THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Thèse préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard

Et de l'unité de recherche
Institut Charles Gerhardt de Montpellier

Spécialité : Chimie et Physicochimie des Matériaux

Présentée par Chloé Bertrand-Drira

Optimisation de la texture de catalyseurs zéolithiques pour l'oligomérisation des oléfines

Soutenue le 16 Mai 2014 devant le jury composé de

Mr Yannick POUILLOUX, Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
Mr Cuong PHAM-HUU, Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg	Rapporteur
Mr Johan MARTENS, Professeur, Université de Leuven	Examinateur
Mr Jean-Jacques ROBIN, Professeur, Université de Montpellier 2	Président
Mme Delphine MINOUX, Docteur -Ingénieur, Total Research & Technology Feluy, co-encadrante de thèse	Examinateur
Mr François FAJULA, Directeur de Recherche CNRS, Montpellier	Co-Directeur de thèse
Mme Corine GERARDIN, Directeur de Recherche CRNS, Montpellier	Directeur de thèse

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur

Délivré par l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

Thèse préparée au sein de l'école doctorale Sciences Chimiques Balard

Et de l'unité de recherche
Institut Charles Gerhardt de Montpellier

Spécialité : Chimie et Physicochimie des Matériaux

Présentée par Chloé Bertrand-Drira

Optimisation de la texture de catalyseurs zéolithiques pour l'oligomérisation des oléfines

Soutenue le 16 Mai 2014 devant le jury composé de

Mr Yannick POUILLOUX, Professeur, Université de Poitiers	Rapporteur
Mr Cuong PHAM-HUU, Directeur de Recherche CNRS, Strasbourg	Rapporteur
Mr Johan MARTENS, Professeur, Université de Leuven	Examinateur
Mr Jean-Jacques ROBIN, Professeur, Université de Montpellier 2	Président
Mme Delphine MINOUX, Docteur -Ingénieur, Total Research & Technology Feluy, co-encadrante de thèse	Examinateur
Mr François FAJULA, Directeur de Recherche CNRS, Montpellier	Co-Directeur de thèse
Mme Corine GERARDIN, Directeur de Recherche CRNS, Montpellier	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) entre le groupe TOTAL S.A. et l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253), dirigé par Monsieur François Fajula. Je tiens tout d'abord à remercier le groupe TOTAL pour le financement de cette thèse qui a rendu possible la réalisation de ce projet.

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été effectués au sein de l'équipe Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé (MACS) dirigée successivement par Monsieur Francesco Di Renzo et Monsieur Didier Tichit. Je les remercie tous les deux de m'avoir permis de travailler au sein de ce laboratoire.

Je tiens ensuite à remercier particulièrement l'ensemble de l'équipe qui m'a encadré au cours de ces travaux de thèse : Corine Gérardin, François Fajula et Annie Finiels de l'équipe MACS ainsi que Delphine Minoux du Centre de Recherche et Technologie de TOTAL à Feluy. Vous êtes des gens géniaux avec qui j'ai réellement apprécié travailler. Vous m'avez tous beaucoup apporté pendant ces trois années.

Corine, merci de m'avoir fait découvrir le monde des matériaux que je ne connaissais pas avant de débuter la thèse. Merci pour tout ce que tu m'as appris, pour tes précieux conseils, tes bonnes idées et ta gentillesse.

François, merci d'avoir partagé votre expérience avec moi, j'ai beaucoup appris grâce à vous. Merci pour votre bonne humeur et votre optimisme à toute épreuve !

Annie, un immense merci (et encore ce n'est pas assez) pour tout ce que vous avez fait pour moi pendant ces trois ans, je ne serais sûrement pas allée aussi loin sans vous. Merci pour votre disponibilité et pour les heures passées avec moi à travailler sur le bâti.

Delphine, merci pour ta disponibilité et tes conseils avisés (ainsi que ceux de Jean-Pierre Dath) lors des différents conseils scientifiques ou échanges de mails. J'étais ravie d'avoir pu rencontrer l'équipe de recherche à Feluy, vous êtes tous super.

Je remercie ensuite chaleureusement les membres de mon jury d'avoir accepté la charge d'évaluer mon manuscrit de thèse. J'ai apprécié vos commentaires pertinents lors de la soutenance.

Il est également important pour moi de remercier toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse : un grand merci à Thomas Cacciaguerra pour tous les clichés de microscopies et analyses EDX, Olinda Gimello pour la GC-MS, Géraldine Layrac pour les techniques d'ATG et adsorption d'azote, Ovidiu Ersen pour les analyses de tomographie 3D, Maria Manko pour les analyses de thermo-désorption d'alcanes, Philippe Trens pour ses conseils en adsorption, mes deux stagiaires (Miguel et Nathalie) pour m'avoir avancé dans mes expériences et Isa pour ta bonne humeur et ta grande gentillesse.

Je voudrais finalement remercier aussi tous mes co-locataires de l'aquarium (anciens et actuels) et tous les étudiants de l'équipe qui ont largement contribué au déroulement de cette thèse dans la bonne humeur ! Désolée d'avoir souvent râlé toute seule derrière mon PC…Merci beaucoup à Jérémy pour avoir régulièrement ouvert mon réacteur en fin de test et promené des bouteilles de gaz pour moi !! Laura, Arnaud, Radu, Carl, Emilie, Bilel, Paolo, Claudia, Jérémy…la liste est longue : vous allez tous me manquer…

Un grand merci à tous pour ces trois années et au plaisir de vous rencontrer de nouveau un jour.

Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS **1**

INTRODUCTION GENERALE **3**

PARTIE 1 : BIBLIOGRAPHIE **11**

INTRODUCTION **13**

CHAPITRE 1 : OLIGOMERISATION DES OLEFINES **14**

INTRODUCTION 14

I. LA REACTION D'OLIGOMERISATION 17

I.1. Les propriétés acides du catalyseur 17

I.1.1. La nature des sites acides 17

I.1.2. La densité de sites acides 18

I.1.3. La force des sites acides 18

I.2. Les mécanismes de la réaction d'oligomérisation 19

II. LES REACTIONS SECONDAIRES 20

II.1. Les réactions d'isomérisation 21

II.2. Les réactions de craquage 22

II.3. Les réactions de transfert d'hydrogène et la formation de coke 22

III. LES CONDITIONS OPERATOIRES INFLUENÇANT LA REACTION 23

III.1. La température 23

III.2. La pression, la nature de la phase et le choix du solvant 23

III.3. La composition de la charge 24

IV. LE CHOIX DU CATALYSEUR 24

IV.1. Le type de catalyseur 25

IV.2. La taille des pores 26

V. L'OLIGOMERISATION DU PENTENE 28

CONCLUSION 30

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 31

CHAPITRE 2 : LA PREPARATION DE CATALYSEUR **35**

INTRODUCTION 35
I. LES ZEOLITHES 35
I.1. Structures et propriétés 36
I.2. La mordénite 37
II. LES VOIES D'AMELIORATION DE L'ACCESSIBILITE DES SITES ACTIFS DANS LES ZEOLITHES 39
II.1. Les nanocristaux de zéolithes 39
II.2. La synthèse de zéolithe à très grands pores 40
II.3. La synthèse de zéolithes mésoporeuses 41
II.3.1. Les voies destructives 42
II.3.2. Les voies constructives 43
III. LA DESSILICATION 45
IV. LA RECRISTALLISATION 51
IV.1. Le type de base et sa concentration 55
IV.2. L'agent structurant 57
IV.3. La durée du traitement hydrothermique 58
CONCLUSION 59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 61

