pp. 3719–3723, 1994.
- [129] P. J. Kooyman, P. van der Waal, H. van Bekkum, “Acid dealumination of ZSM-5,” *Zeolites*, vol. 18, no. 1, pp. 50–53, 1997.
- [130] X. F. Li, R. Prins, J. A. Van Bokhoven, “Synthesis and characterization of mesoporous mordenite,” *J. Catal.*, vol. 262, no. 2, pp. 257–265, 2009.
- [131] J. A. Van Bokhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. Van Bekkum, A. P. M. Kentgens, “Stepwise dealumination of zeolite Beta at specific T-sites observed with <sup>27</sup>Al MAS and <sup>27</sup>Al MQ MAS NMR,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, no. 51, pp. 12842–12847, 2000.
- [132] M. Müller, G. Harvey, R. Prins, “Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl<sub>4</sub> by <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 135–147, 2000.

- [133] M. R. Apelian, A. S. Fung, G. J. Kennedy, T. F. Degnan, "Dealumination of zeolite beta via dicarboxylic acid treatment," *J. Phys. Chem.*, vol. 100, no. 41, pp. 16577–16583, 1996.
- [134] P. Sazama, Z. Sobalic, J. Dedecek, I. Jakubec, V. Parvulescu, Z. Bastl, J. Rathousky, H. Jirglova, "Enhancement of activity and selectivity in acid-catalyzed reactions by dealuminated hierarchical zeolites," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, no. 7, pp. 2038–2041, 2013.
- [135] L. Aouali, J. Teanjan, A. Dereigne, P. Tougne, D. Delafosse, "Structural evolution of dealuminated zeolites during various chemical treatments," *Zeolites*, vol. 8, no. 6, pp. 517–522, 1988.
- [136] J. C. Groen, S. Abelló, L. A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez, "Mesoporous beta zeolite obtained by desilication," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 114, no. 1–3, pp. 93–102, 2008.
- [137] A. N. C. Van Laak, S. L. Sagala, J. Zečević, H. Friedrich, P. E. De Jongh, K. P. De Jong, "Mesoporous mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments - Catalysts for cumene production with enhanced accessibility," *J. Catal.*, vol. 276, no. 1, pp. 170–180, 2010.
- [138] R. Caicedo-Realpe, J. Pérez-Ramírez, "Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 128, no. 1–3, pp. 91–100, 2010.
- [139] K. Góra-Marek, K. Tarach, J. Tekla, Z. Olejniczak, P. Kustrowski, L. Liu, J. Martinez-Triguero, F. Rey, "Hierarchical mordenite dedicated to the fluid catalytic cracking process: Catalytic performance regarding textural and acidic properties," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 48, pp. 28043–28054, 2014.

---

# ***Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales***

---

## Chapitre II : Techniques et méthodes expérimentales

---

### I. Préparation des catalyseurs

#### I.1. Préparation des catalyseurs à base de zircone phosphatée

La dispersion des agents actifs, la texture ainsi que la structure poreuse des catalyseurs sont fortement influencées par la méthode de préparation. Le choix de cette dernière est donc primordial afin d'obtenir les propriétés, la structure et la texture désirées.

##### I.1.1 Méthode de préparation de l'alcojel

###### *I.1.1.1 Protocole expérimental*

Dans notre travail, deux sortes de catalyseurs ont été élaborés : des catalyseurs à base de zircone dopée au phosphate et des catalyseurs à base de zircone phosphatée en présence d'un surfactant. Dans le premier cas, le propoxide de zirconium  $Zr(OPr)_4$  utilisé comme précurseur pour la synthèse de l'alcojel est d'abord dissout, dans le 1-propanol afin d'obtenir une solution de concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le mélange est placé sous agitation modérée pendant 30 min, à température ambiante. Par la suite, un volume de 0.83mL d'acide nitrique est ajouté goutte à goutte. Après une heure de l'ajout de l'acide, l'hydrolyse est effectuée avec une solution aqueuse (avec un taux d'hydrolyse  $n_{H_2O}/n_{Zr} = 3$ ), dans laquelle est dissoute du phosphate d'ammonium dibasique  $(NH_4)_2HPO_4$ , avec différents rapports molaires  $n_P/n_{Zr} = 0.05 ; 0.1 ; 0.2$ . Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation jusqu'à obtention du gel.

Dans le second cas, la synthèse de catalyseurs est similaire à celle présentée ci-dessus. Cependant, le surfactant est d'abord dissout, avec un rapport molaire  $n_{sur}/n_{Zr}=0.1$ , dans le 1-propanol, que l'on mélange par la suite au *n*-propoxide de zirconium.

La gélification se fait généralement dans les instants qui suivent l'hydrolyse, et dure en moyenne 3 min.

###### *I.1.1.2. Méthode de séchage*

Deux méthodes de séchage ont été employées pour la conception des catalyseurs. La première méthode consiste à sécher, dans une étuve, l'alcojel à une température  $T=110^\circ\text{C}$  et à pression atmosphérique, pendant 24 heures. Le catalyseur, après cette étape est appelé «xérogel». La deuxième méthode est l'évacuation du 1-propanol en mettant l'alcojel obtenu, dans un autoclave, dans les conditions supercritiques du solvant à une température  $T= 263^\circ\text{C}$  à une pression  $P= 51,7 \text{ bar}$ . Le catalyseur obtenu est appelé «aérogel».

### I.1.2. Calcination

Chaque catalyseur subit une calcination après l'étape du séchage. Ce procédé permet d'une part, d'éliminer les résidus organiques encore présents dans le matériau, et d'autre part de convertir l'hydroxyde de zirconium en oxyde de zirconium. Les matériaux sont calcinés sous oxygène à différentes températures (400°C, 500°C, 600°C) sous un débit de 30 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> pour une montée en température de 1°C.min<sup>-1</sup> avec un palier durant 3 heures.

### I.1.3. Nomenclature des catalyseurs

Les catalyseurs élaborés sont nommés de la manière suivante : AZrP<sub>x</sub>Sur<sub>y</sub> ; XZrP<sub>x</sub>Sur<sub>y</sub>

- Catalyseurs sans surfactant : XZrP<sub>x</sub> ; AZrP<sub>x</sub>
- Catalyseurs avec surfactant : XZrP<sub>x</sub>Sur<sub>y</sub> ; AZrP<sub>x</sub>Sur<sub>y</sub>

Où A : pour les catalyseurs aérogels

X : pour les catalyseurs xérogels

Zr : zircone

P : phosphate

Sur : surfactant

x : le rapport molaire  $n_p/n_{Zr} = 0.05 ; 0.1$  et  $0.2$

y : le rapport molaire  $n_{sur}/n_{Zr} = 0.1$

## I.2. Préparation des catalyseurs à base de zéolithe échangée au zirconium

### I.2.1. Processus de désaluminations des zéolithes bêta et mordenite

Tous les catalyseurs à base de zéolithe commerciales bêta (Si/Al=25, 35) et mordenites sont préparés selon le même protocole expérimental. Une masse de 10 g de zéolithe commerciale est traitée par une solution d'acide oxalique de concentration 1M, avec un ratio liquide/solide de 20 mL.g<sup>-1</sup>. Le mélange réactionnel est chauffé à une température de 80°C pendant 3h, sous reflux. Par la suite, le solide est filtré puis lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH. Enfin, la zéolithe est séchée pendant 12h à 100°C puis calcinée sous air à 550°C pendant 6h.

### I.2.2. Processus de désaluminon/désilication des zéolithes bêta et mordenite

L'extraction du silicium des zéolithes bêta et mordenite se fait en trois étapes. La première consiste à effectuer une désaluminon des zéolithes bêta et mordenite suivant le protocole expérimental décrit ci-dessus pour une quantité de 20g de zéolithe commerciale.



Par la suite, l'étape de la désilication consiste à traiter le solide obtenu avec une solution de NaOH de concentration 0.2 M avec un rapport liquide/solide de 20 mL.g<sup>-1</sup>. Le mélange est alors chauffé à 85°C sous reflux pendant 2h. Ensuite, le solide est filtré puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Un séchage à 100°C pendant 12h suivi d'une calcination à 550°C pendant 6h sont effectués afin d'éliminer les traces d'eau et NaOH dans le matériau.

Enfin, une deuxième désalumination est réalisée dans le but d'éliminer les aluminium extra-réseau susceptibles d'être générés lors de la désilication. Le traitement est effectué à l'aide d'une solution d'acide oxalique de concentration 0.03M selon le mode opératoire cité précédemment.

### I.2.3. Introduction du zirconium dans les zéolithes bêta et mordénite

L'incorporation du zirconium dans les solides à base de zéolithes bêta et mordénite post-traitées est réalisée par échange solide. Un mélange mécanique de 2g de zéolithe post-traitée et de chlorure de zirconyle ZrCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O de rapport n<sub>Zr</sub>/n<sub>Si</sub> = 0.025, 0.05 et 0.1 est effectué pendant 10 min. Le mélange est par la suite introduit dans un réacteur tubulaire puis chauffé à 380°C sous un flux de Ar (30 mL.min<sup>-1</sup>) avec un palier de 12h.

### I.2.4. Nomenclature des catalyseurs

Les catalyseurs à base de zéolithes bêta et mordénite échangées au zirconium ayant subi un traitement de désalumination ou de désalumination / désilication sont désignés comme suit : X<sub>d</sub>Z<sub>y</sub> et X<sub>ds</sub>Z<sub>y</sub>

Où :

X : désigne soit la zéolithe BEA25, BEA35 ou MOR

d : fait référence au traitement de désalumination de la zéolithe

ds : est relatif au traitement de désalumination / désilication appliqué aux zéolithes

Z : le zirconium

y : le taux de zirconium introduit avec n<sub>Zr</sub>/n<sub>Si</sub> = 0.025, 0.05 et 0.1 (il est à noter que les taux présentés dans le chapitre 4 sont respectivement 25, 50 et 100)

## II. Etude des performances catalytiques des solides à base de zirconium dans les réactions d'estérification et d'isomérisation du n-hexane

Deux réactions tests ont été utilisées afin d'évaluer les performances catalytiques des solides à base de zirconium :

- La réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol a été réalisée en présence des catalyseurs à base de zircone dopée aux ions PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

- Les catalyseurs à base de zéolithes bêta et mordénite post-traitée et échangée au zirconium ont été employés dans la réaction d'isomérisation du n-hexane.

## II.1. Réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol en présence de zircone phosphatée

### II.1.1. Mode opératoire

Dans un ballon bicol, 200 mg du catalyseur sont introduits avec le mélange réactionnel composé de 10 mL d'éthanol absolu et de 0,94 mL d'acide acétique à l'aide d'une pipette graduée munie d'une propipette. Le mélange réactionnel est maintenu à une température fixée à 80°C, durant toute la réaction. Il est indispensable de manipuler sous reflux afin de ne pas laisser échapper les produits formés au cours de la réaction puisque la température d'ébullition de l'ester est 77°C.

### II.1.2. Dosage de l'acide acétique

Dans notre travail, l'avancement de la réaction d'estérification se fait par titrage pH-métrique de l'acide acétique par la soude. A l'équivalence, la quantité de matière de l'acide est alors exprimée selon la relation suivante :

$$C_A * V_A = C_B * V_B$$

Avec :  $C_A$  : concentration de l'acide acétique

$V_A$  : volume prélevé de l'acide acétique

$C_B$  : concentration de la soude

$V_{\text{éq}}$  : volume à l'équivalence

Ainsi, grâce à la détermination de l'avancement de la réaction, le taux de conversion est calculé comme suit :

$$\% \text{ conversion} = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}}$$

Où :  $C_{A_0}$  est la concentration initiale de l'acide acétique

$C_A$  est la concentration au temps t de l'acide acétique

## II.2. Réaction d'isomérisation du n-hexane en présence de catalyseurs à base de zéolithe bêta et mordénite échangés au zirconium

La réaction d'isomérisation des alcanes est une réaction nécessitant la présence d'un catalyseur ayant une double fonction hydrogénante/déshydrogénante fournie par un métal noble tel que Pt, Pd et une

fonction acide. L'introduction d'un métal noble dans les catalyseurs à base de zéolithes bêta et mordénite échangées zirconium est donc primordiale.

### II.2.1. Imprégnation des catalyseurs à base de zéolithe échangée par le platine

L'introduction de Pt dans les solides à base de zéolithes bêta et mordénite échangées au zirconium a été réalisée par la méthode d'imprégnation par « voie-sèche ». Une masse de 200 mg de zéolithe est imprégnée par une solution aqueuse de  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$  avec un rapport  $n_{\text{Pt}}/n_{\text{zéolithe}} = 0.01$ . Le mélange est maintenu à température ambiante pendant 4h, puis séché à 100°C pendant 12h. Par la suite, le solide obtenu est calciné à 300°C avec un palier de 2h puis subit une réduction sous  $\text{H}_2$  à 300°C pendant 2h.

### II.2.2. Mode opératoire de la réaction d'isomérisation du n-hexane

Dans un réacteur, un lit catalytique formé par 100 mg de catalyseur mélangé à 100 mg de SiC est placé sous un flux d'hexane ( $P = 10$  Torr) dilué dans  $\text{H}_2$  avec un rapport de dilution 1:6. La réaction d'isomérisation du n-hexane est réalisée à des températures comprises entre 250°C et 400°C. Les produits de la réaction sont analysés à l'aide d'une chromatographie en phase gaz (GC) Alpha MOS équipée d'un détecteur de type FID et d'une colonne CP-Sil PONA CB. Chaque analyse est effectuée après une stabilisation à la température étudiée pendant 5min.

La conversion en n-hexane est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\% \text{ conversion (n - hexane)} = \frac{A_H}{A_{0H} - A_H}$$

La sélectivité envers chaque produit de réaction est calculée à partir de l'expression suivante :

$$S_i = \frac{A_i}{\sum_i^j A_i}$$

Où :

- $S_i$  est la sélectivité par rapport à un produit « i » de la réaction
- $A_i$  est l'aire du pic relatif au produit « i » de la réaction

Des réactions secondaires peuvent avoir lieu en parallèle de la réaction d'isomérisation du n-hexane. Parmi ces réactions, du dépôt de coke peut se former à la surface du catalyseur. Le pourcentage de ce dépôt est calculé à partir de la relation suivante :

$$\text{Dépôt de coke} = 100 - \left( \frac{\sum_i A_i}{A_{0\text{hexane}}} \right) * 100$$

### III. Produits utilisés

Les différents produits utilisés pour la préparation des catalyseurs ainsi que dans la réaction d'estérification sont regroupés dans le Tableau II.1 :

**Tableau II. 1** : Origine et pureté des produits utilisés

Produits	Origine	Pureté
Propoxide de zirconium $Zr(OPr)_4$	Sigma ALDRICH	70% dans le 1-propanol
1-propanol	Sigma ALDRICH	99%
Phosphate d'ammonium dibasique $(NH_4)_2HPO_4$	Sigma ALDRICH	$\geq 98\%$
Acide nitrique	Chemical Developping and Manufacturing (CDM)	$\geq 65\%$ extra pure
Acide acétique	Sigma ALDRICH	$\geq 99\%$
Ethanol absolu	Sigma ALDRICH	$\geq 99,8\%$
Hydroxyde de sodium	Sigma ALDRICH	$\geq 97\%$
Oxygène ALPHAGAZ 2	Air Liquide	$\geq 99,9995\%$
Surfactant Bromure d'hexadécyltriméthylammonium CTAB	Sigma ALDRICH	98%
Chlorure de zirconyleoctahydraté $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Sigma ALDRICH	$\geq 99\%$
Zéolithe HBEA 25 et HBEA 35	Clariant	-
Zéolithe HMOR	Clariant	-
Acide oxalique $C_2H_2O_4$	Sigma ALDRICH	$\geq 99\%$
Hexane $C_6H_{14}$	ACROS	$\geq 99\%$
Argon Ar ALPHAGAZ 1	Air Liquide	$\geq 99,999$

Hélium He ALPHAGAZ 2	Air Liquide	≥99.999
Hydrogène H <sub>2</sub> ALPHAGAZ 1	Air Liquide	≥99.999
Air ALPHAGAZ 1	Air Liquide	N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> ≥99.999

## IV. Techniques expérimentales

### IV.1. Analyse par diffraction des rayons X

La diffraction par rayons X est une technique permettant d'obtenir de nombreuses informations telles que la cristallinité, la tailles des cristallites, ou encore l'étude de la structure du matériau étudié. Les analyses DRX ont été effectuées par un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO automatisé et équipé d'une anticathode en cuivre. L'échantillon à analyser est placé sous la forme d'une couche mince sur une plaque en verre qui est placée à son tour sur un porte échantillon soumis à un rayon X monochromatique de longueur d'onde  $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ . Les spectres ont été enregistrés pour des valeurs de l'angle incident  $2\theta$  comprises entre  $3^\circ$  et  $70^\circ$  pour une vitesse de balayage de  $0.02.s^{-1}$ .

### IV.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique basée sur l'interaction entre un rayonnement IR et l'échantillon à analyser. Les vibrations relatives aux liaisons chimiques après absorption de ce rayonnement, permettent alors de déterminer le type de liaisons établies au sein du solide. Les pastilles sont réalisées d'abord par dilution de 2 mg de l'échantillon à analyser dans une masse de 200 mg de bromure de potassium anhydre (KBr). Le mélange est alors broyé dans un mortier en agate. Par la suite, la poudre obtenue est mise sous forme d'une pastille de 13 mm de diamètre, par pressage uni-axial à l'aide d'un compresseur allant jusqu'à 20 MPa, dans un moule en acier.

L'acquisition des données se fait au moyen d'un spectromètre PERKLIN ELMER Spectrum XT à transformée de Fourier, relié à un ordinateur. Les spectres sont enregistrés en transmittance dans un domaine compris entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### IV.3. Physisorption de N<sub>2</sub>

La physisorption de l'azote à 77K est une technique permettant de déterminer les propriétés texturales des catalyseurs telles que la surface spécifique, le volume poreux, ainsi que la distribution poreuse. Les méthodes BJH et t-plot sont utilisées dans le but de déterminer respectivement les surfaces mésoporeuse et microporeuse. Avant d'effectuer l'analyse, les catalyseurs subissent un dégazage à  $100^\circ\text{C}$  dans le cas où ceux-ci ne sont pas calcinés, et à  $200^\circ\text{C}$  dans le cas contraire, pendant 5 heures afin d'évacuer toutes

les substances adsorbées par l'échantillon. La mesure de la surface spécifique et de la porosité de l'échantillon analysé, de masse 100 mg, est réalisée à l'aide d'un appareil MICROMETRICS type ASAP 2020.

#### IV.4. Résonance magnétique nucléaire à l'angle magique $^1\text{H}$ , $^{27}\text{Al}$ , $^{29}\text{Si}$ , et $^{31}\text{P}$ (RMN MAS)

La résonance magnétique nucléaire à l'angle magique (RMN MAS) a été employée dans le but d'identifier l'environnement direct du noyau étudié dans le matériau. Les analyses  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Bruker Advance II 400 à 12 kHz muni d'une sonde 4 mm. Les spectres obtenus permettent alors la détermination du rapport Si/Al calculé à partir de la relation suivante :

$$\frac{n_{\text{Si}}}{n_{\text{Al}}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 0.25 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$$

Où :

$n$  est le nombre d'atomes d'aluminium lié à un atome de silicium

$I_{\text{Si}(n\text{Al})}$  est l'intensité du signal relatif au site  $\text{Si}(n\text{Al})$  étudié

Les analyses  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS des catalyseurs à base de zéolithes échangées sont effectuées à l'aide d'un spectromètre Bruker Advance III 800 à 800 MHz. La caractérisation par  $^1\text{H}$  RMN MAS des catalyseurs à base de zéolithes échangées et de zircone phosphatée a été faite sur un spectromètre Bruker Advance III 400 à 20 kHz. Les échantillons à base de zircone phosphatée ont été caractérisés par  $^{31}\text{P}$  RMN MAS à 162 MHz grâce à un appareil Bruker Avance I 400 équipé d'une sonde de 4 mm avec une vitesse de rotation de 10 kHz.

#### IV.5. Désorption par température programmée de $\text{NH}_3$ (TPD- $\text{NH}_3$ )

Le suivi parthermo-désorption d'une molécule sonde ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ...) permet d'évaluer la force d'acidité du catalyseur étudié. Les mesures sont faites à l'aide d'un appareil Micromeritics Auto Chem II 2920 muni d'un détecteur du type TCD. Une masse de 100 mg d'échantillon subit un dégazage à  $550^\circ\text{C}$  pendant 1h. Après refroidissement à  $100^\circ\text{C}$ , le solide est saturé en  $\text{NH}_3$  (5% dans l'argon) pendant 1h. Par la suite, une purge sous Ar ( $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) est effectuée pendant 2h afin d'éliminer l'ammoniac physisorbé. Les analyses sont enfin réalisées en augmentant la température de  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ , avec une montée de  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## IV.6. Spectroscopie infrarouge avec adsorption de pyridine

L'adsorption de molécules sondes telles que CO<sub>2</sub>, pyridine, ou encore de pivalonitrile permet par spectroscopie infrarouge d'identifier et de quantifier les sites acides présents dans le matériau étudié. Les spectres infrarouges sont réalisés à l'aide d'un spectromètre Nicolet Protege System 460 doté d'un détecteur MCT avec une résolution spectrale de 4 cm<sup>-1</sup>. Pour chaque analyse, une masse de 16 mg de l'échantillon étudié est broyé dans un mortier en agate puis mis sous forme de pastille. Celle-ci est par la suite chauffée à 450°C sous une pression de 10<sup>-6</sup> mbar pendant 12h. La pyridine est ensuite adsorbée sur l'échantillon pour une pression P = 1 Torr pendant 30 min. La désorption de la molécule sonde est réalisée à 150, 200, 250, 300 et 350°C. Les concentrations des sites de Brønsted et de Lewis sont calculés à partir des aires des bandes à 1455 cm<sup>-1</sup> et 1545 cm<sup>-1</sup> respectivement suivant la relation suivante :

$$Q = \frac{A * S}{\epsilon * m}$$

Où :

Q : concentration du site acide (μmol/g)

A : aire de la bande relative au site (cm<sup>-1</sup>)

S : surface de la pastille (cm<sup>2</sup>)

M : masse de la pastille (g)

ε : coefficient d'extinction des sites acides de Brønsted et de Lewis respectivement égal à de 1,67 2,22 μmol.cm<sup>-1</sup> [1]

## IV.7. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) permet à partir des énergies de liaisons et des déplacements chimiques des électrons d'identifier, et quantifier les éléments présents à la surface du catalyseur ainsi que de déterminer leur environnement chimique. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre à photoélectron X Kratos AXIS Ultra DLD équipé d'une source monochromatique Al K<sub>α</sub> (hν = 1486.6 eV) pour des pressions inférieures à 10<sup>-9</sup> Pa. Le logiciel CasaXPS a été utilisé pour le traitement des spectres obtenus après analyse. Les décompositions spectrales sont réalisées suivant le modèle de Lorentz/Gauss après calibration des pics de chaque élément par rapport à celui du C<sub>1s</sub> situé à 285 eV.

## IV.8. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible permet déterminer qualitativement la nature des liaisons, ainsi que la coordinence des éléments présents dans l'échantillon. Les spectres UV-visible des échantillons à base de

zéolithes post-traitées et échangées au zirconium, ont été enregistrés entre 200 et 900 nm sur un spectromètre PERKIN ELMER LAMBDA 650, à double faisceau. Le solide à analyser est tassé dans une cuve spectrophotométrique en quartz suprasil, de 2 mm d'épaisseur.



## Référence bibliographique

---

[1] C. A. Emeis, “Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for IR Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts.,” *ChemInform*, vol. 141, pp. 347-354, 1993.

---

***Chapitre III : Caractérisation et  
réactivité des catalyseurs à base de  
zircone phosphatée***

---

## Chapitre III : Caractérisation et réactivité de catalyseurs à base de zircone phosphatée

---

### I. Introduction

L'oxyde de zirconium  $ZrO_2$  possède une surface ayant des sites acido-basiques et une grande stabilité thermique dans des conditions différentes, qui lui confèrent des propriétés très intéressantes en catalyse hétérogène. La modification de cet oxyde par les oxo-anions permet d'améliorer considérablement ses caractéristiques et par suite ses propriétés catalytiques et ce par la génération de l'acidité de la surface et le développement des phases cristallines qui stabilisent des sites actifs pour plusieurs réactions d'isomérisation des n-alcanes [1–3], d'estérification [4,5] ou encore de la déshydratation des alcools [6].

Dans cette partie on se propose d'étudier l'effet de quelques paramètres de préparation tels que la température de calcination, la teneur en phosphate, l'introduction du surfactant et le mode de séchage sur les caractéristiques et les propriétés catalytiques de la zircone modifiée par l'ion phosphate  $HPO_4^-$  et préparée par la voie sol-gel.

### II. Caractérisation des xérogels $XZrP_x$

#### II. 1. Caractérisation structurale par DRX

##### II. 1.1. Effet de la teneur en phosphate

Les diffractogrammes de la Fig. III.1 montrent un pic à  $2\theta$  aux alentours de  $5^\circ$ , pour les catalyseurs  $XZrP_{0.05}$  et  $XZrP_{0.1}$ , typique des matériaux mésoporeux [7]. Celui-ci est relatif à la phase t-ZrP ( $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$ ). Lorsque la teneur en phosphate augmente, l'intensité de ce pic diminue et subit un léger déplacement vers les faibles angles. Ceci se traduit probablement par une inhibition partielle du développement de cette phase par les groupements phosphate et à une différence de la taille des particules. De plus, les deux échantillons présentent un autre pic à  $2\theta = 12^\circ$  correspondant à la phase monoclinique de  $\alpha$ -ZrP.

Les analyses DRX indiquent également la présence de deux pics larges situés l'un à  $2\theta$  compris entre  $19^\circ$  et  $38^\circ$  et l'autre à  $2\theta$  compris entre  $40^\circ$  et  $65^\circ$  attribués aux phases  $ZrO_2$  (JCPDS-80-0965) et/ou  $ZrPO_4$  peu développées au sein des échantillons [7].

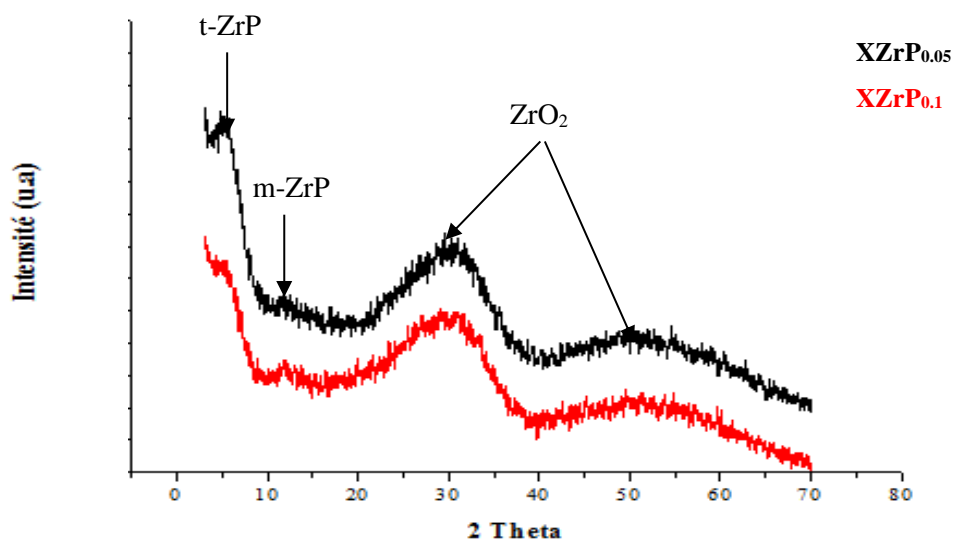


Fig. III. 1 : Diffractogrammes des xérogels XZrP<sub>0.05</sub> et XZrP<sub>0.1</sub>

### II.1.2. Effet de la température de calcination

Les diffractogrammes de la Fig.III.2 du catalyseur XZrP<sub>0.05</sub> calciné à 400°C et 500°C révèlent la présence des pics situés à  $2\theta = 30^\circ, 35^\circ, 50^\circ, 60^\circ$  et  $62^\circ$ , caractéristiques des phases c-ZrO<sub>2</sub> et t-ZrO<sub>2</sub>. En effet, la fiche JPDS-80-0965 indique que la phase c-ZrO<sub>2</sub> est caractérisée par des pics présents sous forme de singulets, tandis que ceux caractéristiques de la phase t-ZrO<sub>2</sub> situés à  $2\theta = 35^\circ, 50^\circ$ , et  $60^\circ$  sont sous forme de doublets (JPDS-27-0997) [1,2]. Les résultats obtenus pourraient sous-entendre que les deux phases se développent en parallèle. En effet, la calcination de l'hydroxyde de zirconium phosphaté à 400°C permet le passage de la phase amorphe vers un mélange de phases métastables de t-ZrO<sub>2</sub> et c-ZrO<sub>2</sub> [9].

Par ailleurs, on remarque l'absence des pics caractéristiques des phases t-ZrP et m-ZrP, observées dans le catalyseur xérogel non calciné. La disparition de ces phases peut être expliquée par l'apparition de pyrophosphate de zirconium (ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Ali et Zaki [10] ont suggéré que la formation des ions pyrophosphate à partir des groupements PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> stabilise les phases t-ZrO<sub>2</sub>, et particulièrement c-ZrO<sub>2</sub>, et retarde la cristallisation de la phase m-ZrO<sub>2</sub> malgré l'augmentation de la température de calcination. Cependant, la bande relative à ZrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> n'apparaît pas clairement sur les diffractogrammes de la Fig.III-2. Il est probable que la bande relative soit comprise dans le bruit de fond ou que les particules développées soient inférieures à 5 nm.

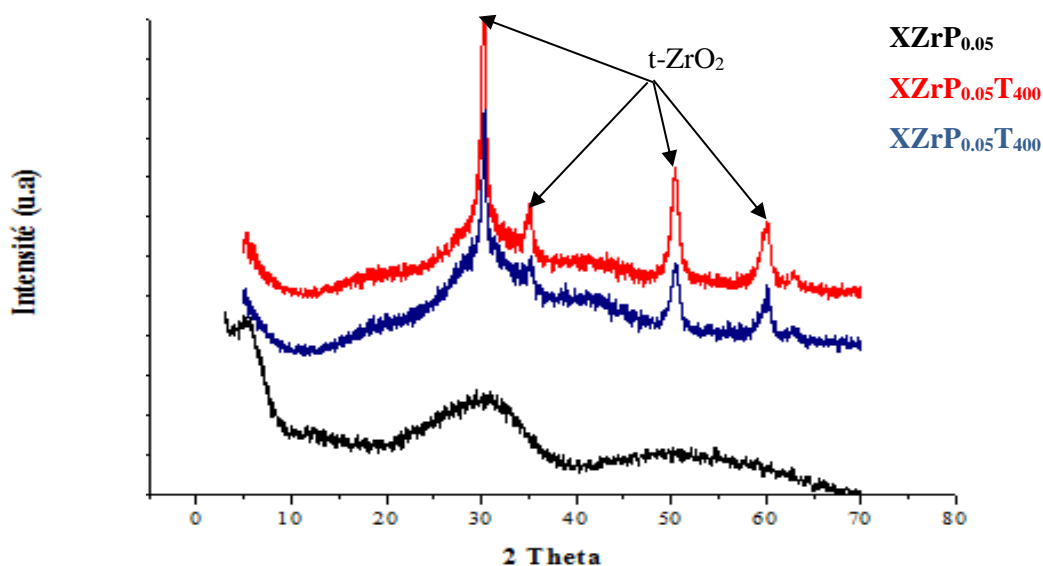


Fig. III. 2: Diffractogrammes des xérogels  $XZrP_{0.05}$  calcinés à 400°C et 500°C

### II.1.3. Effet de l'introduction du surfactant

Les résultats de l'analyse par DRX de  $XZrP_{0.1}Sur_{0.1}$  (Fig.III.3) montrent que l'ajout du surfactant dans le catalyseur xérogel non calciné n'entraîne pas de changement significatif concernant la structure du catalyseur. En effet, on observe les pics caractéristiques de la phase ZrP situés à  $2\theta$  égale à  $5^\circ$  et  $12^\circ$  et les pics larges caractéristiques des phases t-ZrO<sub>2</sub> et c-ZrO<sub>2</sub> peu développées situées à  $2\theta$  compris entre  $19^\circ$  et  $38^\circ$ , et à  $2\theta$  entre  $40^\circ$  et  $65^\circ$ . Par ailleurs, le pic correspondant à t-ZrP est plus large et a une intensité plus importante dans le cas du xérogel préparé en présence du surfactant. Ce résultat est dû au remplissage désordonné des pores cylindriques contenant le surfactant [11]. Toutefois, l'introduction du surfactant dans le catalyseur xérogel diminue considérablement la cristallinité de la phase m-ZrP, puisque le pic situé à  $2\theta$  égal à  $12^\circ$  relatif à cette phase s'élargit énormément. Ainsi, la présence du surfactant dans le matériau permet un léger développement de la phase t-ZrP en dépit de celui de la phase monoclinique de ZrP.

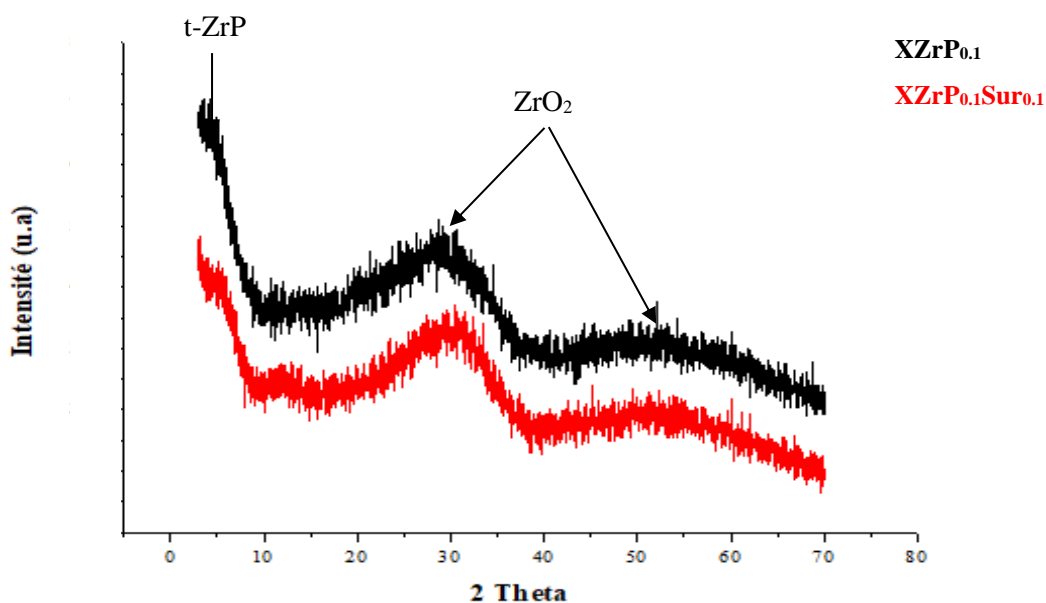


Fig. III. 3: Diffractogrammes des xérogels  $XZrP_{0.1}Sur_{0.1}$  et  $XZrP_{0.1}$

## II.2. Caractérisation par spectroscopie IR

### II.2.1. Effet de la teneur en phosphate

Le spectre IR du xérogel  $XZrP_{0.05}$  (Fig.III.4) présente une bande large à  $3434\text{ cm}^{-1}$  relative à la vibration d'élongation de la liaison  $\nu_{O-H}$  [11]. Les bandes se trouvant à  $2930\text{ cm}^{-1}$  et  $2838\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation  $\nu_{C-H}$  [12] dues aux molécules d'alcool contenues dans le gel. Une bande d'intensité moyenne est localisée à  $1641\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des molécules d'eau adsorbées à la surface ainsi que des groupes hydroxyles. On observe également la présence de deux bandes de forte intensité, l'une située à  $1384\text{ cm}^{-1}$  propre à la vibration d'élongation  $\nu_{P=O}$  [7] et l'autre à  $1073\text{ cm}^{-1}$  spécifique à la vibration d'élongation  $\nu_{P-O}$  [4,6] attribuées aux espèces  $PO_4^{3-}$ . Quant aux bandes présentes à  $476\text{ cm}^{-1}$ ,  $522\text{ cm}^{-1}$  et  $721\text{ cm}^{-1}$ , celles-ci sont relatives à la vibration d'élongation  $\nu_{Zr-O}$  [13].

La comparaison entre les catalyseurs  $XZrP_{0.05}$  et  $XZrP_{0.1}$  montre que l'augmentation de la teneur en phosphate entraîne une augmentation de l'intensité des bandes se trouvant à  $1073\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu_{P-O}$ , à  $1384\text{ cm}^{-1}$  relative à  $\nu_{P=O}$  et celles caractéristiques de la vibration d'élongation  $\nu_{Zr-O}$  en plus d'une augmentation de la largeur de la bande correspondant à la vibration d'élongation de la liaison  $\nu_{O-H}$ . Selon Parida et Pattnayak [14] l'enrichissement en phosphate provoque une élévation de l'interaction entre des groupes OH sur la surface soit entre  $P(OH)$  et  $Zr(OH)$  ou entre  $P(OH)$  des groupes voisins. De plus, on observe une diminution de l'intensité de la bande se trouvant à  $1641\text{ cm}^{-1}$  due aux impuretés contenues dans l'échantillon  $XZrP_{0.1}$ . Cependant, dans le cas du catalyseur  $XZrP_{0.05}$ , on remarque la présence d'une bande à  $2347\text{ cm}^{-1}$  propre à la vibration d'élongation de  $\nu_{P-OH}$  [1,9]. En effet, d'après Yuan et al. [7] la présence des groupements P-OH implique l'existence de sites de Brønsted à de faibles quantités.

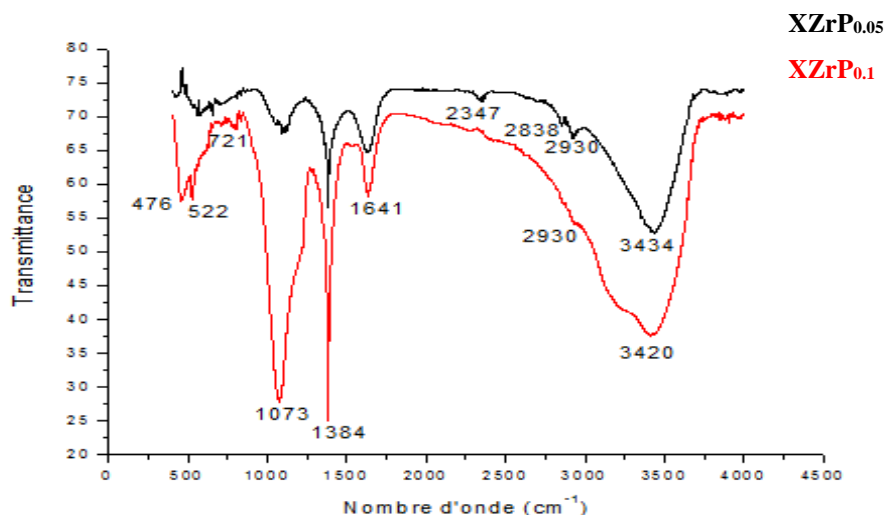


Fig. III. 4: Spectres IR des xérogels XZrP<sub>0.05</sub> et XZrP<sub>0.1</sub>

### II.2.2. Effet de la température de calcination

Les spectres infrarouge du catalyseur XZrP<sub>0.05</sub> calciné à 400°C et 500°C (Fig.III.5) ne diffèrent pas de celui non calciné. Cependant, on remarque, pour le spectre XZrP<sub>0.05</sub>T400, une diminution importante des intensités des bandes, qui peut être expliquée par une disparition partielle des espèces phosphatées. De plus, la bande située à 1384 cm<sup>-1</sup> dans le XZrP<sub>0.05</sub> relative à la vibration d'élongation de la liaison P=O n'apparaît plus dans les échantillons calcinés aux différentes températures. Yuan et al.[7] ont suggéré que la disparition de cette bande signifie l'absence des espèces PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dans ces matériaux. On note également, l'apparition d'un épaulement à 980 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration de déformation de δ<sub>P-O-H</sub> [10,11]. Il est donc probable que les espèces PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> se seraient transformées en espèces pyrophosphate P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup> présents dans t-ZrO<sub>2</sub> [9], ce qui est en accord avec les résultats DRX. Les bandes distinctes se trouvant entre 784 cm<sup>-1</sup> et 475 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon non calciné, apparaissent sous la forme d'un massif se trouvant entre 450cm<sup>-1</sup> et 800cm<sup>-1</sup> dans le cas XZrP<sub>0.05</sub>T<sub>400</sub>, relatives aux phases métastables c-ZrO<sub>2</sub> et/ou t-ZrO<sub>2</sub> [4,8].

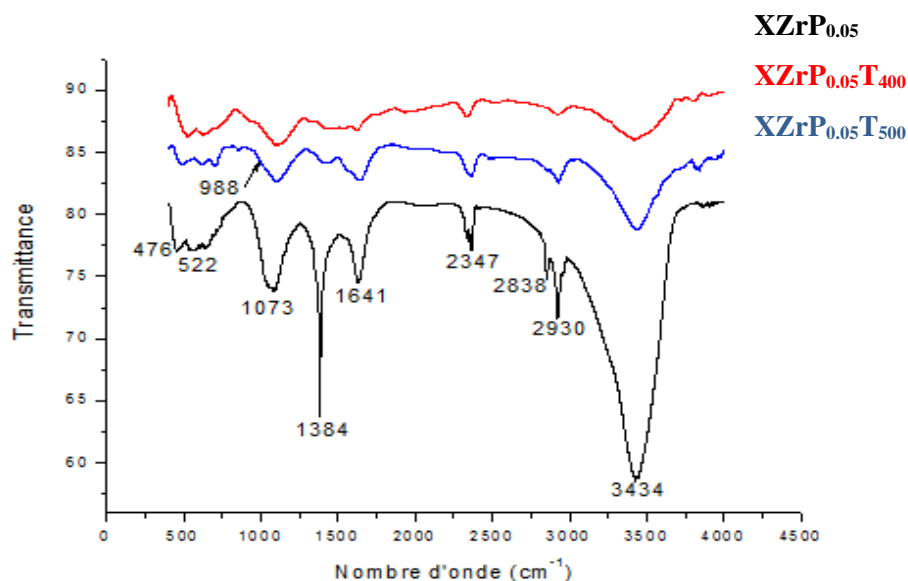


Fig. III. 5: Spectres IR du xérogel XZrP<sub>0.05</sub> calciné à 400°C et 500°C

### II.2.3. Effet de l'introduction du surfactant

Le spectre IR du catalyseur XZrP<sub>0.1</sub>Sur<sub>0.1</sub>, représenté sur la Fig.III.6, ne présente pas de différence par rapport au xérogel sans surfactant. On remarque néanmoins, la présence d'une bande de faible intensité située à 750 cm<sup>-1</sup>, attribuée à la vibration d'élongation  $\nu_{P-O-P}$ , ce qui signifie que le phosphate n'existe pas dans le matériau sous la forme Zr-O-P [7]. Ceci nous mène à dire que le surfactant peut probablement inhiber, totalement ou partiellement, les interactions entre la zircone et le phosphate. De plus, les bandes relatives aux vibrations  $\nu_{C-H}$  et  $\nu_{C-C}$  dont les intensités sont plus importantes dans le cas de XZrP<sub>0.1</sub>Sur<sub>0.1</sub>, proviennent des groupements alkyles contenus dans le surfactant.

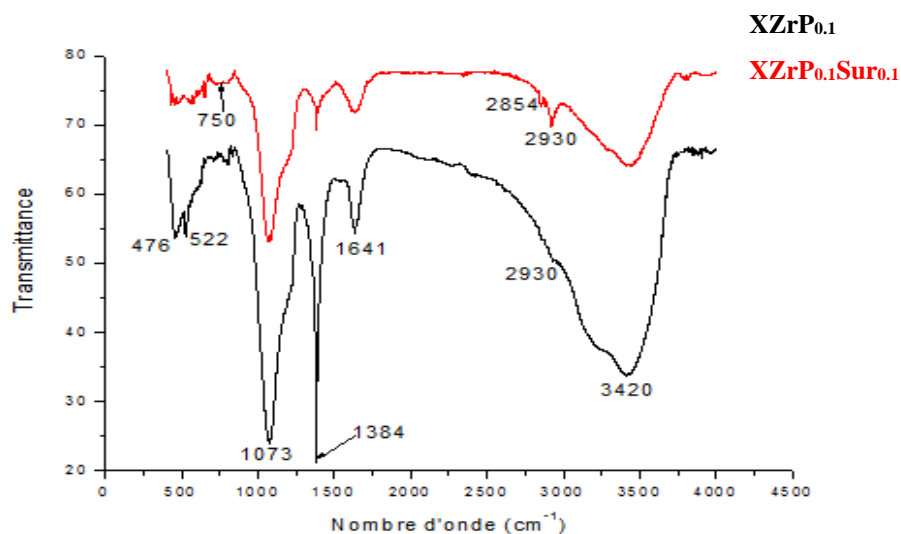


Fig. III. 6: Spectres IR des xérogels XZrP<sub>0.1</sub> et XZrP<sub>0.1</sub>Sur<sub>0.1</sub>



## II.3. Caractérisation par RMN MAS $^{31}\text{P}$

### II.3.1. Effet de la teneur en phosphate

Le spectre RMN MAS  $^{31}\text{P}$  du catalyseur  $\text{XZrP}_{0.05}$  (Fig.III.7) montre deux signaux localisés à -12,5 ppm et -16,4 ppm correspondants au phosphore de coordinence tétraédrique lié à trois unités de  $\text{ZrO}_4$  [7]. La comparaison des spectres de  $\text{XZrP}_{0.05}$ ,  $\text{XZrP}_{0.1}$ , et  $\text{XZrP}_{0.2}$  montre que l'augmentation de la teneur en phosphate provoque un léger shift vers des valeurs supérieures. Ce résultat peut être probablement dû à la déprotonation ou de la condensation des espèces  $\text{PO}_4^{3-}$  [18]. Par ailleurs, le catalyseur  $\text{XZrP}_{0.2}$  présente un signal supplémentaire situé à -5.5 ppm, attribué au monophosphate ou au  $\text{PO}_4^{3-}$  en fin de chaîne avec une bonne dispersion des espèces phosphatées [19].

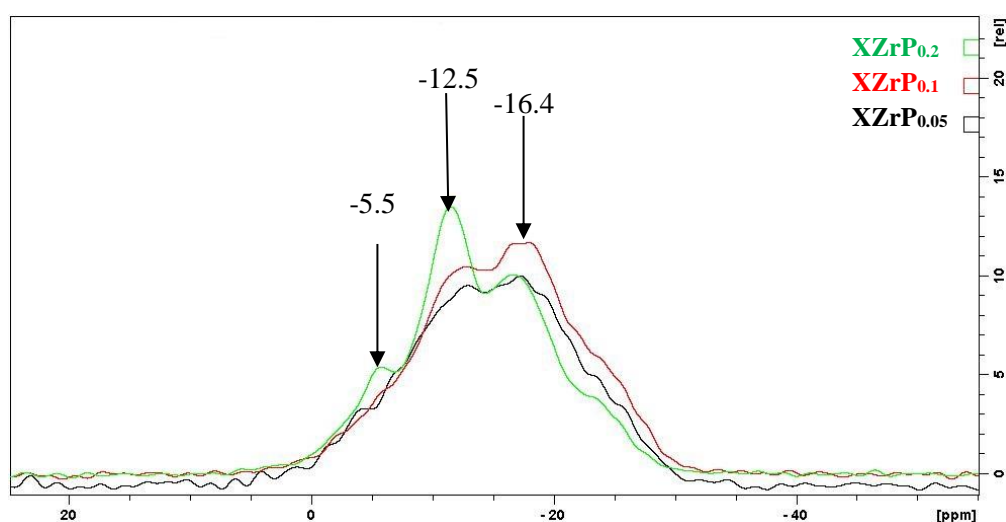


Fig. III. 7: Spectre RMN MAS  $^{31}\text{P}$  des catalyseurs  $\text{XZrP}_{0.05}$ ,  $\text{XZrP}_{0.1}$  et  $\text{XZrP}_{0.2}$

### II.3.2. Effet de l'introduction du surfactant

Le spectre RMN MAS  $^{31}\text{P}$  du catalyseur  $\text{XZrP}_{0.05}\text{Sur}_{0.1}$ , représenté sur la Fig.III.8, montre deux signaux comme son homologue  $\text{XZrP}_{0.05}$ . En effet, on remarque la présence de ces signaux à -12,5 ppm et -16,4 ppm relatifs aux espèces  $\text{PO}_4^{3-}$  ou aux monophosphates liés à la matrice de la zircone [7]. La comparaison des spectres de deux catalyseurs montre que l'introduction du CTAB n'affecte pas l'environnement des ions phosphate au sein de la matrice de  $\text{ZrO}_2$ .