PARTIE 2 : SYNTHESE DE MORDENITES A POROSITE HIERARCHISEE 69

INTRODUCTION 71
CHAPITRE 1 : METHODES DE PREPARATION DES MATERIAUX ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION 72
I. LES MORDENITES 72
II. LES PROTOCOLES DE DESSILICATION ET RECRISTALLISATION 72
II.1. La dessilication 72
II.2. La recristallisation 74
III. LES TECHNIQUES DE CARACTERISATION 75
III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) 75
III.2. Microscopie électronique à transmission (MET) 76
III.3. Tomographie en 3 dimensions (3D) 76
III.4. Diffraction des rayons X (DRX) 77
III.5. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 78
III.6. Analyse dispersive en énergie (EDX/EDS) 79
III.7. Analyses élémentaires 79
III.8. Désorption programmée en température d'ammoniac (TPD de NH_3) 79

III.9. Analyse thermogravimétrique (ATG) 80
III.10. Résonance magnétique nucléaire à l'angle magique ^{29}Si et ^{27}Al (RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al) 80
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 81
CHAPITRE 2 : PRESENTATION DES MORDENITES PRECURSEURS 82
I. COMPOSITION 82
II. STRUCTURE CRISTALLINE 82
III. TEXTURE ET STRUCTURE POREUSE 83
IV. POROSITE 85
V. ACIDITE 87
CONCLUSION 88
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 88
CHAPITRE 3 : DESSILICATION DE MORDENITES 89
INTRODUCTION 89
I. DESSILICATION EN PRESENCE DE SOUDE 90
I.1. Variation du temps de traitement 90
I.1.1. Composition et rendements massiques 90
I.1.2. Structure cristalline et texture poreuse 91
I.1.3. Porosité 93
I.1.4. Acidité 95
I.1.5. Conclusion 96
I.2. Variation de la concentration 97
I.2.1. Composition et rendements massiques 97
I.2.2. Structure cristalline 98
I.2.3. Porosité 98
I.2.4. Texture et structure poreuse 100
I.2.5. Acidité 103
I.2.6. Conclusion 106
I.3. Variation du rapport Si/Al 107
I.3.1. Composition et rendements massiques 107
I.3.2. Structure cristalline et texture poreuse 108
I.3.3. Porosité 110
I.3.4. Acidité 111
I.3.5. Conclusion 113
II. DESSILICATION EN PRESENCE DE TMAOH 113

II.1. Variation de la concentration 113
II.2. Conclusion 115
CONCLUSION 116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 119
CHAPITRE 4 : RECRISTALLISATION DE MORDENITES 121
INTRODUCTION 121
I. RECRISTALLISATION EN PRESENCE DE SOUDE 123
I.1. Température de recristallisation < 130°C 126
I.2. Température de recristallisation ≥ 130°C 128
Conclusion 130
II. RECRISTALLISATION EN PRESENCE DE TMAOH 130
II.1. Température de traitement hydrothermique de 100°C 130
II.1.1. Compositions et rendements massiques 131
II.1.2. Structure cristalline et texture poreuse 132
II.1.3. Porosité 136
Conclusion 138
II.2. Température de traitement hydrothermique ≥ 130°C 139
II.2.1. Variation de la concentration et du temps de traitement à 130°C 139
II.2.2. Variation de la concentration et du temps de traitement à 150°C 147
II.2.3. Variation du rapport CTAB/Si (0,3M TMAOH, 150°C, 5h) 155
II.2.4. Variation du rapport Si/Al 165
CONCLUSION 172
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 178
CHAPITRE 5 : ELABORATION, CARACTERISATION ET MISE EN FORME DES CATALYSEURS 179
INTRODUCTION 179
I. CATALYSEURS ISSUS DE LA DESSILICATION 179
II. CATALYSEURS ISSUS DE LA RECRISTALLISATION 183
III. CATALYSEURS DE REFERENCE 188
IV. MISE EN FORME DES CATALYSEURS 192

PARTIE 3 : EVALUATION DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS D'OLIGOMERISATION DU PENTENE 193

INTRODUCTION 195
CHAPITRE 1 : MONTAGE REACTIONNEL ET TECHNIQUES D'ANALYSES 196

I. MONTAGE REACTIONNEL 196
II. MISE EN ŒUVRE DU TEST CATALYTIQUE 198
III. EVALUATION HYDRODYNAMIQUE 198
III.1. Effets de parois 199
III.2. Dispersion axiale 200
III.3. Mouillage 201
III.4. Perte de charge 201
III.5. Limitations à la diffusion externe et interne 201
IV. METHODES D'ANALYSE DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS 203
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 205
CHAPITRE 2 : EVALUATION DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS D'OLIGOMERISATION DU 1-PENTENE 206
INTRODUCTION 206
I. EVALUATION DES PERFORMANCES DES CATALYSEURS 208
I.1. Les catalyseurs de référence 208
I.1.1. Etude des cinétiques de désactivation sur la zéolithe ZSM-5 211
I.1.2. Influence de la variation de la température de réaction sur les performances du Siral-40 (silice-alumine amorphe) 212
I.2. Les catalyseurs de mordénites optimisés micro-mésoporeux 214
I.2.1. Mordenites dessilicatées 214
I.2.2. Mordénites recristallisées 222
CONCLUSION 228
II. ANALYSE DES PRODUITS DE REACTION 230
II.1. Mécanisme de la réaction 231
II.2. Evaluation du degré de branchement des produits 232
II.2.1. Méthodologie 232
II.2.2. Résultats 242
II.3. Vers une identification des produits 244
CONCLUSION 251
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 255

CONCLUSION GENERALE 257

ANNEXES I

ANNEXE A : COMPLEMENT BIBLIOGRAPHIQUE III

I. DEFINITIONS III
I.1. Indice de cétane III
I.2. Indice d'octane III
I.3. Vélocité spatiale massique : WHSV IV
I.4. Acidité des catalyseurs V
I.4.1. Site de Brønsted V
I.4.2. Site de Lewis V
II. SCHEMAS DES MECANISMES PROPOSES POUR LA REACTION D'OLIGOMERISATION VI
II.1. Mécanisme cationique sur les sites acides de Lewis VI
II.2. Mécanisme passant par un carbocation sur les sites acides de Brönsted VI
II.3. Mécanisme passant par un groupe ethoxy sur les sites acides de Brönsted VI
III. LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE DESALUMINATION VI
III.1. Désalumination par traitement hydrothermique (steaming) VI
III.2. Désalumination par traitement acide VII
IV. LES MATERIAUX PLUS DIFFICILES A DESSILICATER VII
IV.1. La ferrierite VII
IV.2. La ZSM-22 IX
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES X
ANNEXE B : SCALE-UP XI
I. PROTOCOLE DE DESSILICATION XI
II. PROTOCOLE DE RECRISTALLISATION XII
III. CATALYSEURS OBTENUS PAR DESSILICATION XIII
IV. CATALYSEURS OBTENUS PAR RECRISTALLISATION XVII
CONCLUSION XXII
ANNEXE C : RECRISTALLISATION XXIII
I. RECRISTALLISATION EN PRESENCE DE TMAOH A 100°C XXIII
I.1. Variation de la concentration XXIII
I.1.1. Désorption programmée en température d'ammoniac (TPD de NH_3) XXIII
I.1.2. Variation du temps de traitement XXIV
II. VARIATION DU RAPPORT CTAB/SI : 0,3M TMAOH, 150°C, 5H XXV
II.1. Structure cristalline XXV
II.2. Thermodésorption quasi-equilibrée d'alcanes (QE-TPDA) XXV
II.2.1. Technique experimentale XXV
II.2.2. Résultats XXV

III. VARIATION DU RAPPORT CTAB/SI : 0,3M TMAOH, 130°C, 20H XXVIII

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... XXX

ANNEXE D : ANALYSE DES PRODUITS D'OLIGOMERISATION XXXI

CHROMATOGRAMMES DES ISOMERES DE DECENE OBTENUS AVEC CHAQUE CATALYSEUR..... XXXI

METHODE DE CALCUL EMPIRIQUE DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DES ATOMES DE CARBONE DE LA DOUBLE LIAISON [1]

..... XXXII

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE..... XXXV

Liste des abréviations

ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
BET	Théorie de S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller
CTAB	Bromure d'hexadécyltrimethylammonium
CTACl	Chlorure d'hexadécyltrimethylammonium
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Analyse dispersive en énergie
FCC	Fluid Catalytic Cracking
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LCN	Light Cracked Naphta
MAS	Magic Angle Spinning (54,74°)
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MOGD	Mobil's Olefins to Gasoline and Distillate
MR	Membered Ring
MTBE	Méthyl Tert-Butyl Ether
MTO	Methanol To Olefin
NaOH	Hydroxyde de sodium, soude
NLDFT	Non-local Density Functional Theory
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
RON	Research Octane Number
TMAOH	Hydroxyde de tétraméthylammonium
TPAOH	Hydroxyde de tétrapropylammonium
TPD de NH_3	Désorption Thermo-Programmée d'ammoniac
WHSV	Weight Hour Space Velocity

Introduction générale

Introduction générale

Le pétrole est la principale source d'énergie utilisée dans le monde et permet de satisfaire 32 % des besoins énergétiques mondiaux. Il demeure la source d'énergie la plus utilisée dans les transports et la pétrochimie [1]. Avant de pouvoir être utilisé, le pétrole doit être raffiné. C'est au cours du raffinage que le pétrole brut, composé d'un mélange de différents produits hydrocarbonés, est transformé en produits intermédiaires et commerciaux, selon plusieurs grandes étapes décrites ci-dessous et schématisées Figure 1 :

La première étape est la distillation atmosphérique du pétrole brut. Elle sépare en différentes coupes pétrolières, sous l'effet de la chaleur, les produits les plus légers des plus lourds. Les plus volatils, comme le butane, le propane et les essences légères, s'élèvent jusqu'au sommet de la colonne de distillation où ils sont recueillis. Les autres produits plus lourds sont recueillis à différents niveaux de cette colonne : essence lourde, kérosène, coupes gazole et fioul domestique. Le résidu atmosphérique, ou fioul lourd, est extrait dans le fond de la colonne. Une deuxième étape, appelée distillation sous vide, permet de transformer ce résidu et de récupérer davantage de gazole. Le deuxième résidu obtenu en fond de colonne de distillation sous vide ne contient alors plus de gazole, ni de produits légers. Il est utilisé entre autres pour la fabrication des bitumes et de fiouls lourds par exemple. La réalisation successive de ces deux distillations permet ainsi de décomposer le pétrole brut en différentes coupes correspondant à un nombre de carbones précis :

- Gaz : C_1 à C_4
- Essences : C_5 à C_{10}
- Kérosène : C_{10} à C_{13}
- Gazoles : C_{13} à C_{20}/C_{25}
- Résidus : C_{20} à C_{25+}

Différents procédés de conversion permettent ensuite de modifier et d'optimiser la structure chimique des coupes pétrolières issues des distillations. Le craquage catalytique décompose les molécules lourdes en produits plus légers (gaz, essences et gazoles) sous l'action d'un catalyseur à haute température (environ 500 °C). L'hydrocraquage suit le même principe mais permet, avec l'ajout d'hydrogène, de produire du gazole sans soufre.

D'autres procédés de conversion, comme la cokéfaction, permettent d'accroître encore la production d'hydrocarbures légers à partir de fiouls lourds.

Enfin, pour répondre aux exigences environnementales, différents traitements sont appliqués afin d'éliminer ou neutraliser les composants acides, corrosifs ou néfastes présents dans les coupes pétrolières. Parmi ces traitements, la désulfuration constitue un enjeu central du raffinage. En effet, les raffineurs doivent traiter des bruts de plus en plus lourds et soufrés tout en proposant des carburants et combustibles aux teneurs en soufre toujours plus faibles, répondant aux normes environnementales de plus en plus sévères.

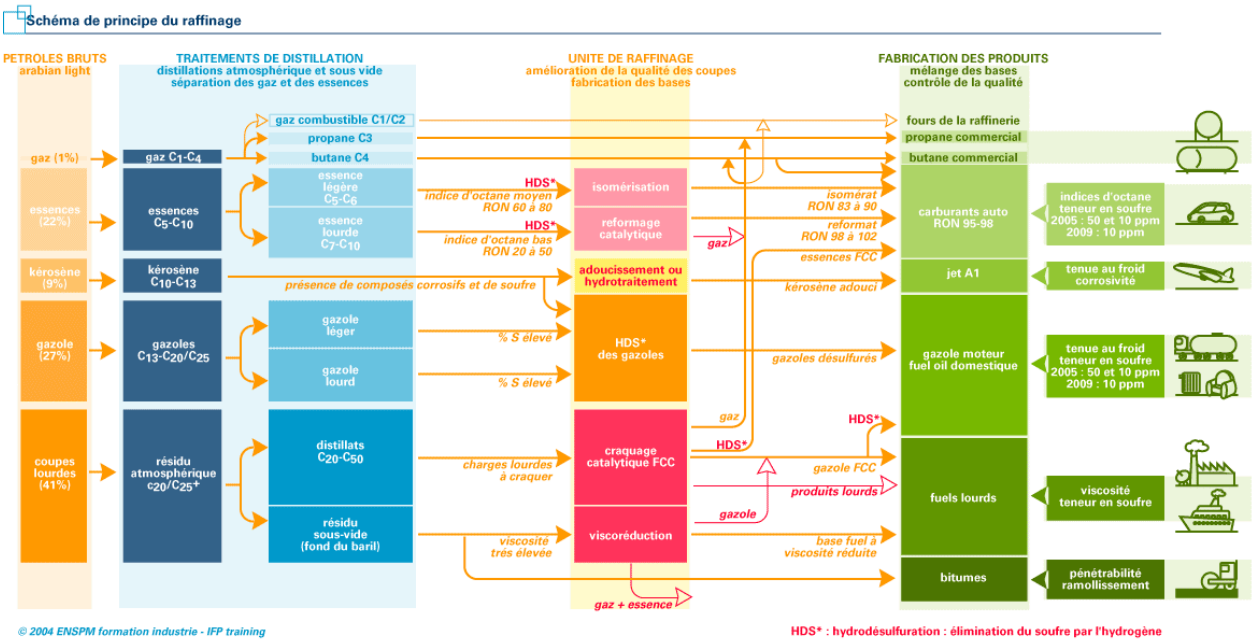


Figure 1 : Schéma des différentes étapes du raffinage du pétrole

Il y a finalement en sortie de raffinerie une proportion peu variable de chacune des coupes pétrolières mentionnées plus haut. Ces dernières années, le marché Européen de la consommation et de la production de carburant a beaucoup évolué. La demande en gazole dépasse de plus en plus la production des raffineries européennes et inversement pour les essences (Figure 2). En effet depuis quelques années, nous assistons en Europe et surtout en France, à la « diésélisation » du parc automobile. En 2011, 60% des immatriculations européennes, contre 40% en 1985, correspondaient à des moteurs diesel. Cette proportion a même atteint 72 % en France, suite à la mise en place d'une loi sur la détaxation du gazole [2, 3].

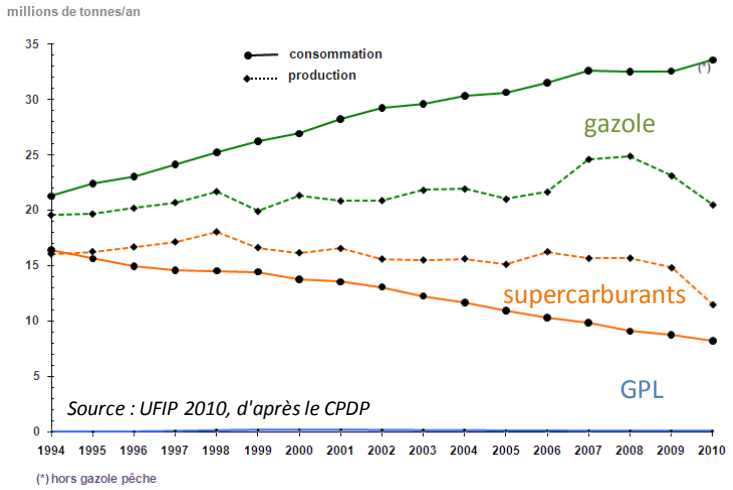


Figure 2 : Evolution de la consommation et de la production des carburants en France de 1994 à 2010

Le déficit en gazole est majoritairement compensé par des importations en provenance de la Russie. Historiquement, l'excédent d'essence européen était racheté par les Etats-Unis, ce qui tendait à équilibrer la balance des importations/exportations. Cependant, depuis quelques années, les exportations vers les Etats Unis diminuent (Figure 3) et il existe dans les raffineries Européennes un excédent d'essence à valoriser.