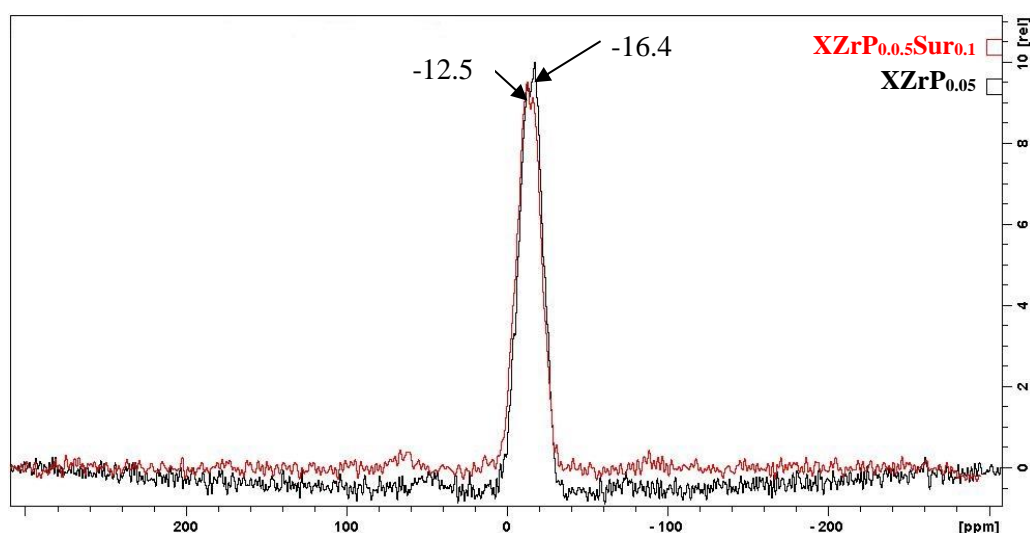


Fig. III. 8: Spectre RMN MAS  $^{31}\text{P}$  des catalyseurs  $\text{XZrP}_{0.05}$  et  $\text{XZrP}_{0.05}\text{Sur}_{0.1}$

## II.4. Caractérisation par RMN MAS $^1\text{H}$

### II.4.1. Effet de la teneur en phosphate

Les spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  des catalyseurs  $\text{XZr}$ ,  $\text{XZrP}_{0.05}$ ,  $\text{XZrP}_{0.1}$  et  $\text{XZrP}_{0.2}$  sont représentés sur la Fig.III.9. Tout d'abord, le spectre de la zircone pure ( $\text{XZr}$ ) montre un premier signal large et de faible intensité, centré à 6.3 ppm relatif aux molécules  $\text{H}_2\text{O}$  liées aux sites acides se trouvant à la surface du solide [20]. Le second signal se trouvant à 3.6 ppm est caractéristique des liaisons hydrogène des groupements  $\text{ZrOH}$  ou des groupements  $\text{ZrOH}$  ayant des sites acides de Lewis à leur proximité [21]. Également, le spectre RMN MAS  $^1\text{H}$  de  $\text{ZrO}_2$  révèle la présence de deux autres signaux à 1.6 ppm et 0.9 ppm. Toutefois, on remarque que le dopage de la zircone par des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  entraîne une diminution considérable des signaux à 3.6, 1.6 et 0.9 ppm. De plus, la présence des groupements phosphate dans la zircone provoque une augmentation de l'intensité ainsi qu'un shift vers des valeurs supérieures du pic situé à 7 ppm. Cette différence peut être due au fait que les ions  $\text{PO}_4^{3-}$  sont responsables du changement de la densité de charge électronique des atomes d'oxygène pontés et terminaux de la matrice [20]. Par ailleurs, on note la présence d'un signal large et intense dans le cas de  $\text{XZrP}_{0.05}$  à 5 ppm correspondant soit aux molécules d'eau situées entre les couches et la surface du solide et soit aux protons des espèces  $\text{P-OH}$  impliqués dans des échanges proton-proton [22]. Cependant, l'augmentation du taux de phosphate entraîne une diminution de l'intensité de ce pic. Il semble alors qu'une hausse de la concentration des groupements  $\text{PO}_4^{3-}$  à la surface de la zircone limite l'échange de protons.

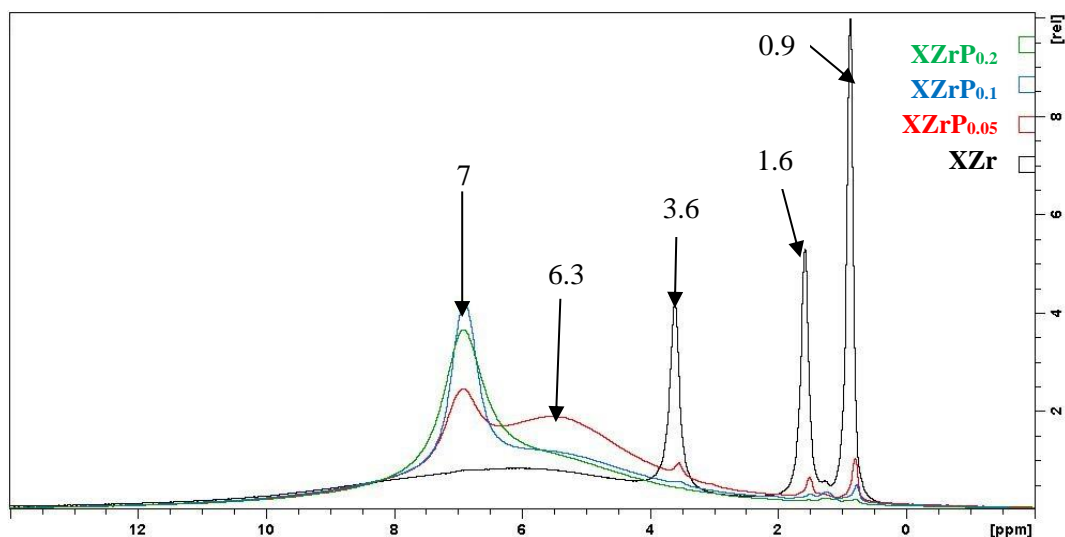


Fig. III. 9 : Spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  des catalyseurs XZr, XZrP<sub>0.05</sub>, XZrP<sub>0.1</sub> et XZrP<sub>0.2</sub>

L'enregistrement du spectre RMN MAS  $^1\text{H}$  du catalyseur XZrP<sub>0.05</sub> à des vitesses de rotation différentes est représenté sur la Fig. III.10. On observe qu'une hausse de la vitesse de rotation entraîne une augmentation significative de l'intensité du signal à 5 ppm ainsi que son élargissement. Ce résultat peut être expliqué par une augmentation de la mobilité des protons des groupements P-OH ou des molécules d'eau adsorbées sur les sites acides entre la phase  $\alpha\text{-ZrP}$  et  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .

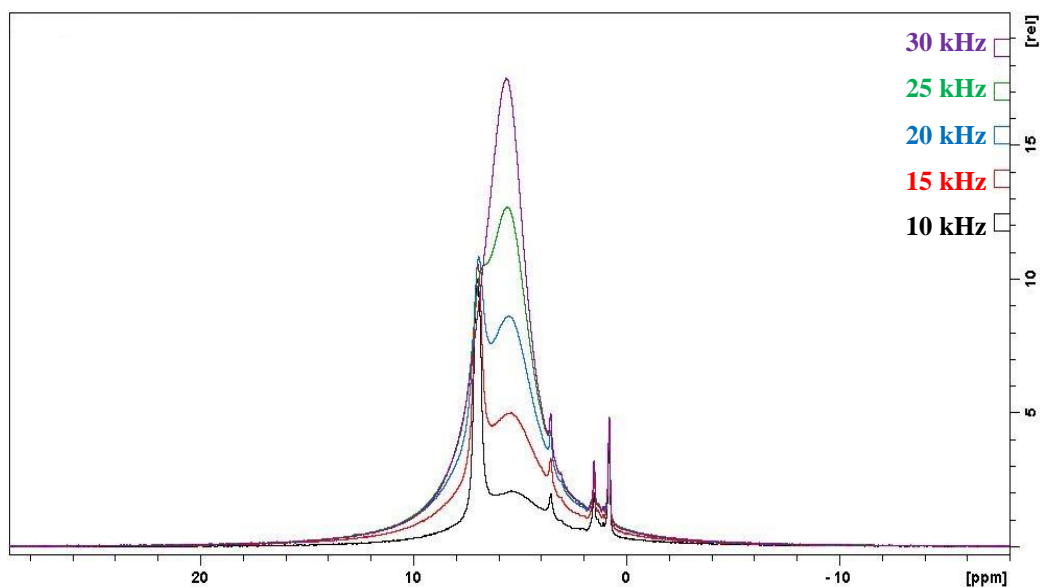


Fig. III. 10 : Spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  du catalyseur XZrP<sub>0.05</sub> enregistrés à 10, 15, 20, 25, et 30 kHz

### II.4.2. Effet de l'introduction du surfactant

Le spectre RMN MAS  $^1\text{H}$  du catalyseur  $\text{XZrP}_{0.05}\text{Sur}_{0.1}$  représenté sur la Fig. III. 11, présente une allure semblable à celle de  $\text{XZrP}_{0.05}$ . En effet, le spectre RMN MAS  $^1\text{H}$  de  $\text{XZrP}_{0.05}\text{Sur}_{0.1}$  indique la présence d'un premier signal large et de faible intensité, centré à 7 ppm relatif aux molécules  $\text{H}_2\text{O}$  liées aux sites acides de la surface du solide[20]. Le second signal intense situé à 3.6 ppm correspond aux liaisons hydrogène des groupements  $\text{ZrOH}$  ou aux groupements  $\text{ZrOH}$  se trouvant à proximité des sites acides de Lewis [21]. Également, la comparaison des spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  de  $\text{XZrP}_{0.05}\text{Sur}_{0.1}$  et  $\text{XZrP}_{0.05}$  met en évidence l'absence du signal à 5 ppm attribué aux protons de  $\text{H}_2\text{O}$  présentes entre les couches et la surface du solide et/ ou des espèces  $\text{P-OH}$  dans le cas de  $\text{XZrP}_{0.05}\text{Sur}_{0.1}$ . Ceci nous mène à dire alors que l'introduction du surfactant dans la matrice de la zircone phosphatée entrave la mobilité des protons entre les deux phases  $\text{ZrP}$  et  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , probablement dû à une présence importante de composés organiques provenant du CTAB à la surface.

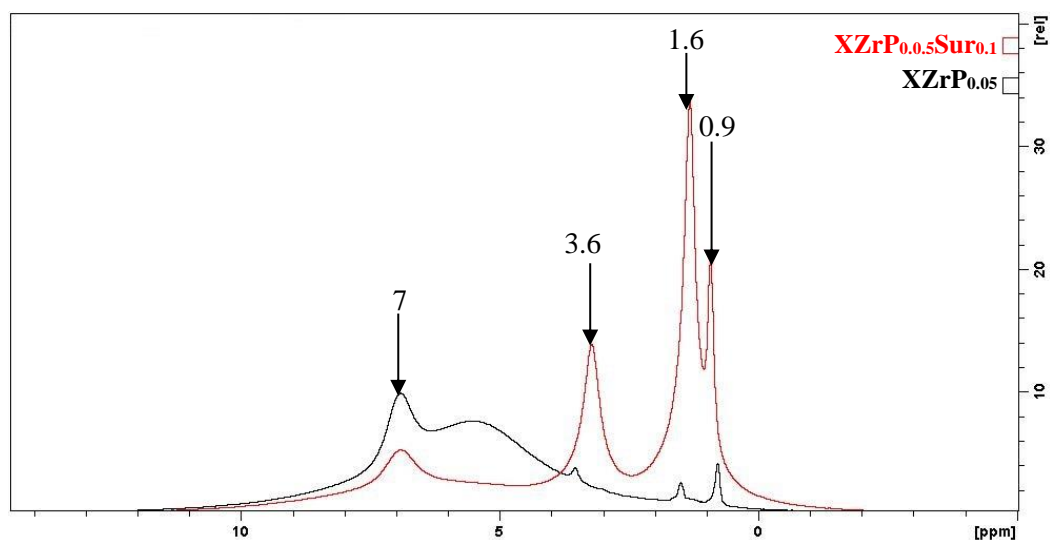


Fig. III. 11: Spectres RMN MAS  $^1\text{H}$  des catalyseurs  $\text{XZrP}_{0.05}$ , et  $\text{XZrP}_{0.05}\text{Sur}_{0.1}$

## II. 5. Caractérisation par spectrométrie photoélectronique X (XPS)

### II.5.1. Effet de la teneur en phosphate

Le décomposition du spectre XPS du catalyseur  $\text{XZr}$ , représenté dans la Fig.III.12, montrent deux pics centrés à 182.30 eV et à 184.7 eV respectivement relatifs à  $\text{Zr}3d_{5/2}$  et  $\text{Zr}3d_{3/2}$  de  $\text{ZrO}_2$  [4,5]. On remarque également la présence des pics d' $\text{O}1s$  se trouvant à 531.6 eV correspondant à  $\text{ZrO}_2$  [7]. Les spectres des catalyseurs  $\text{XZr}_{0.05}$ ,  $\text{XZr}_{0.1}$  et  $\text{XZr}_{0.2}$  (Fig.III.13, 14, 15) présentent les mêmes pics que ceux de la zircone pure. Cependant, on observe d'une part la présence d'un photopic  $\text{P}_{2p}$  à 134.10 eV attribué au phosphore  $\text{P}^{5+}$  adsorbé à la surface de  $\text{ZrO}_2$  [4,6]. La déconvolution du pic  $\text{O}1s$  met en évidence

l'apparition d'un pic centré à 533.3 eV caractéristique des atomes d'oxygène aux atomes de phosphore [7]. D'autre part, un photopic se trouvant à 183.0 eV est attribué aux espèces  $Zr3d_{5/2}$  de  $\alpha-Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ . Ce résultat confirme donc la formation de la phase  $\alpha-ZrP$ , ce qui rejoint ceux obtenus par DRX. De plus, le dopage de  $ZrO_2$  par les groupements phosphate entraîne un shift de la bande d'énergie relative aux espèces  $Zr3d_{3/2}$  vers des valeurs supérieures. Ceci est dû à un changement de la densité électronique des atomes Zr vers les groupements phosphate et une augmentation de l'acidité de Lewis [24].

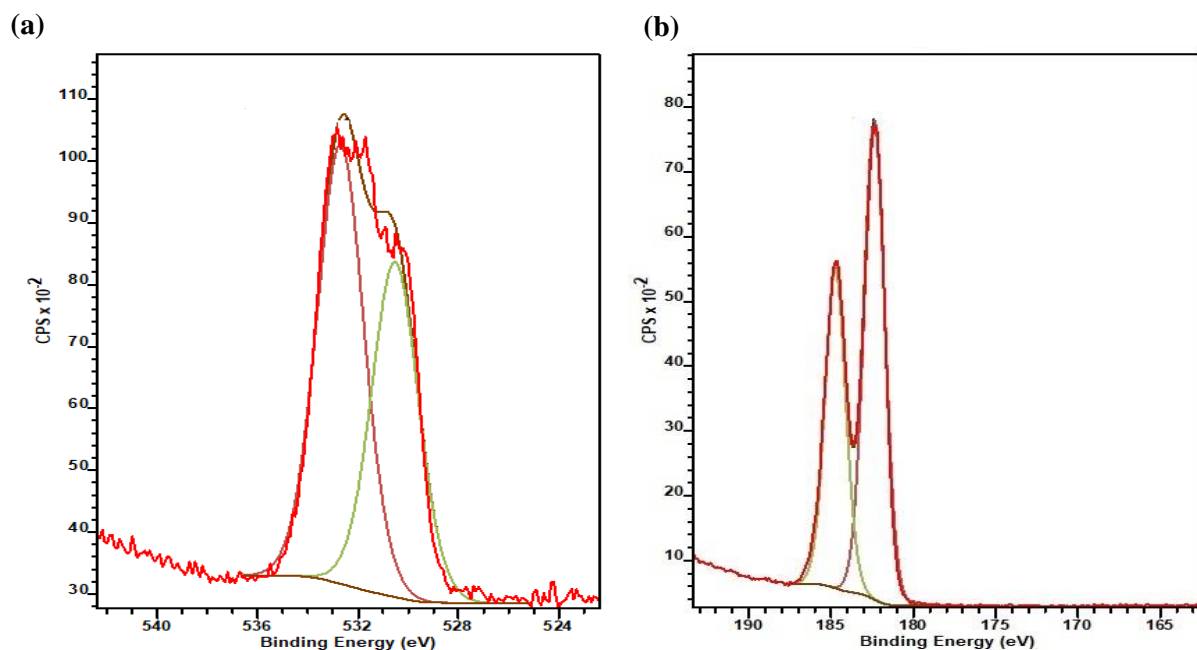
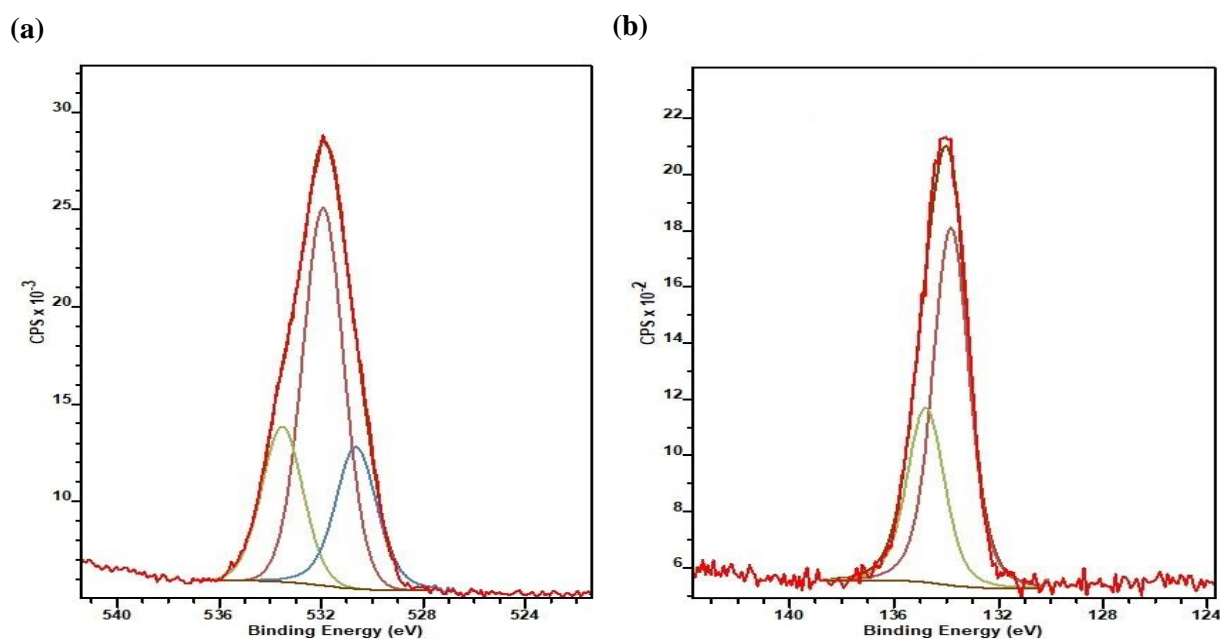


Fig. III. 12: Spectres XPS  $O_{1s}$  (a) et  $Zr_{3d}$  (b) du catalyseur XZr



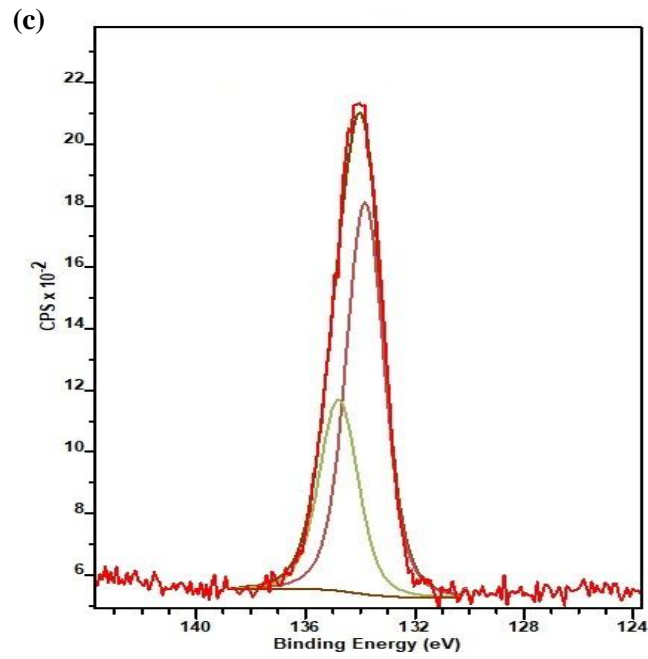
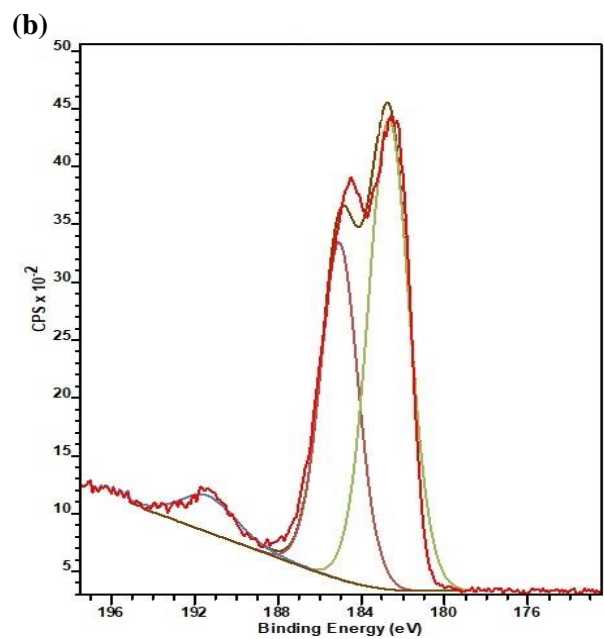
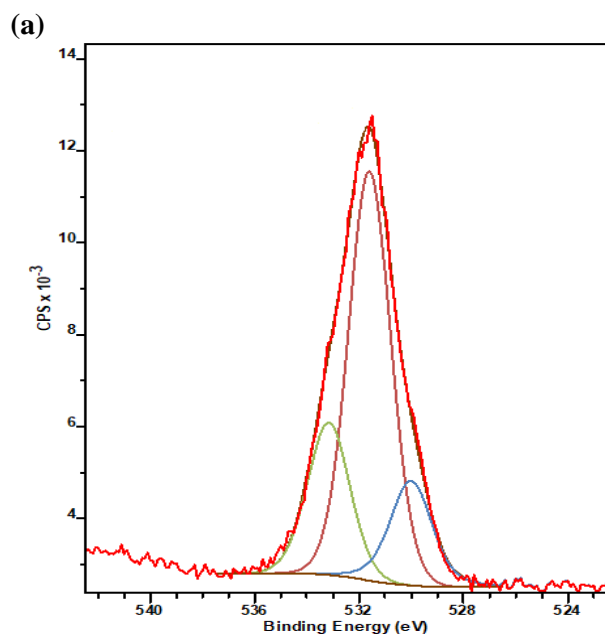


Fig. III. 13 : Spectres XPS O<sub>1s</sub> (a) Zr<sub>3d</sub> (b) et P<sub>2p</sub> (c) du catalyseur XZrP<sub>0.05</sub>



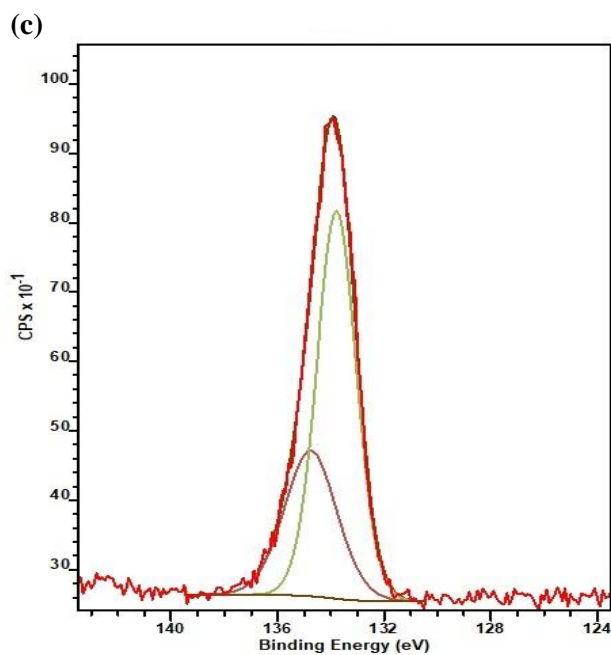
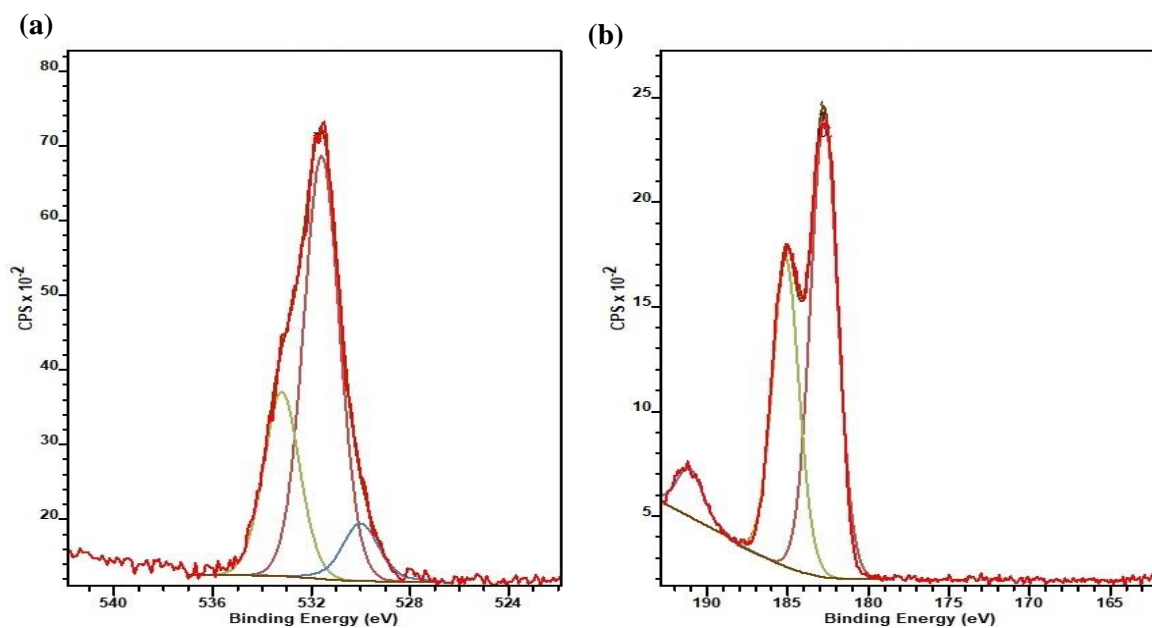
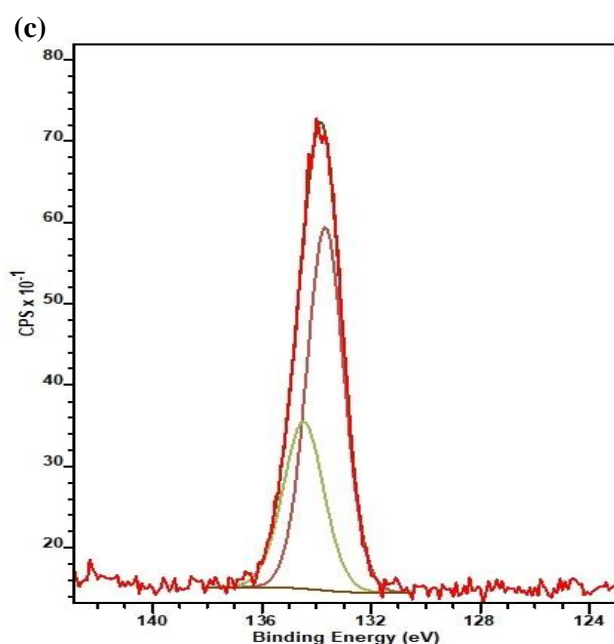


Fig. III. 14 : Spectres XPS O<sub>1s</sub> (a) Zr<sub>3d</sub> (b) et P<sub>2p</sub> (c) du catalyseur XZrP<sub>0.1</sub>





**Fig. III. 15:** Spectres XPS O<sub>1s</sub> (a) Zr<sub>3d</sub> (b) et P<sub>2p</sub> (c) du catalyseur XZrP<sub>0.2</sub>

Par ailleurs, l'examen des résultats du Tableau III.1 montre qu'une élévation de la teneur en phosphate entraîne une baisse à la fois de la concentration des sites Zr3d<sub>5/2</sub>, et celle des atomes d'oxygène O<sub>1s</sub>. Il est probable que l'augmentation des espèces PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> dans la structure de la zircone favorise le développement de la phase Zr(OH)<sub>4</sub> en dépit de celle de α-ZrP, ce qui est en accord avec l'étude structurale par DRX. De plus, l'étude par <sup>1</sup>H RMN MAS a démontré une diminution significative du signal relatif aux molécules H<sub>2</sub>O situées entre la surface et les couches et/ou des sites P-OH dans lesquels ont lieu des échanges de protons, ce qui explique la baisse de la concentration en oxygène observée.

**Tableau III. 1 :** Composition atomique à la surface des catalyseurs XZr, XZrP<sub>0.05</sub>, XZrP<sub>0.1</sub> et XZrP<sub>0.2</sub>

Catalyseur	Composition atomique (%)					Ratio O/Zr	Ratio O/P	Ratio Zr/P
	Zr3d <sub>5/2</sub>	Zr3d <sub>3/2</sub>	O	P	C			
<b>XZr</b>	50.8	49.2	33.1	-	46.7	0.72	-	-
<b>XZrP<sub>0.05</sub></b>	56.2	43.8	45.6	6.7	36.2	2.9	6.72	1.8
<b>XZrP<sub>0.1</sub></b>	49.2	50.8	33.3	5.3	45.7	2	0.4	3
<b>XZrP<sub>0.2</sub></b>	47.3	52.7	31.2	6.6	49.9	1.9	1.2	1.8



### II.5.2. Effet de l'introduction du surfactant

Le spectre XPS du solide  $XZr_{0.05}Sur_{0.1}$  (Fig.III.16) révèle la présence de trois pics relatifs à différentes espèces Zr3d. Ces pics sont centrés à 182.2, 184.6 et 181.8 eV attribués respectivement à Zr3d<sub>5/2</sub> de  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O, Zr3d<sub>3/2</sub> et Zr3d de ZrO<sub>2</sub> [4,5,7]. On remarque également un photopic O<sub>1s</sub> à 531 eV correspondant aux groupements OH et 532.8 eV relatif aux liaisons C-O [26]. Un pic P<sub>2p</sub> caractéristique de P<sup>5+</sup> est décelé à 134 eV [7].

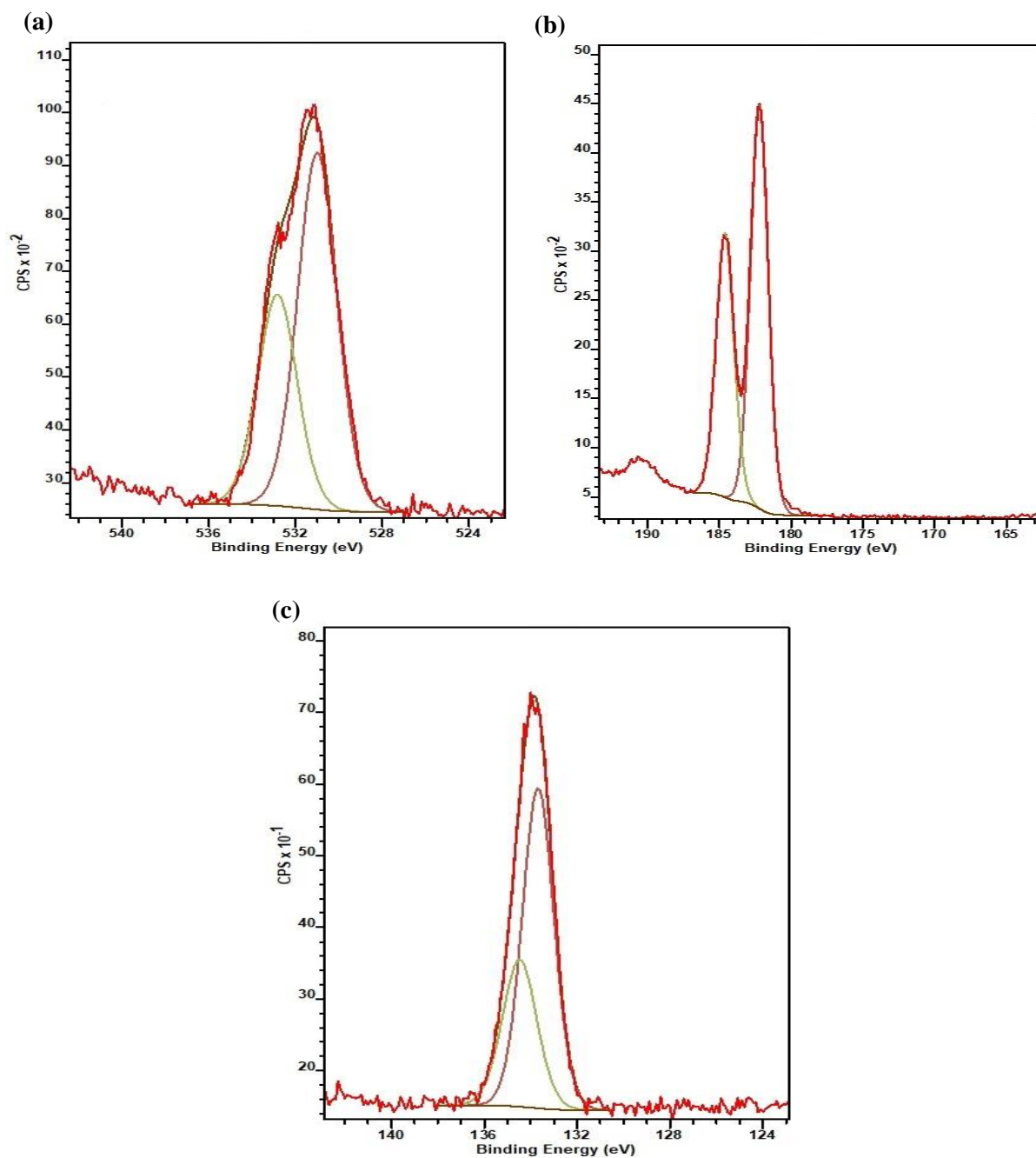


Fig. III. 16: Spectres XPS O<sub>1s</sub> (a) et Zr<sub>3d</sub> (b) P<sub>2p</sub> (c) du catalyseur  $XZrP_{0.05}Sur_{0.1}$

La comparaison des résultats de la composition atomique de la surface des solides  $XZr_{0.05}$  et  $XZr_{0.05}Sur_{0.1}$  (Tableau III.2) démontre que la synthèse de la zircone phosphatée en présence de CTAB provoque une diminution à la fois de la concentration des espèces  $Zr3d_{5/2}$  relative à la phase  $\alpha$ -ZrP, des groupements phosphate ainsi que des atomes d'oxygène. De plus, on note une forte augmentation des espèces  $C_{1s}$  dans le cas de  $XZr_{0.05}Sur_{0.1}$ . Yuan et al. [7] ont observé une élévation de la concentration des atomes de carbone à la surface de la zircone phosphatée synthétisée à l'aide du surfactant Brij<sup>®</sup> 56 due aux molécules de surfactant physisorbées. Ceci mène alors à une augmentation des ratios O/Zr et O/P. Or dans notre cas, ces rapports sont en baisse par rapport à ceux du solide  $XZr_{0.05}$ . Il est donc probable que les particules de zircone phosphatée soient enveloppées en majeure partie par les molécules de CTAB.

**Tableau III. 2 :** Composition atomique à la surface des catalyseurs  $XZrP_{0.05}$ , et  $XZrP_{0.05}Sur_{0.1}$

Catalyseur	Composition atomique (%)					Ratio O/Zr	Ratio O/P	Ratio Zr/P
	Zr3d <sub>5/2</sub>	Zr3d <sub>3/2</sub>	O	P	C			
<b>XZrP<sub>0.05</sub></b>	56.2	43.8	45.6	6.7	36.2	2.9	6.72	1.8
<b>XZr<sub>0.05</sub>Sur<sub>0.1</sub></b>	50.6	49.0	22.0	2.8	66.9	1.7	2.9	3

## II.6. Caractérisation texturale des xérogels

### II.6.1. Effet de la teneur en phosphate

Les Fig. III.17 (a) et III.18 (a) des isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  montrent que les xérogels  $XZrP_{0.05}$  et  $XZrP_{0.1}$  sont de type IV selon la classification de l'IUPAC [27]. Ceci indique que les solides sont mésoporeux. Les boucles d'hystérésis des deux matériaux sont du type H3 correspondant à des pores sous forme de fentes. De plus, la distribution des pores dans les deux catalyseurs (Fig. III.17 (b) et III.18 (b)) est bimodale, ce qui révèle la présence de pores de tailles différentes.

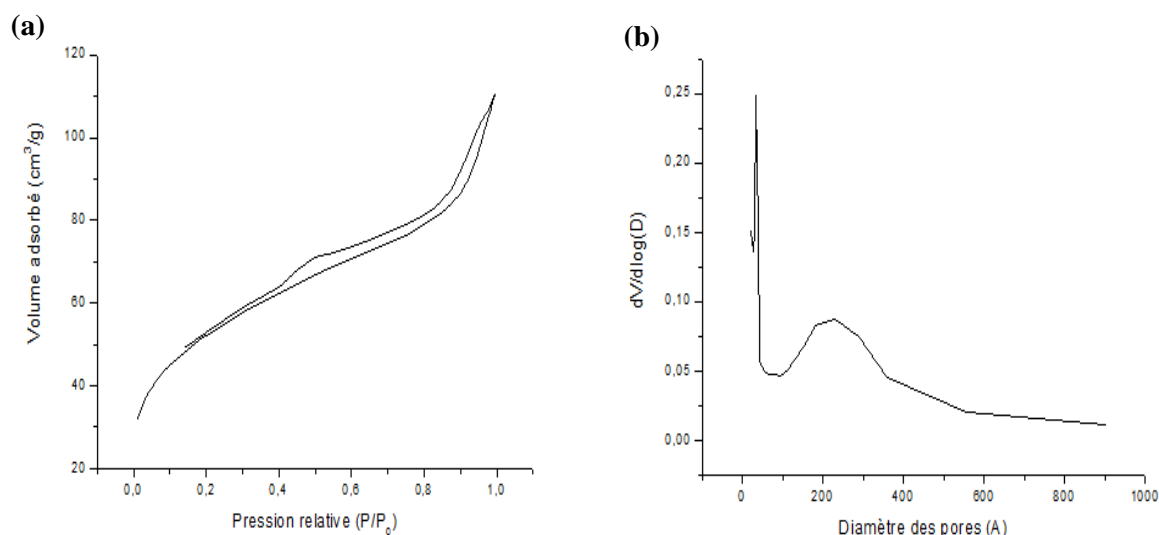


Fig. III. 17: Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur  $XZrP_{0.05}$

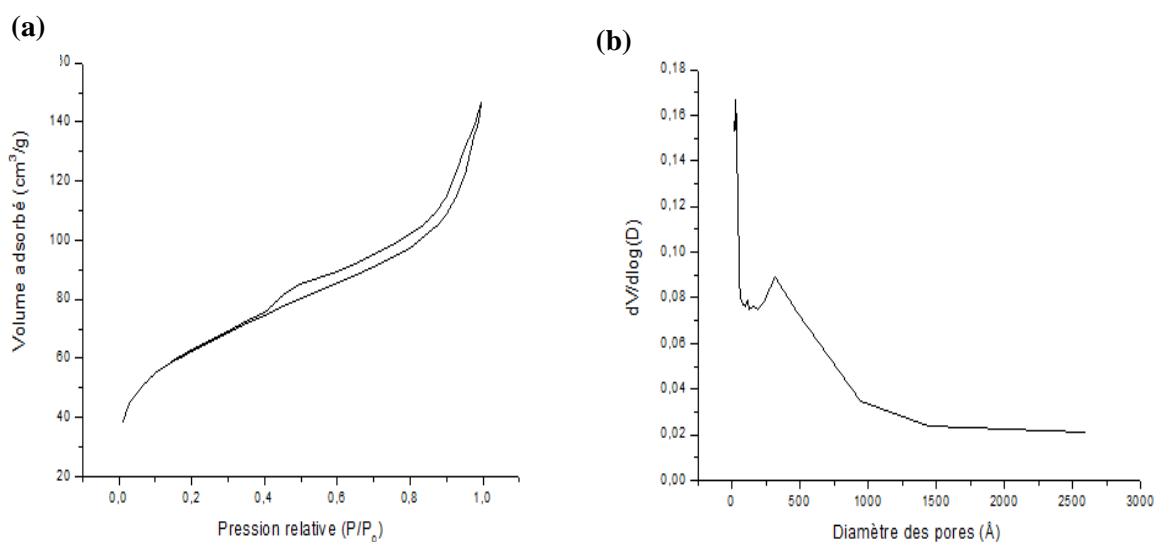


Fig. III.18 : Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur  $XZrP_{0.1}$

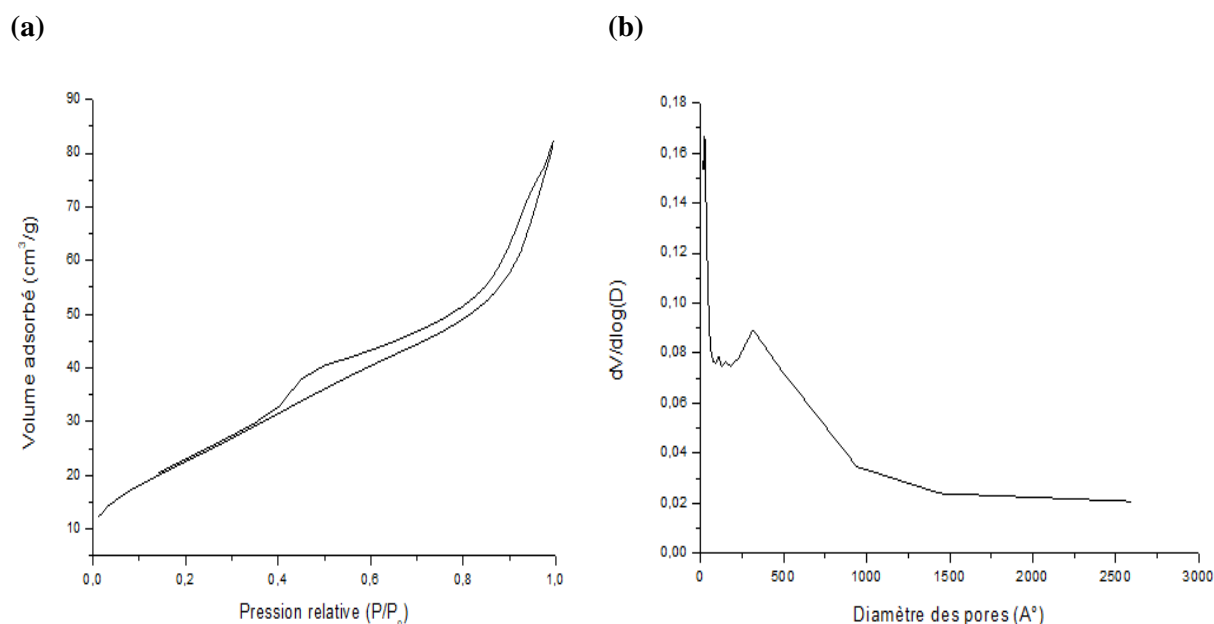
Les résultats regroupés dans le Tableau III.3, montrent que l'enrichissement en phosphate entraîne une augmentation de la surface spécifique. Ceci peut être dû au fait que la croissance des cristallites est freinée par les groupements phosphate. En effet, Liu et al. [28] ont proposé un mécanisme dans lequel les groupements phosphate se trouvant à la surface de la zircone, peuvent à la fois réduire la mobilité des joints des grains et empêcher éventuellement le contact entre les particules par effet stérique.

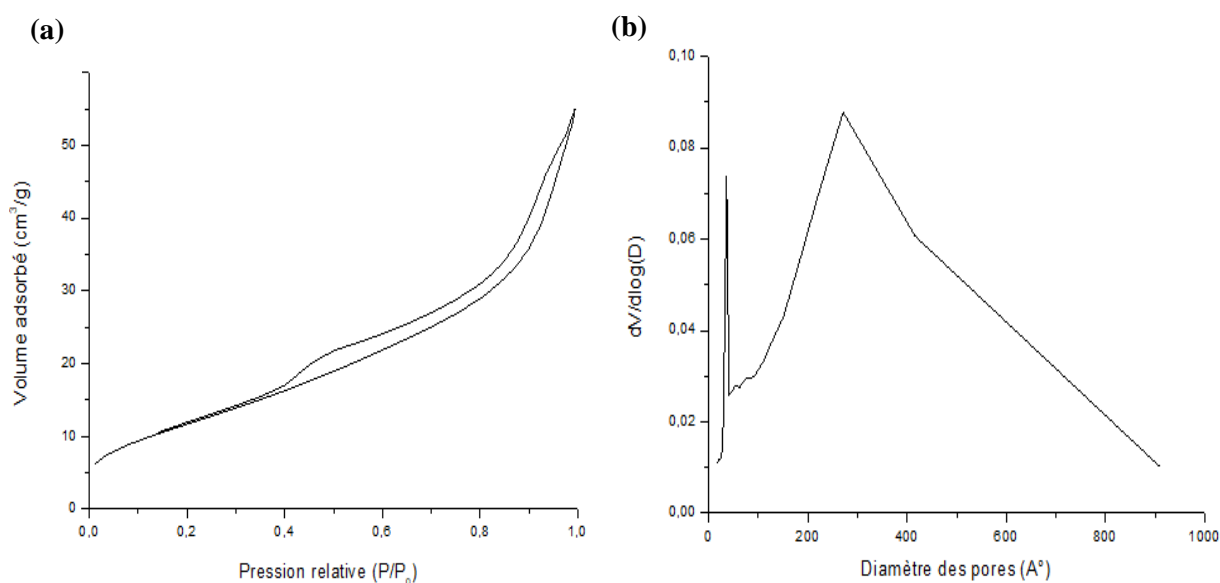
**Tableau III. 3** : Propriétés texturales des catalyseurs  $XZrP_{0.05}$  et  $XZrP_{0.1}$ 

Catalyseur	$XZrP_{0.05}$	$XZrP_{0.1}$
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	187	222
Volume poreux ( $cm^3/g$ )	0.16	0.21
Taille moyenne des pores ( $\text{Å}$ )	34	37.7

### II.6.2. Effet de la température de calcination

Les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  des catalyseurs  $XZrP_{0.05}T_{400}$  et  $XZrP_{0.05}T_{500}$  (Fig.III.19 (a) et Fig.III.20 (a)) sont de type IV selon le classement de l'IUPAC, caractéristiques des matériaux mésoporeux [27]. Ces isothermes présentent tout comme le catalyseur  $XZrP_{0.05}$ , une boucle d'hystérésis de type H3. De plus, la distribution poreuse des solides  $XZrP_{0.05}T_{400}$  et  $XZrP_{0.05}T_{500}$  représentée sur les Fig.III.19 (b) et Fig.III.20 (b) indique la présence de deux types de pores au sein de l'échantillon. Ces résultats nous mènent à dire que la calcination de la zircone phosphatée à 400°C et 500°C n'a pas d'incidence sur la porosité ni sur la distribution des pores du xérogel.


**Fig. III. 19:** Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur  $XZrP_{0.05}T_{400}$



**Fig. III. 20:** Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur XZrP<sub>0.05</sub>T<sub>500</sub>

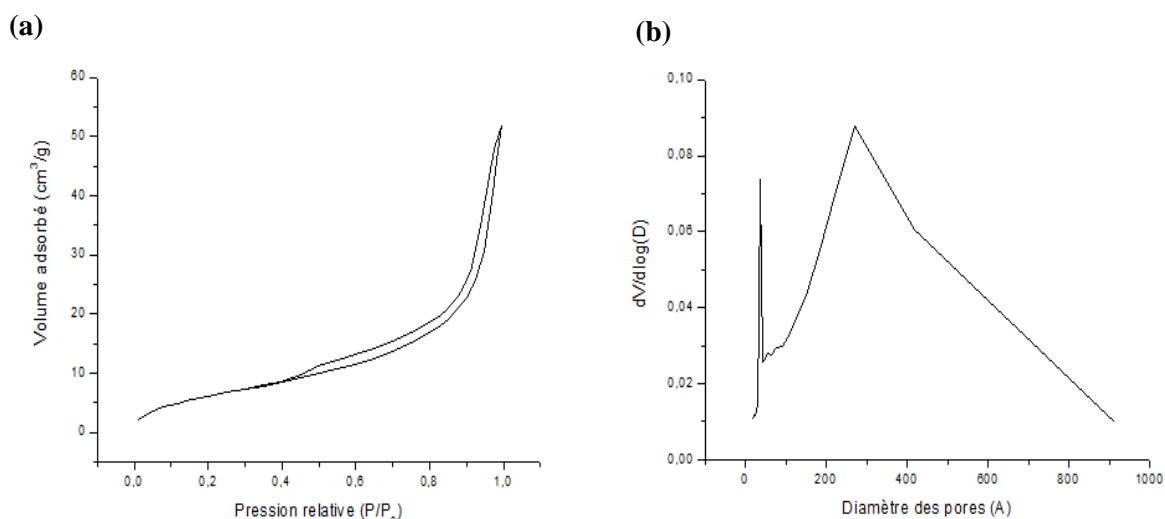
Toutefois, l'examen des résultats rassemblés dans le Tableau III.4 montre que la calcination de la zircone phosphatée à 400°C et 500°C entraîne une diminution considérable de la surface et une légère augmentation de la taille des pores. Ceci est probablement dû à la formation d'agglomérats entre les particules ou à un effondrement de petites particules [29].

**Tableau III. 4 :** Propriétés texturales des catalyseurs XZrP<sub>0.05</sub> et XZrP<sub>0.05</sub>T<sub>400</sub> et XZrP<sub>0.05</sub>T<sub>500</sub>

Catalyseur	XZrP <sub>0.05</sub>	XZrP <sub>0.05</sub> T <sub>400</sub>	XZrP <sub>0.05</sub> T <sub>500</sub>
<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	187	85	44
<b>Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.16	0.11	0.08
<b>Taille moyenne des pores (Å)</b>	34	56	66

### II.6.3. Effet de l'introduction du surfactant

L'isotherme du catalyseur avec surfactant XZrP<sub>0.05</sub>Sur<sub>0,1</sub>, représenté sur la Fig. III.21 (a), est de type IV selon la classification de l'IUPAC [27]. L'introduction du surfactant dans le matériau phosphaté ne modifie donc pas le type de porosité. Cependant, on remarque que l'introduction du surfactant dans le matériau favorise le développement de pores plus larges et entraîne une hausse de leur taille.



**Fig. III. 21:** Isotherme d'adsorption-désorption de  $N_2$  (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur  $XZrP_{0.05}Sur_{0.1}$

Par ailleurs, l'ajout du surfactant dans le solide provoque une baisse considérable de la surface spécifique et du volume poreux (Tableau III.5).

**Tableau III. 5 :** Propriétés texturales des catalyseurs  $XZrP_{0.05}$  et  $XZrP_{0.05}Sur_{0.1}$

Catalyseur	$XZrP_{0.05}$	$XZrP_{0.05}Sur_{0.1}$
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	187	24
Volume poreux ( $cm^3/g$ )	0.16	0.06
Taille moyenne des pores (Å)	34	104

### III. Etude de l'effet du mode de séchage

#### III.1. Etude comparative structurale

##### III.1.1 Etude structurale par DRX

Les diffractogrammes des catalyseurs aérogel et xérogel, illustrés sur la Fig.III.22, présentent pratiquement la même allure. Néanmoins, le diffractogramme de l'aérogel  $AZrP_{0.05}$ , ne montre pas de pic à  $2\theta = 12^\circ$ , correspondant à la phase monoclinique de  $\alpha$ -ZrP. Il est possible qu'une élévation de la température ne développe pas cette phase ou entrainerait sa conversion en une autre phase. D'autre part, le pic large caractéristique des deux phases  $t$ -ZrO<sub>2</sub> et  $c$ -ZrO<sub>2</sub> dans le catalyseur  $AZrP_{0.05}$ , est mieux résolu, indiquant que l'évacuation du 1-propanol à 265°C favoriserait le développement ces phases au détriment de celle de  $\alpha$ -ZrP.