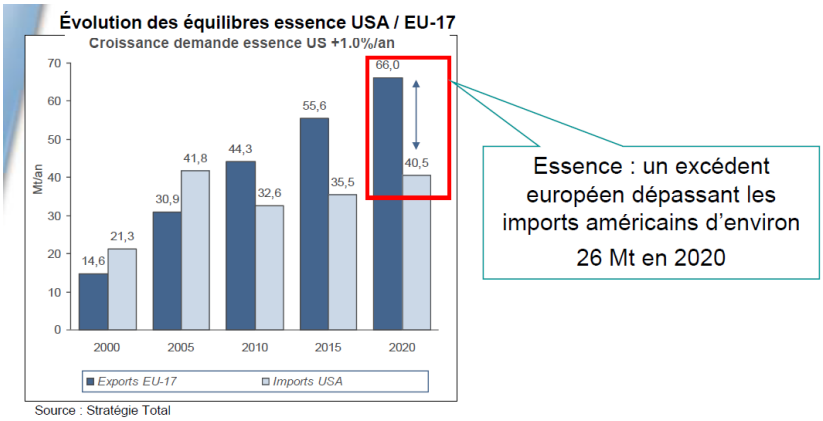


Figure 3 : Evolution de la capacité d'exportation d'essences Européennes et de la demande d'importation des Etats-Unis de 2000 à 2020

Une des solutions proposées pour valoriser cet excédent d'essences et satisfaire la demande en diesel est de transformer une partie des essences provenant de l'unité de craquage catalytique (FCC), en diesel par le procédé d'oligomérisation des oléfines. La coupe essence provenant du FCC est en effet composée en majorité d'oléfines de 5 à 6 atomes de carbone (Figure 4) qui au contact d'un catalyseur acide, vont se transformer en molécules plus lourdes de 10/12 à 25/30 carbones.

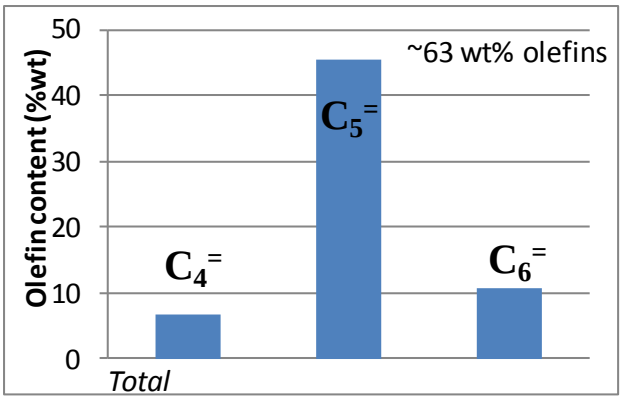


Figure 4 : Composition de la coupe LCCS 50-65°C (essences ex-FCC)

La mise en œuvre de ce procédé à l'échelle industrielle permettrait ainsi d'adapter la production de carburants aux besoins du marché. C'est dans cette optique que notre partenaire industriel Total a décidé de mettre en place ce sujet de thèse sur l'oligomérisation du pentène ($C_5^=$) en molécules de la coupe diesel. Le carburant diesel est caractérisé entre autres par son indice de cétane[1] qui mesure sa capacité d'auto-inflammation. Depuis le 1er Janvier 2000, l'indice de cétane minimal du diesel européen est passé de 49 à 51. D'après la Figure 5, le catalyseur d'oligomérisation des oléfines doit être très sélectif pour produire des molécules les plus linéaires possible afin de satisfaire un indice de cétane élevé.

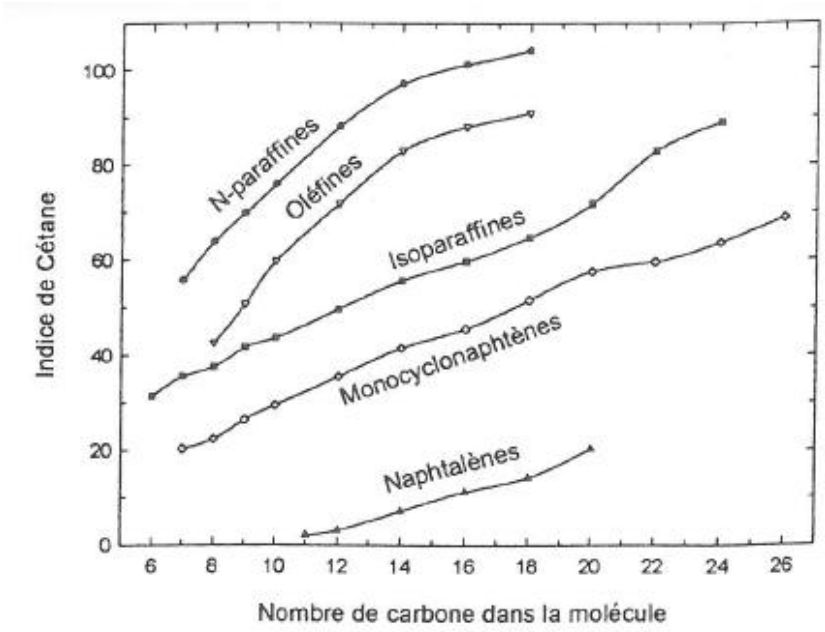


Figure 5 : Indice de cétane des différentes familles d'hydrocarbures en fonction de leur nombre de carbone et de leur squelette carboné [4]

[1] Définition en annexe A

L'oligomérisation des oléfines peut se faire soit par catalyse avec des métaux de transition, soit par catalyse acide. Dans le cadre de notre étude sur l'oligomérisation du pentène, nous avons choisi la catalyse hétérogène acide.

Il existe différents types de matériaux capables d'oligomériser le pentène, nous nous sommes focalisés ici sur les zéolithes. Ce sont en effet des matériaux poreux possédant des propriétés catalytiques uniques, comme leur acidité, leur grande surface spécifique, leur sélectivité de forme capable de réduire la formation des molécules précurseurs de coke et leur stabilité.

Leur structure microporeuse particulière limite cependant l'accessibilité des molécules vers les sites actifs.

Pour palier ce problème, plusieurs solutions sont envisageables comme la synthèse de nanocristaux de zéolithe, la synthèse de zéolithes à très grands pores ou encore la création d'un réseau secondaire de mésopores dans les cristaux de zéolithes. C'est cette dernière méthode que nous avons retenue dans notre étude pour favoriser le transport des molécules vers les sites actifs de la zéolithe. Pour cela deux stratégies ont été utilisées : la première est une technique de démétallation, appelé dessilication, qui crée des mésopores par dissolution partielle de la zéolithe ; la deuxième, appelée recristallisation, permet la création d'une mésoporosité contrôlée à l'aide d'un agent structurant. La dessilication est une technique qui a fait ses preuves depuis plusieurs années et qui est aisément applicable à de nombreuses zéolithes. La recristallisation est une technique plus récente. Peu d'études rapportent jusqu'à présent l'obtention de zéolithes à micro-mésoporosités co-localisées sans phase secondaire purement mésoporeuse.

Ce manuscrit se compose de trois parties : une partie bibliographique, une partie concernant la préparation et la caractérisation de zéolithes micro-mésoporeuses et une partie regroupant les résultats des évaluations catalytiques d'oligomérisation du pentène.

La partie bibliographique présente tout d'abord un état de l'art général de la réaction d'oligomérisation des oléfines, avec notamment l'identification des paramètres clés de la réaction, puis se concentre sur le cas du pentène en particulier. Le chapitre suivant de la partie bibliographique présente les résultats de la littérature concernant les deux méthodes de préparation de zéolithes micro-mésoporeuses : la dessilication et la recristallisation. De même que pour l'oligomérisation, un état de l'art général de ces deux méthodes sera présenté avant de se concentrer sur les travaux relatifs à la zéolithe choisie dans notre étude : la mordénite.

La deuxième partie concernant la préparation des mordénites micro-mésoporeuses se décompose en plusieurs chapitres. Les deux premiers identifient les protocoles, les différentes techniques de caractérisation et les matériaux de départ utilisés dans notre étude. Les chapitres suivants traitent des résultats obtenus par dessilication des mordénites et de la mise au point de la méthode de recristallisation, en procédant par une étude systématique des conditions opératoires. Le dernier chapitre de cette partie présente les propriétés texturales et acides des catalyseurs de référence et des catalyseurs optimisés de mordénites micro-mésoporeuses mis au point dans les chapitres précédents.

La dernière partie de ce manuscrit présente tout d'abord le montage expérimental utilisé pour l'évaluation des performances des catalyseurs d'oligomérisation du pentène, ainsi que les méthodes d'analyses des performances des catalyseurs (conversion, rendement en oligomères C15-C20^{+}, stabilité). Ensuite, les résultats de chaque test catalytique sont détaillés dans le but de mettre en évidence les relations entre les propriétés structurales, texturales et acides des différents catalyseurs et leurs performances catalytiques, afin de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu au cours de la réaction d'oligomérisation des oléfines. Après avoir présenté les différentes méthodologies mises au point nous terminerons par la présentation des résultats d'identification des produits d'oligomérisation et de leur degré de branchement.

Références bibliographiques

[1] International Energy Agency, Key World Energy Statistics, http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key_world_energy_stats-1.pdf, (2011).
[2] International Energy Statistics, http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=5&pid=5&aid=2&cid=ww,CG6,CG5,CH,&syid=2007&eyid=2012&unit=TBPD, (2014).
[3] Le pétrole - Planète Energies, http://www.planete-energies.com/fr/l-energie-au-quotidien/qui-produit-qui-consomme-/le-petrole-227.html, (2014).
[4] P. Bernadi, Oligomerisation des pentènes sur catalyseurs hétérogènes acides, Thèse de Doctorat, Lyon, (1998).

Partie 1 :

Bibliographie

Introduction

Cette première partie est une synthèse de l'état de l'art réalisé au cours de ce travail de thèse. Dans le premier chapitre nous décrivons tout d'abord les différents travaux rapportés dans la littérature sur l'oligomérisation des oléfines, en essayant d'identifier les mécanismes et de déterminer les paramètres clés de la réaction permettant de limiter les réactions secondaires. Nous nous focalisons ensuite sur les travaux réalisés sur l'oligomérisation du pentène, l'oléfine choisie dans notre étude, en présence d'un catalyseur solide acide.

Dans le second chapitre, nous commençons par faire une présentation des zéolithes, matériaux microporeux acides, que nous avons choisis en tant que catalyseur d'oligomérisation. Nous abordons ensuite les différentes méthodes d'amélioration de l'accessibilité des sites actifs dans les zéolithes, en détaillant particulièrement les deux techniques choisies dans notre étude : la dessilication et la recristallisation. Finalement, nous nous concentrons sur les travaux de dessilication et recristallisation réalisés sur la mordénite, la zéolithe utilisée comme matériau précurseur dans notre étude.

Chapitre 1 : Oligomérisation des oléfines

Introduction

La réaction d'oligomérisation correspond au processus de conversion d'un monomère ou d'un mélange de monomères en oligomère, chaîne poly-oléfinique courte comptant entre 2 et 100 unités monomériques. Au-delà de 100 monomères, on parle de polymérisation [1]. L'oligomérisation se produit principalement en présence d'un catalyseur qui peut être constitué de métaux de transition comme le nickel ou le titane, ou posséder des propriétés acides [1].

L'oligomérisation des oléfines pour la production de carburants à haut indice d'octane[1] est pratiquée depuis les années 30 mais s'est limitée essentiellement aux oléfines de 2 à 4 atomes de carbone. La catalyse homogène par les métaux de transition est bien connue pour l'oligomérisation des oléfines courtes comme l'éthylène, le propylène ou encore le butène [1-3]. De nombreux procédés industriels ont été développés utilisant des complexes de métaux de transition pour l'oligomérisation de l'éthylène [4-6]. Cependant, face aux difficultés de séparation et de recyclage du catalyseur et aux contraintes environnementales, des études ont été menées pour incorporer ces métaux de transition dans des solides poreux comme les silices [7] ou encore dans des hydrotalcites [8]. Il a été montré que dans certains cas l'acidité de certains supports pouvait entrer en compétition avec le mécanisme de catalyse par les métaux de transition et ainsi changer la séléctivité du catalyseur [9, 10].

Nous allons nous focaliser par la suite, sur les mécanismes utilisant des catalyseurs solides acides généralement utilisés pour l'oligomérisation d'oléfines supérieures à 4 atomes de carbone.

Le premier procédé commercial date de 1935 lorsqu'Ipatieff et al. [11, 12] ont développé l'utilisation de l'acide phosphorique supporté sur kieselguhr. Ce procédé, nommé CATPOLY, convertissait le propène et le butène en oléfines branchées de la coupe essence. Ce catalyseur avait cependant deux inconvénients majeurs à savoir une désactivation très rapide et la corrosion des installations.

[1] Définition en annexe A

On trouve ensuite dans la littérature de nombreuses études sur l'oligomérisation du butène qui visent à obtenir des produits à fort indice d'octane, en particulier pour remplacer le MTBE (méthyl tert-butyl éther, additif dans les essences) depuis son interdiction entre autres pour des raisons environnementales [13, 14]. Différents catalyseurs ont montré des réactivités intéressantes, comme la mordénite [15], les matériaux mésoporeux de type MCM-41 dopés avec divers métaux [16] et les silices alumines amorphes (ASA) [17].

Parmi une littérature abondante sur l'oligomérisation des oléfines légères, peu d'études concernent l'oligomérisation des pentènes ou oléfines supérieures, oléfines peuvant être directement incorporées dans les carburants. Mais, confrontées aux évolutions du marché, des équipes comme celles de Martens et al. ont choisi d'orienter leurs études sur l'oligomérisation du 1-hexène catalysée par les matériaux mésoporeux de type MCM-41, la zéolithe ultra stable Y et la beidellite [18, 19].
La compagnie Sasol publie également en 2005 des travaux de recherche traitant de l'oligomérisation du 1-hexène et du 1-octène par différents catalyseurs acides, comme les zéolithes ZSM-5 et Y ou encore les matériaux mésoporeux de type MCM-41 avec ajout de chrome ou de nickel [20].

Pour l'oligomérisation du pentène, une approche originale a été testée par Casagrande et al. avec l'oligomérisation du 1-pentène sur des argiles, en particulier les smectites (montmorillonite ou saponite) [21]. Bien que ces catalyseurs aient montré une certaine activité, ils restent instables thermiquement et posent donc des problèmes de régénération.
Plus récemment, la ConocoPhillips Company a déposé un brevet sur le procédé d'oligomérisation du pentène sur mordénite [22]. L'influence de la variation de plusieurs paramètres a été étudiée, comme le rapport SiO_2/Al_2O_3 (40 ou 90), la composition de la charge (C4 ou C5 ainsi que l'ajout de différents alcanes), l'acidité du catalyseur et diverses conditions de température et pression. Concernant l'aspect optimisation du procédé, des lits de garde ont été mis en place avant la zone d'oligomérisation pour l'élimination des poisons du catalyseur d'oligomérisation.