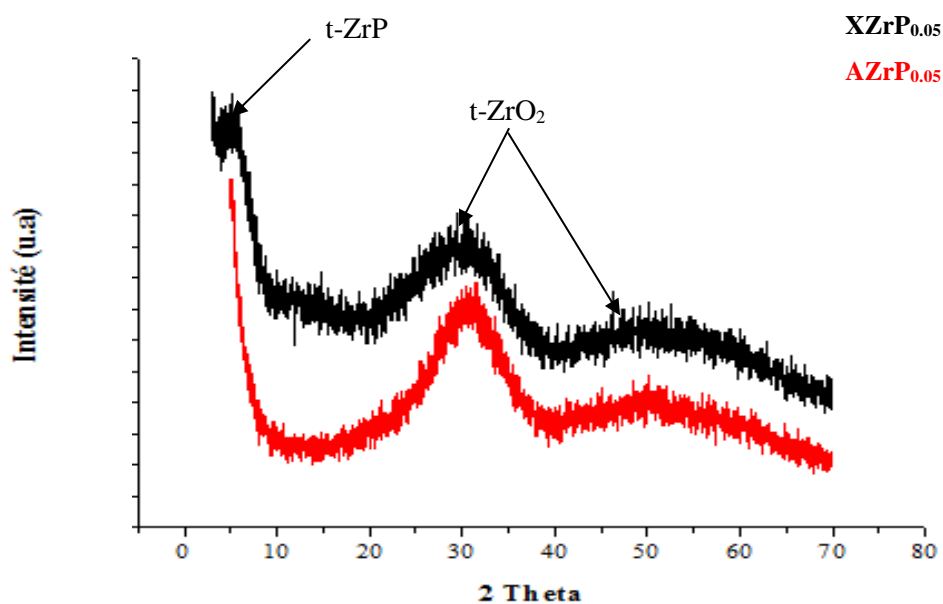


Fig. III. 22 : Diffractogrammes des catalyseurs XZrP<sub>0.05</sub> et AZrP<sub>0.05</sub>

### III.1.2. Etude structurale par spectroscopie IR

Le spectre infrarouge du catalyseur AZrP<sub>0.05</sub> (Fig.III.23), présente les mêmes bandes caractéristiques du xérogel XZrP<sub>0.05</sub>. Toutefois, la bande située à 1073 cm<sup>-1</sup> relative à la vibration d'élongation  $\nu_{P-O}$  est plus intense dans le cas du catalyseur AZrP<sub>0.05</sub>.

On remarque, également, que les bandes situées entre 450 cm<sup>-1</sup> et 790 cm<sup>-1</sup> attribuées aux vibrations d'élongation  $\nu_{Zr-O}$ , ont une intensité plus élevée dans le cas de l'aérogel. On note également la présence d'un épaulement se trouvant à 1220 cm<sup>-1</sup>, relatif à la vibration de déformation  $\delta_{P-OH}$  [16]. Par ailleurs, les pics caractéristiques de la zircone cristalline sont plus développés.

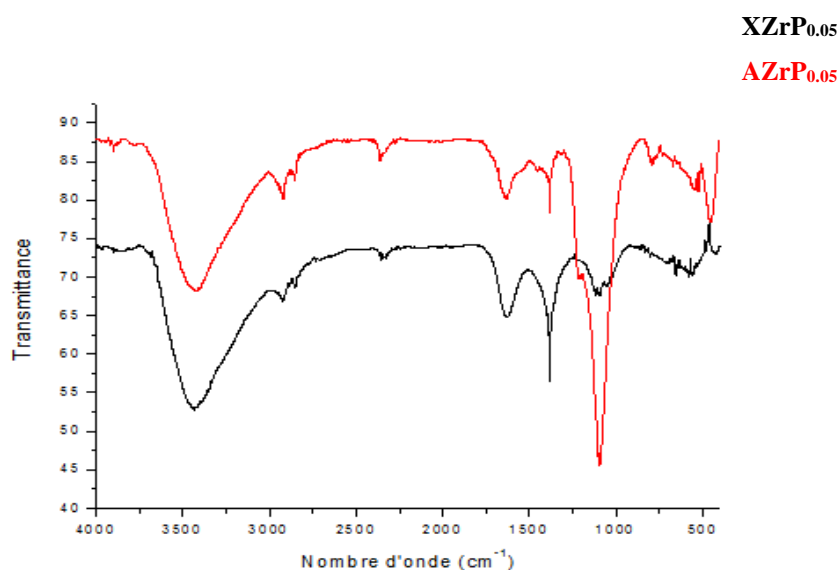


Fig. III. 23: Spectres IR des catalyseurs XZrP<sub>0.05</sub> et AZrP<sub>0.05</sub>

### III.2. Etude comparative par $^{31}\text{P}$ RMN MAS

Les spectres  $^{31}\text{P}$  RMN MAS des catalyseurs aérogel et xérogel (Fig.III.24) indiquent la présence de deux signaux. Ces derniers situés à -12,5 ppm et -16,4 ppm, sont caractéristiques des ions phosphate de coordinence tétraédrique lié à trois unités  $\text{ZrO}_4$  [7]. La comparaison des spectres  $^{31}\text{P}$  RMN MAS de  $\text{XZrP}_{0.05}$  et  $\text{AZrP}_{0.05}$  montre que le séchage de la zircone phosphatée dans les conditions supercritiques du solvant n'affecte pas l'environnement des espèces  $\text{PO}_4^{3-}$  dans la matrice.

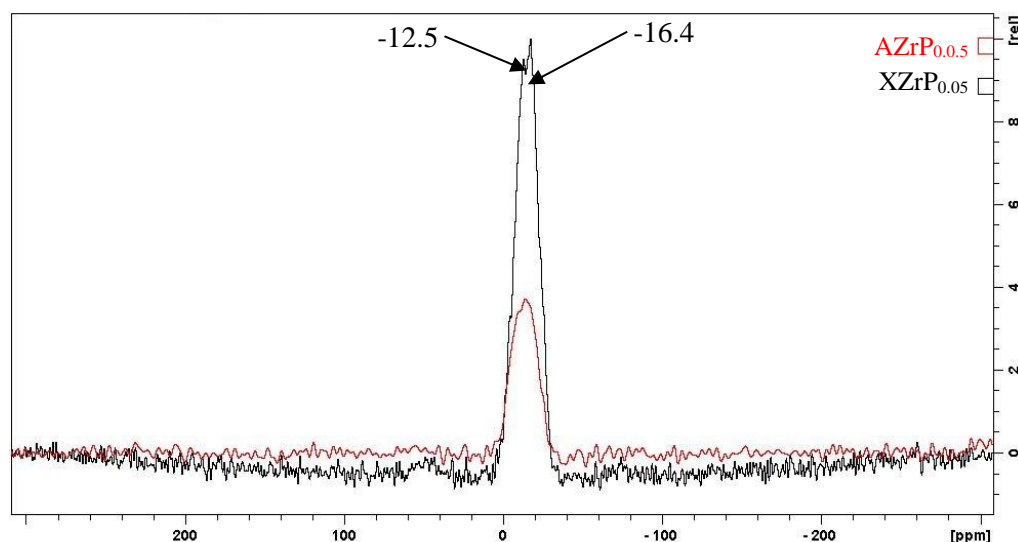


Fig. III. 24 : Spectre  $^{31}\text{P}$  RMN MAS des catalyseurs  $\text{XZrP}_{0.05}$  et  $\text{AZrP}_{0.05}$

### III.3. Etude comparative par $^1\text{H}$ RMN MAS

Le spectre de  $^1\text{H}$  RMN MAS de  $\text{AZrP}_{0.05}$  (Fig. III.25) présente un premier signal large et de faible intensité, centré à 5.2 ppm relatif aux attribué aux protons de  $\text{H}_2\text{O}$  présentes entre les couches et la surface du solide et/ ou des espèces P-OH [22]. Le second signal intense situé à 3.6 ppm correspond aux liaisons hydrogène des groupements  $\text{ZrOH}$  ou aux groupements  $\text{ZrOH}$  se trouvant à proximité des sites acides de Lewis [21]. Également, de deux autres signaux de forte intensité à 1.6 ppm et 0.9 ppm figurent dans le spectre  $^1\text{H}$  RMN MAS du solide. Cependant, la comparaison de spectres de  $\text{AZrP}_{0.05}$  et  $\text{XZrP}_{0.05}$  met en évidence l'absence du signal à 7 ppm attribué aux molécules d'eau liées aux sites acides de la surface du solide. Il est donc probable que le séchage de l'alcoigel à 263°C et à 51 bar du n-propanol entraîne une élimination totale des molécules d'eau liées aux sites acides mais également une baisse significative des protons labiles dans la matrice de la zircone phosphatée.



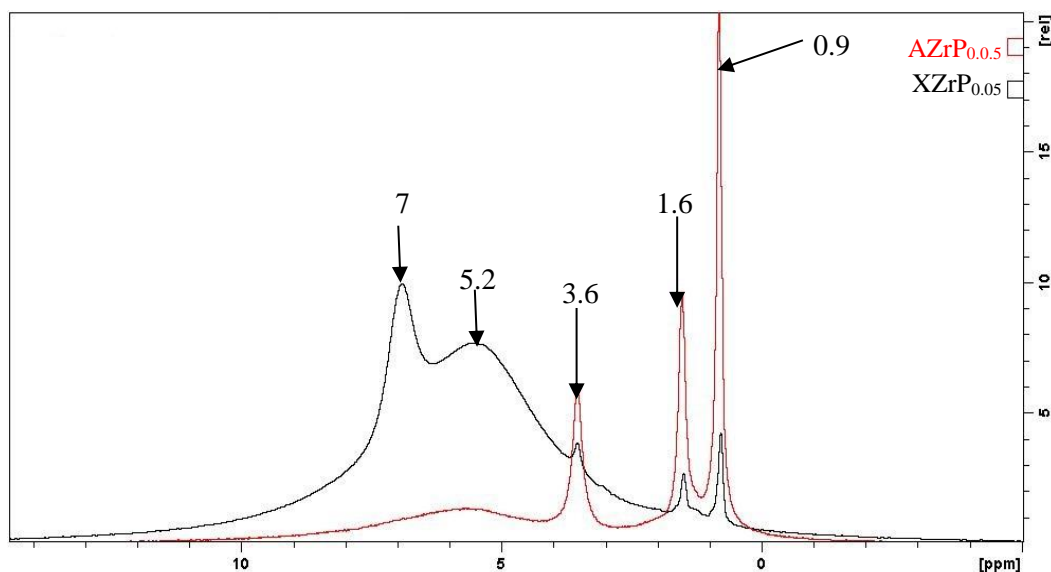
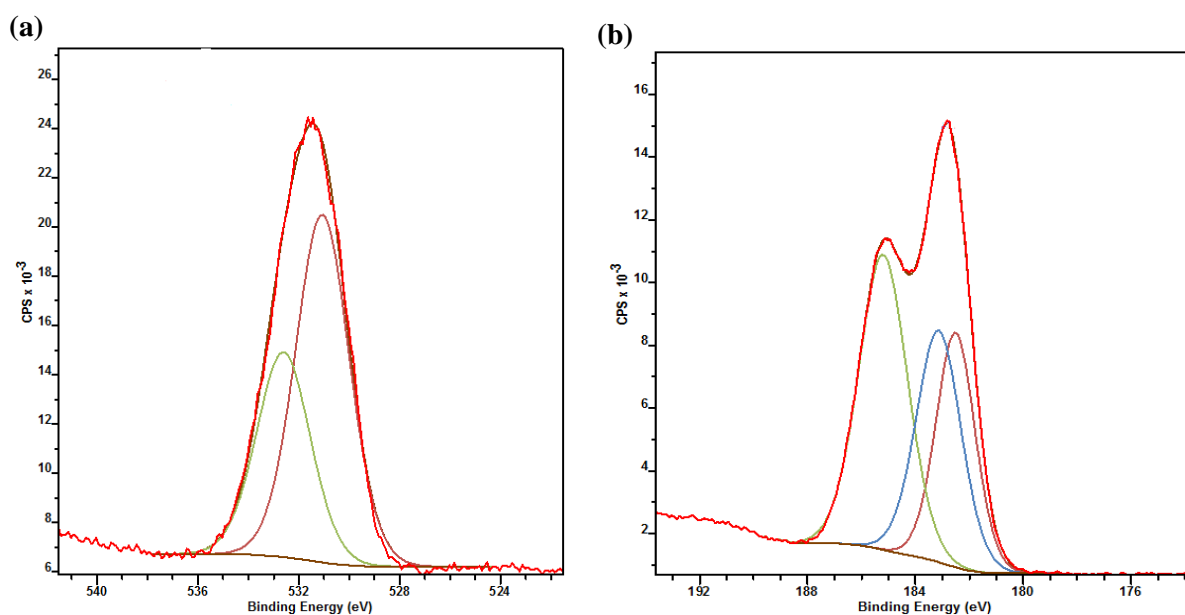


Fig. III. 25 : Spectres<sup>1</sup>H RMN MAS des catalyseurs XZrP<sub>0.05</sub>et AZrP<sub>0.05</sub>

### III.4. Etude comparative par spectrométrie photoélectronique X

La déconvolution du pic Zr3d du catalyseur AZr<sub>0.05</sub>, représenté dans la Fig.III.26, révèle la présence de trois pics situés à 185.20 eV et 182.5 eV caractéristique de Zr3d<sub>5/2</sub> ZrO<sub>2</sub> à 183.0 eV respectivement relatifs à Zr3d<sub>3/2</sub> de ZrO<sub>2</sub> et à  $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O. Les pics caractéristiques d'O<sub>1s</sub> se trouvant à 531.1 eV correspondant à ZrO<sub>2</sub> et à 532.6 eV correspondent aux atomes d'oxygène liés au zirconium et au phosphore respectivement [7]. Le pic des espèces P<sub>2p</sub> observé à 133.9 eV est attribué au phosphore P<sup>5+</sup> situé à la surface de la zircone [25].



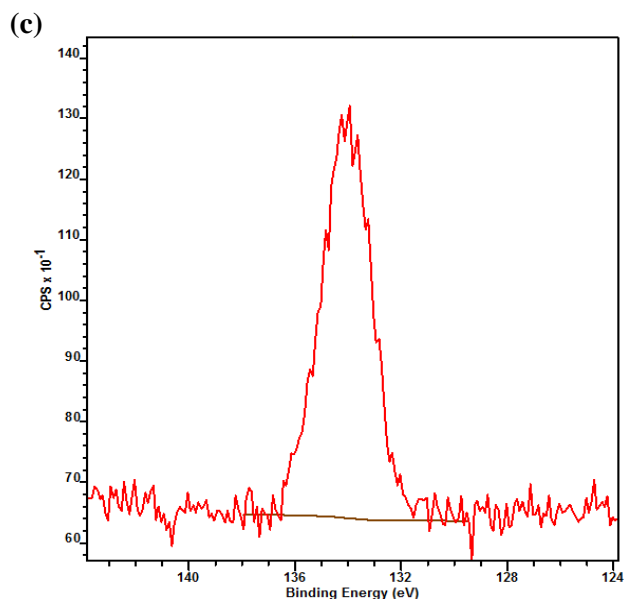


Fig. III. 26: Spectres XPS O<sub>1s</sub> (a), Zr<sub>3d</sub> (b) et P<sub>2p</sub> (c) du catalyseur AZrP<sub>0.05</sub>

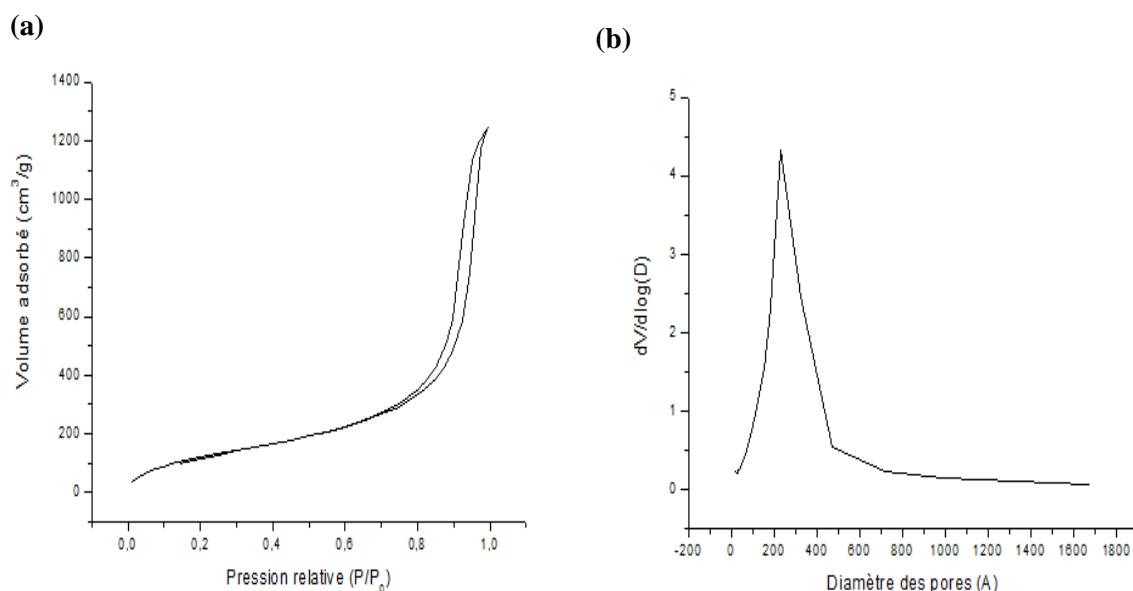
Par ailleurs, la comparaison des compositions atomiques à la surface des catalyseurs XZr<sub>0.05</sub> et AZr<sub>0.05</sub> (Tableau III.6) a démontré qu'un léger shift vers les valeurs plus faibles des bandes d'énergie relatives aux photopics d'O<sub>1s</sub> est observé pour le cas de AZr<sub>0.05</sub>. On note également une baisse à la fois de la concentration des atomes d'oxygène ainsi que des groupements phosphate pour AZr<sub>0.05</sub>. Ceci peut être expliqué par la présence d'une acidité plus faible dans le cas du solide AZr<sub>0.05</sub>. Il est donc probable que le séchage à 263°C de la zircone phosphatée entraîne une baisse de l'acidité de Brønsted, ce qui rejoint les résultats de <sup>1</sup>H RMN MAS. De plus, l'augmentation des espèces Zr3d<sub>5/2</sub> relatives à ZrO<sub>2</sub> dans le cas du solide AZr<sub>0.05</sub> indique que le développement de cette phase est favorisé tandis que celui de α-ZrP est inhibé, comparé à son homologue XZrP<sub>0.05</sub>. Ces résultats sont en accord avec ceux des études par DRX, et FTIR.

Tableau III. 6 : Composition atomique à la surface des catalyseurs XZrP<sub>0.05</sub> et AZrP<sub>0.05</sub>

Catalyseur	Position					Ratio O/Zr	Ratio O/P	Ratio Zr/P
	Zr3d <sub>5/2</sub>	Zr3d <sub>3/2</sub>	O	P	C			
XZr <sub>0.05</sub>	56.2	43.8	45.6	6.7	36.2	2.9	6.72	1.8
AZr <sub>0.05</sub>	69.3	30.7	37.3	3.0	44.1	1.5	4.7	5.3

### III.5. Etude comparative texturale

L'isotherme d'adsorption-désorption du catalyseur AZrP<sub>0.05</sub>, représenté sur la Fig. III.27, est de type IV, caractéristique des matériaux mésoporeux selon la classification de l'IUPAC [27]. Par ailleurs, il présente une distribution poreuse homogène, dans laquelle les pores sont de taille moyenne, avoisinant 230.08 Å, contrairement au xérogel, qui présente une porosité hétérogène.



**Fig. III. 27** : Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) du catalyseur AZrP<sub>0.05</sub>

Les résultats réunis dans le Tableau III.7, montrent que la surface spécifique, le volume poreux et la taille moyenne des pores de AZrP<sub>0.05</sub> sont bien supérieurs à ceux de XZrP<sub>0.05</sub>. En effet, lorsque l'alco gel est séché dans une étuve, une interface liquide-vapeur est créée à la surface du solide. Ceci engendre la formation d'un ménisque concave à l'intérieur des pores du gel. L'augmentation de la force de compression causée par ce ménisque sur les parois des pores provoque leur fissure et leur effondrement ce qui entraîne une diminution de la porosité du solide [30]. Par contre, dans le cas d'un séchage dans les conditions supercritiques du solvant, les phases liquide et vapeur sont indiscernables, d'où l'annulation de l'effet de tension à la surface. Ainsi, l'élimination du solvant ne provoque pas de dégâts au niveau de la porosité des gels [30].

**Tableau III. 7:** Propriétés texturales des catalyseurs XZrP<sub>0.05</sub> et AZrP<sub>0.05</sub>

Catalyseur	XZrP <sub>0.05</sub>	AZrP <sub>0.05</sub>
<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	187	481
<b>Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.16	1.81
<b>Taille moyenne des pores (Å)</b>	34	151

## IV. Réactivité catalytique des catalyseurs

Les esters carboxyliques sont le plus souvent obtenus à partir de matières fossiles. Mais face aux enjeux environnementaux causés par ces combustibles, l'obtention des esters à partir de ressources dites « vertes », représente une alternative prometteuse. Récemment, la synthèse de ces produits se déroule en présence de catalyseurs, homogènes ou hétérogènes (chapitre I), parmi lesquels se trouve la zircone modifiée [22,23].

L'objectif de cette partie est l'étude de la performance catalytique des catalyseurs xérogels et aérogels à base de zircone modifiée par le phosphate dans la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol, et l'analyse des effets de certains paramètres sur leur réactivité.

### IV.1. Conditions opératoires

Un mélange de 10 mL d'éthanol et de 0.95 mL d'acide acétique est introduit dans un ballon bicol contenant une masse de 200 mg de catalyseur. La réaction est effectuée à 80°C sous reflux. Le suivi de la réaction se fait par un dosage pH-métrique de l'acide acétique par une solution de soude de concentration 0.125 mol.L<sup>-1</sup>.

### IV.2. Réactivité des catalyseurs xérogels

#### IV.2.1. Effet de la teneur en phosphate

Les résultats présentés sur la Fig.III.28, montrent que plus le taux de phosphate diminue, plus le taux de conversion de l'acide acétique augmente. Bien que l'enrichissement en phosphate améliore les propriétés texturales du catalyseur, la présence à la fois des pores de faible taille et de la phase tétragonale t-ZrP dans le xérogel, semble être favorable à la stabilisation des sites actifs, d'où une hausse de la réactivité du catalyseur. De plus, la présence des protons labiles entre les phases ZrP et Zr(OH)<sub>4</sub> contribuent à l'amélioration de l'acidité du solide.

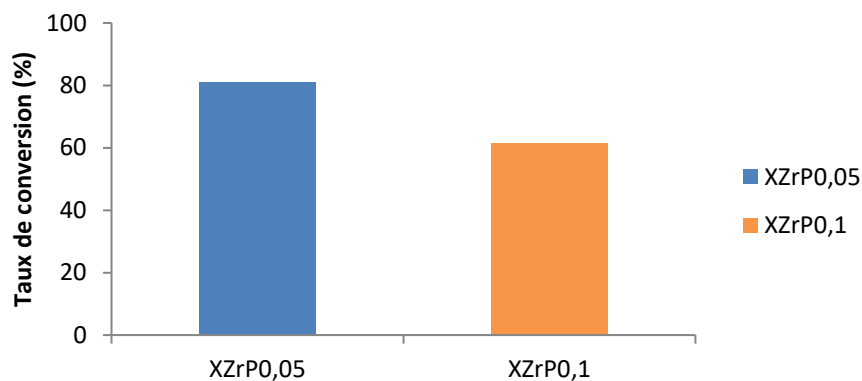


Fig. III. 28: Taux de conversion après 4h de réaction des catalyseurs xérogels non calcinés

#### IV.2.2. Effet de la température de calcination

L'examen de la Fig.III.29 montre que le catalyseur XZrP<sub>0.05</sub> calciné à 400°C et 500°C est pratiquement inactif vis-à-vis de la réaction d'estérification. La disparition de la phase t-ZrP ainsi que la bande à 1384 cm<sup>-1</sup> correspondant à la vibration d'élongation ν<sub>P=O</sub> par calcination, ainsi que la baisse considérable de S<sub>BET</sub> semblent être des facteurs responsables de la désactivation du xérogel XZrP<sub>0.05</sub>, bien que la phase quadratique de la zircone soit développée dans ce domaine de température.

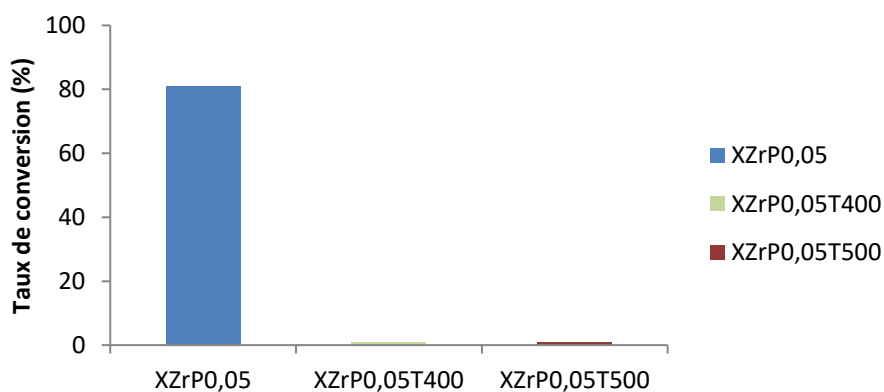


Fig. III. 29: Taux de conversion après 4h du catalyseur XZrP<sub>0.05</sub> non calciné et calciné à 400°C et 500°C

#### IV.2.3. Effet de l'introduction du surfactant

Les résultats des tests catalytiques représentés par la Fig.III.30, montrent que la réactivité du xérogel XZrP<sub>0.05</sub> est supérieure à celle de XZrP<sub>0.05</sub>Sur<sub>0.1</sub>. La baisse de l'activité du catalyseur par l'introduction du surfactant peut être liée à deux facteurs :

- L'augmentation de la taille des pores, qui entraînerait une diminution de la stabilisation des sites actifs, en plus d'une chute de la surface spécifique et du volume poreux
- L'inhibition partielle des interactions zircone-phosphate.

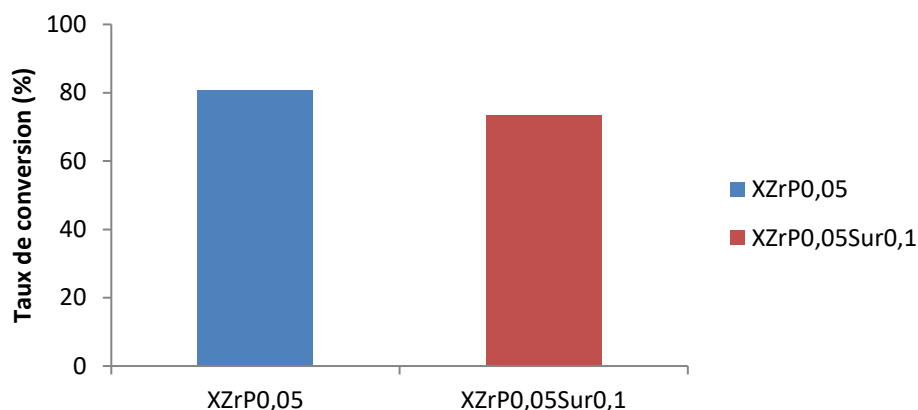


Fig. III. 30 : Taux de conversion après 4h des catalyseurs XZrP<sub>0,05</sub> et XZrP<sub>0,05</sub>Sur<sub>0,1</sub>

### IV.3. Effet du mode de séchage sur la réactivité des catalyseurs

La réactivité des matériaux AZrP<sub>0,05</sub> et XZrP<sub>0,05</sub> présentée sur la Fig.III.31, révèle que le catalyseur aérogel est inactif dans le cas de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le séchage dans l'autoclave à 265°C entraîne l'augmentation de la taille des pores, qui est un facteur défavorable pour la réaction étudiée. De plus, l'élévation de température conduit à la fois à la disparition des molécules de H<sub>2</sub>O liées aux sites acides et/ou à l'inhibition de la mobilité protonique à la surface du solide. Également, l'évacuation du solvant dans les conditions hypercritiques fait diminuer considérablement la bande située à 1384 cm<sup>-1</sup> relative à la vibration d'élongation de la liaison P=O, qui semble être l'un des facteurs responsables de l'activité catalytique.

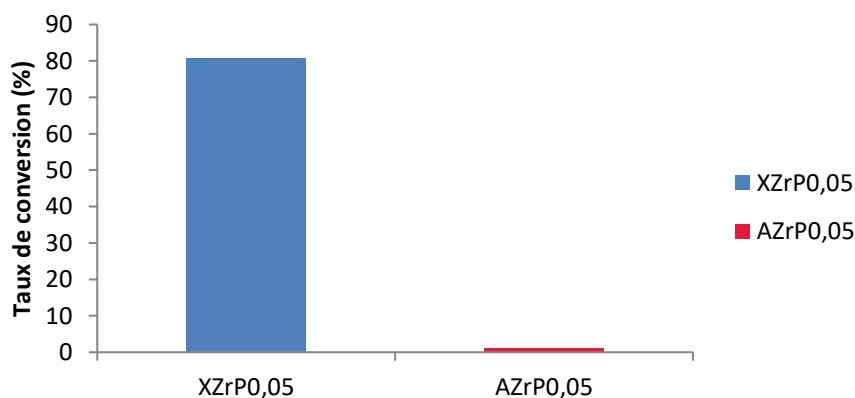


Fig. III. 31 : Taux de conversion des catalyseurs XZrP<sub>0,05</sub> et AZrP<sub>0,05</sub>

## V. Étude cinétique et mécanistique de la réaction d'estérification en présence du catalyseur $XZrP_{0.05}$

### V.1. Etude cinétique

La cinétique est, par définition, le suivi de l'évolution et la mesure de la vitesse de réaction au cours du temps.

L'objectif premier de cette étude est la détermination de l'ordre de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol, en présence du catalyseur qui présente les meilleures performances catalytiques à savoir le xérogel  $XZrP_{0.05}$ , ainsi que la constante de vitesse  $k$ .

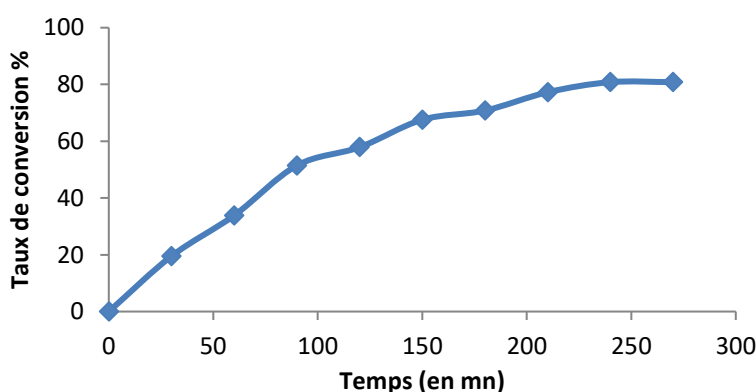
#### V.1.1. Mode opératoire

L'étude cinétique est basée sur la détermination de la concentration de l'acide acétique au cours du temps, par titrage pH-métrique.

Dans un ballon bicol, on introduit une masse de 200 mg de catalyseur suivi du mélange réactionnel constitué d'acide acétique et d'éthanol avec un rapport molaire acide/éthanol égal à 1:10. On opère sous reflux à une température fixée à 80°C. Le dosage de l'acide est effectué par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 0.125 mol.L<sup>-1</sup>, chaque trente minutes. Le point à l'équivalence est repéré à l'aide d'un potentiomètre.

#### V.1.2. Evolution de la réaction en fonction du temps

L'examen de la Fig.III.32 montre que le taux de conversion global de l'acide acétique augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante de 81% au bout de quatre heures.



**Fig. III. 32:** Evolution du taux de conversion de l'acide acétique en présence de  $XZrP_{0.05}$  en fonction du temps après 4h30min

### V.1.3. Détermination de l'ordre de la réaction par rapport à l'acide acétique et de la constante de vitesse

La cinétique de la réaction d'estérification catalysée a été largement étudiée. Kirumakki et al. [31] ont démontré que la réaction d'estérification de l'acide acétique par différents alcools, tels que le n-propyl, l'isopropyl, ou encore le n-butyl, en présence de diverses zéolites, suit le modèle d'Eley-Rideal, avec un ordre réactionnel égal à 1. Liu et al. [28] ont constaté que l'estérification de l'acide oléique en présence de PA/NaY est un modèle pseudo-homogène avec un ordre de réaction égal à 2. Song et al. [32] ont trouvé que la réaction d'estérification entre l'acide oléique et le méthanol, catalysée par la résine Amberlyst 46, correspond à un modèle pseudo-homogène de second ordre.

La vitesse de réaction  $r$  est exprimée selon l'équation suivante :

$$r = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_E^\beta$$

Où  $k$  : la constante de vitesse

$C_A$  : concentration de l'acide

$C_E$  : concentration de l'éthanol

$\alpha$  : ordre de réaction par rapport à l'acide

$\beta$  : ordre de réaction par rapport à l'éthanol

Sachant que :  $r = -\frac{dC_A}{dt}$ , on a alors :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k \cdot C_A^\alpha \cdot C_E^\beta \quad (\text{Equation 1})$$

Dans le cas où l'alcool est en excès, l'équation 1 devient alors :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_A^\alpha \quad (\text{Equation 2})$$

Avec  $k' = k \cdot C_E^\beta$

On suppose que l'ordre de la réaction par rapport à l'acide est égal à 1, l'équation 2 s'écrit alors :

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' \cdot C_A$$

On a donc :

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k' \cdot dt$$

En intégrant cette équation, on obtient :

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = k' \cdot t \quad (\text{Equation 3})$$

Or, on sait que le taux de conversion de l'acide acétique est tel que :

$$\% \text{ conv} = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$$

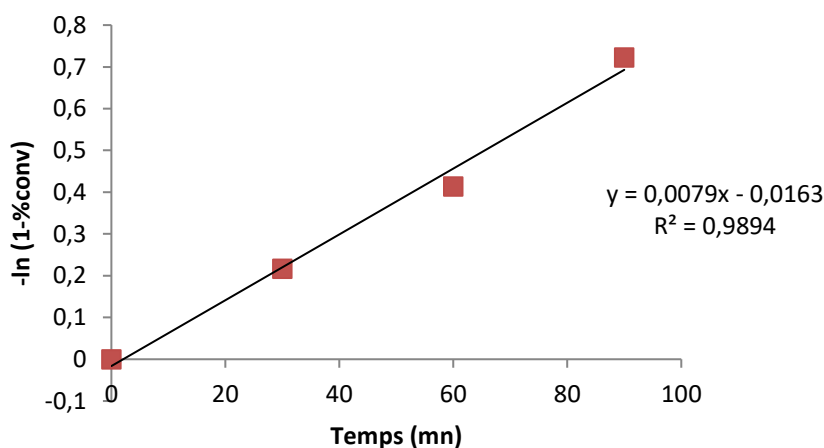
En intégrant l'expression du taux de conversion dans l'équation 3, celle-ci s'écrit alors sous la forme :



$$-\ln(1 - \%conv) = k' \cdot t$$

Ainsi, le traçage de la courbe  $-\ln(1 - \%conv) = f(t)$  varie linéairement en fonction du temps avec une pente «  $k'$  ».

La courbe de la Fig. III.33 confirme bien l'hypothèse de l'ordre 1 par rapport à l'acide pour la réaction d'estérification sur le catalyseur  $XZrP_{0.05}$  avec une constante de vitesse  $k'$  égale à  $0.007 \text{ min}^{-1}$ .



**Fig. III. 33 :** Variation de  $-\ln(1 - \%conv)$  en fonction du temps pour l'estérification de l'acide acétique en présence de  $XZrP_{0.05}$

## V.2. Etude mécanistique

L'investigation sur le processus d'adsorption-désorption des molécules de la phase liquide sur la surface active du catalyseur et l'interaction entre les molécules sur cette même surface ont fait l'objet de plusieurs recherches et ont conduit à différents mécanismes [22,25,26]. L'objectif de cette partie, est de proposer un mécanisme réactionnel pour la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol, en présence du catalyseur xérogel  $XZrP_{0.05}$ .

En catalyse hétérogène, deux mécanismes réactionnels sont proposés pour la réaction d'estérification :

- Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.
- Le mécanisme d'Eley-Rideal.

### V.2.1 Mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Le mécanisme proposé par Langmuir-Hinshelwood suggère que dans le cas de la réaction bimoléculaire, les deux réactifs (1) et (2) sont adsorbés sur la surface du catalyseur et que les deux espèces adsorbées interagissent pour former le produit (3). Ce dernier se désorbe de la surface du catalyseur, pour rejoindre la phase liquide (Fig. III.34).

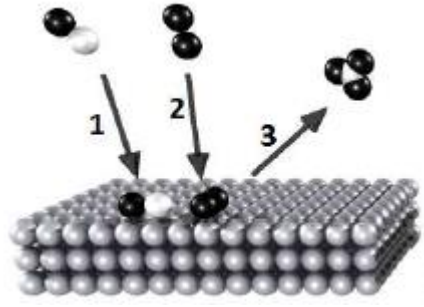
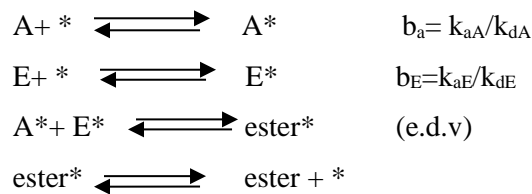


Fig. III. 34:Schéma du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood

Les étapes d'adsorption-désorption sont plus rapides que celle de la réaction chimique, considérée comme l'étape cinétiquement déterminante.

Ce mécanisme peut être représenté par le schéma réactionnel suivant :



La vitesse de la réaction s'écrit alors :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_E \quad (\text{Equation 1})$$

Où : A est l'acide acétique

E est l'éthanol

$\theta_A$  et  $\theta_E$  sont les taux de recouvrement de la surface du catalyseur relatifs à l'acide acétique et à l'éthanol respectivement.

Les vitesses d'adsorption et de désorption s'écrivent alors :

- $r_A = k_A (1 - \theta_A - \theta_E)$  et  $r_{-1A} = k_{dA} \cdot \theta_A$
- $r_E = k_E (1 - \theta_A - \theta_E)$  et  $r_{-1E} = k_{dE} \cdot \theta_E$

On obtient donc :  $\theta_A = \frac{b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A + b_E \cdot C_E}$  et  $\theta_E = \frac{b_E \cdot C_E}{1 + b_A \cdot C_A + b_E \cdot C_E}$

Par conséquent, l'expression de la vitesse devient :

$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot C_A \cdot b_E \cdot C_E}{(1 + b_A C_A + b_E C_E)^2} \quad (\text{Equation 2})$$

Si le mécanisme de la réaction suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood, le traçage de la courbe  $r = f(C_A; C_E)$  devrait présenter un maximum, en s'appuyant sur l'équation 2.

Ce mécanisme peut être également vérifié par la linéarisation de la vitesse de la réaction comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{(1 + b_A \cdot C_A + b_E \cdot C_E)^2}{k \cdot b_A \cdot C_A \cdot C_E}$$

On a alors :

$$\frac{C_A}{r} = \frac{(1 + b_A \cdot C_A + b_E \cdot C_E)^2}{k b_A \cdot b_E \cdot C_E}$$

On obtient donc l'équation sous la forme :

$$\sqrt{\frac{C_A}{r}} = \frac{1 + b_E \cdot C_E}{\sqrt{k \cdot b_E \cdot b_A \cdot C_E}} + \sqrt{\frac{b_A}{k \cdot b_E \cdot C_E}} \cdot C_A \quad (\text{Equation 2'})$$

Ainsi, on obtient une droite affine d'expression  $\sqrt{\frac{C_A}{r}} = f(C_A)$  d'ordonnée à l'origine  $\frac{1 + b_E \cdot C_E}{\sqrt{k \cdot b_E \cdot b_A \cdot C_E}}$  et de pente de la courbe  $\sqrt{\frac{b_A}{k \cdot b_E \cdot C_E}}$ .

### V.2.2. Mécanisme d'Eley-Rideal

Ce mécanisme est basé sur l'adsorption de l'un des réactifs, sur la surface du catalyseur, qui réagit avec l'autre réactif se trouvant dans la phase liquide pour générer le produit qui se désorbe de la surface (Fig. III.35).

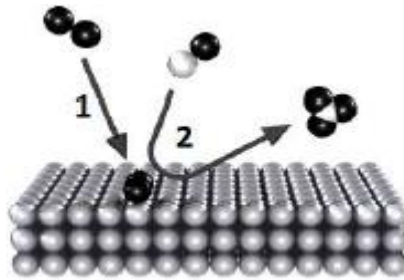
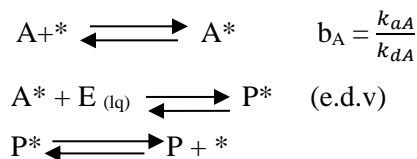


Fig. III. 35: Schéma du mécanisme d'Eley-Rideal

Cependant, le réactif de la phase liquide peut entrer en compétition pour les sites surfaciques avec l'espèce adsorbée, ce qui conduit aux deux types de mécanismes concurrentiels.

#### V.2.2.1. Mécanisme sans concurrence d'adsorption

Dans ce cas, le réactif E qui réagit de la phase liquide, ne s'adsorbe pas sur la surface du catalyseur. Le mécanisme de la réaction est représenté par le schéma suivant :



L'expression de la vitesse est comme suit :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot C_E \quad (\text{Equation 3})$$

Où  $\theta_A = \frac{b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A}$ .

En gardant  $C_E$  constante, on obtient :

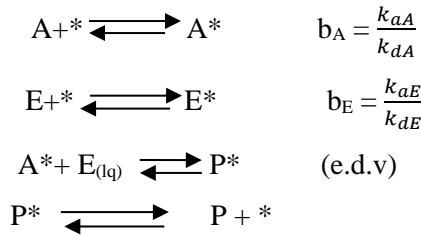
$$r = \frac{k \cdot b_A \cdot C_E}{1 + b_A \cdot C_A} \cdot C_A \quad (\text{Equation 3'})$$

La vitesse de réaction varie linéairement en fonction de la concentration de l'acide  $C_A$  avec une pente

$$\frac{k \cdot b_A \cdot C_E}{1 + b_A \cdot C_A}$$

### V.2.2.2. Mécanisme avec concurrence d'adsorption

L'espèce A et une partie de l'espèce E s'adsorbent concurrentiellement sur les mêmes sites du catalyseur. Néanmoins, le composé A réagit avec le réactif E se trouvant dans la phase liquide. Le mécanisme réactionnel suit le schéma suivant :



La vitesse de réaction s'écrit :

$$r = k \cdot \theta_A \cdot C_E \quad (\text{Equation 4})$$

Où dans ce cas le taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le réactif A est :

$$\theta_A = \frac{b_A \cdot C_A}{1 + b_A \cdot C_A + b_E \cdot C_E}$$

La linéarisation de la vitesse de réaction donne alors :

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + b_A \cdot C_A + b_E \cdot C_E}{k \cdot b_A \cdot C_A \cdot C_E}$$

On obtient alors :

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{C_A} \cdot \left( \frac{1}{k \cdot b_A \cdot C_E} + \frac{b_E}{k \cdot b_A} \right) + \frac{1}{k \cdot b_E} \quad (\text{Equation 4'})$$

En supposant que la concentration du réactif E reste constante au cours de la réaction, l'inverse de la vitesse varie linéairement en fonction de l'inverse de la concentration de l'espèce A avec une pente  $\alpha =$

$$\frac{1}{k \cdot b_A \cdot C_E} + \frac{b_E}{k \cdot b_A} \text{ et une ordonnée à l'origine } = \frac{1}{k \cdot b_E}$$

### V.2.3. Mode opératoire

L'étude mécanistique de la réaction d'estérification est basée sur la détermination de la vitesse de la réaction pour différentes concentrations de l'acide acétique en maintenant celle de l'éthanol constante. La réaction est effectuée, sous reflux, dans un ballon bicol, placé dans un bain d'huile à une température fixée à 80°C. Une masse de 200 mg du catalyseur  $XZrP_{0.05}$ , est introduite dans le ballon. Le mélange réactionnel est constitué d'éthanol absolu de concentration fixée à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  et d'acide acétique, dont la concentration varie selon les rapports  $C_A/C_E = 1 ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{3} ; \frac{1}{4}$ . Le toluène est utilisé comme solvant. Le dosage de l'acide se fait par la soude de concentration  $0.05 \text{ mol.L}^{-1}$ , en présence de phénolphaléine employée à comme un indicateur coloré afin de repérer le point d'équivalence.

### V.2.4. Présentation des résultats

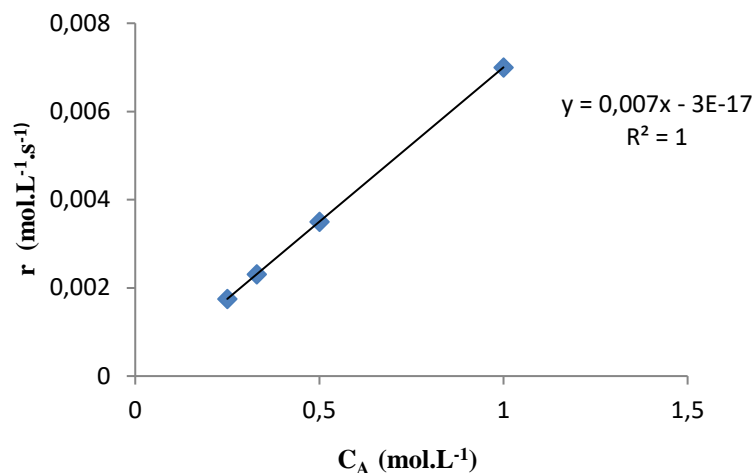
Afin de vérifier l'un des mécanismes proposés pour la réaction d'estérification, nous avons déterminé la vitesse de la réaction à l'instant initial et pour une durée de fonctionnement du catalyseur de deux heures. Les valeurs de la vitesse de réaction pour les différentes concentrations de l'acide sont rassemblées dans le Tableau III.8:

**Tableau III. 8 :** Vitesse de la réaction en fonction de la concentration de l'acide acétique

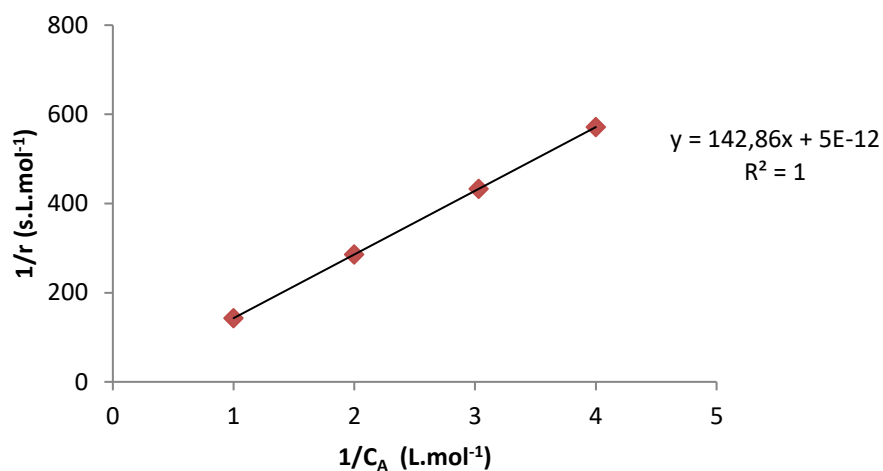
<i>Concentration de l'acide acétique (<math>\text{mol.L}^{-1}</math>)</i>	<i>Vitesse de réaction <math>r</math> (<math>10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}</math>)</i>
0.25	1.9
0.33	2.5
0.5	3.8
1	7.5

Dans le domaine de concentration utilisée, le traçage de la courbe  $r = f(C_A)$  ne présente pas de maxima. On en déduit que le mécanisme réactionnel n'est pas selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood. De plus, la linéarisation de l'équation 3, ne confirme pas ce mécanisme.

A l'état initial, en appliquant les équations 3 et 4 du mécanisme d'Eley-Rideal sans et avec concurrence d'adsorption, les courbes  $r = f(C_A)$  et  $\frac{1}{r} = f\left(\frac{1}{C_A}\right)$  sont représentées par les Fig. III.36 et III.37 :



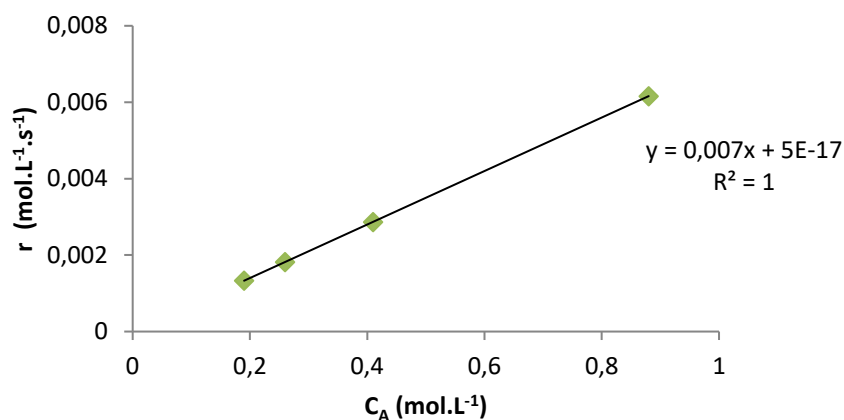
**Fig. III. 36:** Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal sans concurrence d'adsorption à l'état initial



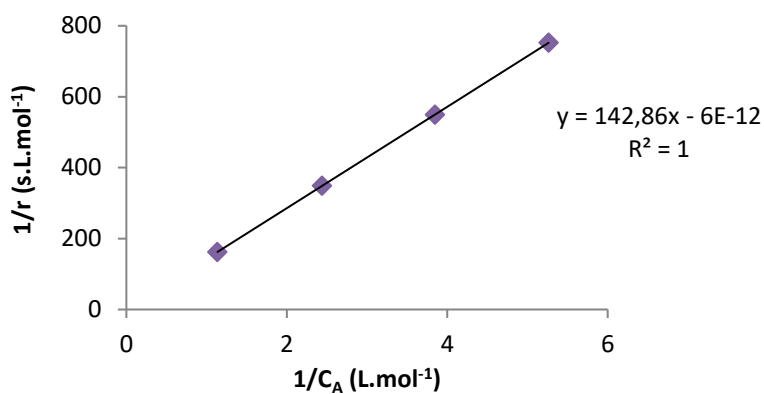
**Fig. III. 37:** Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal avec concurrence d'adsorption à l'état initial

On constate que les deux cas possibles sont vérifiés pour la réaction d'estérification, puisque le facteur de corrélation  $R^2$  est égal à 1. Ceci suggérerait que l'éthanol peut être, lui aussi, adsorbé sur les mêmes sites que ceux de l'acide acétique, mais à de très faibles quantités.