Il existe donc dans la littérature de nombreux résultats concernant l'oligomérisation des oléfines de 2 à 8 atomes de carbone. Afin de répondre à notre objectif, c'est-à-dire obtenir des

oligomères de pentènes pouvant être incorporés dans la coupe diesel, les oléfines oligomérisées doivent avoir un indice de cétane > 50 [1]. Or ce n'est pas le cas de la plupart des études présentées ci-dessus.

L'équipe de Flego en 2005 [23] a donc proposé une stratégie pour contrôler à la fois le degré de branchement des oligomères, principal facteur responsable du faible indice de cétane, et de la formation d'aromatiques :

- Choisir des zéolithes induisant une sélectivité de forme et permettant une oligomérisation directe en produits linéaires
- Contrôler la taille des particules du matériau pour optimiser le chemin de diffusion des réactifs au sein du catalyseur et donc la taille des oligomères obtenus
- Contrôler l'acidité du catalyseur pour augmenter le nombre de sites acides de Brønsted et pour éviter les oléfines branchées et les aromatiques
- Améliorer les conditions opératoires de la réaction (pression, température, débit…)

En plus d'avoir travaillé sur des zéolithes classiques comme la ZSM-5, cette équipe a aussi étudié l'efficacité de matériaux ayant subi une substitution isomorphique dans leur réseau. Par exemple, il a été montré que l'introduction de titane dans le réseau, à la place du silicium, améliorait la sélectivité de la réaction vers la coupe diesel.

D'un point de vue industriel, la plus grosse application de l'oligomérisation des oléfines concerne le procédé MOGD (Mobil's olefin-to-gasoline and distillate) créés dans les années 1970 [24]. La zéolithe utilisée dans ce procédé comme catalyseur acide est la ZSM-5. Bien que la désactivation de la zéolithe au cours de la réaction soit en partie compensée par l'augmentation progressive de la température de réaction, la distribution des produits change en fonction de l'état du catalyseur, usagé ou frais.

Ensuite, l'intérêt porté à cette réaction a peu à peu diminué au cours des dernières années. Ce n'est que très récemment, à cause des exigences du marché Européen, que de nouvelles opportunités pour les procédés d'oligomérisation ont vu le jour, en particulier pour la conversion d'oléfines en provenance des unités de craquage catalytique (FCCU). Dans cette optique l'équipe de Bellussi [25] a étudié l'oligomérisation d'oléfines provenant de la coupe LCN (Light Cracked Naphtha) en sortie du FCC. Ils ont choisi comme catalyseur la zéolithe ZSM-5 et des conditions opératoires typiques de celles utilisées dans l'industrie pour les

[1] Définition en annexe A

procédés d'oligomérisation (240°C, 60 barg). Ils ont ensuite cherché à optimiser la vélocité spatiale (WHSV, Weight Hour Space Velocity)[1] et donc le temps de contact, pour obtenir le meilleur compromis entre la productivité du catalyseur, sa stabilité et la qualité des produits. Finalement, ils ont montré que les performances du catalyseur sont directement liées à la quantité de charge que celui-ci a supporté pendant la réaction.

Les paragraphes suivants vont résumer les différents mécanismes proposés pour la réaction d'oligomérisation ainsi que les réactions secondaires qui l'accompagnent. Nous verrons également quels sont les paramètres opératoires et comment ils influencent la réaction, ainsi que l'importance du choix du catalyseur sur l'activité et la sélectivité. Finalement, nous terminerons par un résumé des études sur l'oligomérisation du pentène, l'oléfine sélectionnée dans notre étude.

I. La réaction d'oligomérisation

On trouve dans la littérature plusieurs propositions de mécanismes possibles pour la réaction d'oligomérisation des oléfines sur catalyseur solide acide en fonction de la nature du site acide mis en jeu. Ainsi avant d'aborder la description des différents mécanismes, nous allons détailler les différentes propriétés acides du catalyseur qui sont décrites par la nature, la force et la densité des sites acides [26, 27].

I.1. Les propriétés acides du catalyseur

I.1.1. La nature des sites acides[2]

Les sites acides peuvent être de deux types, de Brønsted ou de Lewis. Le site acide de Brønsted peut donner un proton H^+ à la molécule d'hydrocarbure insaturée adsorbée, ici une oléfine [28]. Le site acide de Lewis est quant à lui défini comme étant capable d'accepter une paire d'électrons provenant de l'oléfine pour former une liaison covalente entre l'oléfine et surface du solide [27]. La bande de valence du site de Lewis étant complétée, on accède alors à une configuration électronique plus stable [28].

[1] Définition en annexe A

[2] Complément de définition en annexe A

I.1.2. La densité de sites acides

La densité de sites acides correspond au nombre de sites par unité de volume ou de masse. Il est cependant important de faire la différence entre le nombre de sites acides potentiels et le nombre de sites acides réels. Le premier correspond au nombre de charges négatives présentes dans le réseau et dépend uniquement de la composition chimique de la zéolithe alors que le deuxième est déterminé expérimentalement [29].

En théorie, le nombre potentiel de sites acides de Brønsted est égal au nombre d'atomes d'aluminium du réseau [29, 30]. Il peut être diminué pour les sites protoniques, par échange avec un cation métallique ou par deshydroxylation. On a alors simultanément une augmentation du nombre de sites de Lewis [29].

I.1.3. La force des sites acides

La force de chaque site acide dépend de sa nature et de son environnement. Au-delà d'une certaine densité de sites, la force diminue à cause de leur proximité. Le rapport Si/Al est donc un paramètre important dans le contrôle de l'acidité des zéolithes. Par exemple, pour les zéolithes fortement siliciques, les sites acides sont isolés et donc plus forts. L'acidité est donc forte même si les sites acides sont peu nombreux. Inversement pour les zéolithes riches en aluminium, les sites acides sont nombreux mais plus faibles [31]. Il est également mentionné dans la littérature, que dans les zéolithes ayant un rapport Si/Al élevé, les sites acides sont suffisamment éloignés les uns des autres pour qu'il n'existe pas d'interactions mutuelles. Ainsi, les protons associés à ces atomes d'aluminium devraient tous avoir la même force et l'acidité du solide serait seulement fonction de la densité de sites [30]. D'autre part, il a été montré que certaines compositions de zéolithe ne présentaient pas une répartition homogène des sites acides. En particulier, il a été observé que les traitements de désalumination affectaient la distribution de sites acides des zéolithes [30].

Finalement, quelle que soit la nature du site acide, sa force peut être mesurée par l'énergie de liaison entre le centre acide et la molécule adsorbée. Par exemple, pour l'acidité protonique, la force peut être estimée à partir de l'énergie de la liaison O···H entre l'oxygène du réseau et le proton [29].

Le nombre de sites acides, leur force et leur nature (de Brønsted ou de Lewis) ont tous trois un impact très important sur la réaction d'oligomérisation [18]. Par exemple, les interactions des

oléfines avec les zéolithes sont plus fortes que celles avec les matériaux mésoporeux en raison de leur plus forte acidité. On aurait alors dans le cas des zéolithes plusieurs étapes successives d'oligomérisation avant la désorption de l'oléfine et donc une conversion en oléfines lourdes plus importante [20].

I.2. Les mécanismes de la réaction d'oligomérisation

Différents mécanismes de la réaction d'oligomérisation sont proposés dans la littérature en fonction de la nature du site acide mis en jeu[1] :

- Un mécanisme cationique faisant intervenir les sites acides de Lewis [32]
- Un mécanisme passant par la formation d'un carbocation faisant intervenir les sites acides de Brönsted [32-35]
- Un mécanisme passant par la formation d'un groupe éthoxy faisant également intervenir les sites acides de Brönsted [32]

Cependant, le mécanisme le plus proposé est celui passant par la formation d'un carbocation. Ce dernier se forme plus ou moins facilement en fonction de l'alcène utilisé, par addition d'un proton provenant du site acide de Brönsted, sur la double liaison. D'après les travaux de Costa et al.[36], il semble que plus l'alcène possède d'atomes de carbone, plus le carbocation est stable et donc facile à former. L'activité du catalyseur dans la réaction d'oligomérisation suivrait cette même logique. Les carbocations vont se former préférentiellement sur les carbones tertiaires ou secondaires pour être dans la configuration la plus stable possible. Ainsi, ce mécanisme a tendance à former en majorité des oligomères ramifiés [37]. L'addition de nouvelles molécules d'alcène sur ces carbocations conduit à la formation de molécules de plus haut poids moléculaire. L'élimination d'un proton lors de la désorption conduira aux oligomères.

Les différentes étapes de la réaction d'oligomérisation peuvent alors être résumées comme suit [13]:

- Adsorption de l'alcène sur le catalyseur et formation d'un carbocation
- Addition d'un second alcène sur le carbocation (étape de propagation)
- Désorption de l'alcène (étape de terminaison)

[1] Exemples de schémas des mécanismes pour l'oligomérisation de l'éthylène en annexe A

Lorsque la vitesse de l'étape de propagation est équivalente à celle de l'étape de terminaison, les produits formés sont des oligomères. Par contre, si la vitesse de propagation devient supérieure à celle de terminaison, les produits formés sont des polymères.

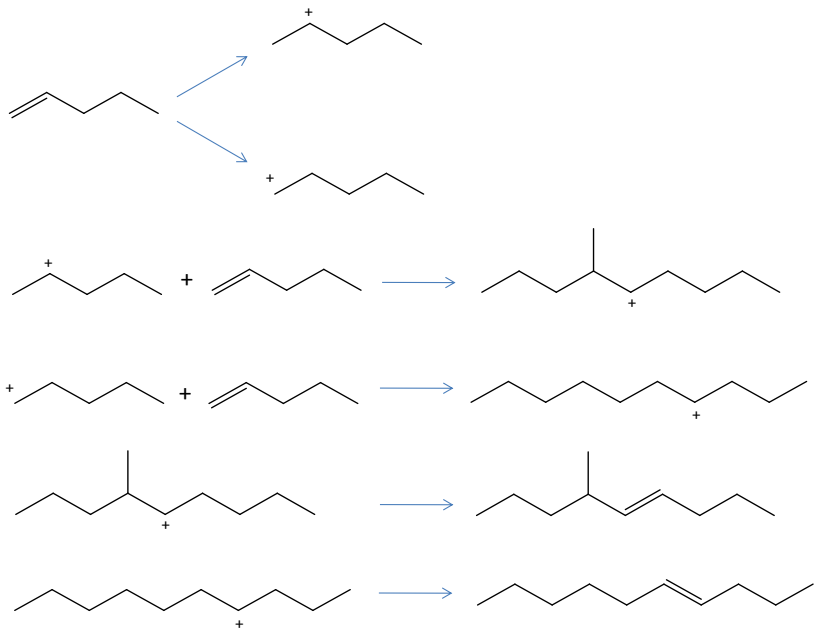


Figure 6 : Schéma des étapes de la réaction d'oligomérisation du pentène [1]

Parallèlement à la réaction principale d'oligomérisation, plusieurs réactions secondaires interviennent en fonction des conditions expérimentales, comme l'isomérisation de la double liaison et l'isomérisation du squelette des alcènes, ou encore des réactions de craquage, de transfert d'hydrogène et d'aromatisation. Ces réactions secondaires contribuent à la formation d'oligomères ramifiés, à défaut d'oligomères linéaires, ce qui participe à la diminution de l'indice de cétane de la coupe diesel et donne des distributions de produits très larges.

II. Les réactions secondaires

La figure ci-dessous rassemble les différentes réactions secondaires qui se développent en parallèle des réactions d'oligomérisation en partant d'alcènes de longueurs variables. Les premières réactions à prendre place sont les réactions d'isomérisations, ensuite peuvent survenir en fonction des conditions opératoires, les réactions de craquage, de transfert d'hydrogène et d'aromatisation.

[1] Mécanisme complet dans la Partie 3 : Catalyse

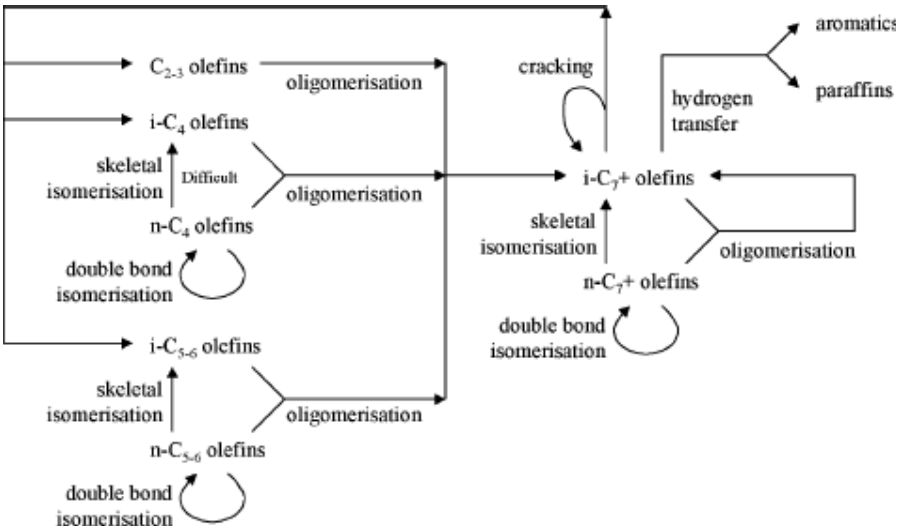


Figure 7 : Schéma simplifié des réactions d'oligomérisation des oléfines par catalyse acide (l'isomérisation de la double liaison des C5+, l'alkylation aromatique et le cokage ne sont pas représentés) ***[20]***

II.1. Les réactions d'isomérisation

La réaction d'isomérisation de la double liaison est assez importante pour les oléfines ayant plus de 4 atomes de carbone [38] et semble être la première étape de la réaction d'oligomérisation. En effet, dans son étude sur la réaction d'oligomérisation du 1-hexène, Van Grieken a constaté que, dès que la charge entrait dans le réacteur, la réaction d'isomérisation de la double liaison prenait place. On avait alors l'apparition de 2-hexène et 3-hexène dans leurs deux configurations cis et trans. La réaction d'isomérisation de squelette se déroulait, dans ce cas, également en parallèle [39].

L'isomérisation de squelette est cependant beaucoup plus difficile pour les butènes et devient importante seulement à haute température (>300°C) [20]. Il a en effet été établi que l'isomérisation de squelette sur les zéolithes passait par un mécanisme monomoléculaire impliquant un intermédiaire alkoxy et cyclopropane qui requiert une chaîne carbonée d'au moins 5 atomes de carbone [40, 41]. Ce mécanisme explique pourquoi les réactions d'isomérisation se forment davantage pour les C5+ que pour le butène [20].

L'effet de la température de réaction a été étudié par Mäurer et al. sur la réaction d'isomérisation du 1-pentène avec la zéolithe ZSM-5 [42]. A pression atmosphérique, pour des températures entre 220 et 250°C, seule la réaction d'isomérisation de la double liaison a lieu. Pour des températures supérieures à 250°C, se développe la réaction d'isomérisation de squelette. Finalement pour des températures supérieures à 290°C, on trouve en parallèle des réactions d'isomérisation, des réactions secondaires de craquage et de dimérisation.

Les réactions d'isomérisation dépendent donc de la température de réaction mais également de la force des sites acides des catalyseurs. Il a été montré que les réactions d'oligomérisation et de craquage se déroulaient sur les sites acides les plus forts, les réactions d'isomérisation de squelette sur les sites acides modérés et finalement les réactions d'isomérisation de la double liaison sur les sites acides les plus faibles [43].