Pour vérifier ce résultat pour un temps de fonctionnement du catalyseur plus long nous avons appliqué ces équations pour une durée de réaction de deux heures, comme indiqué sur les Fig. III.38 et III.39 :

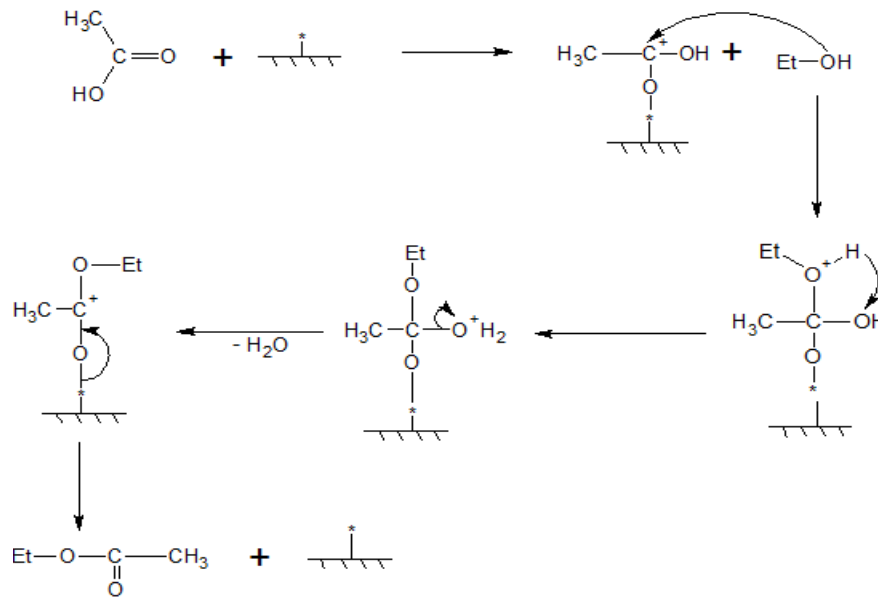


**Fig. III. 38:** Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal sans concurrence d'adsorption après deux heures de réaction



**Fig. III. 39:** Courbe représentant le mécanisme d'Eley-Rideal avec concurrence d'adsorption après deux heures de réaction

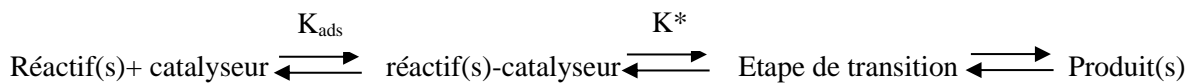
Ainsi, la réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'éthanol, en présence du catalyseur  $XZrP_{0.05}$  suit le modèle d'Eley-Rideal. En se basant sur ces résultats nous proposons le schéma réactionnel suivant (Fig.III.40) pour l'estérification de l'acide acétique par l'éthanol en présence du catalyseur  $XZrP_{0.05}$  :



**Fig. III. 40:** Mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol en présence du catalyseur  $XZrP_{0,05}$

## VI. Détermination des paramètres thermodynamiques d'adsorption

La théorie d'Eyring [33] fournit des détails sur le mécanisme au niveau moléculaire. Selon cette théorie, la réaction élémentaire conduit à un complexe activé, puis à des produits. Les réactifs sont toujours en équilibre avec le complexe activé. Une théorie étendue à un catalyseur hétérogène implique que se produit avant l'étape d'activation [33], comme indiqué ci-dessous :



Ainsi l'équation développée d'Eyring est :  $k_{\text{exp}} = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot K_{\text{ads}} \cdot K^*$

Où :

$k_{\text{exp}}$  : la constante de vitesse pour la réaction

$K_B$  : constante de Boltzmann.

$h$  : constante de Planck

$K_{\text{ads}}$  : constante d'équilibre d'adsorption,

$K^*$  : Constante d'équilibre ( $K^* = e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^* - T\Delta S^*}{RT}}$ )



Dans ce cas, l'énergie d'activation apparente dépend de l'adsorption de chaleur du réactif, tandis que l'entropie est un facteur permettant de déterminer le facteur pré-exponentiel dans l'équation de la vitesse d'Arrhénius :

$$k_{exp} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

L'énergie d'activation apparente  $E_a$  et le facteur pré-exponentiel expérimental  $A$  ont tous deux des contributions des étapes d'adsorption et d'activation intrinsèque traduites par les relations suivantes :

$$E_a = \Delta H^{\circ}_{ads} + \Delta H^* \quad \text{et} \quad \Delta S = \Delta S^{\circ}_{ads} + \Delta S^*$$

La représentation graphique de  $-\ln(1 - \%conv) = f(t)$  à différentes températures (Fig.III.41) permet de déterminer la constante de vitesse de réaction (Tableau III.9).

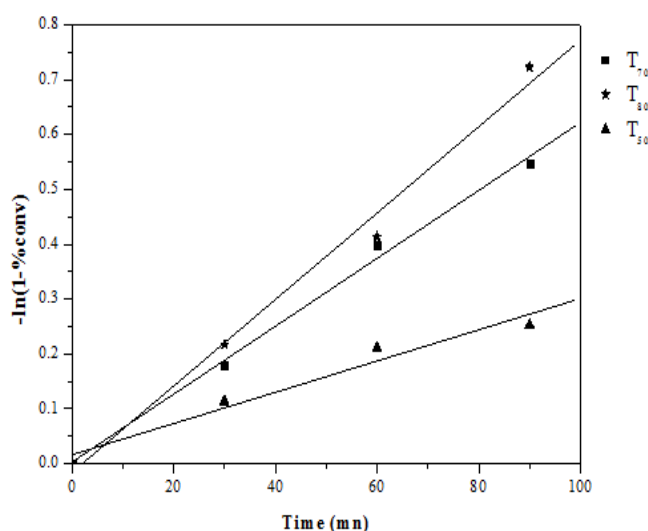


Fig. III. 41: Variation de  $-\ln(1 - \%conv)$  en fonction du temps lors de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol en présence de XZrP<sub>0.05</sub> à 50, 70 and 80°C

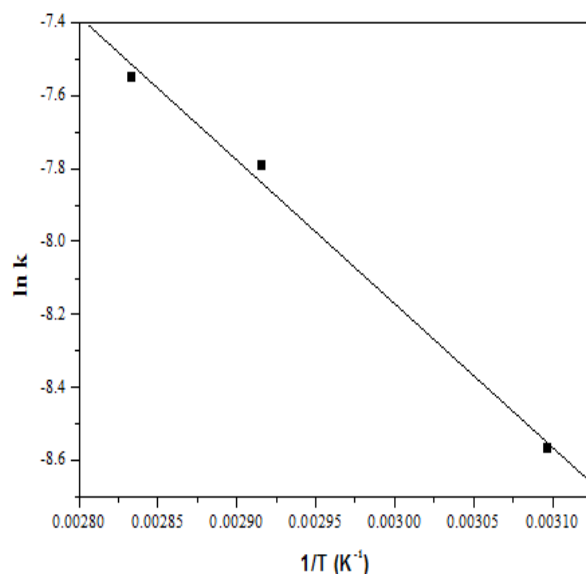
Tableau III. 9 : Constantes de réaction à différentes températures

Température	$k'$ ( $10^{-3} \text{ min}^{-1}$ )	$k$ ( $10^{-4} \text{ min}^{-1}$ )	$R^2$
50	2.85	1.9089	0.9817
70	6.19	4.146	0.99736
80	7.88	5.2779	0.99468

A l'aide de cette constante, il est alors possible de mesurer l'énergie d'activation  $E_a$  à partir de l'équation linéaire d'Arrhenius

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A$$

Le graphique de  $\ln k$  versus  $\frac{1}{T}$  (Fig.III.42) donne la valeur de l'énergie d'activation  $E_a$ , qui est égale à  $32,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  avec un facteur pré-exponentiel  $A = 37,9$ .

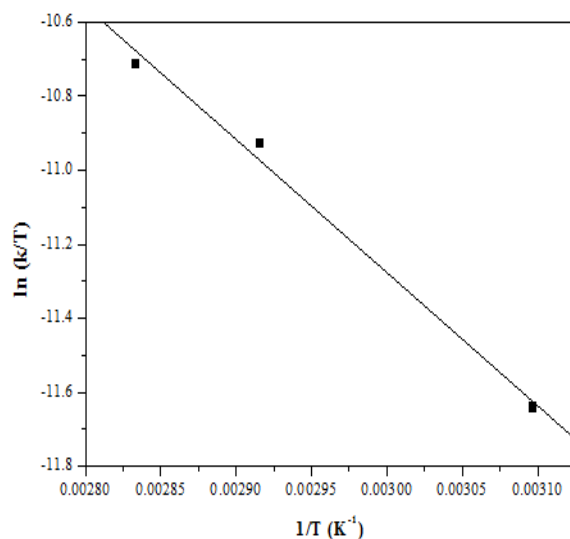


**Fig. III. 42 :** Variation de  $\ln k$  en fonction de  $T^{-1}$  at  $T=50, 70$  and  $80^\circ\text{C}$

La valeur de l'énergie d'activation est du même ordre de grandeur que celle trouvée dans la littérature [29,30]. L'enthalpie d'activation ( $\Delta H^*$ ) et l'entropie ( $\Delta S^*$ ) peuvent être déterminées selon l'équation linéaire d'Eyring comme suit :

$$\ln \frac{k}{T} = \frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R} + \ln \frac{k_B}{h}$$

Le tracé de la courbe de  $\ln(k/T)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  (Fig.III.43) permet la détermination à la fois de l'enthalpie de formation du complexe  $\Delta H^*$  et celle de l'entropie  $\Delta S^*$ .



**Fig. III. 43 :** Variation de  $\ln(k/T)$  en fonction de  $T^{-1}$  at  $T=50, 70$  and  $80^{\circ}\text{C}$

Ainsi, la valeur positive de  $\Delta H^* = 30 \text{ kJ. mol}^{-1}$  indique d'une part le caractère endothermique de la formation du complexe, et d'autre part que ce dernier se fait par liaison hydrogène. Également, la valeur négative de  $\Delta S^* = -14 \text{ J.mol}^{-1}$  implique une diminution du désordre, représentant ainsi une étape d'association rapide entre les espèces adsorbées et le second réactif.

En utilisant les valeurs de  $E_a$  et  $\Delta H^*$ , déterminées précédemment,  $\Delta H_{\text{ads}}$  de l'étape adsorbée sur l'acide peut être estimée à  $2,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui indique une adsorption est légèrement endothermique de l'acide sur la surface du catalyseur.

## Conclusion

---

L'étude structurale et texturale des catalyseurs xérogels et aérogels à base de zircone phosphatée préparés par la méthode sol-gel a permis de démontrer que :

- Tous les catalyseurs xérogels présentent une structure mésoporeuse, et développent la phase tétragonale de  $ZrO_2$  ainsi que les phases tétragonale et monoclinique de ZrP.
- L'augmentation de la teneur en phosphate contribue à l'amélioration des propriétés texturales des catalyseurs xérogels, mais entraîne une diminution progressive de protons labiles de la surface situés entre la phase  $\alpha$ -ZrP et  $ZrO_2$
- L'élévation de la température de calcination permet d'une part, le passage de l'hydroxyle de zirconium vers l'oxyde, et provoque d'autre part la disparition de la liaison P=O et d'autre part une baisse considérable de la surface spécifique du matériau
- L'introduction du surfactant dans la zircone phosphatée permet le développement de la phase tétragonale t-ZrP en dépit de la phase m-ZrP, mais inhibe partiellement les interactions entre la zircone et les groupements phosphate
- Le séchage du gel dans les conditions hypercritiques du solvant favorise le développement des phases cristallines relatives à la zircone au dépend de celui des phases caractéristiques de ZrP et provoque l'élimination des molécules  $H_2O$  liées aux sites acides et/ou entrave la mobilité des protons de la surface

L'emploi des catalyseurs dans la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol a montré que le xérogel présentant la plus faible teneur en phosphate, est le plus actif. Cette réactivité importante est due à plusieurs facteurs. En effet, la présence de la liaison P=O dans le solide ainsi que celle des protons labiles entre les phases  $\alpha$ -ZrP et  $ZrO_2$  semblent être des facteurs indispensables car ceux-ci sont considérés comme les principaux responsables de l'activité catalytique des catalyseurs. De plus, l'existence de la phase t-ZrP et des pores de faible taille stabilise les sites acides de Brønsted, sur lesquels a lieu l'adsorption des réactifs. L'interaction entre la zircone et le phosphate peut également influencer le fonctionnement des catalyseurs dans la réaction étudiée.

Par ailleurs, l'étude cinétique et mécanistique de l'estérification de l'acide acétique par l'éthanol en présence de  $XZrP_{0.05}$  ont démontré que cette réaction est d'ordre 1, et suit le modèle d'Eley-Rideal. La détermination des paramètres thermodynamiques de la réaction montre que la formation du complexe se fait par liaison hydrogène avec association rapide des composés adsorbés à la surface et le réactif se trouvant dans la phase liquide.

## Références bibliographiques

---

- [1] I. Mejri, M. K. Younes, A. Ghorbel, P. Eloy, E. M. Gaigneaux, “Characterization and reactivity of aerogel sulfated zirconia-ceria catalyst for n-hexane isomerization,” *J. Porous Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 545–551, 2010.
- [2] S. Chakhari, M. K. Younes, A. Rives, A. Ghorbel, “Textural, structural and catalytic properties of zirconia doped by heteropolytungstic acid: a comparative study between aerogel and xerogel catalysts,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 69, no. 2, pp. 378–385, 2014.
- [3] N. Essayem, Y. Ben Taârit, P. Y. Gayraud, G. Sapaly, C. Naccache, “Heteropolyacid catalysts for hydroisomerization of n-hexane: Effects of alkali salt modification,” *J. Catal.*, vol. 204, no. 1, pp. 157–162, 2001.
- [4] C. Garcia, S. Teixeira, L. Marciniuk, U. Schuchardt, “Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 14, pp. 6608–6613, 2008.
- [5] N. Abdoulmoumine, F. A. Agblevor, L. E. Achenie, “Sulfate and Hydroxide Supported on Zirconium Oxide Catalysts for Biodiesel Production Sulfate and Hydroxide Supported on Zirconium Oxide Catalysts for Biodiesel Production,” *Masters Thesis Submitt. to Fac. Virginia Polytech. Inst. State Univ.*, 2010.
- [6] A. Aboulayt, T. Onfroy, A. Travert, G. Clet, F. Maugé, “Relationship between phosphate structure and acid-base properties of phosphate-modified zirconia—Application to alcohol dehydration,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 530, pp. 193–202, 2017.
- [7] Z. Y. Yuan, T. Z. Ren, A. Azioune, J. J. Pireaux, B. L. Su, “Marvelous self-assembly of hierarchically nanostructured porous zirconium phosphate solid acids with high thermal stability,” *Catal. Today*, vol. 105, no. 3–4, pp. 647–654, 2005.
- [8] S. K. Das, M. K. Bhunia, A. K. Sinha, A. Bhaumik, “Synthesis, characterization, and biofuel application of mesoporous zirconium oxophosphates,” *ACS Catal.*, vol. 1, no. 5, pp. 493–501, 2011.
- [9] G. A. H. Mekhemer, “Characterization of phosphated zirconia by XRD, Raman and IR spectroscopy,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 141, no. 2, pp. 227–235, 1998.
- [10] A. A. M. Ali, M. I. Zaki, “HT-XRD, IR and Raman characterization studies of metastable phases emerging in the thermal genesis course of monoclinic zirconia via amorphous zirconium hydroxide: Impacts of sulfate and phosphate additives,” *Thermochim. Acta*, vol. 387, no. 1, pp. 29–38, 2002.
- [11] J. R. De la Rosa, A. Hernandez, F. Rojas, J. J. Ledezma, “Sol-gel synthesis and characterization of novel La, Mn and Fe doped zirconia: Catalytic combustion activity of trichloroethylene,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 315, pp. 147–155, 2008.
- [12] Y. Sun, P. Afanasiev, M. Vrinat, G. Coudurier, “Porous zirconium phosphates prepared by surfactant-assisted precipitation,” *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 10, pp. 2320–2324, 2000.
- [13] D. A. Zyuzin, S. V. Cherepanova, E. M. Moroz, E. B. Burgina, V. A. Sadykov, V. G. Kostrovskii,

- V. A. Matyshak, “X-ray, Raman and FTIRS studies of the microstructural evolution of zirconia particles caused by the thermal treatment,” *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 10, pp. 2965–2971, 2006.
- [14] K. M. Parida, P. K. Pattnayak, “Studies on  $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ - Effect of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  on Textural and Acidic Properties of  $\text{ZrO}_2$ ” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 182, pp. 381–387, 1996.
- [15] R. Romano, O. L. Alves, “Fibrous Cerium ( IV ) Acid Phosphates Host of Weak and Strong Lewis Bases,” pp. 211–217, 2005.
- [16] D. Spielbauer, G. A. H. Mekhemer, T. Riemer, M. I. Zaki, H. Knözinger, “Structure and Acidic Properties of Phosphate-Modified Zirconia,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 96, pp. 4681–4688, 1997.
- [17] S. E. Orsley, D. V Towell, D. T. Stewart, G. Cross, “The infrared and Raman spectra of alfa-zirconium phosphate,” *Spectrochim. Acta*, vol. 30A, no. 1969, pp. 535–541, 1974.
- [18] Y. Sun, P. Afanasiev, M. Vrinat, G. Coudurier, “Porous zirconium phosphates prepared by surfactant-assisted precipitation,” *J. Mater. Chem.*, vol. 10, no. 10, pp. 2320–2324, 2000.
- [19] Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, K. Tomishige, “Structure of the Active Sites on  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$  Catalysts for Dimethyl Carbonate Synthesis from Methanol and Carbon Dioxide,” *Society*, pp. 10653–10658, 2001.
- [20] G. Mogilevsky, C. J. Karwacki, G. W. Peterson, G. W. Wagner, “Surface hydroxyl concentration on  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  quantified by  $^1\text{H}$  MAS NMR,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 511, no. 4–6, pp. 384–388, 2011.
- [21] Z. Wang, Y. Jiang, M. Hunger, A. Baiker, J. Huang, “Catalytic Performance of Brønsted and Lewis Acid Sites in Phenylglyoxal Conversion on Flame-Derived Silica-Zirconia,” *ChemCatChem*, vol. 6, no. 10, pp. 2970–2975, 2014.
- [22] V. I. Bakhmutov, A. Clearfield, “ $^{31}\text{P}$ ,  $^1\text{H}$  NMR relaxation and molecular mobility in layered  $\alpha$ -zirconium phosphate: Variable-Temperature NMR experiments,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 1, pp. 550–555, 2017.
- [23] Z.Y. Yuan, T.Z. Ren, A. Azioune, J.J. Pireaux, B.L. Su, “Marvelous self-assembly of hierarchically nanostructured porous zirconium phosphate solid acids with high thermal stability,” *Catal. Today*, vol. 105, no. 3–4, pp. 647–654, 2005.
- [24] M. L. Testa, V. La Parola, F. Mesrar, F. Ouanji, M. Kacimi, M.Ziyad, L. F. Liotta, “Use of Zirconium Phosphate-Sulphate as Acid Catalyst for Synthesis of Glycerol-Based Fuel Additives,” 2019.
- [25] J.Jiménez-Jiménez, P. Maireles-Torres, P. Olivera-Pastor, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D. J. Jones, Jacques Rozière “Surfactant-assisted synthesis of a mesoporous form of zirconium phosphate with acidic properties,” *Adv. Mater.*, vol. 10, no. 10, pp. 812–15, 1998.
- [26] J. Liu, B. Lu, J. Liu, Y. Zhang, Y. Wei, “The hindering function of phosphate on the grain growth behavior of nanosized zirconia powders calcined at high temperatures,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 3, pp. 843–849, 2011.
- [27] M. Thommes, K.Kaneko, A.V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol K. S. W. Sing “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.

- [28] J. Liu, B. Lu, J. Liu, Y. Zhang, Y. Wei, "The hindering function of phosphate on the grain growth behavior of nanosized zirconia powders calcined at high temperatures," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 3, pp. 843–849, 2011.
- [29] P. K. Pattnayak, K. M. Parida, "Studies on  $\text{PO}_4^{3-}/\text{ZrO}_2$ ," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 226, no. 2, pp. 340–345, 2000.
- [30] H. D. Gesser, P. C. Goswami, "Aerogels and Related Porous Materials," *Chem. Rev.*, vol. 89, no. 4, pp. 765–788, 1989.
- [31] S. R. Kirumakki, N. Nagaraju, K. V. R. Chary, "Esterification of alcohols with acetic acid over zeolites H $\beta$ , HY and HZSM5," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 299, no. 1–2, pp. 185–192, 2006.
- [32] C. Song, Y. Qi, T. Deng, X. Hou, Z. Qin, "Kinetic model for the esterification of oleic acid catalyzed by zinc acetate in subcritical methanol," *Renew. Energy*, vol. 35, no. 3, pp. 625–628, 2010.
- [33] J. J. Rooney, "Eyring transition-state theory and kinetics in catalysis," vol. 96, no. 3, pp. 95–97, 1995.

---

***Chapitre IV : Caractérisation et  
réactivité des catalyseurs à base de  
zéolithes post-traitées et échangées  
au zirconium***

---



## **Chapitre IV : Caractérisation et réactivité de catalyseurs à base de zéolithes post-traitées et échangées au zirconium**

---

### **I. Introduction**

La synthèse de zéolithes à porosité contrôlée par des post-traitements acido-basiques permet le développement de la mésoporosité dans des zéolithes microporeuses en particulier dans les zéolithes de type bêta et mordénite [1,2]. La maîtrise de la force acide des supports zéolithes et leur échange au zirconium peut être une alternative afin d'améliorer leurs caractéristiques en tant que supports de catalyseurs acides et l'élargissement de leurs applications catalytiques pour plusieurs réactions.

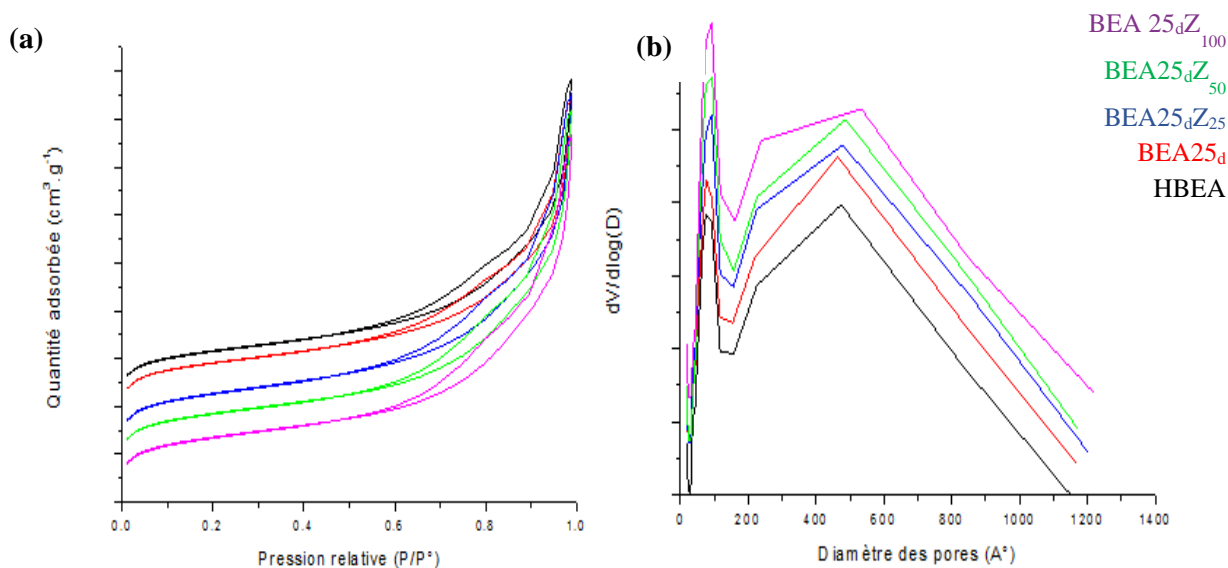
Dans cette partie nous nous intéressons à la caractérisation et la réactivité des catalyseurs à base de zéolithes commerciales bêta et mordénite et échangées au zirconium en étudiant l'effet du traitement de désalumination, l'effet du traitement de désalumination/désilication ainsi que l'introduction du zirconium dans la charpente zéolithique.

### **II. Etudes des propriétés physico-chimiques de la zéolithe bêta**

#### **II.1. Effet de la désalumination de la zéolithe bêta 25**

##### **II.1.1. Etude texturale des catalyseurs à base de zéolithe bêta échangée au zirconium**

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des solides HBEA25 et BEA25<sub>d</sub> sont représentés dans la Fig.IV.1(a). Ces derniers présentent des isothermes du type I pour des pressions faibles et de type IV/II pour des pressions relatives supérieures à 0.6 selon la classification de l'IUPAC [1], indiquant la présence à la fois des mésopores et des micropores [2]. Ce résultat suggère que le traitement à l'acide oxalique n'entraîne pas de changement au niveau de la texture de la zéolithe HBEA25. De plus, les isothermes de ces catalyseurs présentent une boucle d'hystérésis de type H3, caractéristiques des pores en fentes. Également, la distribution poreuse des solides (Fig.IV.1 (b)) montrent la présence de deux types de mésopores, l'un centré à 93 Å et l'autre à 460 Å.



**Fig. IV. 1** : Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

L'examen des résultats rassemblés dans le Tableau IV.1 montre que le traitement acide de HBEA25 ne modifie pas la surface  $S_{BET}$  du matériau. On remarque aussi une légère augmentation de la surface externe passant de  $177\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  à  $189\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  accompagnée par une légère diminution de la surface microporeuse ( $357\text{-}342\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) respectivement pour HBEA25 et BEA25<sub>d</sub>. L'augmentation de  $S_{ext}$  est probablement dû à la création de vides intercrystallins supplémentaires dans la matrice zéolithique suite au post-traitement acide[1,2]. On note que le traitement à l'acide oxalique de HBEA25 ne provoque pas de changement au niveau des volumes poreux, microporeux et mésoporeux, ce qui confirme la formation de vides au sein de la charpente de la zéolithe.

Par ailleurs, on observe que les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> ainsi que la distribution poreuse des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> (Fig.IV.1 (a) et (b)) sont identiques à ceux de BEA25<sub>d</sub>. Ceci suggère que l'échange solide au zirconium de la zéolithe post-traitée ne provoque pas de changement de la texture de la zéolithe désaluminée. Les résultats rassemblés dans le Tableau IV.1 montrent une faible augmentation de  $S_{BET}$  (3%) pour BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> puis une baisse de celle-ci pour des taux du zirconium plus élevés ( $506\text{-}517\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). Cependant, l'introduction du zirconium dans la charpente zéolithique engendre une légère augmentation du volume mésoporeux passant ainsi de  $0.39\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  à  $0.45\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$  respectivement pour BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>. Il est donc probable que l'incorporation des ions  $\text{Zr}^{4+}$  dans la matrice par échange solide soit à l'origine d'un effondrement partiel des micropores, ce qui mène à la formation de mésopores additionnels.

Tableau IV. 1 : Propriétés texturales des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, etBEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Catalyseurs	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> /g)
HBEA25	534	177	357	0.53	0.15	0.38
BEA25 <sub>d</sub>	531	189	342	0.54	0.15	0.39
BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub>	545	195	350	0.56	0.15	0.41
BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	506	185	321	0.59	0.14	0.45
BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub>	517	187	330	0.59	0.14	0.45

## II.1.2. Etude structurale de la zéolithe à base de bêta désaluminée échangée au zirconium

### II.1.2.1. Etude des spectres <sup>27</sup>Al RMN MAS

Les spectres <sup>27</sup>Al RMN MAS des catalyseurs à base de zéolithe bêta 25 sont représentés sur la Figure IV.2. Tous les spectres présentent un signal situé à 54 ppm caractéristique des espèces AlO<sub>4</sub> de la charpente[6].Toutefois, on remarque que la présence d'un signal à 0 ppm correspond à Al octa-coordonné dans le spectre <sup>27</sup>Al RMN MAS de la zéolithe commerciale HBEA25 [1,2].Ce signal est absent dans les spectres des autres catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, etBEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>.

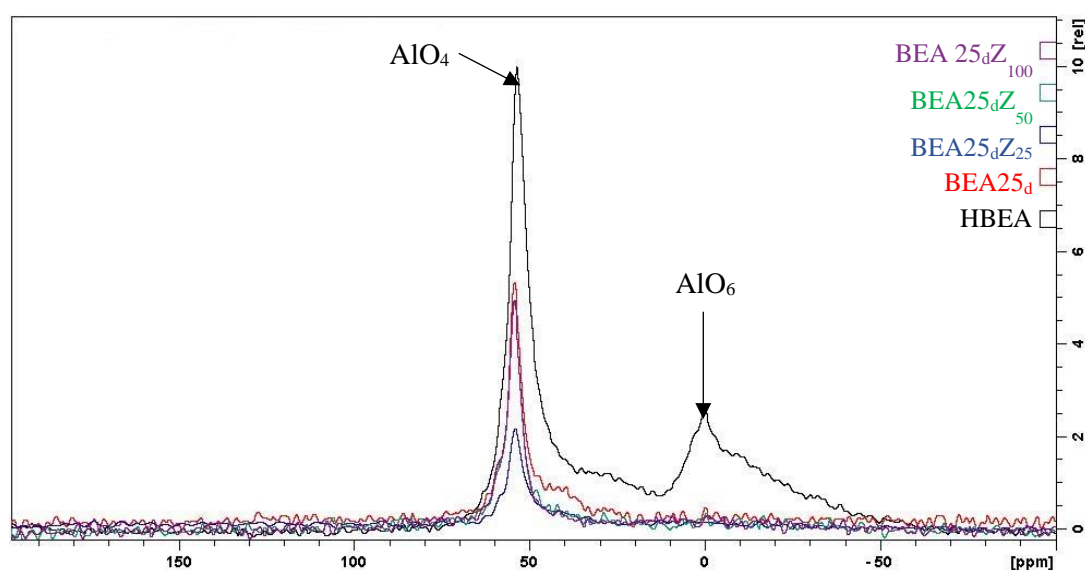


Fig. IV. 2 : Spectres normalisés <sup>27</sup>Al RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, etBEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

On note également une baisse de 26% du signal relative à Al tétra-coordonné pour BEA<sub>d</sub>. Ces résultats nous mènent à dire que le traitement de la zéolithe bêta commerciale avec de l'acide oxalique permet, non seulement de dissoudre une partie de l'aluminium de la charpente de la zéolithe mère, mais également ne génère pas d'aluminium extra-charpente résiduel.

Par ailleurs, l'incorporation du zirconium dans la zéolithe entraîne une diminution de l'aire du pic à 54 ppm de 13%, 33% et 32% respectivement des solides BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>. De plus, un élargissement et une baisse de la symétrie sont observés pour ce signal. En effet, Antunes et al. [8] se sont intéressés à l'échange solide de la zéolithe bêta désaluminée avec du zirconium. Ils ont alors remarqué que le spectre <sup>27</sup>Al RMN MAS du catalyseur à base de zéolithe échangée au zirconium présente la même allure que celui de la zéolithe post-traitée sans échange. Ceci leur a mené donc à dire que l'échange solide au zirconium ne conduit pas à un réarrangement au niveau des sites d'aluminium de la charpente. Par conséquent, les résultats trouvés dans notre étude, suggèrent que le zirconium introduit dans la matrice zéolithique occupe en partie les sites tétraédriques des atomes d'aluminium dissouts par l'acide oxalique. Par conséquent, les atomes d'Al tétra-coordonnés ont probablement migré vers d'autres sites T de la zéolithe. Cependant le signal relatif à ces espèces, est chevauché par ceux les autres atomes d'aluminium présents dans la structure, ce qui n'est pas visible par <sup>27</sup>Al RMN MAS.

### **II.1.2.2. Etude des spectres <sup>29</sup>Si RMN MAS**

La déconvolution des spectres <sup>29</sup>Si RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> présentés dans la Fig.IV.3 a mis en évidence la présence de trois signaux distincts. Le premier signal se situe dans le domaine Q<sup>4</sup> entre -126 ppm et -109 ppm caractéristique des espèces Si(0Al) [1,4]. La présence de ce signal est du probablement aux défauts de connectivité au sein de la charpente zéolithique [4, 5]. Le second signal se trouvant dans le domaine Q<sup>3</sup> entre -104 ppm et -101 ppm est relatif à Si(1Al) [1,3]. Enfin le troisième pic compris dans le domaine Q<sup>2</sup> situé entre -99 et 92 ppm correspond aux liaisons Al-OSi-Al [1,3]. On remarque que seul le spectre du solide BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> ne présente pas de signal relatif aux espèces Si(2Al). Par ailleurs, l'examen de ces spectres montre qu'après traitement à l'acide oxalique, l'environnement des atomes de silicium dans la structure de la zéolithe bêta reste intact.

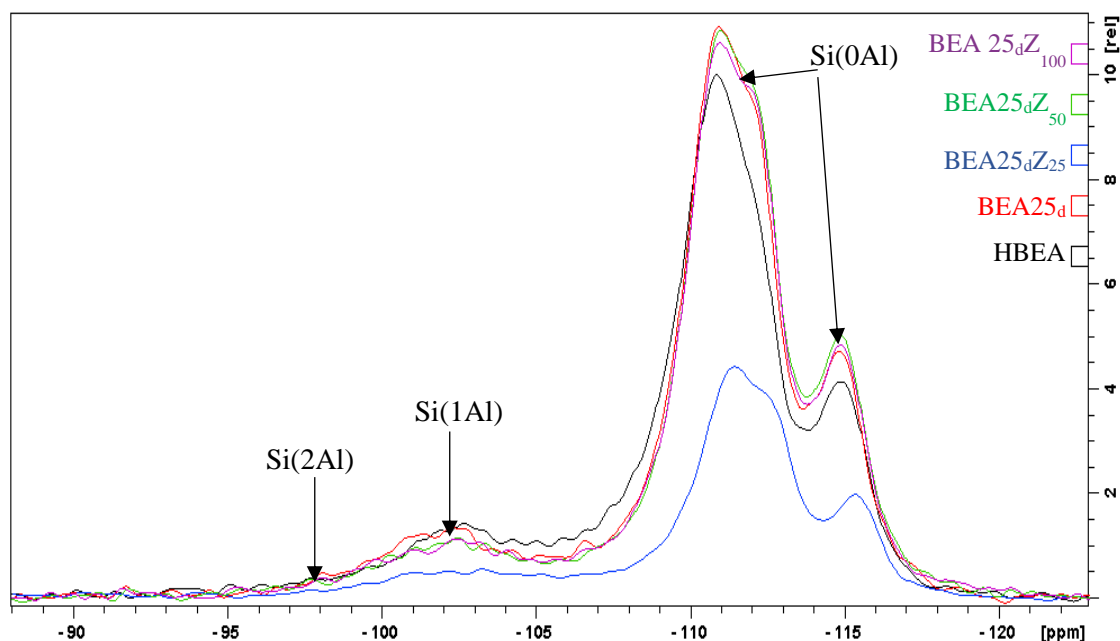


Fig. IV. 3: Spectres normalisés  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Les résultats des proportions des différents sites Si des catalyseurs HBEA25 et BEA25<sub>d</sub> présentés dans le Tableau IV.2 indiquent une augmentation des espèces Si(2Al) passant ainsi de 0.5% à 1.5%, et celle des espèces Si(1Al) (6.3% -16%) dans le cas de BEA25<sub>d</sub> comparé à HBEA25. Également, le traitement à l'acide oxalique de HBEA25 entraîne une baisse de 10% de Si(0Al). Ceci peut être expliqué par le fait que les ions oxalates dissolvent une partie de l'aluminium de la charpente zéolithique et une partie des silanols. La dissolution des espèces  $\text{AlO}_4^-$  par traitement acide est accompagnée d'une part par la formation d'oxalate d'aluminium évacués par lavage de la zéolithe, et d'autre part par leur migration vers des sites de types  $\text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$ .

Par ailleurs, on observe une augmentation significative des sites Si(1Al) passant de 16% à 31.7% et une baisse de Si(0Al) de 82.5% à 68.3 % respectivement pour les catalyseurs BEA25<sub>d</sub> et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>. On note également la disparition des sites Si(2Al) pour le catalyseur BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>. Également, pour les solides BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>, la proportion des sites Si(0Al) est en légère hausse comparé à BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> (68.3% à 72.5%). Toutefois, par rapport à BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, une baisse de la concentration des espèces Si(1Al) et l'apparition de liaisons de type Al-OSi-Al sont observées dans le cas des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>. Ce résultat suggère que l'introduction de  $\text{Zr}^{4+}$  substitue les Al dans les sites de types Si(1Al) et Si(2Al) par le zirconium provoquant ainsi la migration des atomes d'aluminium vers d'autres sites de la zéolithe non détectés par  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS.

**Tableau IV. 2 :** Pourcentage des différents sites Si calculés à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Catalyseurs	HBEA25	BEA25 <sub>d</sub>	BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>25</sub>	BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>100</sub>
Si (0Al) %	93.2	82.5	68.3	69.3	72.5
Si (1Al) %	6.3	16.0	31.7	26.2	24.5
Si (2Al) %	0.5	1.5	-	4.5	3.0d

### II.1.2.3 Etude des spectres $^1\text{H}$ RMN MAS

Les spectres  $^1\text{H}$  RMN MAS des solides HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> sont représentés sur la Fig.IV.4. Le spectre de la zéolithe bêta commerciale HBEA25 présente un premier signal large et d'intensité relativement faible à 4.8 ppm attribué aux espèces Si-OH-Al, dans lesquels les groupements OH labiles sont pontés dans de petites unités structurales telles que les sodalites [10]. La largeur de ce pic s'explique par le fait que les groupement OH sont liés aux atomes d'oxygène de la structure [10]. Également, le spectre de HBEA25 montre des signaux de faible intensité situés à 2.2, 1.9, 1.3 relatifs aux SiOH se trouvant soit à la surface externe du solide, soit dans les sites de défauts de la charpente zéolithique [5,6]. Le pic situé à 0.9 ppm correspond aux groupements AlOH localisés dans les larges cages de la zéolithe ou à la surface externe des particules [10]. En comparant les spectres des catalyseurs HBEA25 et BEA25<sub>d</sub>, on remarque une augmentation significative de l'intensité ainsi qu'un rétrécissement important du signal relatif aux espèces Si-OH-Al accompagné d'un léger shift vers 4.3 ppm. Ce résultat peut être expliqué par une baisse de la mobilité des groupements OH situés dans la structure suite à la désalumination de HBEA25. De plus, le spectre  $^1\text{H}$  RMN MAS de BEA25<sub>d</sub> indique la présence d'un signal supplémentaire situé à 7.1 ppm correspondant à Si-OH-Al, où les groupes OH sont impliqués dans des liaisons hydrogène perturbées avec des atomes d'oxygène de la charpente [10]. Par ailleurs, en se référant aux résultats de l'étude par  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS, on remarque que la désalumination de la zéolithe BEA25 entraîne une migration des atomes d'aluminium vers d'autres sites du type Al-OSi-Al. Par conséquent, la hausse de l'intensité du signal relatif aux sites acides de Brønsted est probablement due à la compensation de charge des groupements hydroxyls pontés aux sites Si(2Al). On note aussi l'absence des signaux à 2.2, 1.9 et 1.3 ppm pour la zéolithe post-traitée. Ceci nous indique alors que le traitement à l'acide oxalique de HBEA25 permet également la dissolution des groupements silanols externes.

D'autre part, les spectres  $^1\text{H}$  RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> présentent les mêmes pics correspondants à Si-OH-Al et SiOH que celui de BEA25<sub>d</sub>. Cependant, on note une diminution du signal relatif aux sites acides de Brønsted de la structure après l'introduction du zirconium dans la matrice zéolithique. Ce résultat peut être expliqué par un changement partiel des sites Si-OH-Al

par ceux de type Si-O-Zr. Quant au spectre de BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, une absence des signaux caractéristiques de SiOH ainsi qu'une baisse significative de l'intensité du pic relatif à Si-OH-Al sont observées. Ceci suggère que les ions Zr<sup>4+</sup> introduits occupent la quasi-totalité des sites Si-OH-Al, formant ainsi des liaisons Si-O-Zr.

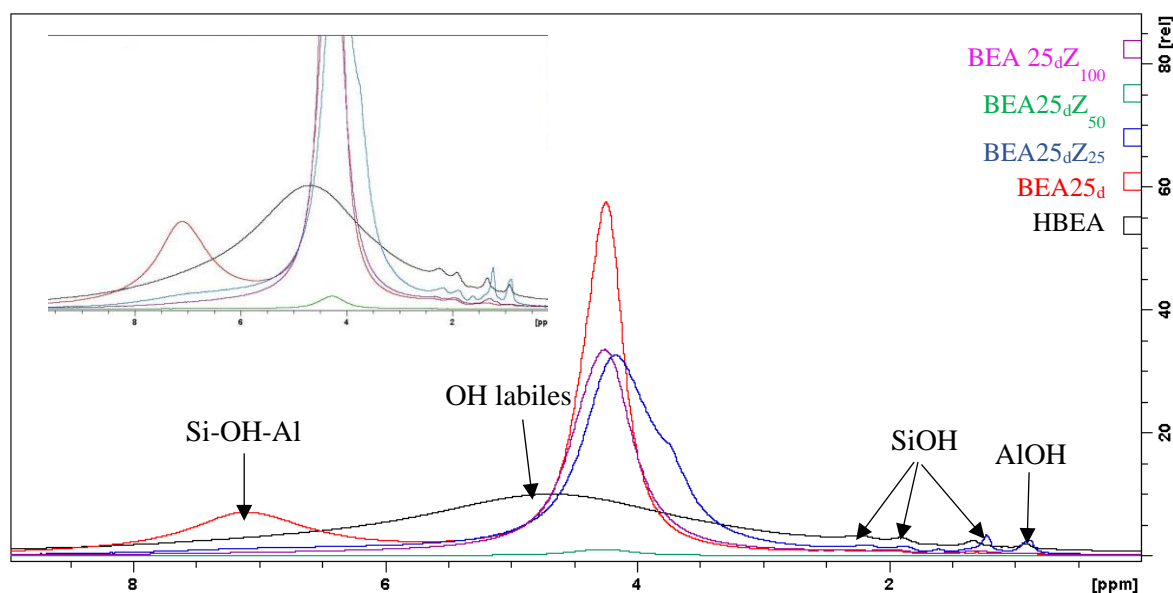


Fig. IV. 4: Spectres normalisés <sup>1</sup>H RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

### II.1.3. Etude du rapport Si/Al par Spectrométrie photoélectronique X (XPS) et <sup>29</sup>Si RMN MAS

Les résultats du ratio Si/Al déduit à partir des spectres <sup>29</sup>Si RMN MAS et XPS des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> sont représentés dans le Tableau IV.3. Tout d'abord, on remarque que le traitement à l'acide oxalique conduit à une augmentation du rapport Si/Al passant ainsi de 25 à 70 respectivement pour HBEA25 et BEA25<sub>d</sub>. Cependant, ce rapport s'écarte de celui calculé à partir du spectre XPS de BEA25<sub>d</sub>. Ce résultat suggère que des atomes d'aluminium non dissouts par l'acide oxalique, se situent dans les pores et ne sont donc pas détectés par XPS, ce qui rejoint les résultats par <sup>29</sup>Si RMN MAS.

D'autre part, on note une baisse du rapport Si/Al pour le catalyseur BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, comparé à BEA25<sub>d</sub> (respectivement 33 et 70). De plus, ce ratio diminue lorsque le taux de zirconium augmente. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'incorporation du zirconium dans la matrice zéolithique conduit à un réarrangement au niveau de structure des atomes d'aluminium. Celui-ci se traduit par un déplacement des atomes d'Al situés dans les pores de la zéolithe vers les sites tétraédriques de la charpente, dans le cas de BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, ou vers les sites Al-SiO-Al, pour le catalyseur BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>, ce qui est en accord avec les résultats des études par <sup>29</sup>Si RMN MAS et <sup>27</sup>Al RMN MAS. Également, l'écart entre le rapport Si/Al

déduit à partir des spectres XPS et celui calculé à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS augmente avec la hausse du pourcentage de  $\text{Zr}^{4+}$  dans le cas des solides  $\text{BEA}_{25}\text{dZ}_{25}$  et  $\text{BEA}_{25}\text{dZ}_{100}$ . Ceci nous mène à dire que le zirconium incorporé, occupe partiellement les sites  $\text{AlO}_4$ . Or, il faut noter que l'écart entre les deux rapports est le plus important dans le cas du catalyseur  $\text{BEA}_{25}\text{dZ}_{50}$ . Ce phénomène est probablement dû au fait qu'après l'échange solide au zirconium, celui-ci semble occuper une partie importante des sites tétraédriques des atomes d'aluminium, provoquant ainsi leur migration vers les pores de la zéolithe.

**Tableau IV. 3:** Rapport Si/Al des catalyseurs HBEA25,  $\text{BEA}_{25}\text{d}$ ,  $\text{BEA}_{25}\text{dZ}_{25}$ ,  $\text{BEA}_{25}\text{dZ}_{50}$ ,  $\text{BEA}_{25}\text{dZ}_{100}$

Catalyseurs	Rapport Si/Al <sup>a</sup>	Rapport Si/Al <sup>b</sup>
<b>HBEA25</b>	25	65.4
<b>BEA25<sub>d</sub></b>	70	263
<b>BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub></b>	33.4	39.1
<b>BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub></b>	16.4	218
<b>BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub></b>	13.4	51

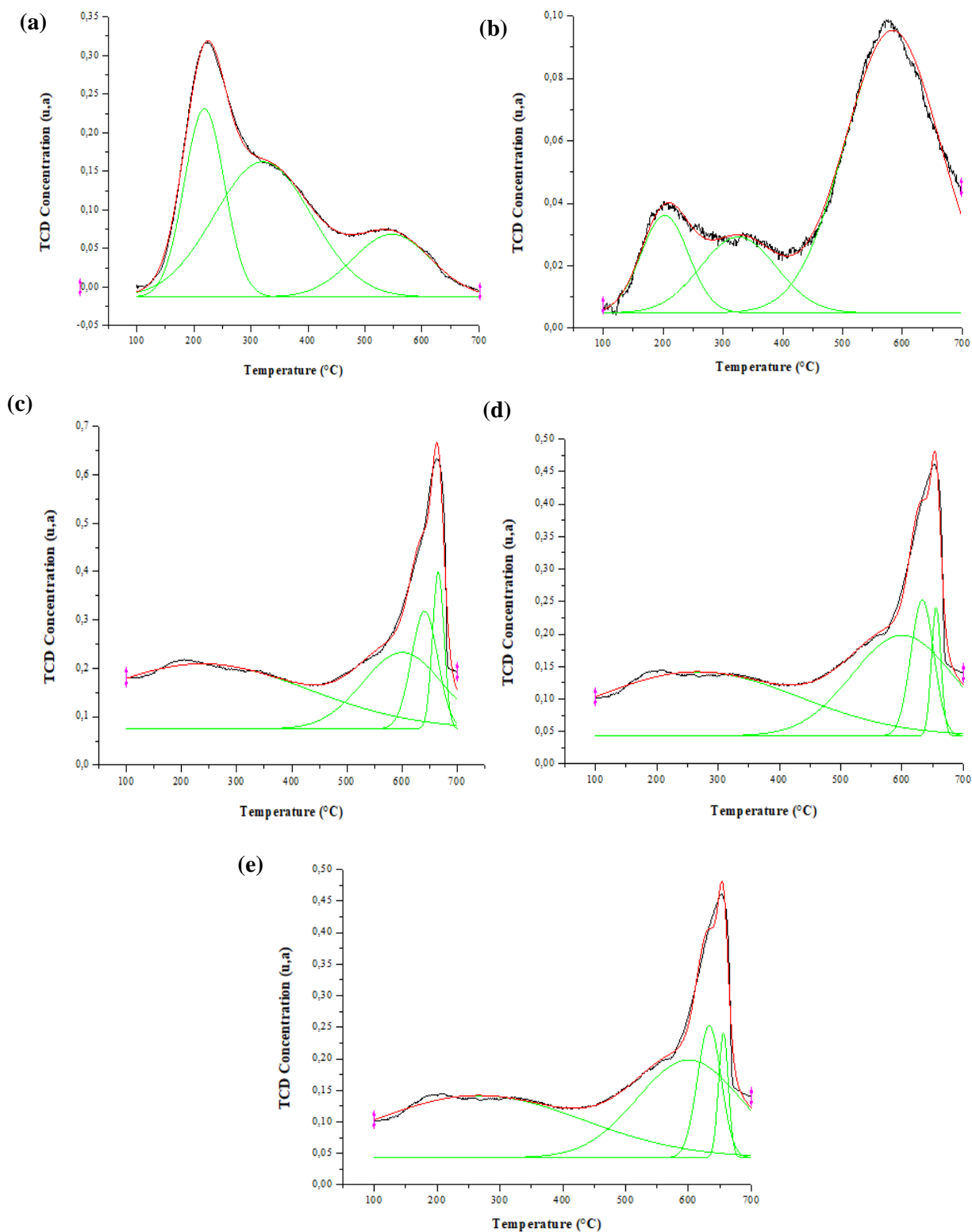
a : ratio Si/Al calculé à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS

b : ratio Si/Al calculé à partir des spectres XPS

#### **II.1.4. Etude de l'acidité par thermo-désorption de $\text{NH}_3$**

L'examen du thermogramme déconvolué de la zéolithe commerciale HBEA25 (Fig.IV.5 (a)) montre la présence de trois types d'acidités : une acidité faible se trouvant à  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ , une acidité moyenne de  $100$  à  $590^\circ\text{C}$  et une acidité forte comprise entre  $350^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ . Le thermogramme du catalyseur  $\text{BEA}_{25}\text{d}$ , après déconvolution, révèle également trois types de sites acides pour les mêmes plages de températures que HBEA25.





**Fig. IV. 5:** Thermogrammes déconvolués des catalyseurs (a)HBEA25, (b)BEA25<sub>d</sub>, (c) BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, (d) BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et (e) BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Toutefois, on remarque, après l'examen du Tableau IV.4, que la proportion de ces sites diffère de ceux de la zéolithe commerciale. On note que la zéolithe post-traitée à l'acide oxalique présente une

baisse à la fois de 86% de l'acidité globale, plus de 90% des sites acides faibles et moyens ainsi que 48% des sites acides forts. En effet, le traitement acide de la zéolithe HBEA25 conduit à la dissolution d'une majeure partie des sites  $AlO_4$  présents dans la charpente. Or ces derniers sont les principaux responsables de l'acidité du matériau. Ainsi, la désalumination de HBEA25 conduit à une diminution considérable de l'acidité du matériau.

Par ailleurs, les thermogrammes des catalyseurs  $BEA25_dZ_{25}$ ,  $BEA25_dZ_{50}$ , et  $BEA25_dZ_{100}$  (Fig.IV.5) indiquent l'existence de deux types d'acidité : une acidité faible (100°C-700) et une acidité moyenne à forte (340°C-700°C). En se référant aux résultats du Tableau IV.4, on remarque que l'introduction du zirconium entraîne d'une part une légère augmentation de l'acidité totale des catalyseurs (0.16 mmol.g<sup>-1</sup> pour  $BEA25_d$  à 0.065, 0.06 et 0.08 respectivement pour  $BEA25_dZ_{25}$ ,  $BEA25_dZ_{50}$  et  $BEA25_dZ_{100}$ ) et des sites acides faibles. D'autre part, l'échange solide de la zéolithe post-traitée avec du zirconium mène à une diminution de la concentration des sites acides forts. Ceci suggère que les ions  $Zr^{4+}$  introduits dans la matrice de la zéolithe occupent en partie les sites  $AlO_4$ . Cependant, la force d'acidité du zirconium est plus faible que celle des atomes d'aluminium, ce qui explique les résultats observés.

**Tableau IV. 4 :** Nombre total de sites acides des catalyseurs HBEA25,  $BEA25_d$ ,  $BEA25_dZ_{25}$ ,  $BEA25_dZ_{50}$ ,  $BEA25_dZ_{100}$

Catalyseurs	Nombre de sites acides faibles (mmol.g <sup>-1</sup> )	Nombre de sites acides moyens (mmol.g <sup>-1</sup> )	Nombre de sites acides forts (mmol.g <sup>-1</sup> )	Total des sites acides (mmol.g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
<b>HBEA25</b>	0.27	0.48	0.18	0.93
<b>BEA25<sub>d</sub></b>	0.016	0.02	0.094	0.13
<b>BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub></b>	0.08	-	0.07	0.15
<b>BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub></b>	0.066	-	0.074	0.14
<b>BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub></b>	0.065	0.038	0.057	0.16

### II.1.5. Etude de l'effet du zirconium par UV-visible

Les spectres UV-visible des solides HBEA25,  $BEA25_d$ ,  $BEA25_dZ_{25}$ ,  $BEA25_dZ_{50}$ , et  $BEA25_dZ_{100}$  sont représentés sur la Fig.IV.6. L'examen de ces spectres ne montre pas de bande d'absorbance à 240 nm caractéristique des espèces  $ZrO_2$ . Ceci montre donc que l'échange solide au zirconium ne mène pas à la formation de particules d'oxyde de zirconium. Ce résultat est en accord avec les travaux d'Antunes et al. [8] et de Wolf et al. [12], qui ont également démontré par UV-visible, que l'introduction du zirconium

par échange solide de la zéolithe bêta conduit soit à des particules isolées de métal, soit à des acides de Lewis de coordinence tétraédriques liés à la charpente zéolithe.

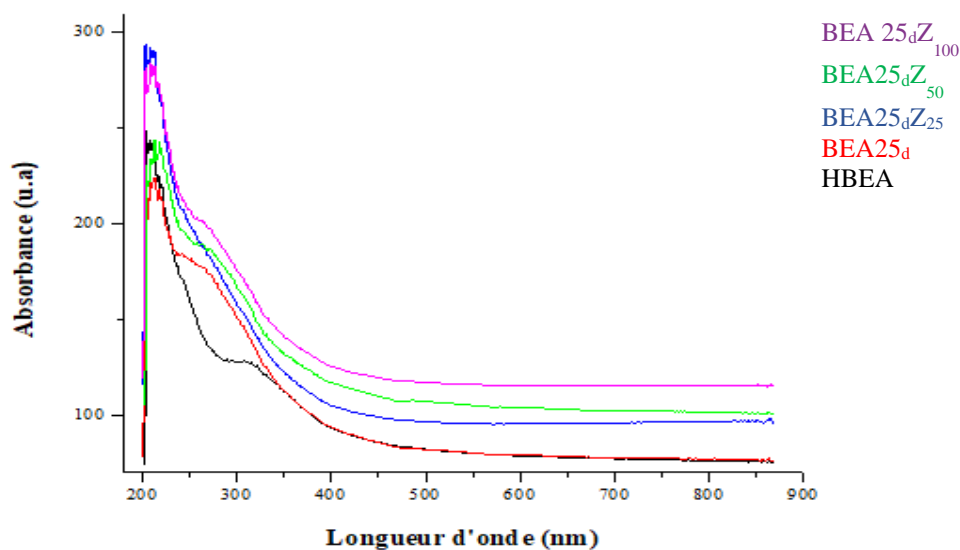
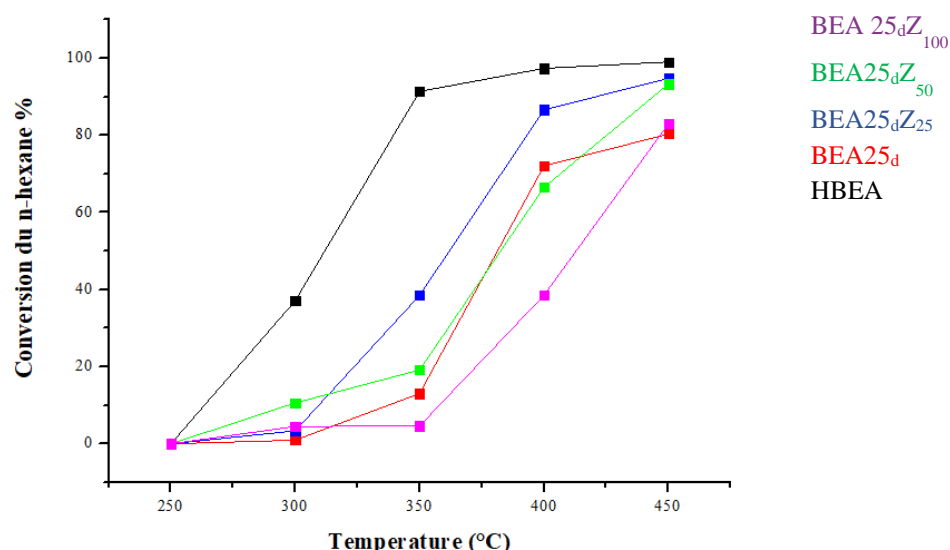


Fig. IV. 6: Spectres UV-visible des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

### II.1.6. Performances catalytiques dans la réaction d'isomérisation du n-hexane

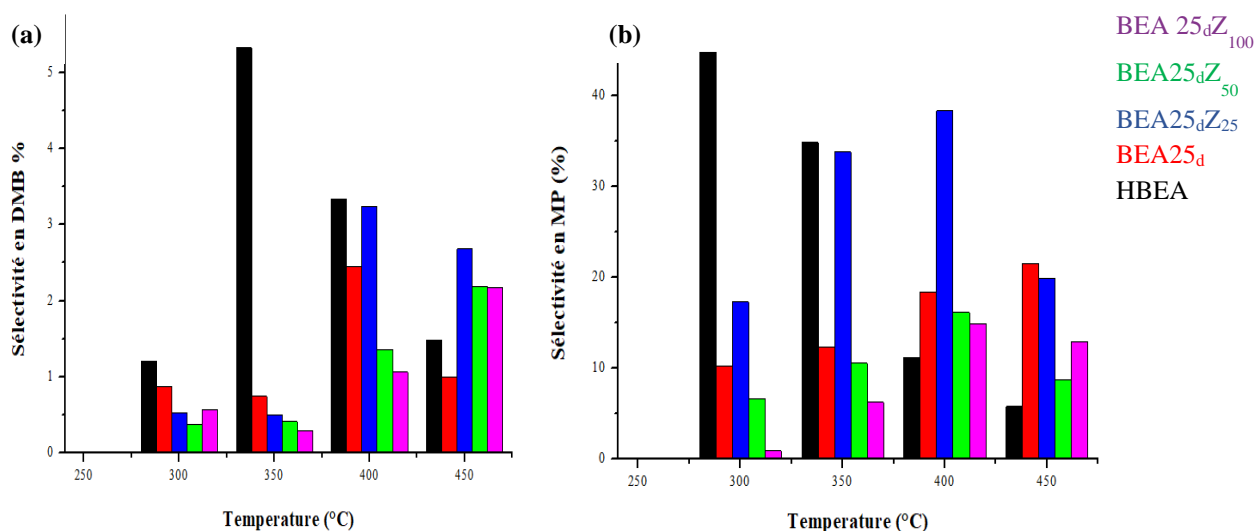
Les catalyseurs à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium ont été valorisés dans la réaction d'isomérisation du n-hexane. Cette réaction conduit principalement à la formation des isomères 2,2-diméthylbutane (2,2-DMB), 2,3-diméthylbutane (2,3-DMB), 2-méthylpentane (2-MP), et 3-méthylpentane (3-MP). Cependant, certaines réactions secondaires peuvent se produire conduisant à des produits de craquage en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>, du benzène ou encore à un dépôt de coke à la surface du catalyseur.

Les résultats des performances catalytiques de HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> dans la réaction d'isomérisation du n-hexane sont représentés sur la Fig. IV.7. Tout d'abord, l'examen de ces résultats montre que la zéolithe commerciale HBEA25 présente la conversion la plus élevée d'hexane (98%). De plus, on remarque une diminution de la conversion de l'hexane pour BEA25<sub>d</sub> comparé à HBEA25 (passant de 98% pour HBEA25 à 80% pour BEA25<sub>d</sub>). Il semble que la désalumination de la zéolithe BEA25 par l'acide oxalique conduise à une baisse de la réactivité du solide. Par ailleurs, on note une hausse du taux de conversion du n-hexane pour les catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> puis une baisse de celui-ci pour BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> (respectivement 95%, 94% et 83%).

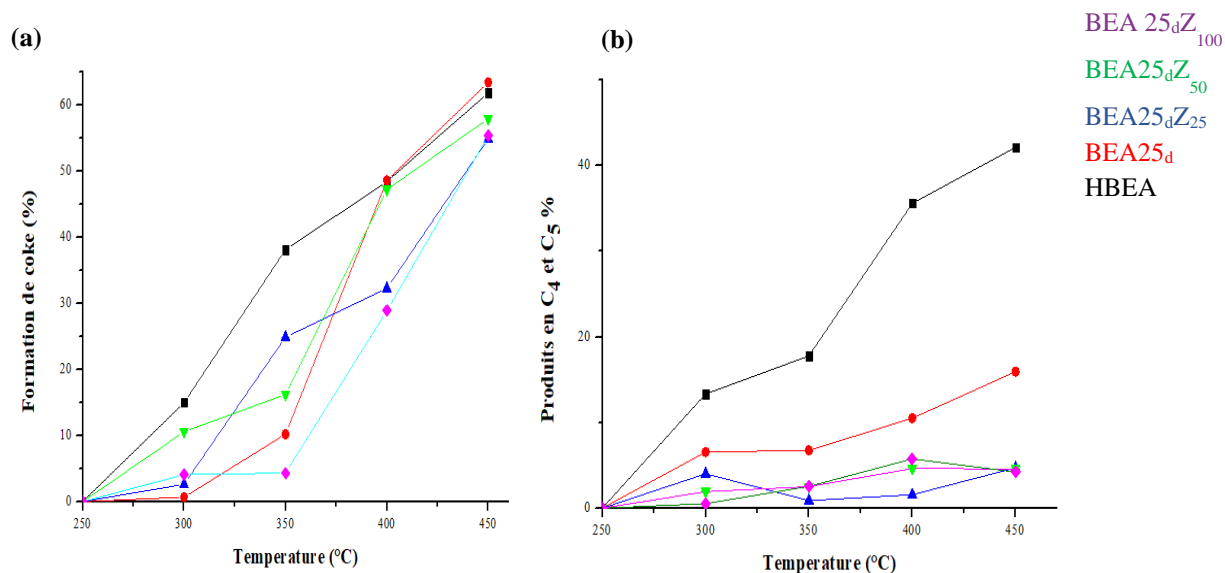


**Fig. IV. 7:** Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

L'examen des résultats des Fig. IV.8 et IV.9 montre que HBEA25 présente les sélectivités les plus élevées d'une part pour les composés 2,2-DMB et 2,3-DMB et d'autre part pour le 2-MP et 3-MP, dont les optima sont atteints respectivement à 350°C et à 300°C. Cependant, on remarque que l'augmentation de la température de réaction conduit à la formation de produits de craquage (à 450°C) et à un dépôt de coke dans la zéolithe HBEA25 (à 450°C) aux dépens des isomères. En ce qui concerne le solide BEA25<sub>d</sub>, l'optimum de la sélectivité en DMB est atteint à 400°C, tandis que la sélectivité en MP augmente avec la température de réaction. D'autre part, les résultats des performances catalytiques montrent que le catalyseur BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> est le plus sélectif en DMB et en MP, suivi de BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et de BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>. On note également que l'introduction du zirconium mène à la fois à une amélioration de la sélectivité en isomères et à une baisse de la génération de composés en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>, passant de 16% pour BEA25<sub>d</sub> à 4.25% pour les catalyseurs à base de zéolithes échangées au zirconium.



**Fig. IV. 8 :** Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>



**Fig. IV. 9 :** Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA25<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

### II.1.6.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium

Afin d'expliquer les résultats obtenus de la réaction d'isomérisation du n-hexane, il est nécessaire de prendre en considération plusieurs paramètres. En effet, l'isomérisation d'alcane est une réaction nécessitant la présence d'un catalyseur bifonctionnel ayant d'une part une fonction

hydrogénante/déshydrogénante, et d'autre part une fonction acide. Dans notre étude, les fonctions sont assurées respectivement par le platine et la zéolithe bêta.

Tout d'abord, la comparaison des performances catalytiques des solides HBEA25 et BEA25<sub>d</sub> a révélé que la zéolithe commerciale HBEA25 présente une conversion d'hexane, ainsi qu'une sélectivité en isomères mono- et di-branchés désirés plus élevées. De plus, la formation de coke et de produits de craquage est plus importante dans le cas de HBEA25 que celui de BEA25<sub>d</sub>. Ce résultat peut être expliqué par la différence d'acidité de ces deux catalyseurs, ainsi que la mobilité des protons au sein de la structure. En effet, Sazama et al. [13] ont démontré que plus la zéolithe est riche en aluminium, plus la concentration des sites acides non-interactifs est importante, ce qui permet une hausse de la réactivité du catalyseur dans l'isomérisation du n-hexane. Or, l'étude par thermo-désorption de NH<sub>3</sub> a démontré une diminution significative de l'acidité totale de la zéolithe après le traitement à l'acide oxalique, due à la dissolution d'une majeure partie des sites Al de coordinence tétraédrique situés dans la charpente. Également, les résultats de l'étude par <sup>1</sup>H MAS RMN ont révélé l'absence des silanols terminaux non acides dans le cas de BEA25<sub>d</sub>. Par conséquent, la désalumination entraîne une baisse des sites acides générés par les atomes d'aluminium ainsi que la disparition des sites SiOH terminaux, conduisant alors à une limitation d'accès à l'hexane dans les canaux tridimensionnels de la zéolithe bêta, d'où les résultats observés.

Par ailleurs, l'incorporation du zirconium par échange solide dans la structure zéolithique permet une amélioration de la sélectivité en composés branchés, une légère diminution du dépôt de coke à la surface du solide et une baisse de la formation de produits en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>. Ce résultat est probablement dû au fait que les ions Zr<sup>4+</sup> jouent le rôle de sites acides de Lewis, dont la force d'acidité est plus faible que celles des atomes d'aluminium, et génèrent, comme il a été mentionné dans l'étude par TPD NH<sub>3</sub>, des sites acides faibles, ce qui contribue à une légère augmentation de l'acidité globale du solide. De plus, l'introduction du zirconium engendre aussi un réarrangement au niveau de la structure de la zéolithe, ce qui peut se traduire par une nouvelle distribution de la densité des sites de Brønsted dans le solide. Tous ces facteurs favorisent alors la production des DMB et MP, et limitent alors la formation des sous-produits indésirables.

## **II.2. Effet de la désalumination et de la désilication de la zéolithe bêta**

### **II.2.1. Etude texturale des catalyseurs à base de zéolithe bêta échangée au zirconium**

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, et BEA25<sub>ds</sub> (Fig.IV.10 (a)) sont de type I pour des pressions P/P<sub>0</sub> faibles et de type IV/II pour des pressions relatives supérieures à 0.6 selon le classement de l'IUPAC [3]. Toutefois, le remplissage des multicouches dans le cas de BEA25<sub>ds</sub> a lieu à une pression P/P<sub>0</sub> plus élevée que celle du solide BEA25<sub>d</sub>, avec une quantité adsorbée

de N<sub>2</sub> plus importante pour le matériau ayant subi un traitement acido-basique. Également, les isothermes de ces catalyseurs présentent des boucles d'hystérésis de type H3. Cependant, on remarque que celle-ci est plus large dans le cas de BEA25<sub>ds</sub> comparé à BEA25<sub>d</sub>. Ceci suggère donc que des mésopores de taille différente ont été formés lors du traitement alcalin de la zéolithe HBEA25. Par ailleurs, la distribution poreuse des solides BEA25<sub>d</sub>, et BEA25<sub>ds</sub> (Fig.IV.10 (b)), montre la présence de deux types de pores dans les matériaux. Concernant le solide BEA25<sub>ds</sub>, celle-ci révèle la présence de mésopores de taille supérieure (150 Å) à ceux de BEA25<sub>d</sub> (93 Å) ainsi que la formation de macropores centrés à 515 Å. Il semble alors que la désalumination/désilication de HBEA25 engendre d'une part des mésopores de taille importante, et d'autre part provoque un effondrement partiel des mésopores (centrés à 460 Å) probablement dû à la dissolution d'une majeure partie du silicium de la structure, d'où la présence de macropores dans la matrice zéolithique.

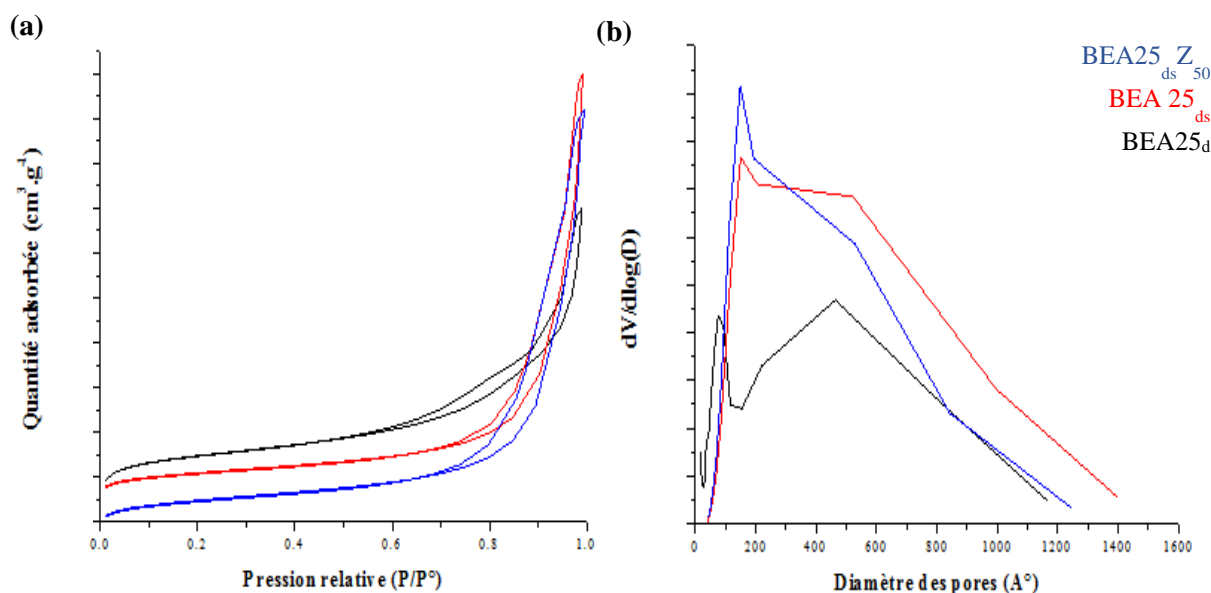


Fig. IV. 10: Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub>, et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

L'examen du Tableau IV.5 montre une baisse considérable à la fois de 79 % de la surface spécifique, et de 40% de la surface externe à lors du traitement acido-basique de HBEA25. On note également la disparition de la surface microporeuse pour le catalyseur BEA25<sub>ds</sub>. De plus, la comparaison des propriétés texturales des deux solides BEA25<sub>d</sub> et BEA25<sub>ds</sub> indique une hausse du volume poreux dû à celle du volume mésoporeux lors du post-traitement acido-basique de la zéolithe HBEA25. Ceci nous mène à dire que l'effondrement total des micropores présents et leur conversion en mésopores et macropores et probablement dû à la durée du traitement acido-basique (2h).

Par ailleurs, l'isotherme ainsi que la distribution poreuse de BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> sont identiques à ceux de BEA25<sub>ds</sub>, ce qui signifie que l'introduction du zirconium par échange solide dans la charpente zéolithique n'entraîne pas de modification dans la texture du solide. Les résultats présents dans le

Tableau IV.5 montrent que l'introduction des ions  $Zr^{4+}$  engendre une augmentation de 15% de  $S_{BET}$ , sans modification du volume poreux. Ceci suggère alors que le zirconium est introduit dans la structure de la zéolithe HBEA25.

**Tableau IV. 5 :** Propriétés texturales des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub>, et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Catalyseurs	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{ext}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{mic}$ (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> /g)
<b>BEA25<sub>d</sub></b>	531	189	342	0.54	0.15	0.39
<b>BEA25<sub>ds</sub></b>	114	114	0	0.73	0	0.73
<b>BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub></b>	131	131	0	0.73	0	0.73

## II.2.2. Etude structurale de la zéolithe à base de bêta désaluminée échangée au zirconium

### II.2.2.1. Etude des spectres <sup>27</sup>Al RMN MAS

L'examen des spectres <sup>27</sup>Al RMN MAS du catalyseur BEA25<sub>ds</sub> (Fig.IV.11), montre la présence d'un seul signal situé à 45 ppm relatif aux Al-tétracoordonnés de la structure zéolithique. Comparés aux spectres des solides HBEA25 et BEA25<sub>d</sub>, on remarque un shift important de ce signal vers des valeurs inférieures. Ce phénomène peut être expliqué par une faible résonance quadripolaire des atomes d'aluminium de coordinence tétraédrique dans la charpente de la zéolithe. On remarque également une baisse significative à la fois de l'intensité et de la symétrie du signal caractéristique des espèces AlO<sub>4</sub>. La diminution de l'intensité du pic peut être expliquée par le fait que la zéolithe bêta subit un traitement à l'acide oxalique après l'étape de la désilication, entraînant une dissolution supplémentaire des Al-tétracoordonnés de la charpente. Ceci par conséquent peut modifier en partie la structure de ces sites, d'où la baisse de symétrie observée de ce pic. On note également pour le cas des solides à base de zéolithe bêta post-traitée l'absence de signal à 0 ppm correspondant aux atomes d'aluminium extra-charpente. Ceci signifie que le traitement avec de NaOH de la zéolithe bêta ne provoque pas de migration des espèces AlO<sub>4</sub> vers des sites octaédriques.

D'autre part, le spectre <sup>27</sup>Al RMN MAS du catalyseur BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> est identique à celui de BEA25<sub>ds</sub>. On en déduit donc que l'introduction du zirconium dans la zéolithe bêta 25 post-traitée n'engendre aucun changement dans l'environnement des atomes d'aluminium présent dans le matériau. En effet, Antunes



et al. [14] ont rapporté que l'échange solide au zirconium de la zéolithe bêta post-traitée n'affecte pas de manière significative les sites Al de la structure principale.

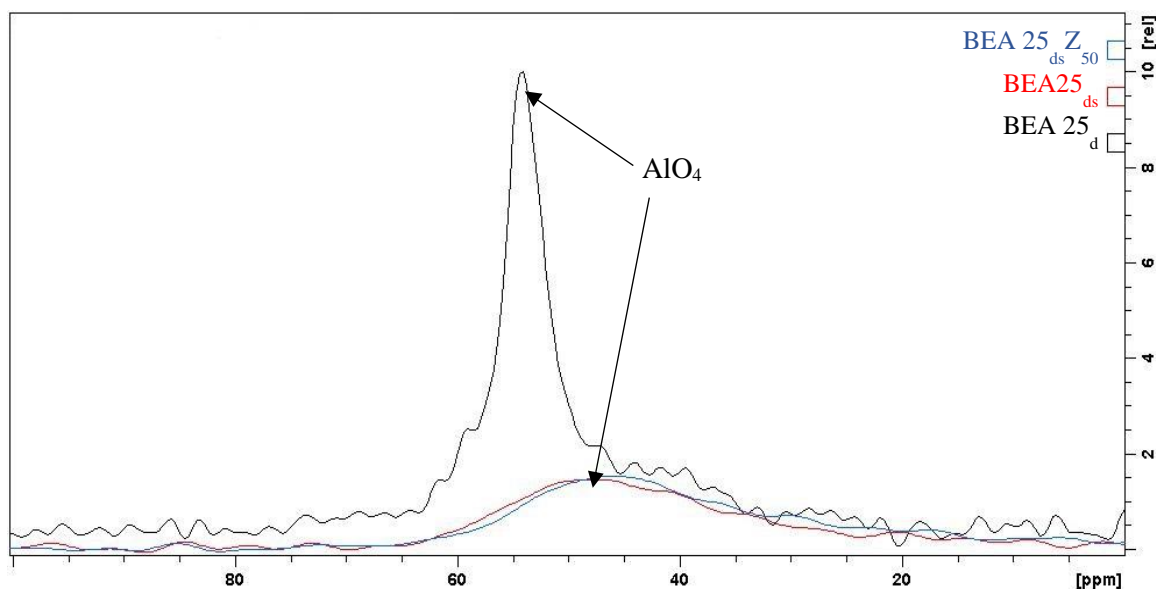


Fig. IV. 11: Spectres normalisés  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub>, et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

### II.2.2.2. Etude des spectres $^{29}\text{Si}$ RMN MAS

Les spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>ds</sub>, et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> (Fig.IV.12) indiquent la présence d'un seul signal large et de très faible intensité centré à -110 ppm caractéristique des espèces Si(OAl). Les signaux relatifs aux sites Si(2Al) et Si(1Al) sont totalement absents des spectres de ces solides comparés à BEA25<sub>d</sub>. Ce résultat montre que le traitement acido-basique de la zéolithe bêta conduit à la dissolution de la totalité du silicium de la structure et également de la majeure partie des sites Si(OAl). Tarach et al.[15] ont également étudié l'effet du traitement alcalin sur la zéolithe bêta. Ce traitement a été effectué sur une zéolithe dont le ratio Si/Al =22, à une température de 65°C pendant 30 min. L'étude par  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS montre que pour BEA22 post-traitée, le signal correspondant aux sites Si(OAl) a une plus faible intensité que la zéolithe mère. Cependant, le pic caractéristique du silicium de la charpente demeure inchangé. Ce résultat est dû au fait que les sites  $\text{AlO}_4^-$  stabilisent les atomes de Si voisins, par répulsion des ions  $\text{OH}^-$ , ce qui conduit à la dissolution essentiellement des atomes Si(OAl). Dans notre cas, il semble que d'une part le temps de contact entre la zéolithe et la solution alcaline (2h) impacte fortement sur l'environnement du silicium. D'autre part, l'étude par  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>ds</sub>, et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>a démontré une importante diminution des sites Al-tétracoordinés de la structure zéolithique. Par conséquent, les sites Si(1Al) sont alors moins stables, ce qui facilite leur élimination par les ions  $\text{OH}^-$ .

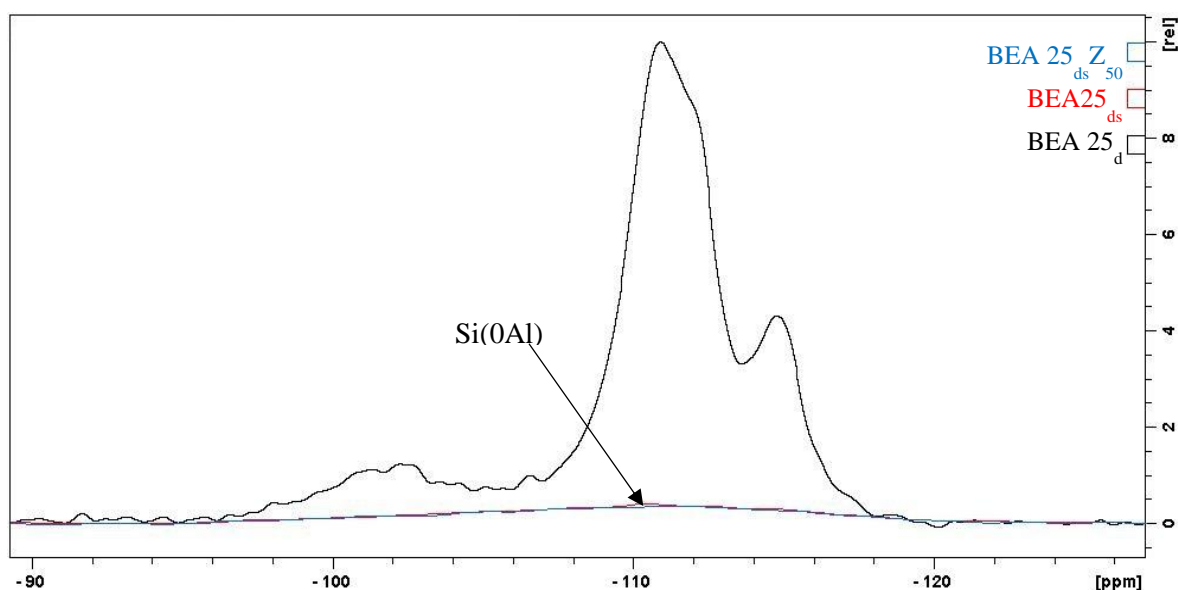


Fig. IV. 12 : Spectres normalisés  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs HBEA25, BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

### II.2.2.3 Etude des spectres $^1\text{H}$ RMN MAS

Le spectre  $^1\text{H}$  RMN MAS du catalyseur BEA25<sub>ds</sub>, représenté dans la Fig.IV.13, montre la présence de cinq signaux. Le premier pic de très faible intensité se trouvant à 4.7 ppm est caractéristique des sites acides de Brønsted pontés aux sodalites [10]. Par la suite, le second pic se trouvant à 3.5 ppm est relatif aux espèces Si-OH-Al liés aux unités structurelles larges [10]. Le troisième signal, large et de faible intensité correspond aux groupes OH liés aux AIER. On remarque également la présence des deux autres signaux situés à 2.1, 1.5 ppm relatifs aux SiOH se trouvant à la surface externe ou dans les sites de défauts de la charpente[5,9]. Enfin, le cinquième signal situé à 0.8 ppm attribué à AlOH localisé dans les larges cages ou encore à la surface externe des particules du solide [10]. La comparaison des spectres des catalyseurs BEA25<sub>d</sub> et BEA25<sub>ds</sub> met en évidence l'absence du signal à 7.1 ppm correspondant aux groupements hydroxyls impliqués dans des liaisons hydrogène perturbées avec les atomes d'oxygène voisins dans le cas de BEA25<sub>ds</sub> [10]. Ce résultat montre alors que le traitement avec NaOH de la zéolithe bêta n'engendre aucune perturbation au niveau des liaisons Si-OH-Al de la zéolithe mère. Cependant, la baisse considérable de l'intensité du pic situé à 4.7 ppm ainsi que son rétrécissement montre que la désalumination/désilication de la zéolithe HBEA25 provoque une forte réduction de la concentration des protons labiles de la charpente. De plus, l'apparition des signaux à 2.2, et 1.5 ppm montre que le traitement acido-basique de HBEA25 conduit à la création de défauts additionnels au sein de la structure zéolithique par les groupes SiOH [16].

Par ailleurs, le spectre  $^1\text{H}$  RMN MAS de BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> présente les mêmes signaux que BEA25<sub>ds</sub> à l'exception des pics à 3.5 et 1.5 ppm. Ce résultat montre que l'introduction du zirconium dans la zéolithe

BEA25 post-traitée entraîne la disparition à la fois des silanols se trouvant dans les sites de défauts de la charpente, et des sites Si-OH-Al. On note également une augmentation du signal à 0.8 ppm associé aux groupements OH liés à un métal. Ceci suggère alors que l'échange solide avec le zirconium incorporé forme des liaisons Zr-OH et probablement Si-OH-Zr.

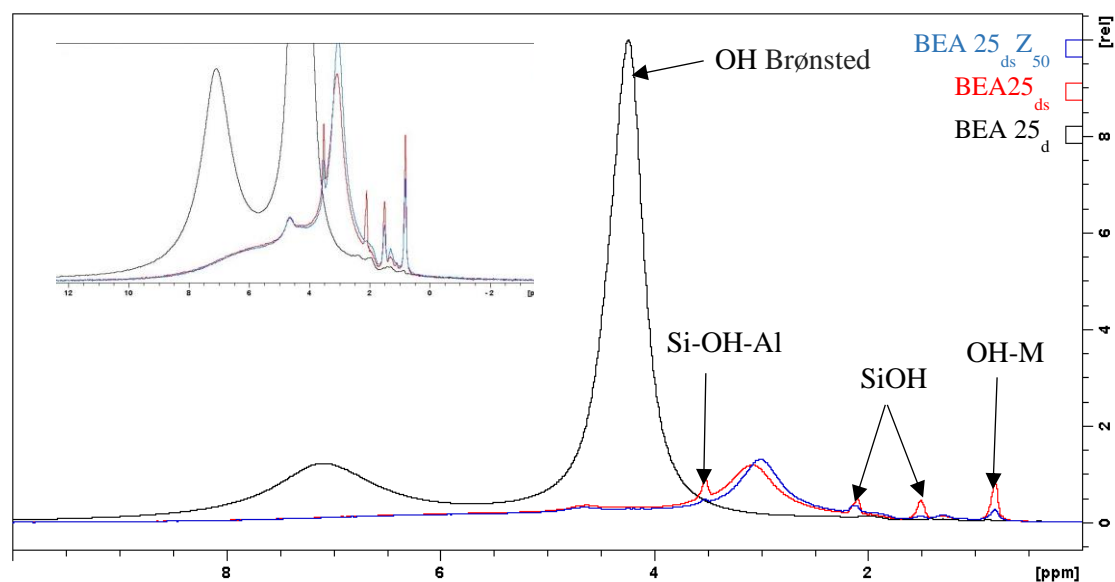


Fig. IV. 13: Spectres normalisés  $^1\text{H}$  RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

### II-2.3. Etude par du rapport Si/Al par Spectrométrie photoélectronique X (XPS) et $^{29}\text{Si}$ RMN MAS

L'examen des résultats rassemblés dans le Tableau IV.6 montre que le ratio Si/Al des catalyseurs BEA25<sub>ds</sub> et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> ne peut pas être déterminé à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS. Ceci est dû au fait que les spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de ces solides indiquent uniquement la présence des espèces Si(OAl). Toutefois, en se basant sur le rapport déduit à partir des spectres XPS de BEA25<sub>ds</sub>, on remarque que celui-ci diminue lorsque l'on applique un traitement acido-basique à la zéolithe HBEA. Ceci nous mène à dire que la désaluminatation/désilication de la zéolithe bêta provoque la dissolution d'une majeure partie du silicium de la charpente et la génération de groupements Si(SiO)<sub>4</sub>. Ces derniers semblent alors se trouver à la surface d'un noyau constitué principalement de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par ailleurs, l'introduction du zirconium dans la zéolithe entraîne une baisse du rapport Si/Al. Ceci suggère que l'incorporation des ions Zr<sup>4+</sup> dans la zéolithe conduit à un réarrangement dans la structure, qui se traduit par une migration des atomes d'aluminium des pores vers les sites de défauts occupés auparavant par les groupements silanols. Ces derniers forment alors avec le zirconium introduit des liaisons de type Si-O-Zr, ce qui est en accord avec les résultats observés dans l'étude par  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS et  $^1\text{H}$  RMN MAS.

Tableau IV. 6 : Rapport Si/Al des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub>, et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Catalyseurs	Rapport Si/Al <sup>a</sup>	Rapport Si/Al <sup>b</sup>
BEA25 <sub>d</sub>	70	263
BEA25 <sub>ds</sub>	Non déterminé	67
BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub>	Non déterminé	43.7

a : ratio Si/Al calculé à partir des spectres <sup>29</sup>Si RMN MAS

b : ratio Si/Al calculé à partir des spectres XPS

## II.2.4. Etude de l'acidité par thermo-désorption de NH<sub>3</sub>

Le thermogramme de BEA25<sub>ds</sub> (Fig.IV.14) met en évidence la présence de trois types d'acidité : une acidité faible (100°C-510°C), une acidité moyenne (250°C-510°C) et une acidité forte (400°C-700°C). Les températures de désorption de NH<sub>3</sub> pour BEA25<sub>ds</sub> sont identiques à celles de BEA25<sub>d</sub>.

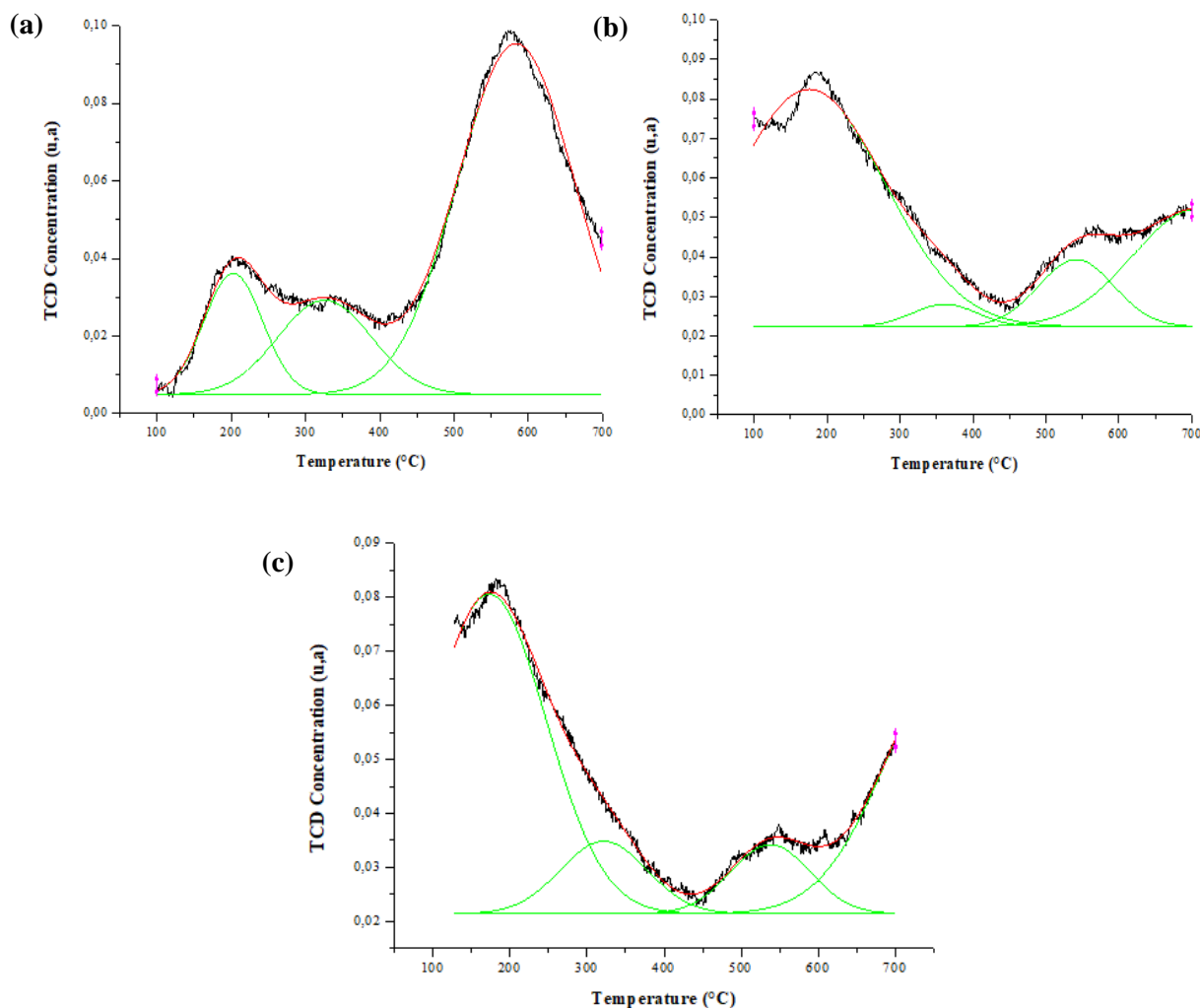


Fig. IV. 14 : Thermogrammes déconvolués des catalyseurs (a)BEA25<sub>d</sub>, (b) BEA25<sub>ds</sub>, (c) BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Toutefois, les résultats rassemblés dans le Tableau IV.7 montrent une chute de 77% du nombre total de sites acides, de 88% du nombre de sites acides forts et de 96% des sites acides moyens dans le solide BEA25<sub>ds</sub> comparé à BEA25<sub>d</sub>. De plus, on remarque que la concentration des sites acides faibles est légèrement supérieure passant ainsi de 0.016 mmol.g<sup>-1</sup> à 0.019 mmol.g<sup>-1</sup> respectivement pour BEA25<sub>d</sub> et BEA25<sub>ds</sub>. En effet, le traitement acido-basique de la zéolithe HBEA25 entraîne d'une part la dissolution des espèces AlO<sub>4</sub> qui constituent les sites acides forts, et d'autre part génèrent des silanols isolés se trouvant dans les sites de défauts de charpente, qui représentent alors les sites acides faibles[16]. Ces résultats rejoignent donc ceux des études par <sup>1</sup>H, <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si RMN MAS.

L'introduction du zirconium dans la structure zéolithique provoque également dans un premier lieu une diminution considérable de la concentration des sites acides faibles et dans un second lieu une légère hausse du nombre de sites acides moyens. Ceci suggère donc que les ions Zr<sup>4+</sup> incorporés, dont l'acidité reste inférieure à celle de Al<sup>3+</sup> soient impliqués dans des liaisons mettant en jeu les groupements SiOH situés dans les sites T vacants de la structure.

**Tableau IV. 7** : Nombre total de sites acides des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub>, et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Catalyseurs	Nombre de sites acides faibles (mmol.g <sup>-1</sup> )	Nombre de sites acides moyens (mmol.g <sup>-1</sup> )	Nombre de sites acides forts (mmol.g <sup>-1</sup> )	Total des sites acides (mmol.g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
BEA25 <sub>d</sub>	0.016	0.02	0.094	0.13
BEA25 <sub>ds</sub>	0.019	0.0008	0.01	0.03
BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub>	0.009	0.001	0.01	0.02

## II.2.5. Etude de l'effet du zirconium par UV-visible

L'examen des spectres UV-visible des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, représentés sur la Fig.IV.15, révèle l'absence de bande à 240 nm relative à l'oxyde de zirconium[8,9]. Ce résultat suggère alors que l'incorporation du zirconium par échange solide, n'entraîne pas de formation de particules d'oxyde de zirconium. Celui-ci est probablement introduit sous la forme de particules isolées de métal, ou de sites acides de Lewis tétra-coordonnés à la structure zéolithique.

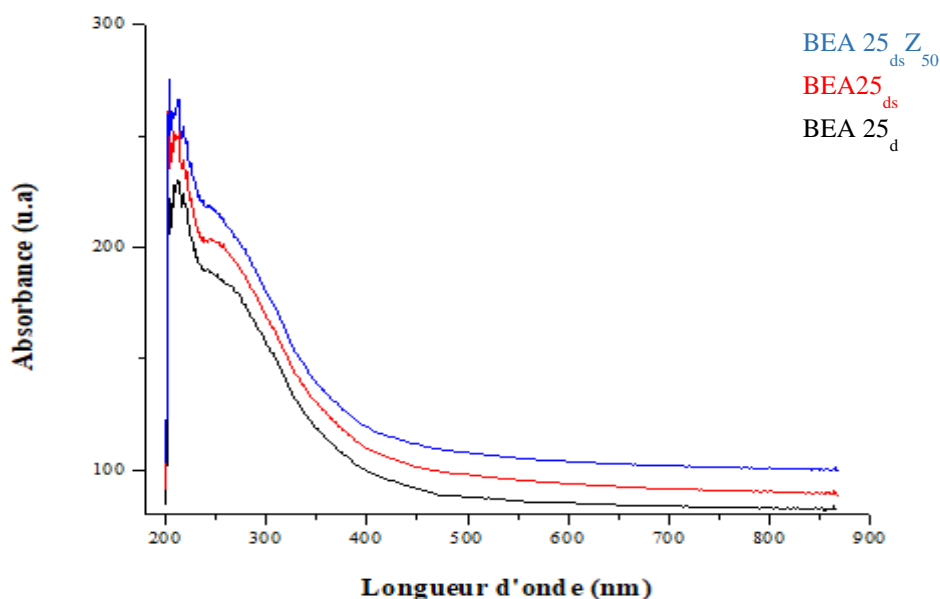


Fig. IV. 15: Spectres UV-visible des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

## II.2.6. Performances catalytiques dans la réaction d'isomérisation du n-hexane

Les performances catalytiques des solides BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub> et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> lors de la réaction d'isomérisation du n-hexane sont représentés dans la Fig.IV.16. On remarque tout d'abord que, par rapport à BEA25<sub>d</sub>, la conversion du n-hexane est plus faible dans le cas de BEA25<sub>ds</sub>, passant respectivement de 80% à 27%. Pour le cas de BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, la conversion d'hexane est trois fois plus importante que celle de BEA25<sub>ds</sub>.

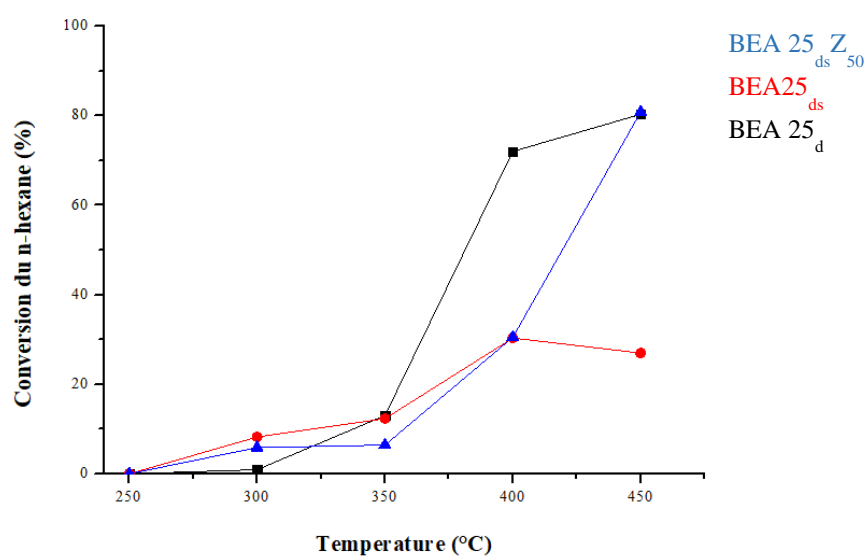


Fig. IV. 16 : Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub> et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Les résultats des sélectivités en DMB et MP, représentés dans la Fig.IV.17, montrent que la zéolithe BEA25<sub>d</sub> présente la sélectivité plus importante en composés dibranchés pour les températures comprises entre 300 et 400°C, et la sélectivité la plus élevée en composés monobranchés tout au long de la réaction, comparé à BEA25<sub>ds</sub>. Cependant, on observe que le solide BEA25<sub>d</sub> génère le plus de composés en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> avec également une hausse du dépôt de coke à la surface de celui-ci (Fig.IV.18) pour des températures supérieures à 350°C. Par ailleurs, le catalyseur BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> semble montrer des performances catalytiques meilleures que celles de BEA25<sub>ds</sub> à 450°C, avec une meilleure sélectivité en DMB et en MP. Toutefois, on remarque que la formation de sous-produits ainsi que de coke (à partir de 450°C) est plus importante pour BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> que pour BEA25<sub>ds</sub>.

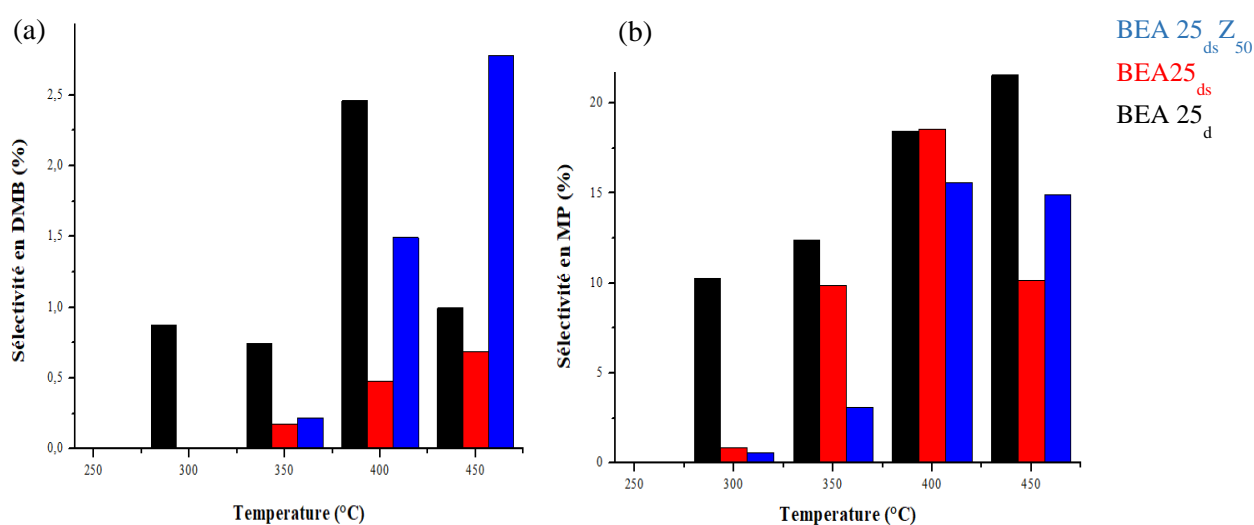


Fig. IV. 17 : Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub> et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

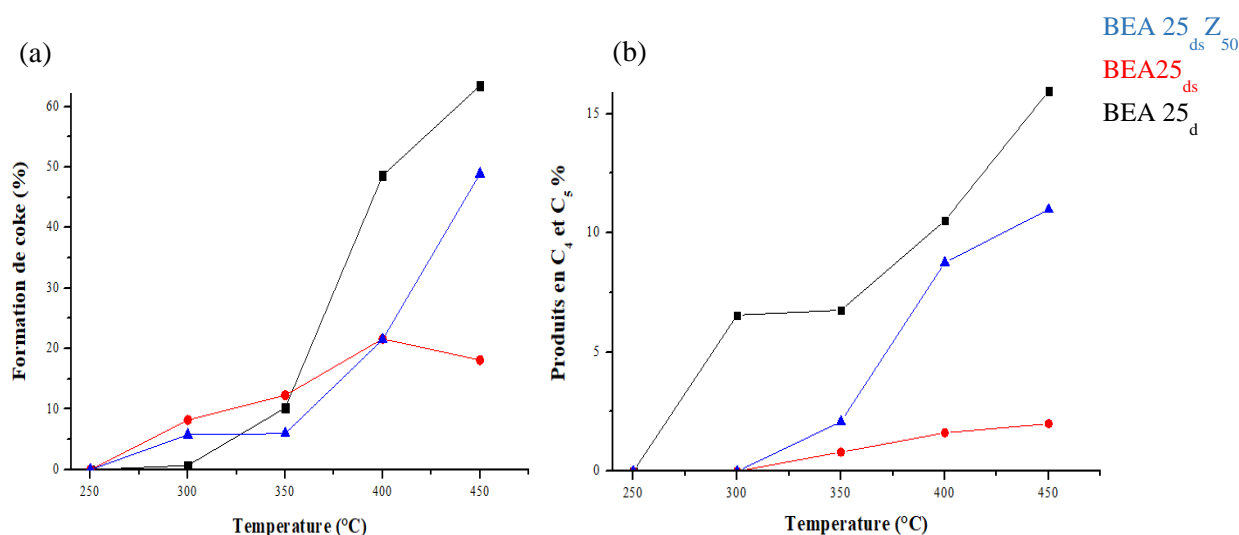


Fig. IV. 18 : Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>, BEA25<sub>ds</sub> et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

### II.2.6.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium

La différence des performances catalytiques entre les solides BEA25<sub>d</sub> et BEA25<sub>ds</sub> peut être expliquée tout d'abord par le fait que le traitement acido-basique de la zéolithe bêta conduit à une diminution considérable du nombre total de sites acides dans le matériau. En effet, les études par <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si et <sup>1</sup>H RMN MAS ont démontré que la désalumination/désilication de HBEA25 entraîne la dissolution des sites AlO<sub>4</sub> de la structure, générant ainsi des groupements silanols, qui occupent les sites de défauts additionnels de la zéolithe. Malgré cette baisse importante de l'acidité globale, le catalyseur BEA25<sub>ds</sub> présente une légère augmentation des sites acides faibles due aux groupements SiOH formés lors du post-traitement. Ainsi, l'équilibre de la réaction d'isomérisation de l'hexane est déplacé dans le sens de la formation des isomères désirés avec une limitation à la fois de la production des composés de craquage et de la formation de coke à la surface du solide.

D'autre part, l'introduction du zirconium dans la zéolithe permet d'améliorer la conversion de l'hexane et une meilleure sélectivité en DMB. Toutefois, l'incorporation des ions Zr<sup>4+</sup> favorise la formation de sous-produits, le dépôt de coke et diminue la sélectivité en composés mono-branchés. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le zirconium incorporé dans la charpente zéolithique provoque une baisse des sites acides faibles, due à la disparition des silanols situés dans les sites de défauts de la structure. Ces groupements sont alors engagés dans des liaisons du type Si-O-Zr, qui semblent être responsables de la légère augmentation des sites acides moyens. Par conséquent, cette hausse oriente la réaction d'isomérisation de l'hexane dans le sens de production de DMB et semble être en faveur des réactions secondaires.

## II.3. Etude comparative de l'effet du ratio Si/Al de la zéolithe bêta

### II.3.1. Etude texturale des catalyseurs à base de zéolithe bêta échangée au zirconium

Les isothermes des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> représentés sur la Fig.IV.19 sont de type I pour des pressions P/P<sub>0</sub> inférieures à 0.7, puis de type II/IV pour des pressions relatives supérieures à 0.7, selon la classification de l'IUPAC [3]. De plus, les isothermes de BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> présentent une boucle d'hystérésis de type H4 caractéristique de zéolithes ayant soit des agrégats de cristaux, soit contenant des mésopores [3]. On note également que les catalyseurs BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> présentent une distribution poreuse bimodale composée de deux types de mésopores : des mésopores de faible taille centré 53 Å et d'autres de taille moyenne centré à 100 Å pour BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> et de taille importante centré à 460 Å pour BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>. En comparant les distributions poreuses de ces solides à celles leurs homologues, on remarque que les traitements acides et acido-



basiques n'affecte pas les mésopores de faible taille lorsque le rapport Si/Al est élevé, ce qui suggère qu'une augmentation du ratio est en faveur de la stabilisation de ce type de mésopores.

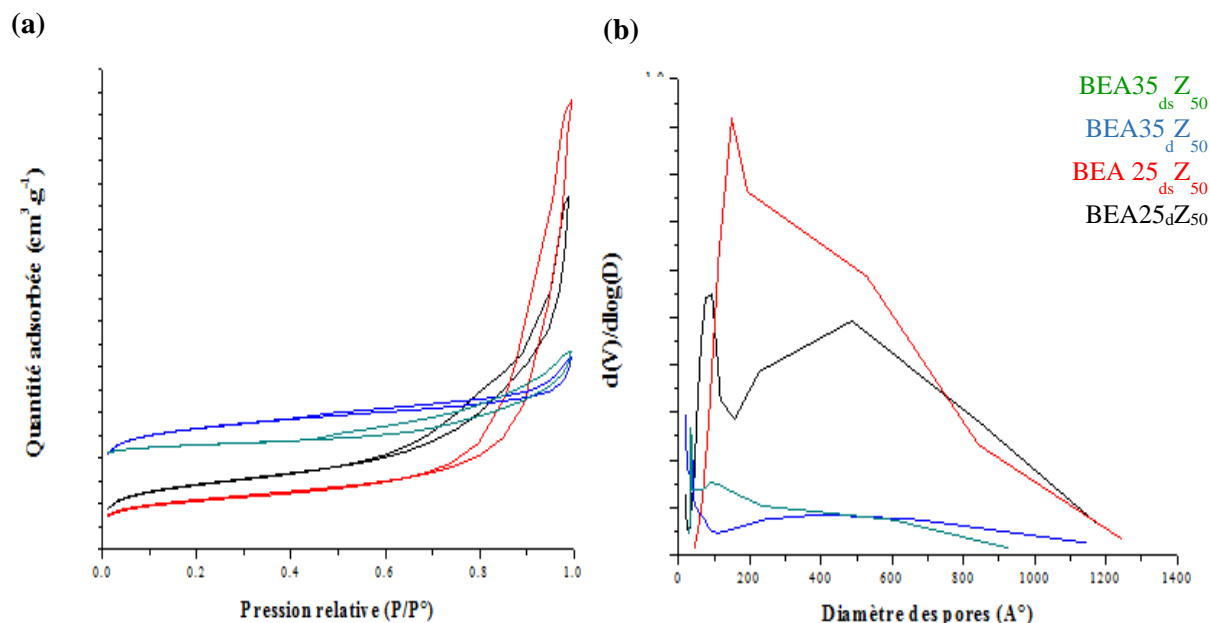


Fig. IV. 19 : Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

L'examen des résultats rassemblés dans le Tableau IV.8 montrent que les catalyseurs BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> ont une surface spécifique ainsi qu'une surface externe inférieures à celles de BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>. On note également que les volumes mésoporeux sont plus faibles dans le cas où le ratio Si/Al augmente.

Tableau IV. 8 : Propriétés texturales des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Catalyseurs	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> /g)
BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	545	195	350	0.56	0.15	0.41
BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub>	131	131	0	0.73	0	0.73
BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	540	182	358	0.19	0.15	0.04
BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub>	66	66	0	0.18	0	0.18

### II.3.2. Etude structurale de la zéolithe à base de bêta désaluminée échangée au zirconium

### II.3.2.1. Etude des spectres $^{27}\text{Al}$ RMN MAS

La comparaison des spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> représentés sur la Fig. IV.20 montre une diminution importante de l'intensité du signal situé à 54 ppm caractéristique des espèces  $\text{AlO}_4^-$  lorsque le ratio Si/Al augmente. En effet, la zéolithe bêta 35 mère présente une concentration d'aluminium plus faible que son homologue HBEA25. Par conséquent, l'extraction des atomes d'aluminium de la charpente par les ions oxalate est facilitée, d'où le résultat obtenu.

On remarque également que le signal relatif à Al tétraédrique est plus large et de symétrie moindre dans le cas du solide BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> que dans celui de BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>. Ceci suggère que le traitement acido-basique de la zéolithe bêta 35 affecte la géométrie des sites tétraédriques occupés par les atomes d'Al et se traduit probablement par une distorsion de ces sites.

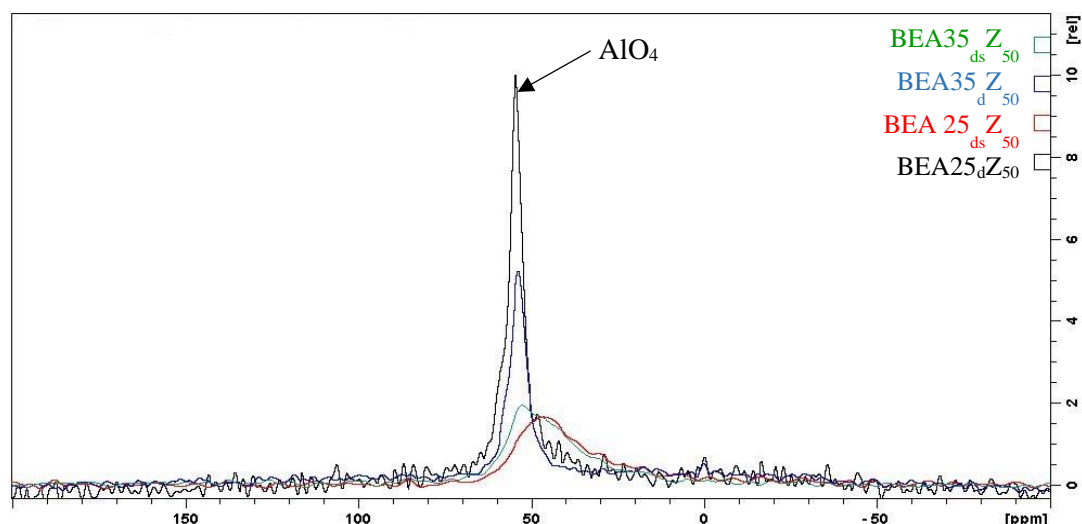


Fig. IV. 20: Spectres normalisés  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

### II.3.2.2. Etude des spectres $^{29}\text{Si}$ RMN MAS

Les spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> sont représentés sur la Fig. IV.21. On remarque que le spectre du solide BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> présente deux signaux principaux. Le premier signal situé à -112 ppm correspond aux espèces  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ . Le second signal est situé à -102 ppm, caractéristique des sites  $\text{Si}(1\text{Al})$ .

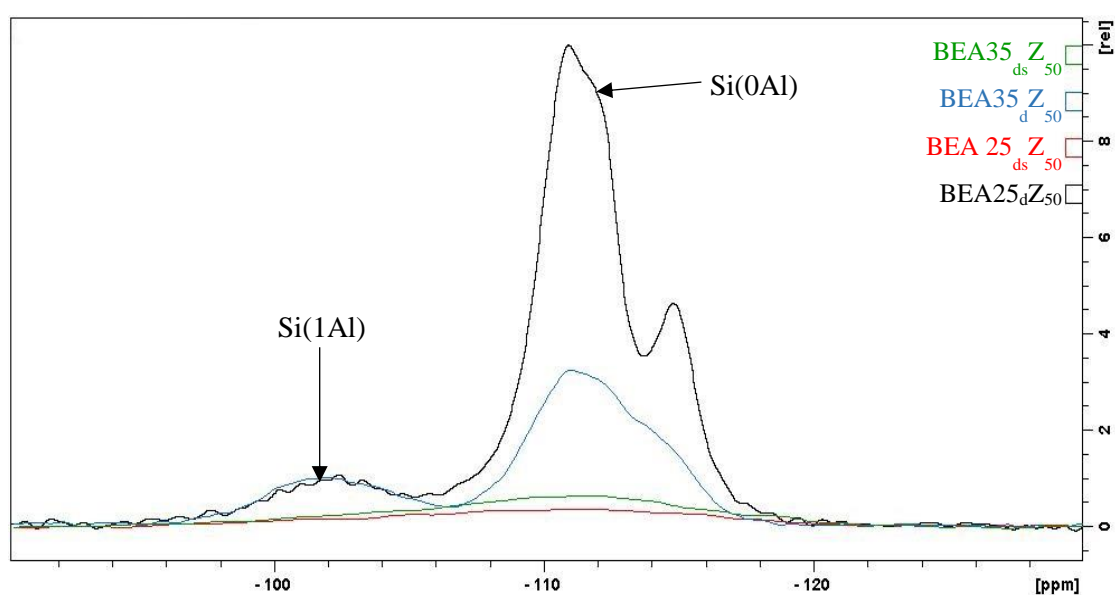


Fig. IV. 21 : Spectres normalisés <sup>29</sup>Si RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

La comparaison des spectres des solides BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> ainsi que l'examen du Tableau IV.9 mettent en évidence dans un premier temps l'absence des liaisons du type Al-OSi-Al. En effet, les résultats de l'étude par <sup>27</sup>Al RMN MAS a démontré qu'une dissolution importante des Al-tétraédriques a lieu lors du traitement acide pour un rapport Si/Al élevé. Par conséquent, le zirconium incorporé dans la zéolithe HBEA35 post-traitée ne provoque pas de migration des atomes d'aluminium de la charpente vers d'autres sites T, contrairement à HBEA25. Par ailleurs, les spectres des solides BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> sont similaires et présentent un seul signal large et de très faible intensité centré à -111 ppm caractéristique des espèces Si(0Al). En effet, tout comme son homologue HBEA 25, le traitement acido-basique impacte de la même manière l'environnement des atomes de silicium de la zéolithe HBEA35. Ce résultat est dû à la durée du traitement qui semble être très importante, ce qui conduit à la dissolution d'une majeure partie des espèces AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, responsables de la stabilité des atomes Si présents dans la structure zéolithique [15].

Tableau IV. 9 : Pourcentage des différents sites Si calculés à partir des spectres <sup>29</sup>Si RMN MAS des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Catalyseurs	BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub>	BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub>
Si (0Al) %	69.3	74.4	100	100
Si (1Al) %	26.2	25.9	-	-
Si (2Al) %	4.5	-	-	-

### II.3.2.3 Etude des spectres $^1\text{H}$ RMN MAS

Les spectres  $^1\text{H}$  RMN MAS des catalyseurs  $\text{BEA}_{35\text{d}}\text{Z}_{50}$  et  $\text{BEA}_{35\text{ds}}\text{Z}_{50}$  (Fig.IV.22) indiquent la présence d'un premier signal intense et large à 4.7 ppm relatif aux protons labiles des sites Si-OH-Al se trouvant dans les sodalites [10]. Un deuxième signal, épaulé au premier, se situe à 3.9 ppm caractéristique des groupements Si-OH-Al situés dans les unités structurales larges [5,6]. De plus, on observe la présence de pics se trouvant à 2.2 et 1.3 ppm, correspondants aux SiOH situés soit à la surface externe du matériau ou dans les sites de défauts de la charpente [10]. Un dernier pic centré à 0.8 ppm est, quant à lui, relatif aux groupements hydroxyls pontés à un métal, probablement le zirconium introduit [10]. L'examen des spectres  $^1\text{H}$  RMN MAS représentés dans la Fig.IV.22a démontré d'une part, une augmentation importante de l'intensité du signal relatif aux espèces Si-OH-Al pour les catalyseurs  $\text{BEA}_{35\text{d}}\text{Z}_{50}$  et  $\text{BEA}_{35\text{ds}}\text{Z}_{50}$  comparés à leurs homologues  $\text{BEA}_{25\text{d}}\text{Z}_{50}$ , et  $\text{BEA}_{25\text{ds}}\text{Z}_{50}$ . Ceci suggère alors que le post-traitement de la zéolithe HBEA35 conduit à la dissolution des espèces SiOH, engendrant alors la hausse de l'intensité du signal relatif aux sites Si-OH-Al. De plus, l'élargissement du pic caractéristique des sites Si-OH-Al pour les solides  $\text{BEA}_{35\text{d}}\text{Z}_{50}$  et  $\text{BEA}_{35\text{ds}}\text{Z}_{50}$  démontre qu'une hausse du ratio Si/Al semble favoriser la mobilité des protons se trouvant dans la structure de la zéolithe bêta. D'autre part, les signaux attribués aux groupements silanols sont plus intenses dans le cas de  $\text{BEA}_{35\text{d}}\text{Z}_{50}$  que son homologue  $\text{BEA}_{25\text{d}}\text{Z}_{50}$ . Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'extraction de l'aluminium de la charpente zéolithique par l'acide oxalique provoque la génération d'un nombre plus important de groupements silanols lorsque le rapport Si/Al est élevé. Ce résultat rejoint donc celui de l'étude par  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS, dans lequel une hausse de la concentration des espèces Si(OAl) est observée, passant ainsi de 25.1% à 74.4% respectivement pour  $\text{BEA}_{25\text{d}}\text{Z}_{50}$  et  $\text{BEA}_{35\text{d}}\text{Z}_{50}$ . Ainsi l'augmentation du ratio Si/Al conduit à une élévation des sites de défauts dans le matériau. Également, la comparaison des spectres de solides  $\text{BEA}_{25\text{ds}}\text{Z}_{50}$  et  $\text{BEA}_{35\text{ds}}\text{Z}_{50}$  met en évidence l'absence des signaux situés à 3.5 et 3 ppm, associés aux groupements hydroxyls pontés aux atomes d'aluminium extra-charpente. Ce résultat confirme donc ceux de l'étude par  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS, à savoir l'absence de génération d'AIEP après le traitement acido-basique de la zéolithe HBEA35.

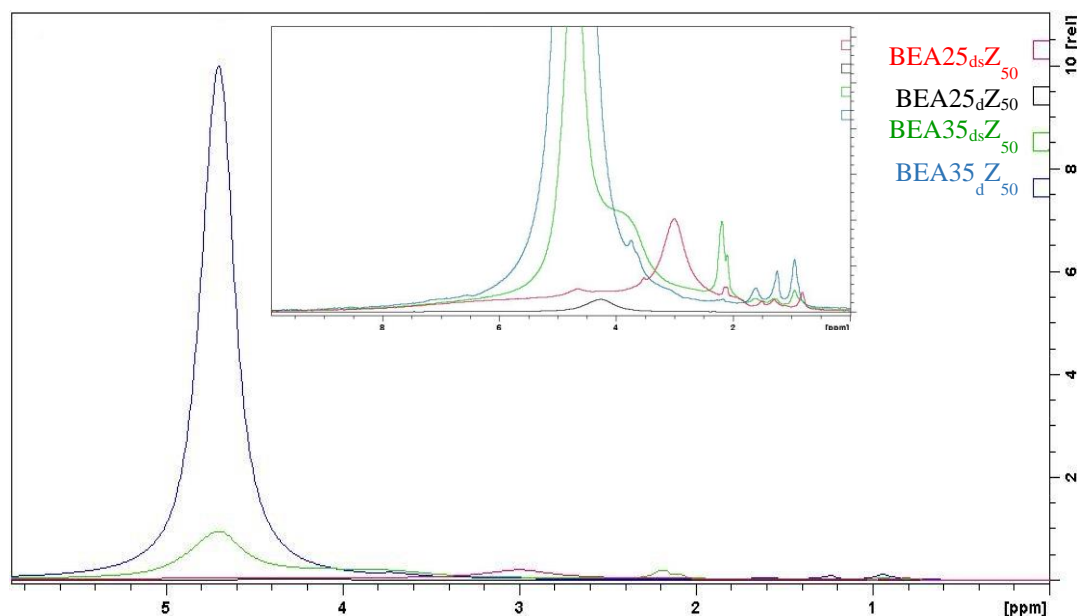


Fig. IV. 22: Spectres normalisés  $^1\text{H}$  RMN MAS des catalyseurs  $\text{BEA}_{25\text{d}}\text{Z}_{50}$ ,  $\text{BEA}_{35\text{d}}\text{Z}_{50}$ ,  $\text{BEA}_{25\text{ds}}\text{Z}_{50}$ , et  $\text{BEA}_{35\text{ds}}\text{Z}_{50}$

### II.3.3. Etude par du rapport Si/Al par Spectrométrie photoélectronique X (XPS) et $^{29}\text{Si}$ RMN MAS

Les résultats des ratio Si/Al des solides  $\text{BEA}_{25\text{d}}\text{Z}_{50}$ ,  $\text{BEA}_{25\text{ds}}\text{Z}_{50}$ ,  $\text{BEA}_{35\text{d}}\text{Z}_{50}$  et  $\text{BEA}_{35\text{ds}}\text{Z}_{50}$  sont représentés dans le Tableau IV.10. Le rapport calculé à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de  $\text{BEA}_{25\text{d}}\text{Z}_{50}$  et  $\text{BEA}_{35\text{d}}\text{Z}_{50}$  est identique. Cependant, pour ces mêmes solides, le ratio déduit à partir des spectres XPS est différent. En effet, il semble qu'un réarrangement a lieu au niveau des sites d'aluminium, qui se déplacent alors des pores vers des sites de la charpente lorsque la zéolithe mère est moins riche en aluminium.

D'autre part, la rapport Si/Al pour les solides  $\text{BEA}_{25\text{ds}}\text{Z}_{50}$  et  $\text{BEA}_{35\text{ds}}\text{Z}_{50}$  ne peut être déterminé à partir de leurs spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS, car ces derniers indiquent seulement la présence des espèces  $\text{Si}(\text{OAl})$ . Toutefois, on remarque un comportement inverse pour le ratio Si/Al déduit à partir des spectres XPS. Ceci suggère que le zirconium introduit après l'échange solide provoque la migration des atomes d'aluminium des sites tétraédriques de la structure vers les pores de la zéolithe lorsque le ratio Si/Al de la zéolithe de départ augmente.

Tableau IV. 10 : Rapport Si/Al des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Catalyseurs	Rapport Si/Al <sup>a</sup>	Rapport Si/Al <sup>b</sup>
BEA25 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	16	218
BEA35 <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	17	72.9
BEA25 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub>	Non déterminé	43.7
BEA35 <sub>ds</sub> Z <sub>50</sub>	Non déterminé	65.9

a : ratio Si/Al calculé à partir des spectres <sup>29</sup>Si RMN MAS

b : ratio Si/Al calculé à partir des spectres XPS

### II.3.4. Etude de l'effet du zirconium par UV-visible

Les spectres UV-visible des solides BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> (Fig. IV.23) ne montrent pas de bande d'absorbance à 240 nm caractéristique des espèces ZrO<sub>2</sub> [14]. Ceci montre donc que l'échange solide au zirconium ne mène pas à la formation de particules d'oxyde de zirconium. Par conséquent, l'incorporation du zirconium dans la structure zéolithique permet la formation soit de particules isolées de métal, soit des sites acides de Lewis situés dans les sites tétraédriques de la charpente zéolithe.

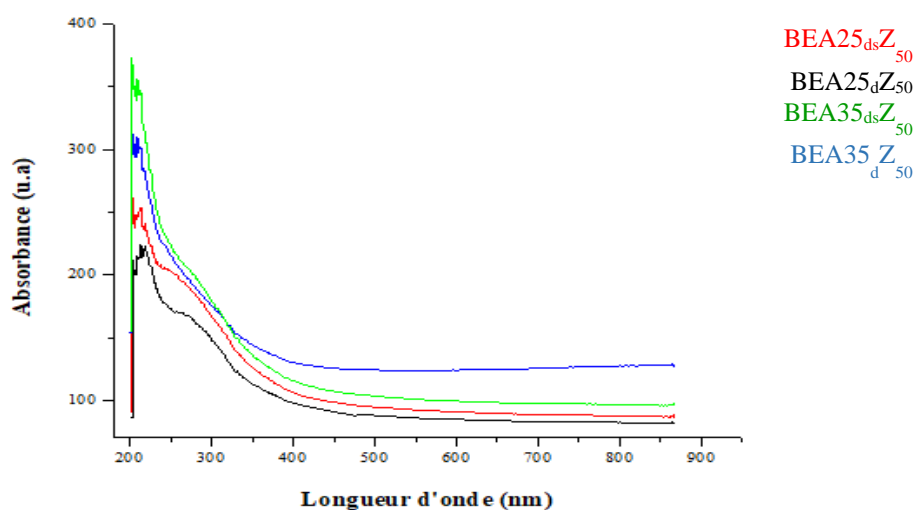
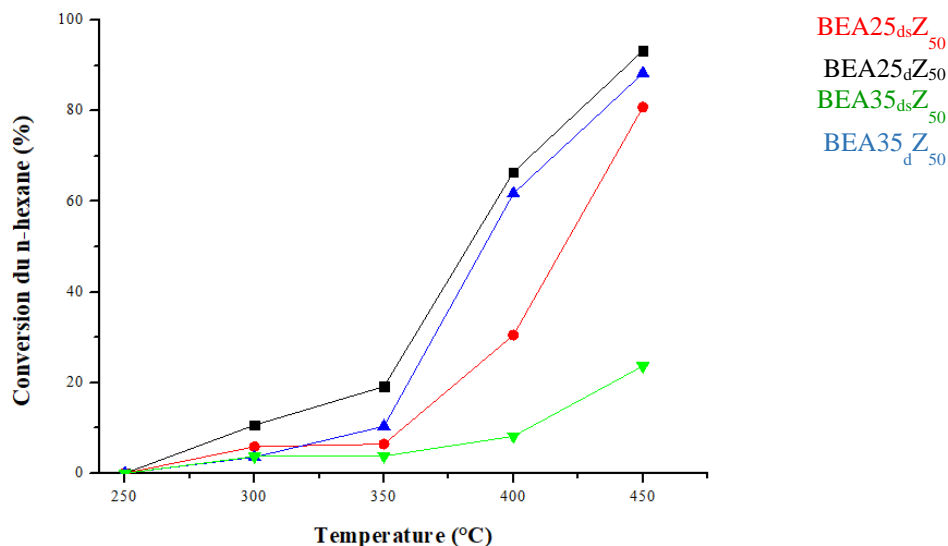


Fig. IV. 23: Spectres UV-Visible des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

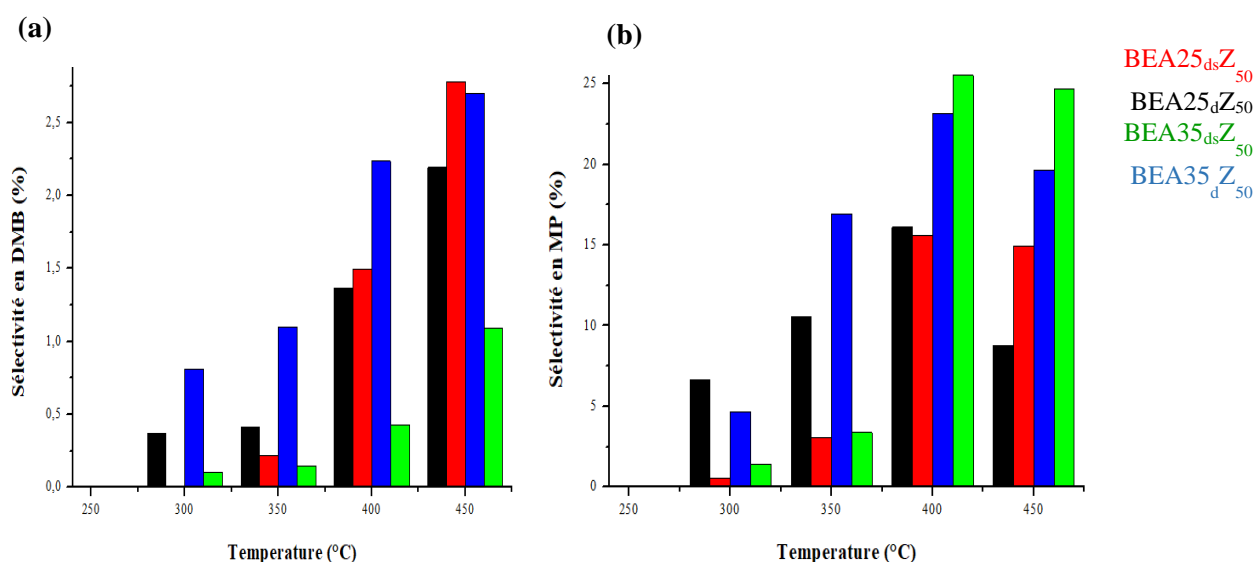
### II.3.5. Performances catalytiques dans la réaction d'isomérisation du n-hexane

Les courbes de conversion du n-hexane des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, représentés sur la Fig.IV.24, montrent que BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> présente la conversion la plus importante (93%), suivi de BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> (89%), de BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> (81%) et enfin de BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> (24%).



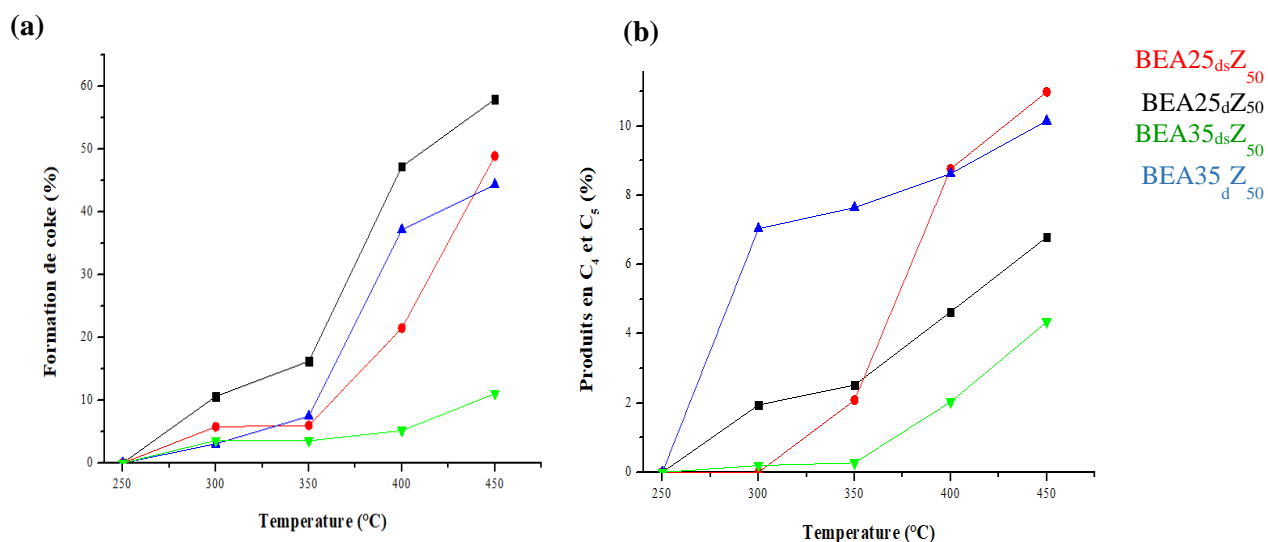
**Fig. IV. 24:** Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

L'examen des résultats de sélectivités en DMB des solides BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> (Fig.IV.25 (a)) montre que BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> est le plus sélectif en composés di-branchés pour des températures comprises entre 300 et 400°C. Le catalyseur BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> présente, quant à lui, un maximum en termes de sélectivité en DMB à 450°C (Fig.IV.25(b)). D'autre part, pour les températures supérieures à 350°C, le solide BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> est le plus sélectif en 2-méthylpentane et en 3-méthylpentane, suivi de BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> pour des températures comprises entre 400°C et 450°C.



**Fig. IV. 25:** Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

De plus, les résultats représentés sur la Fig. IV. 26 (a) montre que la formation de coke la plus importante a lieu à la surface de BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> (58%), contrairement à son homologue BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> (45%). Toutefois, on remarque que la proportion des sous-produits (Fig. IV. 26 (b)) dans le cas de BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> est supérieure à celle de BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>. Également, la comparaison des résultats des solides BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> met en évidence que BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> semble favoriser la formation de composés en C<sub>4</sub> et en C<sub>5</sub> ainsi que le dépôt de coke à la surface du matériau.



**Fig. IV. 26:** Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>



### II.3.5.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium

Tout d'abord, les résultats des performances catalytiques de BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> présentés ci-dessus ont démontré qu'une diminution du ratio Si/Al permet une meilleure conversion du n-hexane. Cependant, il semble que cette baisse du rapport Si/Al soit en faveur de la formation de coke et de sous-produits plutôt que de la production des isomères désirés. En effet, l'étude par <sup>1</sup>H RMN MAS a démontré que le traitement à l'acide oxalique de la zéolithe HBEA35 génère un nombre plus important de groupements SiOH que dans le cas de HBEA25. Leu et al. [17] ont démontré que plus le rapport Si/Al de la zéolithe bêta est élevé et plus l'acidité globale diminue, d'où une élévation de la force d'acidité. De plus, les résultats de l'étude <sup>1</sup>H RMN MAS, ont démontré qu'une augmentation du ratio Si/Al favorise la mobilité des protons. Ceci explique alors la meilleure sélectivité de BEA35<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> en DMB et en MP ainsi que la production importante de produits de craquage que le solide BEA25<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>.

Par ailleurs, la comparaison des résultats de la réaction d'isomérisation du n-hexane pour les catalyseurs BEA25<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> et BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> met en évidence le fait, que lors du traitement acido-basique de la zéolithe bêta, une augmentation du ratio Si/Al semble orienter la réaction vers la formation des isomères 2-méthylpentane et 3-méthylpentane, avec une limitation du phénomène de cokage à la surface du solide et des produits en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>. Cette différence est probablement due à la présence d'une plus grande concentration des espèces Si-OH-Al et de SiOH situés à la surface externe du solide BEA35<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>.

## III. Etude des propriétés physico-chimiques de la zéolithe mordenite

### III.1. Effet de la désalumination de la zéolithe mordenite

#### III.1.1. Etude texturale des catalyseurs à base de zéolithe mordenite échangée au zirconium

Les catalyseurs à base de mordenite traitée à l'acide oxalique présentent tous des isothermes de type I pour des pressions relatives faibles et des isothermes de type IV/II à plus haute pression P/P<sub>0</sub>, selon la classification de l'IUPAC[3]. Pour les pressions P/P<sub>0</sub> < 0.45, l'allure de la branche de désorption de N<sub>2</sub> est caractéristique du phénomène de cavitation, indiquant que certains mésopores sont liés à la surface du solide par restriction [18]. Ces isothermes présentent une boucle d'hystérésis de type H3 caractéristique des pores en fente. La Fig.IV.27 (b) montre que les catalyseurs de la zéolithe mère ainsi que ceux traités puis échangés au zirconium présentent une distribution poreuse bimodale avec la présence de mésopores de tailles différentes (38 Å et 470 Å). Seul le catalyseur MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> ne présente pas de mésopores de faible taille.

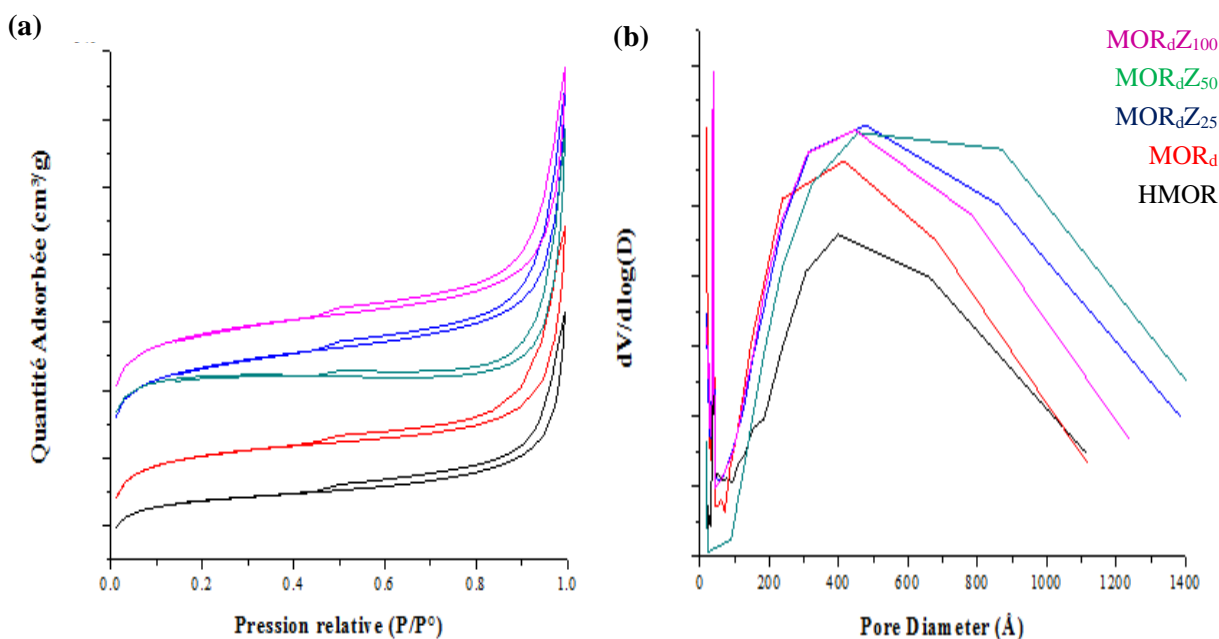


Fig. IV. 27 : Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

D'autre part, les résultats rassemblés dans le Tableau IV.11 montrent une augmentation à la fois de la surface spécifique (31%),  $S_{ext}$  (82%) et  $S_{mic}$  (24%), après traitement acide de la zéolithe MOR. Cette augmentation indique d'une part l'ouverture des fenêtres formées par la substitution de cations échangeables par H<sup>+</sup>, l'élimination de certaines impuretés bloquant les canaux mais également le développement d'une porosité secondaire [19]. Par ailleurs, on observe une augmentation du volume microporeux passant de 0.15 cm<sup>3</sup>/g pour la zéolithe mère à 0.17 cm<sup>3</sup>/g pour le solide MOR<sub>d</sub>. Cette augmentation est probablement due à une augmentation des sites de défauts et/ou à la formation de micropores secondaires dans la zéolithe commerciale après le traitement à l'acide oxalique [20]

D'autre part, l'introduction du zirconium dans la zéolithe mordenite désaluminée entraîne une augmentation de la surface spécifique passant alors de 468 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 480-500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ainsi que le volume microporeux de la zéolithe échangée (0.17 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>-0.20 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>). Ce résultat suggère que le zirconium introduit dans la mordenite désaluminée affecte la texture de la zéolithe MOR et provoque probablement un réarrangement au sein de la structure qui est à l'origine de la création de micropores supplémentaires.

Pour le catalyseur MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, l'introduction du zirconium dans la zéolithe MOR entraîne une diminution de 55% de la surface externe, et de 40 % du volume mésoporeux. Seul le volume microporeux reste inchangé. Ce résultat suggère que le zirconium incorporé dans la matrice zéolithique occupe de manière préférentielle les mésopores de faible taille, d'où l'absence de ce type de pores dans la Fig.IV.27 (b).

**Tableau IV. 11:** Propriétés texturales des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Catalyseurs	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume mésoporeux (cm <sup>3</sup> /g)
HMOR	358	39	319	0.21	0.15	0.06
MOR <sub>d</sub>	468	71	397	0.26	0.17	0.09
MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub>	492	78	414	0.29	0.19	0.10
MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	480	35	445	0.27	0.21	0.06
MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub>	500	80	420	0.30	0.20	0.10

### III.1.2. Etude structurale de la zéolithe à base de mordenite désaluminée échangée au zirconium

#### III.1.2.1 Etude des spectres <sup>1</sup>H RMN MAS

Tous les spectres <sup>1</sup>H RMN MAS représentés dans la Fig. IV.28 indiquent la présence d'un pic large situé entre 4.3 et 4.9 ppm caractéristique des protons labiles des espèces Si-OH-Al, c'est-à-dire des sites acides de Brønsted liés à la charpente zéolithique [21]. On remarque une augmentation considérable de l'intensité de ce signal pour les catalyseurs MOR post-traités et échangés au zirconium. En effet, He et al. [22] ont rapporté que l'acidité de Brønsted dans HMOR provient des groupements OH compensés par des cations lorsque les atomes Al se substituent dans la charpente de la mordenite. La hausse de l'intensité du signal relatif aux sites acides de Brønsted est probablement due à la formation d'une part des AIER et d'autre part par la migration des Al vers d'autres sites T de la structure, ce qui est en accord avec les résultats de l'étude par <sup>29</sup>Si RMN MAS. Cependant, on observe un rétrécissement du signal relatif aux sites Si-OH-Al. Il est donc probable que le traitement acide de HMOR provoque soit une élimination partielle de ces espèces, soit à une baisse de la mobilité des protons de ces derniers liés à la charpente après migration des atomes d'aluminium tétra-coordonnés vers des sites différents.

Par ailleurs, les catalyseurs MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> présentent trois autres signaux à 1 ppm, 1.2 et 1.6 ppm, relatifs aux groupements silanols, qui peuvent soit se trouver à la surface externe soit dans les sites de défauts de la charpente [10,12,13]. L'apparition de ces pics montre bien que le traitement à l'acide oxalique de la zéolithe HMOR commerciale provoque donc la génération de quatre groupements silanols lors de l'extraction d'un atome Al.

De plus, l'introduction du zirconium dans les catalyseurs à base de mordenite échangés entraîne l'apparition de deux signaux supplémentaires situés à 2.2 ppm et 3.8 ppm, correspondants respectivement aux groupements hydroxyls liés aux atomes d'aluminium extra-réseau et à SiOH

terminaux non acides interagissant avec les liaisons hydrogène [23]. On note également que pour les catalyseurs à base de MOR échangés, le principal signal situé entre 4.6 ppm tend vers des fréquences légèrement supérieures. Ce shift se traduit par une acidité de Brønsted plus forte [24]. En ce qui concerne le solide MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>, on note la présence d'un signal à 6.8 ppm typique des liaisons H<sub>2</sub>O/acides de Brønsted. La présence de ce dernier est causée par une hydratation du catalyseur.

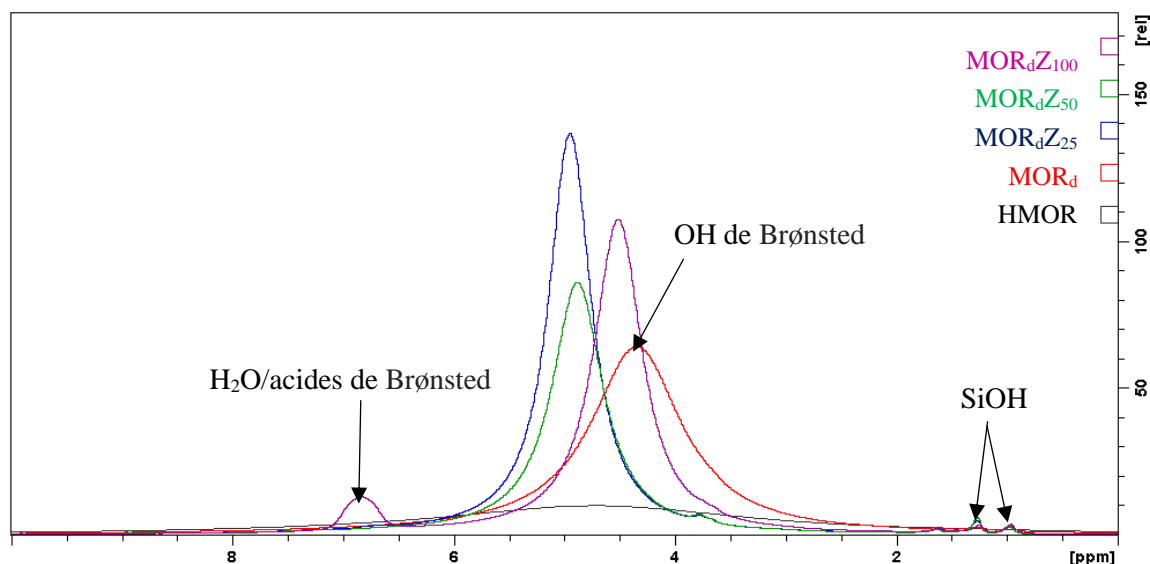


Fig. IV. 28: Spectres normalisés <sup>1</sup>H RMN MAS des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

### III.1.2.2. Etude des spectres <sup>27</sup>Al RMN MAS

Tous les spectres <sup>27</sup>Al RMN MAS (Fig.IV.29) des catalyseurs MOR traités à l'acide oxalique et échangés au zirconium révèlent la présence d'un signal intense à 55 ppm relatif à l'aluminium tétraédrique, AlO<sub>4</sub> se trouvant dans la charpente zéolithique [4,9-11]. Cependant, on remarque un élargissement et une baisse à la fois de la symétrie et de l'intensité de ce signal ainsi que l'apparition d'un signal de très faible intensité à 0.4 ppm relatif à l'aluminium octa-coordonné pour le catalyseur MOR<sub>d</sub> [25]. En effet, l'acide oxalique entraîne la dissolution de l'aluminium tétra-coordonné de la mordenite, ce qui affecte les sites Al présents dans la structure et génère par la suite des Al-extra réseau [27].

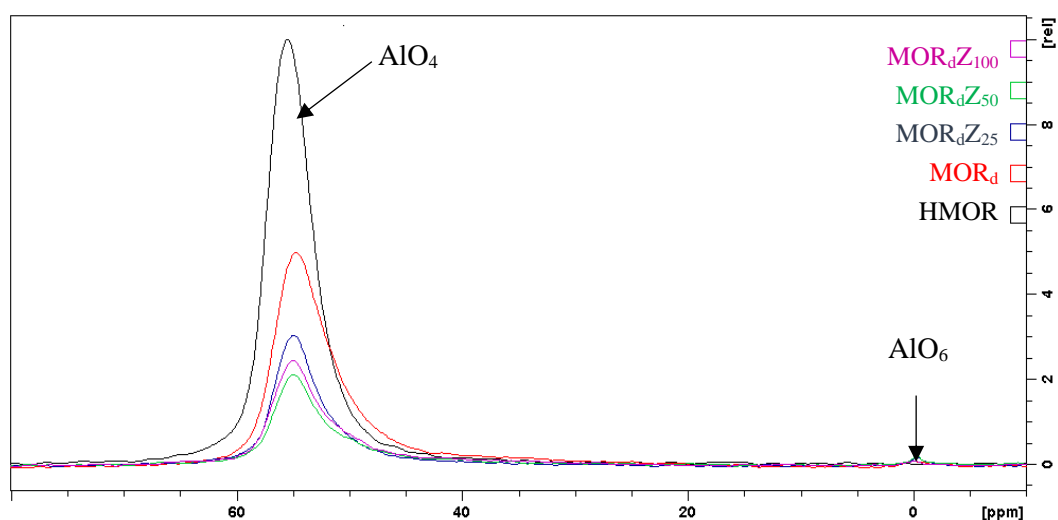


Fig. IV. 29: Spectres normalisés  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS des catalyseurs HMOR,  $\text{MOR}_d$ ,  $\text{MOR}_d\text{Z}_{25}$ ,  $\text{MOR}_d\text{Z}_{50}$ ,  $\text{MOR}_d\text{Z}_{100}$

D'autre part, on remarque une diminution de l'intensité du signal correspondant aux sites  $\text{AlO}_4$  et une légère augmentation du signal relatif à l'aluminium extra-réseau pour les spectres des catalyseurs  $\text{MOR}_d\text{Z}_{25}$  et  $\text{MOR}_d\text{Z}_{50}$  comparé au catalyseur  $\text{MOR}_d$ . Ceci suggère qu'une partie du zirconium incorporé dans la zéolithe traitée peut alors avoir remplacé l'aluminium dans la charpente MOR, d'où la génération des sites Al extra-réseau. Ce résultat est confirmé par l'augmentation observée du ratio  $\text{Al}^{(\text{VI})}/\text{Al}^{(\text{IV})}$  (Tableau IV.12) passant de 0.003 pour le catalyseur  $\text{MOR}_d$  à 0.006-0.013 pour les catalyseurs MOR traités et échangés au zirconium. De plus, le ratio Si/Al diminue lorsque le taux de zirconium augmente. Il est donc probable que l'introduction du zirconium dans la matrice MOR provoque un réarrangement de la structure par des atomes d'aluminium ayant subi un chevauchement par les autres espèces d'aluminium, ce qui rend leur détection par  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS impossible [24].

Tableau IV. 12: Rapport des aires relatives aux  $\text{Al}^{(\text{IV})}$  et  $\text{Al}^{(\text{VI})}$  calculé à partir des spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS des catalyseurs HMOR,  $\text{MOR}_d$ ,  $\text{MOR}_d\text{Z}_{25}$ ,  $\text{MOR}_d\text{Z}_{50}$ ,  $\text{MOR}_d\text{Z}_{100}$

Catalyseurs	Ratio $\text{Al}^{(\text{VI})}/\text{Al}^{(\text{IV})}$
HMOR	0
$\text{MOR}_d$	0.003
$\text{MOR}_d\text{Z}_{25}$	0.013
$\text{MOR}_d\text{Z}_{50}$	0.022
$\text{MOR}_d\text{Z}_{100}$	0.006

### III.1.2.3. Etude des spectres $^{29}\text{Si}$ RMN MAS

Tous les spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS déconvolués des catalyseurs à base de mordénite (Fig.IV.30) présentent deux signaux : un premier signal entre -119 et -112 ppm caractéristiques de Si(OAl), et un second signal entre -109 et -104 ppm, correspondant à Si(1Al). Un troisième signal entre -99 et -96 ppm, caractéristique des espèces Si(2Al) apparaît dans les spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs MOR<sub>d</sub> et MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> [26].

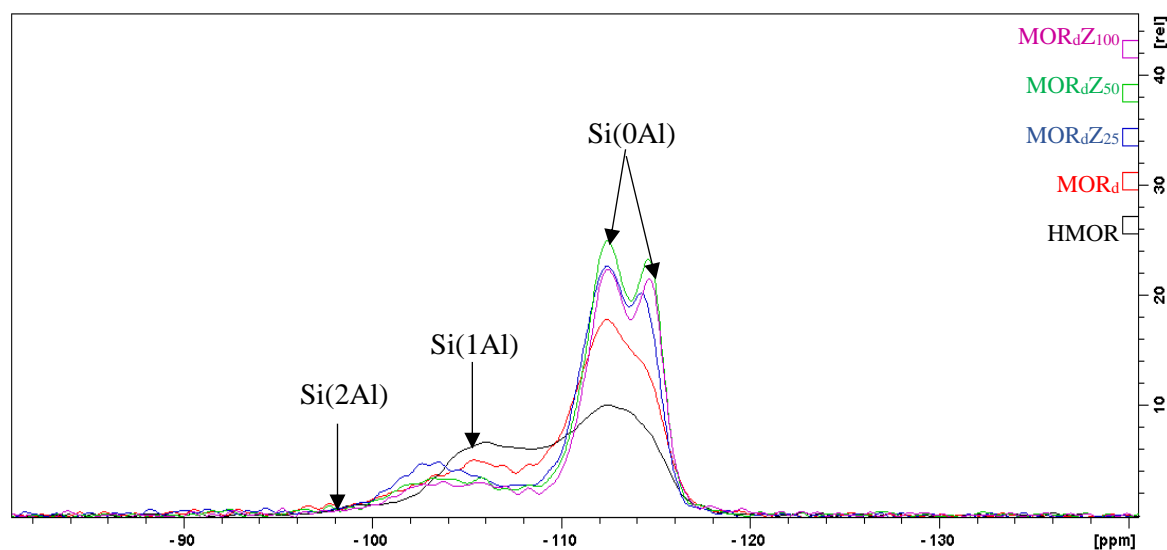


Fig. IV. 30: Spectres normalisés  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Les résultats rassemblés dans le Tableau IV.13 montre que le traitement à l'acide oxalique de la zéolithe entraîne une diminution de 21% des espèces Si(1Al) dans le cas de MOR<sub>d</sub>. Barras et al. [28] ont montré que les sites Si(1Al) proviennent des sites Si(1Al) et des groupements silanols générés par la formation de Al extra-réseau et l'absence de réoccupation par des atomes Si migrants à partir d'autres régions de la matrice. En effet, la désalumination de la zéolithe MOR conduit à la génération de quatre groupements SiOH dans la structure pour chaque atome d'aluminium extrait. Ces résultats sont donc en accord avec ceux de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS. De plus, le traitement acide de la zéolithe mordénite engendre l'apparition de sites Si(2Al). Ceci est probablement dû à un réarrangement de la structure par des atomes d'aluminium occupant des sites T différents de ceux des atomes d'aluminium extraits par l'acide oxalique. Muller et al. [23] ont rapporté que la désalumination des sites T4 de HMOR est fortement favorisée, engendrant ainsi des défauts d'empilement et par conséquent une augmentation de la présence de défauts au sein de la structure, d'où la hausse observée de  $V_{\text{mic}}$  de MOR<sub>d</sub>.

Par ailleurs, on observe une augmentation de 38% et 29 % des espèces Si(OAl) ainsi qu'une diminution du signal de 35% et 20% de Si(1Al) respectivement pour les solides MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>.

On note également la disparition du signal relatif aux espèces Si(2Al) pour ces derniers. Ces résultats suggèrent que le zirconium introduit dans la matrice occupe d'une part une partie des sites des Al-tétracoordonnés mais également la totalité des sites Al engagés dans les liaisons AlO-Si-OAl. Tous ces atomes d'aluminium migrent alors vers des sites octaédriques extra-réseau, ce qui rejoint les résultats de  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS.

Cependant, pour le cas de MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, on remarque une augmentation de 11% des espèces Si(0Al) et une baisse de la concentration des sites Si(2Al). Probablement, le zirconium occupe seulement une partie des sites Si(2Al), ce qui engendre les sites AlO<sub>6</sub>.

**Tableau IV. 13:** Pourcentage des différents sites Si calculés à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Catalyseur	HMOR	MOR <sub>d</sub>	MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub>	MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub>
Si (0Al) %	55.9	55.5	77.4	61.4	72.0
Si (1Al) %	44.1	34.9	22.6	35.8	28.0
Si (2Al) %	-	9.7	-	2.9	-

### III.1.3. Etude par du rapport Si/Al par Spectrométrie photoélectronique X (XPS) et $^{29}\text{Si}$ RMN MAS

L'ensemble des rapports Si/Al calculés à partir des spectres XPS des catalyseurs à base de mordenite post-traitée à l'acide oxalique et échangée au zirconium est présenté dans le Tableau IV. 14. On remarque tout d'abord, que pour les catalyseurs MOR<sub>d</sub> et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> les rapports Si/Al calculés à partir des spectres XPS s'écartent de ceux déduits à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS. Cet écart peut être expliqué par le fait que lors du processus de désaluminisation, les atomes d'aluminium de la charpente zéolithique non dissouts par l'acide oxalique se retrouvent dans les pores de la zéolithe MOR. Par conséquent, la détection de ces espèces n'est pas possible par XPS.

D'autre part, l'analyse des spectres XPS montre une diminution du rapport Si/Al dans le cas du catalyseur MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>, comparé à MOR<sub>d</sub>, passant de 63.5 à 59. Ce phénomène peut être dû au fait que l'introduction du zirconium provoque, de par son occupation partielle des sites tétraédriques de Al, la migration des atomes de Al vers de sites octaédriques. Les espèces AlO<sub>6</sub> se trouvent dans ce cas à la surface du solide et non dans les pores comme dans MOR<sub>d</sub>. Par ailleurs, l'étude des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> montre qu'un enrichissement de la zéolithe post-traitée en zirconium entraîne une diminution du rapport Si/Al. Ce phénomène est dû probablement à une plus grande concentration en espèces Si(1Al) dans le cas de MOR désaluminée/désilicatée.

**Tableau IV. 14:** Rapport Si/Al des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Catalyseur	Rapport Si/Al <sup>a</sup>	Rapport Si/Al <sup>b</sup>
HMOR	10	9.3
MOR <sub>d</sub>	12	64
MOR <sub>d</sub> Z <sub>25</sub>	44	170
MOR <sub>d</sub> Z <sub>50</sub>	25	33
MOR <sub>d</sub> Z <sub>100</sub>	21	59

a : ratio Si/Al calculé à partir des spectres <sup>29</sup>Si RMN MAS

b : ratio Si/Al calculé à partir des spectres XPS

### III.1.4. Etude de l'acidité par TPD-NH<sub>3</sub> et spectroscopie infrarouge avec adsorption de pyridine

Les résultats de la quantification des sites acides contenus dans la zéolithe HMOR post-traitée et échangée au zirconium sont présentés dans le Tableau IV.15. On remarque tout d'abord, que par rapport à HMOR, le solide MOR<sub>d</sub> présente une diminution de 89% des sites acides de Brønsted avec une augmentation de 7% des sites acides de Lewis. Une chute de 63% de l'acidité totale est également observée pour MOR<sub>d</sub> (2.6 mmol.g<sup>-1</sup> à 0.96mmol.g<sup>-1</sup>). De plus, la déconvolution du thermogramme de HMOR (Fig.IV.31) révèle la présence de trois types d'acidité : une acidité faible (100°C-220°C), une acidité moyenne (220°C-700°C) et une acidité forte (375°C-700°C). En effet, on remarque pour MOR<sub>d</sub> le chevauchement de deux types de sites acides faibles : le premier type se trouvant entre 100°C-300°C et le second à 100°C-400°C. Les sites acides forts se trouvent à des températures comprises entre 150°C et 700°C. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le traitement acide de la zéolithe HMOR conduit à une diminution importante des Al les plus acides se trouvant dans la charpente zéolithique [29]. Également, lors du processus de désalumination, des groupements silanols de faible acidité sont générés, ce qui rejoint les résultats de l'étude par <sup>1</sup>H RMN MAS.



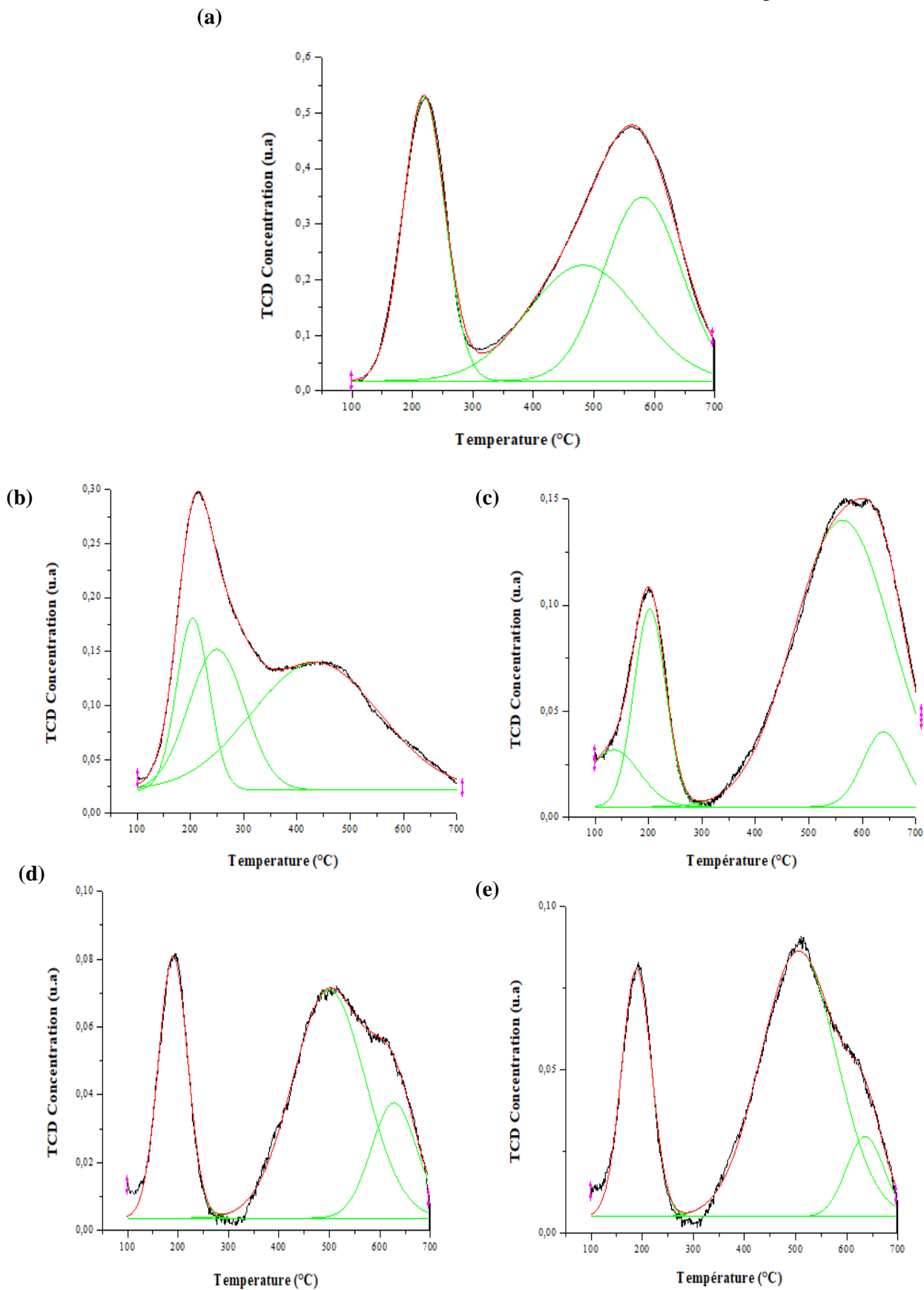


Fig. IV. 31: Thermogrammes déconvolués des catalyseurs (a)HMOR, (b) MOR<sub>d</sub>, (c) MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, (d) MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et (e) MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Par ailleurs, l'incorporation du zirconium dans la zéolithe MOR s'accompagne d'une augmentation des sites acides de Brønsted passant de 28  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  à 42.7  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  pour MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> et 52.1  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  pour MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>, et d'une diminution de la concentration des sites acides de Lewis (53.3  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  à 35.4  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  et 25.4  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  respectivement). Toutefois, on remarque une baisse de 54% de l'acidité totale pour le solide MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> et de 58% pour MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>. La déconvolution des thermogrammes de ces catalyseurs met en évidence la présence de trois types d'acidité : une acidité faible de 100°C-290°C, une acidité moyenne de 300°C -700°C et une acidité forte de 500°C-700°C. L'étude par <sup>1</sup>H RMN MAS a également démontré que l'introduction de Zr<sup>4+</sup> dans la matrice zéolithique mène à une acidité plus forte. Cependant, dans leurs travaux portant sur la modification de la zéolithe MOR par la zircone, Popava et al. [25] ont remarqué une augmentation du nombre de sites acides de Lewis et une légère diminution des sites acides de Brønsted. Ils ont démontré par ce fait que les ions Zr<sup>4+</sup> insaturés jouent le rôle de sites acides de Lewis. Dans notre cas, il est probable que le zirconium introduit soit engagé dans des liaisons du type Si-OH-Zr contribuant ainsi à l'augmentation des sites d'acidité moyenne.

En ce qui concerne le solide MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, on remarque à la fois une baisse de 12% du nombre de sites acides de Brønsted et une hausse du nombre de sites de Lewis, avec une diminution du nombre total de sites acides dans le matériau par rapport à MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>. Cependant, une augmentation importante du nombre de sites acides forts est observée, passant ainsi de 0.03 mmol.g<sup>-1</sup> pour MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub> à 0.07 mmol.g<sup>-1</sup> pour MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>. Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'une partie du zirconium incorporé joue ainsi le rôle de sites acides de Lewis forts, comme il a été énoncé dans les travaux de Popava et al. [25].

**Tableau IV. 15:** Nombre total de sites acides et nombre de sites de Brønsted et de Lewis des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Catalyseur	n <sub>B</sub> ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	n <sub>L</sub> ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	n <sub>B</sub> /n <sub>L</sub> <sup>a</sup>	Nombre de sites acides faibles (mmol.g <sup>-1</sup> )	Nombre de sites acides moyens (mmol.g <sup>-1</sup> )	Nombre de sites acides forts (mmol.g <sup>-1</sup> )	Total des sites acides (mmol.g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
<b>HMOR</b>	266	49,7	5,3	0.8	0.87	0.96	2,6
<b>MOR<sub>d</sub></b>	28	53,3	0,5	0.18	0.25	0.53	0.96
<b>MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub></b>	42,7	35,4	1,2	0.1	0,31	0,03	0.44
<b>MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub></b>	37,4	45,2	0,8	0,1	0,21	0,07	0.38
<b>MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub></b>	52,1	25,4	2,1	0.1	0.26	0.04	0.40

a: Calculé à partir des spectres IR après désorption de la pyridine à 350°C

b : calculé à partir des thermogrammes TPD-NH<sub>3</sub>

### III.1.5. Etude de l'effet du zirconium par UV-visible

L'examen des spectres UV-visible des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> représentés sur la Fig. IV.32 ne montre pas de bande d'absorbance à 240 nm caractéristique des espèces ZrO<sub>2</sub>. De plus, les spectres UV-visibles de ces solides présentent une bande intense à 210 nm. Popova et al. [25] ont démontré par UV-visible que la bande aux alentours de 200 nm est due à la présence d'atomes mono-dispersés de zirconium entourés par quatre atomes d'oxygène liés au silicium de la charpente de la mordénite. Également, Tang et al. [30] ont rapporté que la bande située à 205 nm correspond à une transition de charge ligand-métal de O<sup>2-</sup> vers les ions Zr<sup>4+</sup>, de coordinence tétraédrique dans la charpente zéolithique. Ceci suggère alors que le zirconium introduit par échange solide dans la zéolithe HMOR post-traitée se trouve sous la forme d'espèces mono-dispersées, occupant les sites tétraédriques des atomes d'aluminium dans la structure de la mordénite, ce qui est en accord avec les études par <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si RMN MAS.

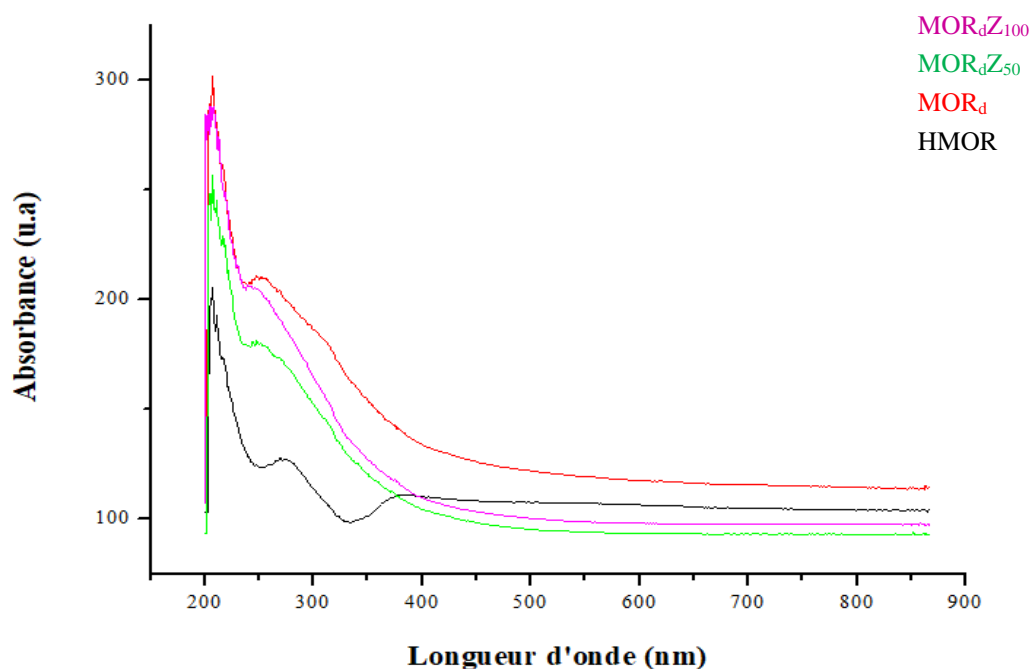
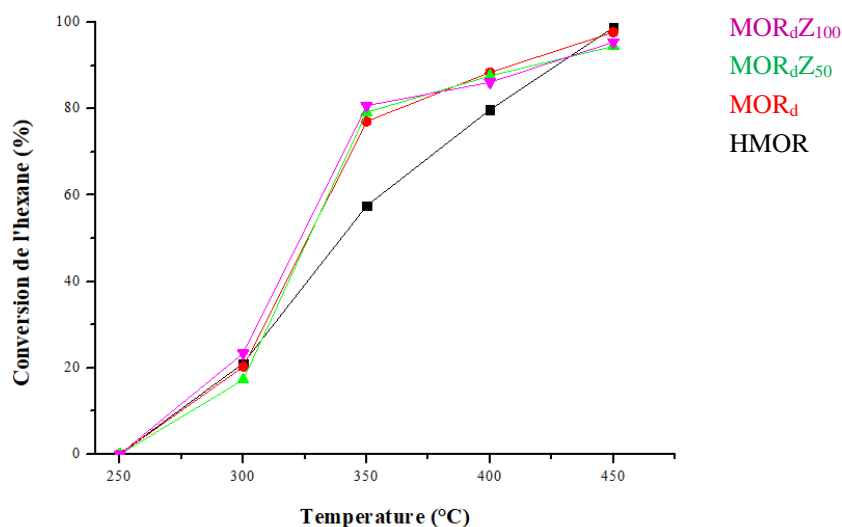


Fig. IV. 32: Spectres UV-visible des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

### III.1.6. Performances catalytiques dans la réaction d'isomérisation du n-hexane

L'examen des résultats des performances catalytiques de HMOR, et MOR<sub>d</sub> (Fig. IV.33) a démontré que la conversion du n-hexane est plus importante dans le cas MOR<sub>d</sub>, comparé à la zéolithe commerciale pour des températures comprises entre 350°C et 400°C passant ainsi de 57% à 77% respectivement pour HMOR et MOR<sub>d</sub>. Ceci suggère que le traitement à l'acide oxalique de la zéolithe mordénite améliore

les propriétés catalytiques du solide dans la réaction d'isomérisation de l'hexane. De plus, les solides MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> présente les mêmes taux de conversion de n-hexane que MOR<sub>d</sub>. Il semble que l'incorporation du zirconium ne modifie pas les performances des solides durant la réaction.



**Fig. IV. 33 :** Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

Les résultats des sélectivités en DMB et MP des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> sont présentés dans la Fig.IV.34. L'examen des résultats de cette figure montre que MOR<sub>d</sub> présente les sélectivités les plus élevées en composés mono- et di-branchés, dont les optima sont atteints respectivement à 300°C et à 400°C, par rapport à HMOR. Également, la comparaison de ces deux solides met en évidence une baisse de la formation de coke ainsi que des produits de craquage dans le cas de la zéolithe post-traitée. Par ailleurs, les résultats des performances catalytiques montrent que le catalyseur MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> est le plus sélectif en DMB tandis que MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub> a une sélectivité légèrement plus élevée en MP que MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>. On note aussi que la production de composés en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> (Fig.IV.35(b)) est environ deux fois moins importante dans le cas de MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> que celui de MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>.

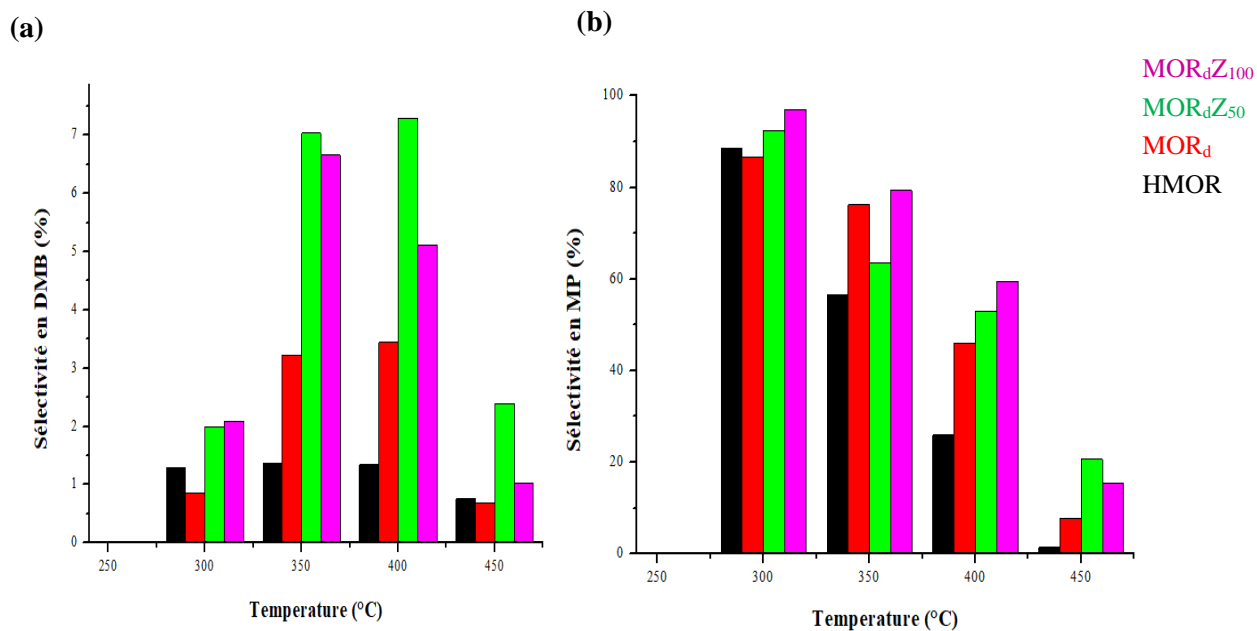


Fig. IV. 34 : Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, et MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

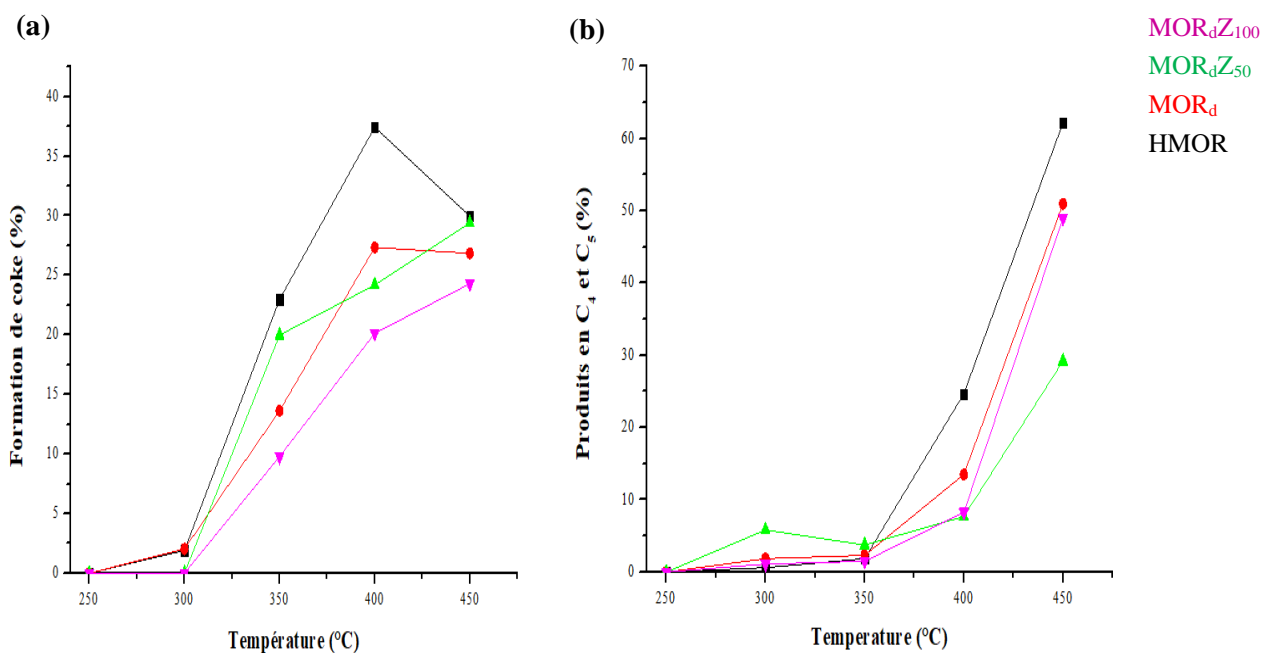


Fig. IV. 35: Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>25</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub>, MOR<sub>d</sub>Z<sub>100</sub>

### III.1.6.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium

L'amélioration des performances catalytiques de la zéolithe commerciale HMOR post-traitée peut être expliquée en premier lieu par le développement des propriétés texturales du matériau. En effet, le traitement acide de la zéolithe HMOR permet l'augmentation de  $S_{ext}$  et  $S_{mic}$ , ainsi que du volume microporeux. Également, l'étude de l'acidité de la mordenite post-traitée par TPD-  $NH_3$  et spectroscopie IR-pyridine a démontré que le traitement à l'acide oxalique de HMOR conduit à une baisse à la fois de l'acidité globale et des sites acides de Brønsted du matériau accompagnée d'une hausse des sites acides de Lewis. Malgré une baisse des sites acides forts, la présence des sites de acides à proximité des micropores conduit à un meilleur transfert de masse du n-hexane au sein des canaux de la zéolithe, et la combinaison avec la fonction hydrogénante/déshydrogénante du platine favorise ainsi la formation des isomères mono- et di-branchés, et limite la production de composés de craquage et le dépôt de coke à la surface de MOR<sub>d</sub>.

Par ailleurs, l'introduction du zirconium par échange solide dans la zéolithe post-traitée permet d'améliorer la sélectivité du matériau en isomères désirés. Les résultats de la physisorption du  $N_2$  ainsi que l'étude de l'acidité ont démontré que l'incorporation des ions  $Zr^{4+}$  dans la charpente conduit d'une part à une hausse de la surface microporeuse provoquée par un réarrangement structural, et d'autre part une concentration en sites acides de Brønsted plus importante par rapport à MOR<sub>d</sub>. Ceux-ci permettent alors un meilleur accès à l'hexane aux sites acides de la zéolithe post-traitée et échangée, d'où une production plus élevée en MP et particulièrement en DMB. De plus, l'incorporation de 5% de  $Zr^{4+}$  dans la charpente zéolithique conduit à un optimum de  $S_{mic}$  et une élévation de la concentration des sites acides forts. Ainsi, ces facteurs mènent à une amélioration de la masse de transfert de l'hexane dans la zéolithe mordenite, facilitant la formation du 2,2-diméthylpentane et du 2,3-diméthylpentane avec une limitation de la production des composés en  $C_4$  et  $C_5$ .

## III.2. Effet de la désalumination/désilication de la zéolithe mordenite

### III.2.1. Etude texturale des catalyseurs à base de zéolithe mordenite post-traitée et échangée au zirconium

Les isothermes d'adsorption/désorption de  $N_2$  des solides à base de mordenite traitée et échangée au zirconium représentés sur la Fig.IV.36 (a) sont de type I pour des pressions  $P/P_0$  faibles puis de type II/IV pour des pressions relatives plus élevées. Ceci montre donc que le traitement acido-basique n'affecte pas la texture de la zéolithe MOR mère. Cependant, pour les catalyseurs MOR<sub>10ds</sub> et MOR<sub>10dsZ<sub>50</sub></sub>, les isothermes de ces solides montrent une désorption de  $N_2$  à des pressions relatives plus faibles. Ce résultat nous mène à dire que le traitement acido-basique de la zéolithe mordenite conduit à

une plus grande accessibilité des pores pour les molécules d'azote. En effet, la désilication de la zéolithe mordenite permet d'une part l'élimination de silicium de la charpente mais également la dissolution des impuretés contenues dans la zéolithe commerciale et la réduction des défauts cristallins, d'où une plus grande facilité d'accès pour les molécules de petite taille [1,2]. De plus, l'isotherme du catalyseur MOR<sub>ds</sub> présente une plus grande adsorption de N<sub>2</sub> à des pressions P/P<sub>0</sub> supérieures à 0.9, comparé à HMOR et MOR<sub>d</sub>. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le traitement au NaOH après la désaluminisation de la zéolithe mordenite provoque le développement d'une structure mésoporeuse secondaire [27].

Par ailleurs, tous les catalyseurs à base de mordenite présentent une distribution poreuse bimodale (Fig.IV.36 (b)). Cependant, l'examen de la Fig.IV.36(b) révèle la présence des macropores (482 Å-521Å) en plus de mésopores (39 Å) pour les solides MOR<sub>ds</sub> et MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, contrairement aux catalyseurs HMOR et MOR<sub>d</sub> qui ne comportent que des mésopores de tailles distinctes.

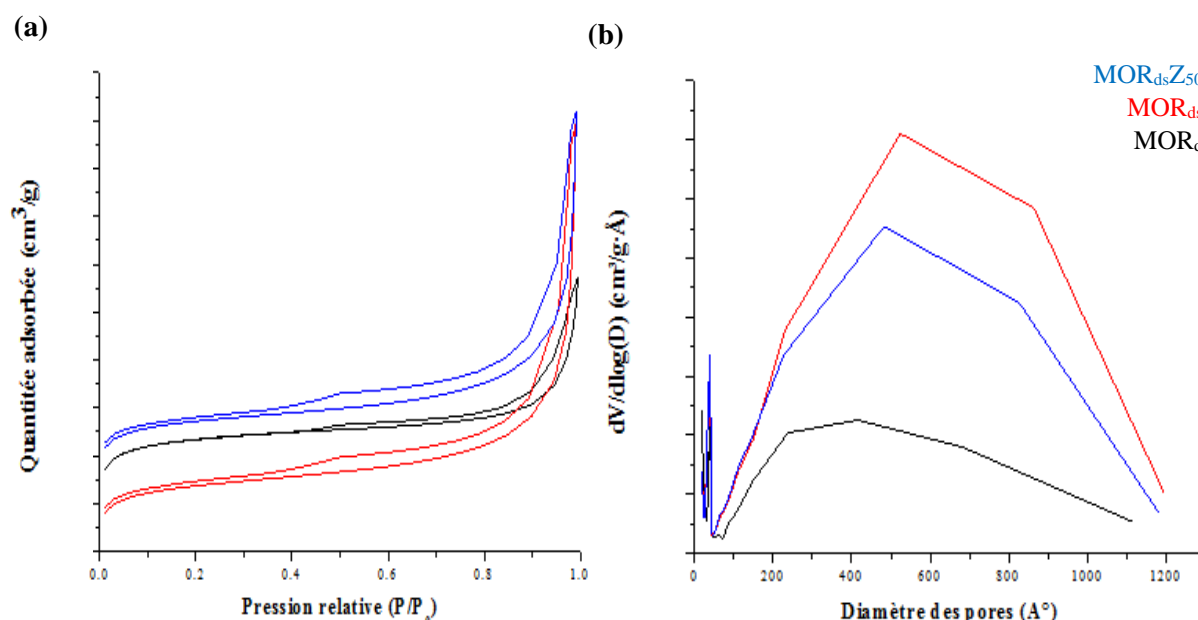


Fig. IV. 36: Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> (a) et distribution poreuse (b) des catalyseurs MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>ds</sub>, et MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Les résultats rassemblés dans le Tableau IV.16 montrent une diminution de 13% du volume microporeux passant de 0.15 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour le catalyseur HMOR à 0.13 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour les catalyseurs désilicatés MOR<sub>ds</sub> et MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>, malgré la hausse de 29% du volume poreux total, passant respectivement de 0.21 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> à 0.27 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> et 0.23 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette diminution est probablement causée par l'extraction du silicium de la structure par NaOH qui provoque l'effondrement des parois des micropores se transformant ainsi en mésopores, d'où une mésoporosité plus développée [33]. Toutefois, la désilication permet de dissoudre SiO<sub>2</sub> amorphe qui bloque les micropores, ce qui est à l'origine d'un plus grand nombre d'ouverture des canaux pseudo-monodimensionnels [10,11].

L'introduction du zirconium dans la zéolithe MOR post-traitée mène à une diminution de 15% du volume poreux, (0.27 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> pour MOR<sub>ds</sub> et 0.23 MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>). Ceci suggère que le zirconium

incorporé dans la structure de la mordenite occupe comme son homologue MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> une partie des mésopores.

**Tableau IV. 16:** Propriétés texturales des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>ds</sub>, MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Catalyseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume microporeux (cm <sup>3</sup> /g)
<b>HMOR</b>	358	39	319	0.21	0.15
<b>MOR<sub>d</sub></b>	468	71	397	0.26	0.17
<b>MOR<sub>ds</sub></b>	379	74	306	0.27	0.13
<b>MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub></b>	384	71	313	0.23	0.13

### **III.2.2. Etude structurale de la zéolithe à base de mordenite post-traitée et échangée au zirconium**

#### **III.2.2.1 Etude des spectres <sup>1</sup>H RMN MAS**

L'examen des spectres <sup>1</sup>H RMN MAS (Fig.IV.37) montre que les catalyseurs MOR<sub>ds</sub>, MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> contiennent tout comme le solide MOR<sub>d</sub> des sites acides de Brønsted caractérisés par un signal large et intense à 4.2 ppm [34]. Cependant, on remarque une diminution significative de l'intensité et un rétrécissement de ce signal après le traitement acido-basique et l'incorporation du zirconium. Il semble que le traitement acido-basique entraîne une baisse de la mobilité des protons au sein de la charpente de la zéolithe. De plus, l'étude par <sup>27</sup>Al RMN MAS de ces solides, a démontré que le rapport Al<sup>(VI)</sup>/Al<sup>(IV)</sup> augmente après le traitement acido-basique et après l'échange solide au zirconium. La baisse de concentration des espèces Al tétra-coordonnés ainsi que la génération des AlER implique ainsi une diminution des sites Si-OH-Al présents dans la structure zéolithique, d'où le résultat obtenu.

Par ailleurs, les spectres représentés dans le Fig.IV.37 révèlent également la présence de deux autres signaux situés 1.2 ppm et 1.4 ppm relatifs aux groupements hydroxylys liés aux Al extra-réseau [12,13], ce qui confirme les résultats cités ci-dessus. On note également l'absence du signal à 2.2 ppm correspondant aux espèces SiOH terminaux non acides [10,19]. Ceci démontre que le traitement alcalin de la zéolithe HMOR entraîne la dissolution des silanols en fin de chaîne.

L'incorporation du zirconium dans la zéolithe mordenite provoque une diminution de l'intensité du signal spécifique aux sites acides de Brønsted. De plus, la déconvolution du spectre <sup>1</sup>H RMN MAS de MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> indique la présence d'un signal à 7.9 ppm.



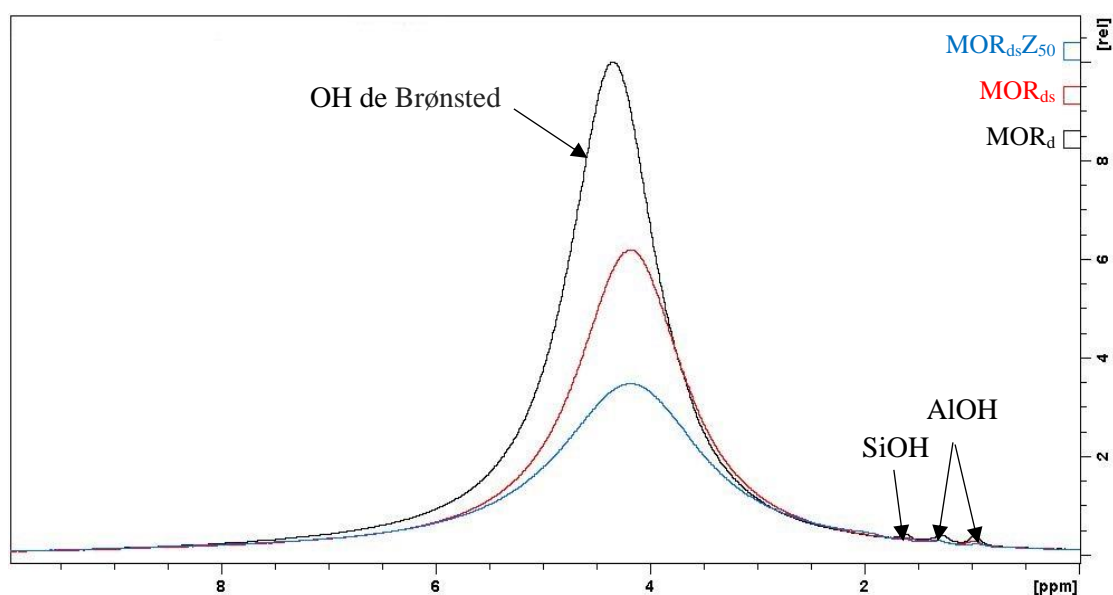


Fig. IV. 37: Spectres normalisés  $^1\text{H}$  RMN MAS des catalyseurs  $\text{MOR}_d$ ,  $\text{MOR}_{ds}$ ,  $\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$

### III.2.2.2. Etude des spectres $^{27}\text{Al}$ RMN MAS

Les spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de la Fig.IV.38 présentent tous un signal à 55 ppm caractéristique des Al tétra-coordonnés [8,12,13]. D'autre part, les spectres des catalyseurs  $\text{MOR}_d$ ,  $\text{MOR}_{ds}$  et  $\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$  révèlent la présence d'un signal à -0.3 ppm correspondant à  $\text{AlO}_6$  extra-réseau [25]. Cependant, on remarque que pour le solide  $\text{MOR}_{ds}$  le traitement alcalin de la zéolithe en plus de la désalumination entraîne une augmentation importante de l'intensité des signaux relatifs à Al extra-réseau et à Al tétra-coordonné accompagnée d'un élargissement et une baisse de la symétrie du pic relatif à  $\text{AlO}_4$ . Ceci suggère que l'extraction de Si de la charpente zéolithique est probablement à l'origine d'un réarrangement au sein même de cette structure par les atomes Al. De plus, la seconde désalumination suite au traitement alcalin de MOR entraîne comme il a été cité précédemment soit l'apparition d'Al extra-réseau soit une distorsion de la symétrie des unités  $\text{AlO}_6$ , ce qui explique l'augmentation du signal correspondant [10].

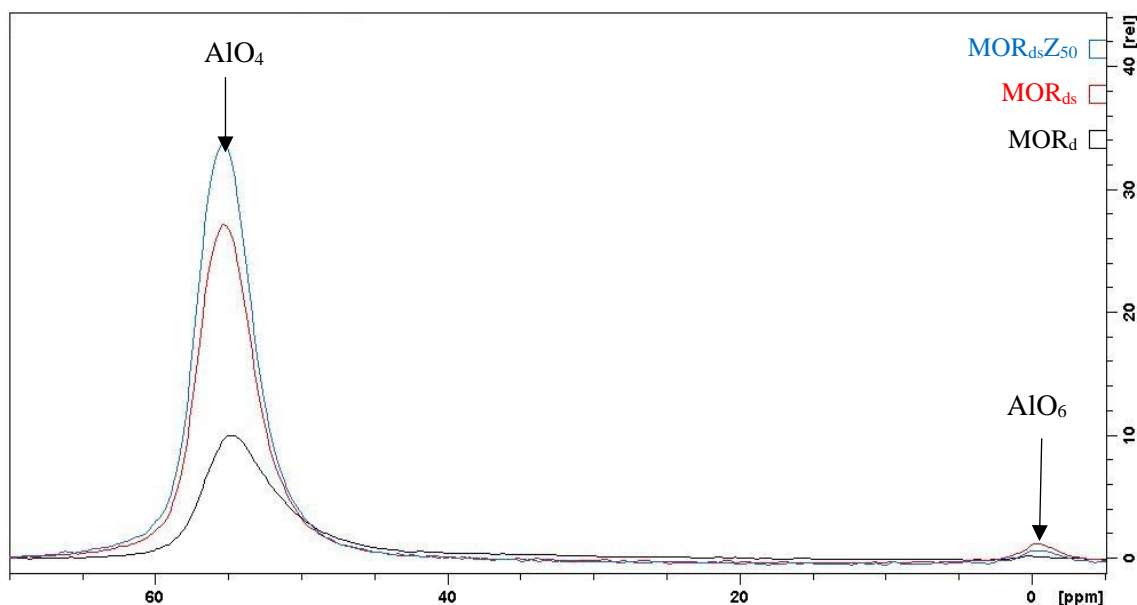


Fig. IV. 38: Spectres normalisés  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS des catalyseurs  $\text{MOR}_d$ ,  $\text{MOR}_{ds}$ , et  $\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$

Par ailleurs, l'incorporation de Zr dans le solide MOR post-traité engendre une augmentation de 28% du rapport  $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$  (Tableau IV.17). En effet, l'ajout du zirconium provoque une baisse de l'intensité du signal caractéristique de l'aluminium tétra-coordonné, sans générer d'AIER supplémentaire. Ce phénomène peut être dû au fait qu'en plus de l'occupation des mésopores, le zirconium provoque un réarrangement structural dans la zéolithe post-traitée se traduisant par la migration des atomes d'aluminium vers d'autres sites T de coordination différente de celle de l'atome d'origine.

Tableau IV. 17: Rapport des aires des espèces  $\text{Al}^{\text{VI}}$  et  $\text{Al}^{\text{IV}}$  des catalyseurs HMOR,  $\text{MOR}_d$ ,  $\text{MOR}_{ds}$ ,  $\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$  calculés à partir des spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS

Catalyseur	Ratio $\text{Al}^{\text{VI}}/\text{Al}^{\text{IV}}$
HMOR	0
$\text{MOR}_d$	0.003
$\text{MOR}_{ds}$	0.061
$\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$	0.078

### III.2.2.3. Etude des spectres $^{29}\text{Si}$ RMN MAS

La déconvolution des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des solides  $\text{MOR}_{ds}$  et  $\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$  (Fig.IV.39) met en évidence la présence de trois signaux. Le premier situé entre -119.3 et -112.6 ppm est relatif à  $\text{Si}(0\text{Al})$ , le second entre -108.5 et -102.4 ppm correspondant à  $\text{Si}(1\text{Al})$  et enfin le troisième signal se trouvant entre -99.5 et -95.2 ppm caractéristique des sites  $\text{Si}(2\text{Al})$ .

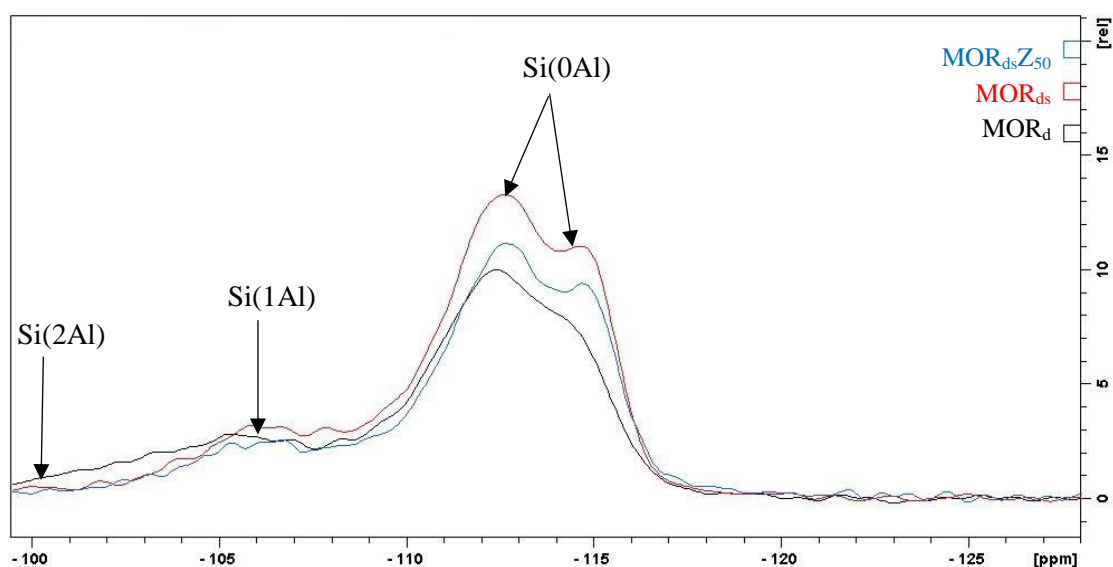


Fig. IV. 39: Spectres normalisés  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs  $\text{MOR}_d$ ,  $\text{MOR}_{ds}$ , et  $\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$

On remarque d'une part une augmentation à la fois de 5% des sites  $\text{Si}(4\text{Si})$  et de 13% de  $\text{Si}(1\text{Al})$ , et d'autre part une baisse significative de 76% du signal relatif à  $\text{Si}(2\text{Al})$  pour le solide  $\text{MOR}_{ds}$  (Tableau IV.18). En effet, le traitement de la zéolite mère en présence de NaOH conduit à l'extraction de Si de la charpente. De plus, le second traitement acide génère des AIER supplémentaires, ce qui est probablement à l'origine de l'augmentation du signal relatif à  $\text{Si}(1\text{Al})$ . De plus, la seconde augmentation des espèces  $\text{Si}(0\text{Al})$  peut être expliquée par le fait que le traitement acido-basique entraîne probablement la formation de Si extra-réseau (SiER). Sighali et al. [35] ont démontré que la désilication de HMOR a lieu préférentiellement au niveau des sites de défauts, c'est-à-dire soit à proximité d'un atome Al, partiellement ou complètement délogé du réseau, soit au niveau de sites de défauts créés lors de la synthèse de la zéolite. Ceci peut donc expliquer la baisse de la concentration des sites  $\text{Si}(2\text{Al})$ .

Par ailleurs, une hausse de 13% et de 96 % respectivement des sites  $\text{Si}(0\text{Al})$  et  $\text{Si}(2\text{Al})$  est observée pour le catalyseur  $\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$ , accompagnée d'une diminution de 25% de  $\text{Si}(1\text{Al})$ . Il est probable que le zirconium dans le solide post-traité soit introduit dans les sites  $\text{AlO}_4$ , provoquant la migration des Al vers les sites  $\text{Si}(2\text{Al})$ .

Tableau IV. 18: Pourcentage des différents sites Si calculés à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS des catalyseurs HMOR,  $\text{MOR}_d$ ,  $\text{MOR}_{ds}$ ,  $\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$

Catalyseur	HMOR	$\text{MOR}_d$	$\text{MOR}_{ds}$	$\text{MOR}_{ds}\text{Z}_{50}$
Si (0Al) %	55.9	55.5	58.3	66.0
Si (1Al) %	44.1	34.8	39.4	29.5
Si (2Al) %	-	9.7	2.3	4.5

### III-2.3. Etude par du rapport Si/Al par Spectrométrie photoélectronique X (XPS) et $^{29}\text{Si}$ RMN MAS

L'examen du Tableau IV.19 montre une diminution considérable du rapport Si/Al, déterminé à partir des spectres XPS, pour le catalyseur  $\text{MOR}_{\text{ds}}$  comparé à son homologue  $\text{MOR}_{\text{d}}$ , passant ainsi de 63.5 à 21.4. L'étude des spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS de ces matériaux indique également une hausse importante du ratio  $\text{Al}^{(\text{VI})}/\text{Al}^{(\text{IV})}$  pour le solide  $\text{MOR}_{\text{ds}}$  (ratio  $\text{Al}^{(\text{VI})}/\text{Al}^{(\text{IV})} = 0.061$ ) par rapport à  $\text{MOR}_{\text{d}}$  (ratio  $\text{Al}^{(\text{VI})}/\text{Al}^{(\text{IV})} = 0.003$ ). De plus, le rapport Si/Al calculé à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de  $\text{MOR}_{\text{ds}}$  est inférieur à celui de  $\text{MOR}_{\text{d}}$  (14 pour  $\text{MOR}_{\text{ds}}$  contre 12 pour  $\text{MOR}_{\text{d}}$ ). Ceci confirme donc l'hypothèse dans laquelle la désalumination suivie de la désilication de HMOR d'une part, conduit à la dissolution des Al de la structure zéolithique, et d'autre part est responsable de leur déplacement vers des sites octaédriques se trouvant à la surface du solide.

Par ailleurs, le rapport Si/Al déduit à partir du spectre  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de  $\text{MOR}_{\text{ds}}\text{Z}_{50}$  augmente par rapport à  $\text{MOR}_{\text{ds}}$  lors de l'ajout du zirconium dans la zéolithe. En effet, l'étude comparative des spectres  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS et  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS de ces catalyseurs ont montré à la fois une baisse des espèces  $\text{AlO}_4$  de la matrice MOR et une augmentation des espèces SiOH, Al-OSi-Al ainsi que du ratio  $\text{Al}^{(\text{VI})}/\text{Al}^{(\text{IV})}$  après incorporation de  $\text{Zr}^{4+}$ . Ceci implique donc que l'échange solide provoque un réarrangement important dans la structure de la zéolithe post-traitée durant lequel les sites tétraédriques sont en partie occupés par le zirconium et les atomes d'aluminium migrent alors vers les sites octaédriques et des sites de type Al-OSi-Al, susceptibles d'être des sites de défauts.

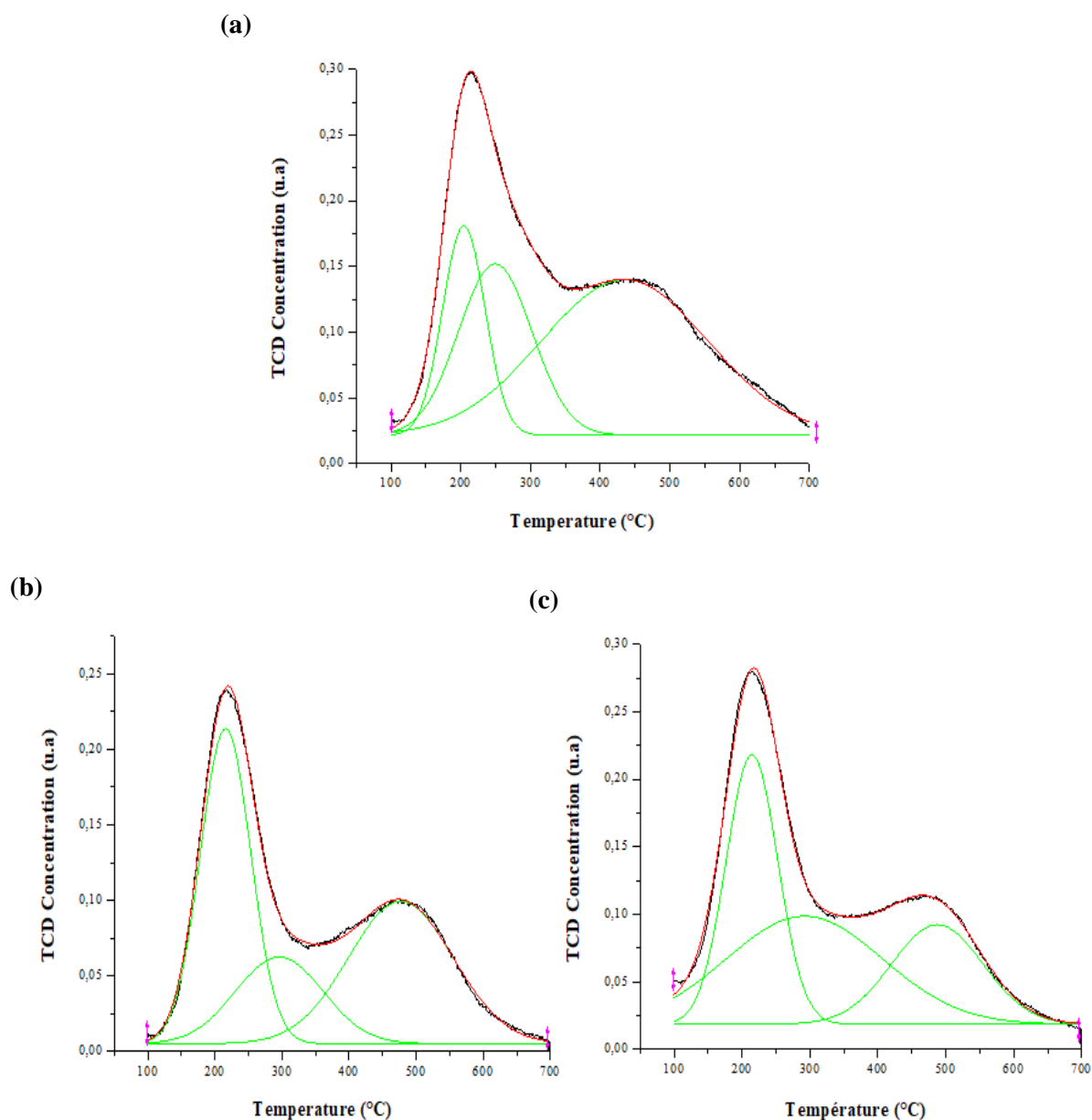
**Tableau IV. 19:** Rapport Si/Al des catalyseurs HMOR,  $\text{MOR}_{\text{d}}$ ,  $\text{MOR}_{\text{ds}}$  et  $\text{MOR}_{\text{ds}}\text{Z}_{50}$

Catalyseur	Rapport Si/Al <sup>a</sup>	Rapport Si/Al <sup>b</sup>
HMOR	10	9.33
$\text{MOR}_{\text{d}}$	12	63.5
$\text{MOR}_{\text{ds}}$	14	21.4
$\text{MOR}_{\text{ds}}\text{Z}_{50}$	18	17.7

a : ratio Si/Al calculé à partir des spectres  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS

b : ratio Si/Al calculé à partir des spectres XPS

### III.2.4. Etude de l'acidité par TPD-NH<sub>3</sub> et spectroscopie infrarouge avec adsorption de pyridine



**Fig. IV. 40:** Thermogrammes déconvolués des catalyseurs (a)MOR<sub>d</sub>, (b) MOR<sub>ds</sub>, (c) MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

L'examen du Tableau IV.20 montre que le catalyseur MOR<sub>ds</sub> présente une acidité totale 75% plus faible que celle de HMOR et 33% inférieure à celle du solide MOR<sub>d</sub>. De plus, on observe une perte de près de 50% de sites acides moyens et forts pour MOR<sub>ds</sub>, tandis que l'on note une augmentation des sites acides faibles passant de 0.18 mmol.g<sup>-1</sup> pour MOR<sub>d</sub> à 0.27 mmol.g<sup>-1</sup> pour MOR<sub>ds</sub>. En effet, Bertrand-Drira et al.[18] ont démontré que la désilication de la zéolithe HMOR conduit à la dissolution d'une partie de la structure zéolithique et mène ainsi à l'élimination des Al-tétracoordonnés, responsables de

la génération des sites acides forts. Ce résultat est confirmé par la baisse de ratio Si/Al passant de 11.85 pour MOR<sub>d</sub> à 17.87 pour MOR<sub>ds</sub>. D'autre part, l'augmentation de la concentration des sites acides faibles peut être due au fait que le traitement à l'acide oxalique après l'étape de la désilication engendre des groupements silanols de faible acidité.

Par ailleurs, la concentration en sites acides forts est deux fois plus importante dans le catalyseur MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> que dans MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub> (0.14 mmol.g<sup>-1</sup> et 0.07 mmol.g<sup>-1</sup> respectivement). Cependant, on remarque une chute de plus de 76% de la concentration d'acides de Brønsted et de 91% de la concentration d'acides de Lewis. De plus, les résultats de la désorption de l'ammoniac montrent que l'incorporation du zirconium dans la charpente zéolithique engendre deux fois plus de sites d'acidité moyenne dans le cas du solide MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> comparé à MOR<sub>ds</sub>.

**Tableau IV. 20:** Nombre total de sites acides et des sites acides de Brønsted et de Lewis des catalyseurs HMOR, MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>ds</sub>, MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

Catalyseur	n <sub>B</sub> (μmol/g) <sup>a</sup>	n <sub>L</sub> (μmol/g) <sup>a</sup>	n <sub>B</sub> /n <sub>L</sub> <sup>a</sup>	Nombre de sites acides faibles (mmol.g <sup>-1</sup> )	Nombre de sites acides moyens (mmol.g <sup>-1</sup> )	Nombre de sites acides forts (mmol.g <sup>-1</sup> )	Total des sites acides <sup>b</sup>
<b>HMOR</b>	266	49,7	5,3	0.8	0.87	0.96	2,6
<b>MOR<sub>d</sub></b>	28	53,3	0,5	0.18	0.25	0.53	0.96
<b>MOR<sub>d</sub>Z<sub>50</sub></b>	37,4	45,2	0,8	0,1	0,21	0,07	0.38
<b>MOR<sub>ds</sub></b>	-	-	-	0.27	0.13	0.24	0.64
<b>MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub></b>	8.9	3.9	2.3	0,22	0,27	0,14	0.63

a: Calculé à partir des spectres IR après désorption de la pyridine à 350°C

b : calculé à partir des thermogrammes TPD-NH<sub>3</sub>

### III.2.5. Etude de l'effet du zirconium par UV-visible

Les spectres UV-visible des catalyseurs MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>ds</sub>, et MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> (Fig.IV.41) ne présentent pas de bande d'absorbance à 240 nm relative aux particules ZrO<sub>2</sub>. De plus, les spectres UV-visibles de ces solides présentent une bande intense à 210 nm caractéristique des atomes de zirconium mono-dispersés, de coordinence tétraédrique dans la charpente zéolithique. Ces résultats rejoignent donc ceux des études par <sup>27</sup>Al et <sup>29</sup>Si RMN MAS, dans lesquels le zirconium introduit occupe en partie les sites AlO<sub>4</sub> et provoque un réarrangement au niveau de la structure de la zéolithe mordénite.

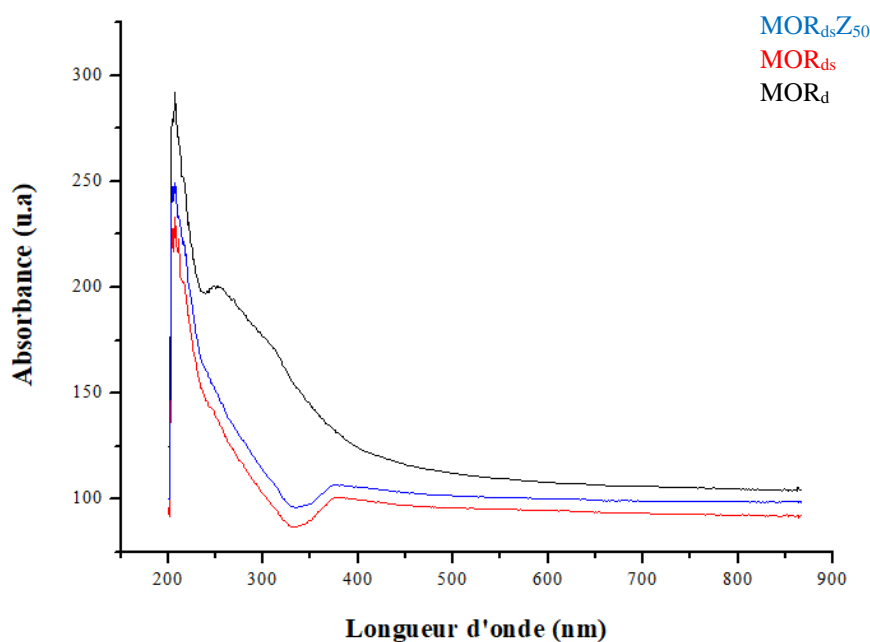
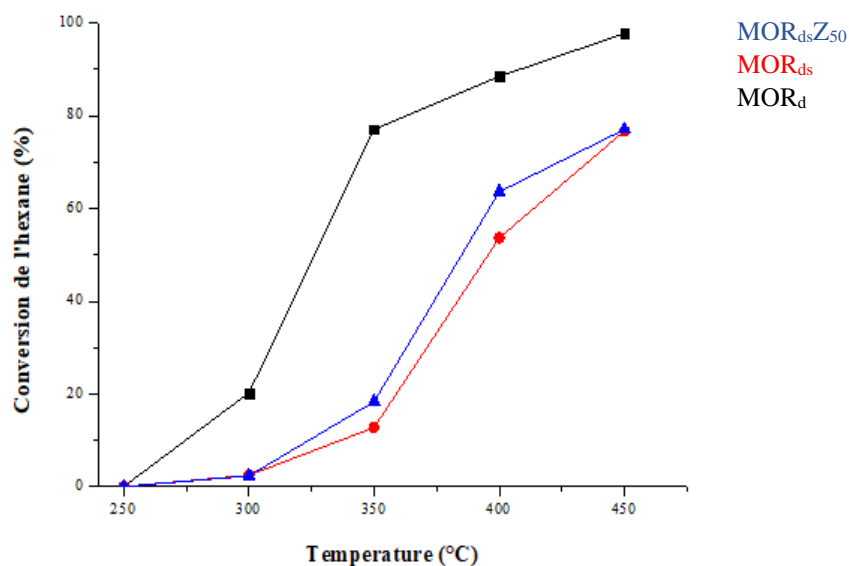


Fig. IV. 41: Spectres UV-visible des catalyseurs MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>ds</sub>, et MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

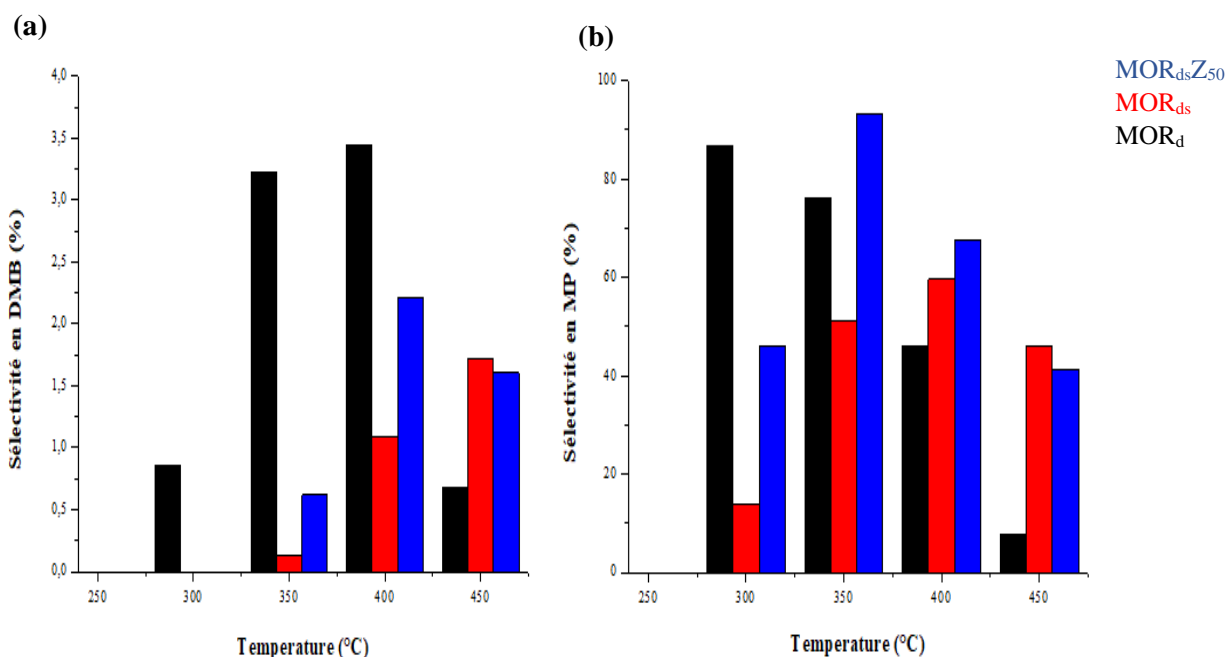
### III.2.6. Performances catalytiques des catalyseurs à base de zéolithe mordénite post-traitée et échangée au zirconium dans la réaction d'isomérisation du n-hexane

La comparaison des résultats des performances catalytiques des solides MOR<sub>d</sub> et MOR<sub>ds</sub> (Fig.IV.42) montre que la conversion du n-hexane est plus élevée dans le cas du catalyseur MOR<sub>d</sub> (98%) que dans celui de MOR<sub>ds</sub> (77%). On remarque également que la conversion du n-hexane pour MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> est la même que celle de la zéolithe post-traitée.



**Fig. IV. 42:** Conversion du n-hexane en fonction de la température en présence des catalyseurs MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>ds</sub>, et MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

L'examen des résultats des sélectivités en DMB et MP (Fig.IV.43) met en évidence la sélectivité importante en composés mono- et dibranchés de MOR<sub>d</sub> comparé à MOR<sub>ds</sub>, pour des températures comprises respectivement entre 300-350°C et 300-400°C.



**Fig. IV. 43:** Sélectivité des 2,2-DMB et 2,3-DMB (a) et des 2-MP et 3-MP (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>ds</sub>, et MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>



Cependant, on observe que le solide MOR<sub>d</sub> génère le plus de composés en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> (Fig.IV.44). Malgré des conversions d'hexane identiques à MOR<sub>ds</sub>, le catalyseur MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> est plus sélectif en DMB et en MP pour des températures entre 300 et 400°C que de MOR<sub>ds</sub>. On note aussi une légère augmentation de la formation de sous-produits (à 450°C) dans le cas de MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub> que pour MOR<sub>ds</sub>.

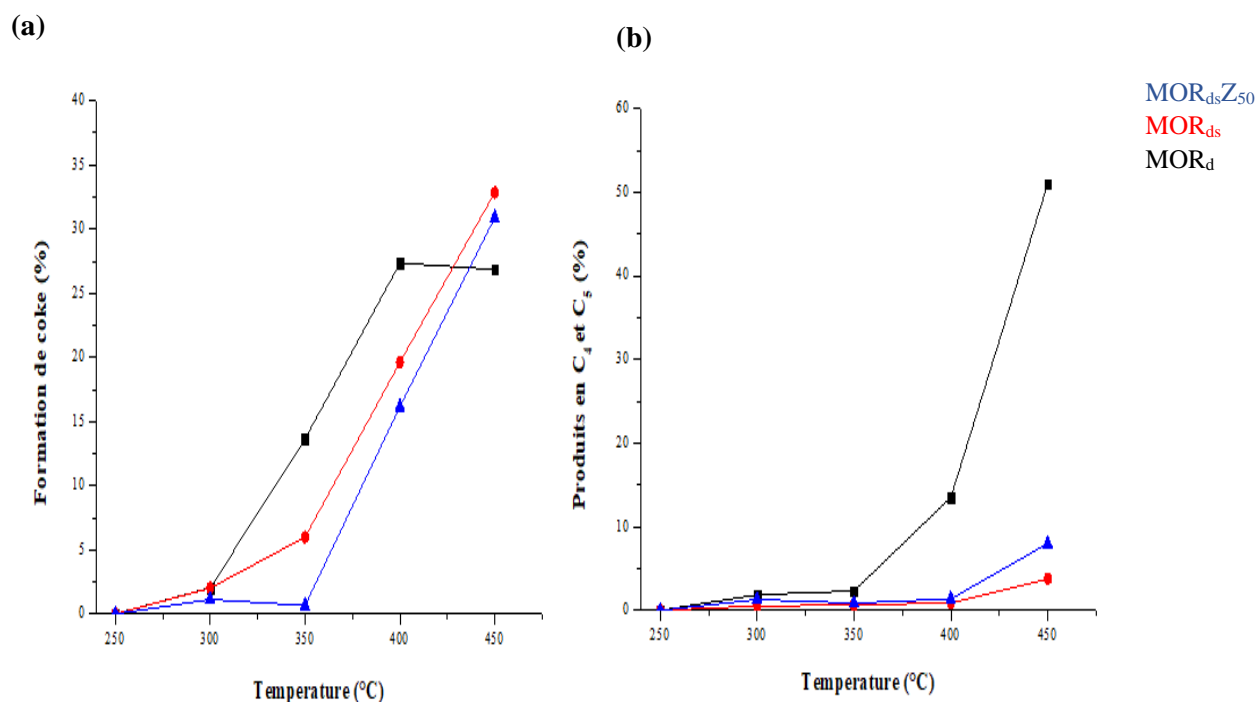


Fig. IV. 44: Formation de coke (a) et des produits de craquage (b) en fonction de la température lors de l'isomérisation du n-hexane en présence des catalyseurs MOR<sub>d</sub>, MOR<sub>ds</sub>, et MOR<sub>ds</sub>Z<sub>50</sub>

### III.2.6.1. Influence des propriétés physico-chimiques sur les performances catalytiques des solides à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium

Les résultats des performances de la zéolithe mordénite après traitement acido-basique lors de la réaction d'isomérisation du n-hexane sont dus à plusieurs facteurs. En effet, l'étude de la physisorption du N<sub>2</sub> a démontré que le traitement avec NaOH de HMOR conduit à une baisse importante de la surface microporeuse provoquée par effondrement des micropores. De plus, les études par <sup>1</sup>H RMN et de l'acidité (TPD-NH<sub>3</sub> et IR-pyridine) ont mis en évidence la diminution à la fois des sites acides de Brønsted et de l'acidité globale dans le cas de MOR<sub>ds</sub>. Pastvova et al. [31] ont rapporté que le traitement acido-basique de la zéolithe mordénite conduit à la fois au rétrécissement des canaux à 12 chaînons et à l'ouverture des canaux à 8 chaînons. Ceci a pour conséquence une élévation de la concentration des sites de Brønsted dans le matériau, d'où un meilleur accès à ces sites pour l'hexane et une amélioration de la sélectivité en isomères désirés. Cependant, dans notre cas, le processus de désaluminon/désilication n'entraîne pas d'ouverture des poches latérales de la mordénite et provoque donc une restriction

diffusionnelle de n-hexane dans les canaux de la zéolithe avec une limitation d'accès aux sites acides pour le réactif, d'où la baisse de la conversion d'hexane observée pour le catalyseur MOR<sub>ds</sub>. Par ailleurs, il est probable que l'augmentation des sites acides faibles, au sein du solide MOR<sub>ds</sub>, sont responsables de l'amélioration de la sélectivité en 2-méthylpentane et 3-méthylpentane à haute température ( $\geq 400^\circ\text{C}$ ) et d'une faible production de composés de craquage.

D'autre part, l'introduction du zirconium dans la charpente zéolithique après traitement acido-basique, engendre un réarrangement de la structure zéolithique, ce qui provoque une légère hausse de la surface microporeuse. Également, l'incorporation des ions  $\text{Zr}^{4+}$  mène à une augmentation de la concentration en sites acides moyens. Ainsi, la facilitation de l'accès aux sites acides de la zéolithe échangée à l'hexane permet d'obtenir les isomères à des températures supérieures à  $350^\circ\text{C}$ , tout en diminuant considérablement la formation de sous-produits.

## Conclusion

---

L'étude de l'effet des traitements acides et acido-basiques ainsi que l'introduction du zirconium sur les propriétés physico-chimiques des zéolithes bêta et mordenite a été menée dans ce chapitre.

Les résultats de cette étude ont démontré que la désalumination de la zéolithe HBEA25 conduit à la baisse de la concentration des Al-tétraédriques dans la zéolithe HBEA25 provoquant ainsi une migration d'une partie de ces atomes vers d'autres sites T de la structure. Ce réarrangement structural engendre une perturbation des liaisons entre les groupements hydroxyles pontés aux atomes d'oxygène voisins de la charpente, ce qui explique la diminution de la mobilité protonique observée. Également, la réorganisation de la charpente zéolithique après traitement acide oxalique mène à la création de vides intercrystallins, responsable de la diminution de  $S_{mic}$ . D'autre part, la dissolution d'une partie des sites  $AlO_4$  a pour conséquence une baisse de l'acidité globale du solide, d'où une diminution à la fois de la conversion du n-hexane et de la sélectivité en composés mono- et di-branchés désirés. Par ailleurs, les ions  $Zr^{4+}$  introduit par échange solide occupent en partie les sites tétraédriques vacants de la charpente de la zéolithe post-traitée et forment des liaisons de type Si-O-Zr. Ceci entraîne donc un deuxième réarrangement au niveau de la structure de la zéolithe bêta, ainsi qu'un effondrement partiel des micropores accompagnée de la formation de mésopores additionnels. Ainsi, le zirconium jouant le rôle de site acide de Lewis permet l'amélioration la sélectivité en isomères mono- et di-branchés et réduit de la production des produits de craquage, lors de la réaction d'isomérisation du n-hexane.

D'autre part, le traitement à l'acide oxalique de la zéolithe HMOR permet le développement des propriétés des surfaces externe et microporeuse suite au réarrangement de la charpente, à la création de sites de défauts, l'ouverture des canaux, ainsi que la formation de microporosité secondaire. Cette réorganisation de la structure de HMOR implique une compensation de charge par les ions  $H^+$  après migration des atomes d'Al-tétracoordonnés vers d'autres sites T de la structure, conduisant alors une plus grande mobilité protonique dans le solide. Cependant, l'élimination des espèces  $AlO_4$  lors du traitement acide provoque une baisse de l'acidité globale ainsi que celle des sites de Brønsted. La valorisation de la zéolithe mordenite désaluminée dans la réaction d'isomérisation du n-hexane a montré que la désalumination de HMOR mène d'une part à une meilleure conversion du n-hexane et une augmentation de la sélectivité en MP et DMB et d'autre à une limitation du dépôt de coke à la surface du catalyseur. Également, l'échange au zirconium de la zéolithe post-traitée engendre une seconde migration des atomes d'aluminium de coordinence tétraédrique vers des sites octaédriques, entraînant alors un changement de la structure de MOR et l'apparition d'une microporosité supplémentaire. Des liaisons entre groupements hydroxyles et des atomes d'aluminium extra-réseau et/ou des silanols terminaux, sont formés suite à l'incorporation du zirconium dans la zéolithe mordenite d'où l'augmentation des sites acides de Brønsted observée. D'autre part, les résultats des performances

catalytiques des catalyseurs à base de zéolithe post-traitée et échangée au zirconium ont mis en évidence l'amélioration de la sélectivité en isomères désirés mais aussi la formation des composés de craquage.

Par ailleurs, la désalumination/désilication de la zéolithe bêta engendre un effondrement partiel des mésopores dû à une élimination d'une grande concentration des atomes de silicium ainsi que celle des Al-tétra-coordonnés de la charpente. Cette extraction provoque la formation de défauts supplémentaires au sein de la structure zéolithique. Le post-traitement acido-basique provoque aussi une baisse de la concentration des protons labiles de la structure zéolithique, et par conséquent la diminution de l'acidité du solide. Malgré une faible conversion du n-hexane, le traitement acido-basique de HBEA25 contribue à une amélioration en termes de sélectivité en DMB et MP et limite la formation à la fois de produits en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> et de coke à la surface du catalyseur. D'autre part, le zirconium introduit par échange solide dans la charpente zéolithique ne modifie pas la texture de la zéolithe, du fait de la création des liaisons Zr-OH-Si ou Zr-OH au sein de la structure de HBEA25. De ce fait, les ions Zr<sup>4+</sup> contribue à l'augmentation de l'acidité moyenne, d'où l'élévation de la conversion du n-hexane et de la sélectivité en isomères désirés à 450°C. Toutefois, le zirconium incorporé conduit aussi la formation de sous-produits indésirables.

Dans le cas de la zéolithe HMOR, le traitement acido-basique entraîne la dissolution des atomes de silicium et d'aluminium de la charpente ainsi que les groupements SiO<sub>2</sub> amorphe, permettant alors l'ouverture des canaux pseudo-monodimensionnels. Des mésopores additionnels dans le matériau apparaissent alors à la surface du solide. De plus, ce traitement génère des sites AIER et SiER à la surface du catalyseur, et baisse la concentration des protons labiles de la structure zéolithique. Ceci a donc pour conséquence une baisse de la concentration des sites acides forts et moyens. L'étude des performances catalytiques de MOR<sub>ds</sub> dans la réaction d'isomérisation du n-hexane a mis en évidence que la désalumination/désilication permet d'obtenir un solide ayant une plus grande sélectivité en 2-méthylpentane et 3-méthylpentane et limitant la formation des produits en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>. Cependant, ce type de traitement mène à une baisse de la conversion de l'hexane et une hausse du dépôt de coke à sa surface. Par ailleurs, les ions Zr<sup>4+</sup> par échange solide dans la charpente post-traitée de la mordénite occupent des sites tétraédriques des atomes d'aluminium, entraînant alors la migration des atomes d'Al vers des sites T de la zéolithe. Toutefois, la réaction d'isomérisation du n-hexane a démontré que malgré une baisse des sites acides de Brønsted et de Lewis dans ce solide, la sélectivité en MP et DMB est supérieure à celle du catalyseur non échangé à 450°C.

Enfin, l'étude du rapport Si/Al des zéolithes HBEA25 et HBEA35 a démontré que les traitements acide et acido-basique appliqués à ces solides et leur échange au zirconium n'affectent pas la texture des matériaux du fait de la stabilisation des mésopores pour un rapport Si/Al élevé. Cependant, ces post-traitements appliqués à la zéolithe HBEA35 favorisent l'extraction plus importante des atomes de silicium et d'aluminium de la charpente zéolithique du fait de la présence d'une concentration plus faible en aluminium ce qui conduit à la distorsion des sites Al-tétraédriques. De plus, une hausse de la mobilité des protons et des sites de défauts dans la structure de la zéolithe a été observée lors de la désalumination

et de la désalumination/désilication de HBEA35. Par conséquent, plus le ratio Si/Al est important, plus l'équilibre de la réaction d'isomérisation du n-hexane est déplacé dans le sens de production des isomères désirés pour des températures entre 300°C et 400°C tout en réduisant celle des sous-produits.

## Références bibliographiques

---

- [1] K. Leng, Y. Wang, C. Hou, C. Lancelot, C. Lamonier, A. Rives, Y. Sun, “Enhancement of catalytic performance in the benzylation of benzene with benzyl alcohol over hierarchical mordenite,” *J. Catal.*, vol. 306, pp. 100–108, 2013.
- [2] Y. Wang, B. Wang, A. Rives, Y. Sun, “Hydrodesulfurization of Transportation Fuels Over Zeolite-Based Supported Catalysts,” *Energy Environ. Focus*, vol. 3, no. 1, pp. 45–52, 2014.
- [3] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [4] Y. Wang, T. Yokoi, S. Namba, T. Tatsumi, “Effects of Dealumination and Desilication of Beta Zeolite on Catalytic Performance in n-Hexane Cracking,” *Catalysts*, vol. 6, no. 1, p. 8, 2016.
- [5] J. Aguado, D. P. Serrano, J. M. Rodríguez, “Zeolite Beta with hierarchical porosity prepared from organofunctionalized seeds,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 115, no. 3, pp. 504–513, 2008.
- [6] P. J. Kunkeler, B. J. Zuurdeeg, J. C. Van DerWaal, J. A. Van Bokhoven, D. C. Koningsberger, H. van Bekkum, “Zeolite Beta: The Relationship between Calcination Procedure , Aluminum Configuration , and Lewis Acidity,” *J. Catal.*, vol. 180, pp. 234–244, 1998.
- [7] D. M. Roberge, H. Hausmann, W. F. Hölderich, “Dealumination of zeolite beta by acid leaching: a new insight with two-dimensional multi-quantum and cross polarization  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 13, pp. 3128–3135, 2002.
- [8] M. M. Antunes, S. Lima, P. Neves, A. L. Magalhaes, E. Fazio, F. Neri, M. T. Pereira, A. F. Silva, C. M. Silva, S. M. Rocha, M. Pillinger, A. Urakawa, A. A. Valente, “Integrated reduction and acid-catalysed conversion of furfural in alcohol medium using Zr,Al-containing ordered micro/mesoporous silicates,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 485–503, 2016.
- [9] Y. Zhu, G. Chuah, S. Jaenicke, “Al-free Zr-zeolite beta as a regioselective catalyst in the Meerwein-Ponndorf-Verley reaction,” *Chem. Commun. (Camb.)*, no. 21, pp. 2734–5, 2003.
- [10] A. W. Chester, Eric G. Derouane, *Zeolite Characterization and Catalysis A Tutorial*. Springer Science+Business Media B.V.
- [11] B. Tang, W. Dai, X. Sun, G. Wu, N. Guan, M. Hunger, L. Li , “Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 1744–1755, 2015.
- [12] P. Wolf, C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans, “Post-synthetic preparation of Sn-, Ti- and Zr-beta: a facile route to water tolerant, highly active Lewis acidic zeolites,” *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 11, p. 4514, 2014.
- [13] P. Sazama, D. Kaucky, J. Moravkova, R. Pilar, P. Klein, J. Pastvova, E. Tabor, S. Sklenak, I. Jakubec, L. Mokrzycki , “Superior activity of non-interacting close acidic protons in Al-rich Pt/H-\*BEA zeolite in isomerization of n-hexane,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 533, pp. 28–37, 2017.
- [14] M. M. Antunes, S. Lima, P. Neves, A. L. Magalhães, E. Fazio, F. Neri, M. T. Pereira, A. F. Silva, C. M. Silva, S. M. Rocha, M. Pillinger, A. Urakawa, A. A. Valente “Integrated reduction and acid-

catalysed conversion of furfural in alcohol medium using Zr,Al-containing ordered micro/mesoporous silicates,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 485–503, 2015.

[15] K. Tarach, K. Gora-Marek, J. Tekla, K. Brylewska, J. Datka, K. Mlekodaj, M. C. Ighalada Lopez, J. Martinez Triguero, F. Rey, “Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in the terms of acid sites properties and their accessibility,” *J. Catal.*, vol. 312, pp. 46–57, 2014.

[16] B. Tang, W. Dai, X. Sun, G. Wu, N. Guan, M. Hunger, L. Li, “Mesoporous Zr-Beta zeolites prepared by a post-synthetic strategy as a robust Lewis acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides,” *Green Chem.*, vol. 17, no. 3, pp. 1744–1755, 2015.

[17] L. J. Leu, L. Y. Hou, B. C. Kang, C. Li, S. T. Wu, J. C. Wu, “Synthesis of zeolite  $\beta$  and catalytic isomerization of n-hexane over Pt/H- $\beta$  catalysts,” *Appl. Catal.*, vol. 69, no. 1, pp. 49–63, 1991.

[18] C. Bertrand-Drira, X. Cheng, T. Cacciaguerra, P. Trens, G. Melinte, O. Ersen, D. Minoux, A. Finiels, F. Fajula, C. Geradin, “Microporous and Mesoporous Materials Mesoporous mordenites obtained by desilication : Mechanistic considerations and evaluation in catalytic oligomerization of pentene,” pp. 1–8, 2015.

[19] B. Erdogan Alver, F. Esenli, “Acid treated mordenites as adsorbents of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> gases,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 244, pp. 67–73, 2017.

[20] N. Viswanadham, M. Kumar, “Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 92, no. 1–3, pp. 31–37, 2006.

[21] L. Heeribout, V. Semmer, P. Batamack, C. Dorémieux-Morin, J. Fraissard, G. Antos, “Solid-state <sup>1</sup>H NMR studies of the acidity of mordenites,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 91, no. 21, pp. 3933–3940, 1995.

[22] T. He, X. Liu, S. Xu, X. Han, X. Pan, G. Hou, X. Bao, “Role of 12-ring channels of mordenite in DME carbonylation investigated by solid-state NMR,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 39, pp. 22526–22531, 2016.

[23] M. Müller, G. Harvey, R. Prins, “Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl<sub>4</sub> by <sup>1</sup>H, <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 135–147, 2000.

[24] S. Hayashi, N. Kojima, “Acid properties of H-type mordenite studied by solid-state NMR,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 141, no. 1–3, pp. 49–55, 2011.

[25] M. Popova, H. Lazarova, Y. Kalvachev, T. Todorova, A. Szegedi, P. Shestakova, G. Mali, V. D. B. C. Dasireddy, B. Likozar, “Zr-modified hierarchical mordenite as heterogeneous catalyst for glycerol esterification,” *Catal. Commun.*, vol. 100, no. June, pp. 10–14, 2017.

[26] Y. Yuan, L. Wang, H. Liu, P. Tian, M. Yang, S. Xu, Z. Liu, “Facile preparation of nanocrystal-assembled hierarchical mordenite zeolites with remarkable catalytic performance,” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, vol. 36, no. 11, pp. 1910–1919, 2015.

[27] J. Pastvova, D. Kaucky, J. Moravkova, J. Rathousky, S. Sklenak, M. Vorokhta, L. Brabec, R. Pilar, I. Jakubec, E. Tabor, P. Klein, P. Sazama, “Effect of Enhanced Accessibility of Acid Sites in Micromesoporous Mordenite Zeolites on Hydroisomerization of n-Hexane,” *ACS Catal.*, vol. 7, no. 9, pp. 5781–5795, 2017.

[28] J. Barras, J. Klinowski, D. W. McComb, “<sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si solid-state NMR studies of dealuminated

mordenite,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 90, no. 24, pp. 3719–3723, 1994.

[29] K. Gora-Marek, K. Tarach, J. Tekla, Z. Olejniczak, P. Kustrowski, L. Liu, J. Martinez-Triguero, F. Rey, “Hierarchical mordenite dedicated to the fluid catalytic cracking process: Catalytic performance regarding textural and acidic properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 48, pp. 28043–28054, 2014.

[30] B. Tang, W. C. Song, S. Y. Li, E. C. Yang, X. J. Zhao, “Post-synthesis of Zr-MOR as a robust solid acid catalyst for the ring-opening aminolysis of epoxides,” *New J. Chem.*, vol. 42, no. 16, pp. 13503–13511, 2018.

[31] J. Pastvova, D. Kaucky, J. Moravkova, J. Rathousky, S. Sklenak, M. Vorokhta, L. Brabec, R. Pilar, I. Jakubec, E. Tabor, P. Klein, P. Sazama, “The effect of enhanced accessibility of acid sites in micro-mesoporous mordenite zeolites on hydroisomerization of n-hexane,” *ACS Catal.*, p. acscatal.7b01696, 2017.

[32] M. A. Hernández, V. Petranovskii, M. Avalos, R. Portillo, F. Rojas, V. H. Lara, “Influence of the Si/Al framework ratio on the microporosity of dealuminated mordenite as determined from N<sub>2</sub> adsorption,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 9, pp. 1907–1925, 2006.

[33] X. F. Li, R. Prins, J. A. van Bokhoven, “Synthesis and characterization of mesoporous mordenite,” *J. Catal.*, vol. 262, no. 2, pp. 257–265, 2009.

[34] M.-C. Silaghi, “Ab Initio Molecular Modelling of the Dealumination and Desilication Mechanisms of Relevant Zeolite Frameworks,” 2015.

[35] M. Silaghi, E. Petracovschi, T. Kerber, C. Chizallet, J. Sauer, P. Raybaud, “mechanisms of dealumination and desilication of relevant zeolite frameworks Ab initio molecular modelling of the,” 2013.

[36] L. Wang, Z. Zhang, C. Yin, Z. Shan, F. S. Xiao, “Hierarchical mesoporous zeolites with controllable mesoporosity templated from cationic polymers,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 131, no. 1–3, pp. 58–67, 2010.

[37] A. N. C. Van Laak, S. L. Sagala, J. Zečević, H. Friedrich, P. E. De Jongh, K. P. De Jong, “Mesoporous mordenites obtained by sequential acid and alkaline treatments - Catalysts for cumene production with enhanced accessibility,” *J. Catal.*, vol. 276, no. 1, pp. 170–180, 2010.



---

## ***Conclusion générale***

---

## Conclusion générale

---

Les travaux de recherche de ce mémoire ont porté sur la préparation de deux types de catalyseurs : des catalyseurs xérogels et aérogels à base de zircone phosphatée par la voie « sol-gel » et des catalyseurs à base de zéolithe bêta et mordénite commerciales post-traitées puis échangées au zirconium. Les solides à base de zircone phosphatée ont été valorisés dans la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol. L'étude de certains paramètres de préparation sur les propriétés catalytiques de ces matériaux ainsi qu'une étude cinétique et mécanistique de cette réaction ont été menées dans ce travail.

Les résultats obtenus ont démontré que la teneur en phosphate a une influence non négligeable sur les propriétés structurales et texturales du catalyseur xérogel à base de zircone. En effet, un enrichissement en phosphate inhibe le développement de la phase t-ZrP ainsi que l'échange de protons de la surface entre les phases ZrP et  $Zr(OH)_4$ . La hausse de la teneur en phosphate provoque également une augmentation à la fois de la surface spécifique et de la taille des pores. Il semble alors que les groupements phosphate empêchent l'agglomération des particules de  $ZrO_2$ . Bien que l'enrichissement en phosphate contribue à l'amélioration des propriétés texturales du catalyseur, la présence à la fois des pores de faible taille et de la phase tétragonale t-ZrP dans le xérogel ainsi que de protons labiles à la surface du solide, semble être favorable à la stabilisation des sites actifs, d'où une hausse de la réactivité du catalyseur.

La calcination du catalyseur xérogel à 400°C et 500°C, permet le développement de  $ZrO_2$  mais entraîne la disparition de la liaison P=O observée à 1384  $cm^{-1}$  dans la structure du solide non calciné. La conversion des ions  $PO_4^{3-}$  en pyrophosphate est probablement à l'origine de la disparition de la phase t-ZrP ainsi que celle de la liaison P=O par calcination, d'où la désactivation du xérogel  $XZrP_{0.05}$ .

L'introduction du surfactant dans l'étape de préparation du matériau permet un léger développement de la phase t-ZrP en dépit de celui de la phase monoclinique de ZrP. Également, la synthèse de la zircone phosphatée en présence de CTAB provoque une diminution importante voire une disparition totale des protons échangés entre ZrP et  $ZrO_2$ , due à une éventuelle présence massive des composés organiques provenant du surfactant. De plus, l'utilisation du surfactant dans le catalyseur à base de zircone phosphatée conduit à une augmentation de la taille des mésopores. Ces facteurs conduisent alors à une baisse de la stabilisation des sites actifs.

Le séchage de l'hydroxyde de zirconium dans les conditions supercritiques du solvant favorise le développement des phases cristallines de la zircone mais ralentit celui des phases relatives aux espèces ZrP contenues dans l'échantillon. De plus, le séchage de l'alcogel dans à 263°C provoque d'une part une augmentation de la taille des pores et d'autre part l'élimination totale des molécules d'eau liées aux sites acides accompagnée d'une baisse significative de la concentration des protons labiles à la surface, d'où l'absence de réactivité dans l'estérification de l'acide acétique par l'éthanol.

Ainsi, la préparation du catalyseur, par la méthode sol-gel, de faible teneur en phosphate et le séchage à 110°C confèrent au solide des caractéristiques structurales et texturales optimales qui se traduisent par une activité catalytique importante dans la réaction d'estérification de l'acide acétique.

L'étude cinétique de la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol, catalysée par le xérogel  $XZrP_{0.05}$  est de premier ordre et l'étude mécanistique montre que cette réaction obéit au modèle d'Eley-Rideal avec l'adsorption de l'acide acétique et une faible co-adsorption de l'éthanol. Durant la réaction, le complexe est formé par liaison hydrogène avec une association rapide des composés adsorbés à la surface avec le réactif de la phase liquide.

Le second volet de ce mémoire portant sur l'études des propriétés physico-chimiques des zéolithes post-traitées a démontré que le traitement acide de la zéolithe bêta conduit à la création de vides intercrystallins, responsable de la diminution de la surface microporeuse. De plus, la désalumination entraîne une baisse importante des atomes d'aluminium tétracoordonnés, ce qui provoque une migration d'une partie de ces atomes vers d'autres sites T de la structure. Ce réarrangement structural engendre une perturbation des liaisons entre les groupements hydroxyls pontés aux atomes d'oxygène voisins de la charpente, d'où la baisse de la mobilité des protons observée. La valorisation de la zéolithe bêta désaluminée dans la réaction d'isomérisation du n-hexane a montré que la dissolution des espèces  $AlO_4$  par l'acide oxalique mène aussi à une baisse de l'acidité globale de la zéolithe bêta qui se traduit par une diminution à la fois de la conversion du n-hexane et de la sélectivité en composés mono- et di-branchés désirés. D'autre part, le zirconium introduit dans  $BEA_4$  par échange solide sous forme d'ions  $Zr^{4+}$  occupe en partie les sites tétraédriques des atomes d'aluminium dissous par l'acide oxalique en créant des liaisons de type Si-O-Zr. L'incorporation de  $Zr^{4+}$  entraîne donc un réarrangement au niveau de la structure de la zéolithe bêta, ainsi qu'un effondrement partiel des micropores et la formation de mésopores additionnels. Le zirconium jouant le rôle de sites acides de Lewis, celui-ci améliore par conséquent la sélectivité en DMB et en MP et contribue à une baisse de la formation des produits de craquage.

Le post-traitement acido-basique de la zéolithe bêta engendre un effondrement partiel des mésopores suite à la dissolution importante des atomes de silicium ainsi que celle des Al-tétracoordonnés de la charpente. L'extraction de ces atomes provoque la création de défauts additionnels au sein de la structure zéolithique. Le processus de désalumination/désilication est à l'origine alors de la diminution de la concentration des protons labiles de la charpente d'où la baisse de l'acidité globale du solide. Malgré une faible la conversion du n-hexane, le traitement acido-basique de HBEA25 contribue à une amélioration en termes de sélectivité en DMB et MP et limite la formation à la fois de produits en  $C_4$  et  $C_5$  et de coke à la surface du catalyseur. Par ailleurs, le zirconium incorporé par échange solide dans la charpente zéolithique ne modifie pas les propriétés texturales de la zéolithe, car celui-ci forme des liaisons Zr-OH-Si ou Zr-OH au sein de la structure de HBEA25. L'introduction des ions  $Zr^{4+}$  contribue alors à l'augmentation de l'acidité moyenne, ce qui améliore la conversion du n-hexane ainsi que la sélectivité en isomères désirés à 450°C, mais favorise aussi la formation de sous-produits indésirables.

L'étude du rapport Si/Al des zéolithes HBEA25 et HBEA35 a également été menée. En effet, les traitements acide et acido-basique appliqués à ces solides et leur échange au zirconium n'ont pas d'impact sur la texture des matériaux du fait de la stabilisation des mésopores pour un rapport Si/Al élevé. Cependant, les post-traitements de la zéolithe HBEA35 favorisent l'extraction importante des atomes de silicium et d'aluminium de la charpente zéolithique du fait de la présence d'une concentration plus faible en aluminium ce qui conduit à la distorsion des sites Al-tétraédriques. Une augmentation à la fois de la mobilité des protons et de la quantité des sites de défauts dans la structure de la zéolithe a été observée lors de la désalumination et la désalumination/désilication de HBEA35. De ce fait, une hausse du rapport Si/Al semble déplacer l'équilibre de la réaction d'isomérisation du n-hexane dans le sens de production des isomères désirés pour des températures entre 300°C et 400°C tout en réduisant celle des sous-produits.

Par ailleurs, le traitement acide de la zéolithe HMOR permet le développement des propriétés texturales du solide, suite au réarrangement structural, à la création de défauts ainsi qu'à la formation de microporosité secondaire menant à l'ouverture des canaux. De plus la restructuration de la zéolithe mordénite implique une compensation de charge par les ions  $H^+$  après migration des atomes d'aluminium de coordinence tétraédrique vers d'autres sites T de la structure, conduisant alors une plus grande mobilité protonique dans le solide. Le post-traitement à l'acide oxalique mène à une baisse d'une part de l'acidité globale et celle des sites de Brønsted. L'emploi de la zéolithe mordénite désaluminée dans la réaction d'isomérisation du n-hexane montre que la désalumination de HMOR améliore ses propriétés catalytiques à savoir une élévation de la conversion du n-hexane ainsi que celle de la sélectivité en MP et DMB accompagnée d'une limitation du dépôt de coke à la surface du catalyseur. L'échange solide au zirconium dans la zéolithe traitée à l'acide provoque la migration des Al-tétraédriques vers des sites octaédriques, entraînant alors un changement de la structure de MOR et l'apparition d'une microporosité secondaire. L'incorporation de  $Zr^{4+}$  dans la zéolithe mordénite génère donc des liaisons de groupements hydroxyls avec les atomes d'aluminium extra-réseau et avec des silanols terminaux, d'où l'augmentation des sites acides de Brønsted observée. La réaction d'isomérisation de l'hexane a démontré que l'introduction du zirconium dans la zéolithe mordénite désaluminée permet d'obtenir un catalyseur ayant une meilleure sélectivité en composés mono- et dibranchés mais qui favorise la formation des composés de craquage.

La désalumination/désilication de la zéolithe HMOR conduit à la dissolution des atomes de silicium et d'aluminium de la charpente ainsi que les groupements  $SiO_2$  amorphe, permettant alors l'ouverture des canaux pseudo-monodimensionnels, créant ainsi des mésopores additionnels dans le matériau. Ce traitement génère alors des sites AlER et SiER à la surface du catalyseur, et baisse la concentration des protons labiles de la structure zéolithique. Également, le post-traitement acido-basique engendre une diminution de la concentration des sites acides forts et moyens. L'étude des performances catalytiques de  $MOR_{ds}$  a mis en évidence l'amélioration de la sélectivité en 2-méthylpentane et 3-méthylpentane et la réduction des produits en  $C_4$  et  $C_5$ , malgré une baisse de la conversion de l'hexane et une hausse du

dépôt de coke à sa surface. L'incorporation de  $Zr^{4+}$  par échange solide dans la charpente post-traitée de la mordénite engendre une occupation des sites tétraédriques des atomes d'aluminium par ces ions. Ceci a pour conséquence une migration des atomes d'Al vers des sites T de la zéolithe. Toutefois, l'application du catalyseur à base de zéolithe post-traitée et échangée dans la réaction d'isomérisation du n-hexane a démontré que malgré une baisse des sites acides de Brønsted et de Lewis, la sélectivité en MP et DMB est supérieure à celle du solide non échangé à 450°C.

## Résumé

---

La demande en énergie des secteurs industriels, agricoles, des transports ou encore la croissance démographique ne cesse de croître d'année en année. Cette hausse de la demande énergétique, représentée en majeure partie par les énergies fossiles, impacte fortement l'environnement, de part les importantes émissions de gaz à effet de serre, responsable du réchauffement climatique. De ce fait, certaines mesures internationales telles que le protocole de Kyoto, et les normes Euro IV ont mis en place des réglementations afin de limiter l'impact des gaz de rejet dans l'atmosphère. Cependant, ces mesures demeurent insuffisantes. De nombreuses recherches se sont alors tournées vers des ressources dites « renouvelables » comme une alternative intéressante aux enjeux écologiques et économiques. La synthèse d'additifs de carburant ainsi que l'isomérisation des n-alcanes figurent parmi ces alternatives, du fait de la réduction des rejets polluants à l'échappement, en particulier les particules fines, le monoxyde de carbone, les oxydes de soufre, les oxydes d'azote, ou encore le benzène. Généralement, la production de ces additifs à partir des réactions d'estérification et de transestérification ainsi que l'isomérisation des n-alcanes sont effectuées en présence de catalyseurs solides acides. Ces derniers, dont l'impact environnemental est nul, permettent d'une part l'amélioration de l'indice d'octane des coupes légères de pétrole, mais sont également réutilisables dans plusieurs cycles de réactions.

Afin de répondre à ces enjeux, les travaux de cette thèse portent sur la synthèse et la caractérisation de deux types de catalyseurs à base de zirconium, à savoir la zircone dopée au phosphate et les zéolithes bêta et mordenite échangées au zirconium. Dans un premier temps, des catalyseurs à base de zircone phosphatée sont synthétisés par voie « sol-gel » puis valorisés dans la réaction d'estérification de l'acide acétique par l'éthanol. L'étude cinétique et mécanistique ainsi que la détermination des grandeurs thermodynamiques de cette réaction sont réalisées en présence du catalyseur ayant les meilleures performances catalytiques. Le second volet de cette thèse porte sur le post-traitement acide et acido-basique des zéolithes bêta et mordenite puis leur échange au zirconium. Ces catalyseurs sont caractérisés puis testés dans la réaction d'isomérisation du n-hexane.

## Abstract

---

The energy demand of the industrial, agricultural and transport sectors, as well as population growth, continues to grow year by year. This rise in energy demand, represented for the most part by fossil fuels, has a strong impact on the environment because of the large greenhouse gas emissions that are responsible for global warming. As a result, certain international measures such as the Kyoto Protocol and Euro IV standards have put in place regulations to limit the impact of waste gases in the atmosphere. However, these measures remain insufficient. Many researches then turned to so-called "renewable" resources as an interesting alternative to ecological and economic issues. The synthesis of fuel additives and the isomerization of n-alkanes are among these alternatives, due to the reduction of exhaust emissions, especially fine particles, carbon monoxide, sulfur oxides, nitrogen oxides, and benzene. Generally, the production of these additives from the esterification and transesterification reactions as well as the isomerization of the n-alkanes are carried out in the presence of acidic solid catalysts. These latter, whose environmental impact is zero, contribute, on the one hand, to improvement of the octane number of light oil cuts, but are also reusable in several cycles of reactions.

To answer these challenges, the work of this thesis focuses on the synthesis and characterization of two types of zirconium-based catalysts, namely phosphate-doped zirconia and zirconium-exchanged zeolites. Initially, catalysts based on phosphated zirconia are synthesized by "sol-gel" route and then tested in the esterification reaction of acetic acid with ethanol. The kinetic and mechanistic study as well as the determination of the thermodynamic quantities of this reaction are carried out in the presence of the catalyst, which has the best catalytic performances. The second part of this thesis focuses on the acid and acid-base post-treatment of zeolites beta and mordenite and their exchange with zirconium. These catalysts are characterized and then tested in the isomerization reaction of n-hexane.