II.2. Les réactions de craquage

Les réactions de craquage apparaissent en général au-delà d'une certaine température de réaction. Van den Berg et al. [44] ont montré que, pour une température supérieure à 230°C, la vitesse de la réaction d'oligomérisation devient inferieure à la vitesse des réactions de craquage entraînant une distribution de produits plus large. L'équipe de Gricus Kofke [45] a observé ce même phénomène à partir de 260°C.

Les réactions de craquage peuvent également être favorisées lorsque la conversion de la réaction d'oligomérisation des oléfines est élevée, c'est-à-dire entre 90 et 100%. En effet la proportion de produits lourds augmente et peut conduire à des réactions de craquage [18].

Finalement, une étude de De Klerk sur l'oligomérisation du 1-hexène et du 1-octène sur différents catalyseurs acides nous montre que selon la taille de l'alcène utilisé pour l'oligomérisation, les réactions de craquage et d'oligomérisation se font simultanément ou en série. Lorsqu'elles se font en série, le compromis à faire se trouve entre la conversion par passe et le taux de craquage. Lorsqu'elles se font en parallèle, le compromis doit être fait entre le taux d'oligomérisation et de craquage [20].

II.3. Les réactions de transfert d'hydrogène et la formation de coke

Il peut également y avoir des réactions de transfert d'hydrogène et par la suite formation de molécules précurseurs de coke telles que les paraffines et les aromatiques [13]. Ce type de réactions est possible pour les oléfines à courtes chaînes, mais reste majoritaire pour les oléfines ayant au moins 7 atomes de carbone [20]. Le dépôt de coke dans les canaux des zéolithes, qui résulte de la présence des réactions secondaires, réduit petit à petit l'accès aux sites actifs et diminue la taille effective des pores. L'activité catalytique diminue et la désactivation du catalyseur est accélérée [36]. Il a également été prouvé que la sélectivité du catalyseur est fortement influencée par son âge. Pour la réaction d'oligomérisation, quel que

soit le catalyseur utilisé, la sélectivité en dimères et trimères passerait par un maximum en fonction du vieillissement du matériau et de la conversion de l'oléfine de départ [18].
Ce type de réactions secondaires, comme les réactions de craquage, se produit souvent à haute température [46]. La géométrie des pores des catalyseurs ainsi que leur taille influencent également la formation d'alcanes et de molécules polyinsaturées [47, 48].

III. Les conditions opératoires influençant la réaction

III.1. La température

La réaction d'oligomérisation est thermodynamiquement favorisée à basse température [21]. De plus, comme on l'a vu dans les paragraphes précédents, l'oligomérisation prédomine à basse température par rapport aux réactions secondaires de transfert d'hydrogène, d'aromatisation et de craquage [20, 49]. Cependant, il est possible que les molécules lourdes formées au cours de l'oligomérisation bloquent les pores du catalyseur et participent à sa désactivation. En effet, contrairement à l'oligomérisation, la désorption des produits lourds est favorisée par l'augmentation de la température.
Si on augmente la température, les réactions de craquage des produits formés sont favorisées, on obtient alors une gamme de produits plus légers et moins d'oligomères lourds susceptibles de participer à la formation de coke par blocage des pores [20].
Il est donc nécessaire de faire un compromis entre la production d'oligomères de grande taille pouvant participer à la désactivation du catalyseur et le développement des réactions secondaires pouvant entraîner des produits indésirables (aromatiques, précurseurs de coke) et du craquage.

III.2. La pression, la nature de la phase et le choix du solvant

Il existe dans la littérature plusieurs études montrant que l'augmentation de la pression permet d'augmenter le poids moléculaire moyen des produits obtenus [50, 51] et inversement qu'une baisse de la pression favorise les réactions de craquage. Cependant, Occelli et al. ont remarqué que dans un domaine de pression de 30 à 50 bar, l'augmentation de la pression n'a que peu d'impact sur la distribution des oligomères de propène [48].
La pression influence également fortement la conversion en jouant sur la nature liquide ou gazeuse des réactifs [49, 52]. A des températures identiques, de meilleurs résultats sont

obtenus en phase liquide par rapport à la phase gazeuse [13, 19]. Par exemple, Schmidt et al. ont montré qu'à 190°C la conversion du pentène est autour de 40% en phase gaz, alors qu'elle atteint 80% en phase liquide [13]. La même conclusion a été faite par Pater et al. pour l'oligomérisation de l'hexène [19]. Il est même reconnu que la durée de vie du catalyseur est plus grande lorsque la réaction est conduite en phase liquide plutôt qu'en phase gazeuse. La phase liquide a effectivement tendance à mieux éliminer les produits lourds formés au cours de la réaction, par « lavage » de la surface du catalyseur avec le courant de la charge. Ce phénomène empêcherait l'agglomération de ces produits et le blocage des sites acides [49].
La taille de la molécule de solvant utilisé dans la charge aurait donc également un impact sur la désactivation du catalyseur [13]. Ceci avait effectivement été confirmé par Pater et al. lors de leur étude sur l'oligomérisation du 1-hexène [19]. Plusieurs solvants avaient été testés, le propane, le pentane, l'octane et le dodecane, dans les mêmes conditions de pression et température. Les meilleurs résultats en termes d'activité et de stabilité ont été obtenus avec l'octane et le dodecane qui étaient en phase liquide.

III.3. La composition de la charge

En plus des paramètres présentés ci-dessus, la composition de la charge joue également un rôle dans la conversion des oléfines au cours de la réaction d'oligomérisation. Un brevet a été déposé montrant que l'ajout d'un courant d'oléfines légères (C3-C4) plus réactives au courant d'oléfines plus lourdes (C5-C6) dans la charge permettait d'augmenter la production d'oligomères vers la fraction C11+ [52]. Suivant la composition utilisée, la fraction de C11+ passerait de 30 wt% à 60 wt% par ajout d'oléfines légères.

IV. Le choix du catalyseur

On a vu dans les paragraphes précédents que la réaction d'oligomérisation des oléfines nécessite l'utilisation d'un catalyseur poreux et acide. Plusieurs solides répondent à ces critères, et il est intéressant de constater que selon le type de catalyseur employé, la répartition des produits obtenus est très différente ainsi que l'activité catalytique.

IV.1. Le type de catalyseur

Les matériaux les plus utilisés sont les zéolithes et les solides mésoporeux. En effet, les zéolithes sont largement utilisées dans l'industrie pétrochimique et du raffinage pour leurs propriétés acides, leurs structures (grande surface spécifique) et leurs stabilités thermiques et chimiques.

Il existe une vaste gamme de zéolithes avec des tailles de pores très variables. Parmi les plus utilisées, on peut citer les suivantes :

- Cycle de 12 atomes (12 Membered Ring) : Y [18], Mordénite [13], Offretite [23], ZSM-12 [23, 49]
- Cycle de 10 atomes (10 MR) : Ferrierite [23], ZSM-5 [23, 49]

Cependant, les contraintes stériques rencontrées avec ces différentes zéolithes à cause de leurs petites tailles de pores donnent lieu à des problèmes de diffusion et entraînent leur désactivation. La mise à profit des propriétés uniques de ces matériaux reste alors limitée aux réactifs dont le diamètre est inférieur à 1 nm [53].

Afin de supprimer ces problèmes de diffusion, les matériaux mésoporeux (MCM-41 [17, 18, 20]) ont été envisagés pour catalyser la réaction d'oligomérisation. Leur taille de pores comprise entre 1,5 et 10 nm permet de surmonter les limitations diffusionnelles et autorise le transport des grosses molécules. Cependant, les matériaux mésoporeux possèdent une faible acidité et stabilité hydrothermique comparés aux zéolithes [53].

D'autres matériaux ont également été étudiés pour l'oligomérisation des oléfines comme les argiles, en particulier les smectites, qui sont des matériaux poreux très bon marché et sans danger pour l'environnement. Parmi ces catalyseurs, il a été montré que la montmorillonite ne résiste pas aux traitements hydrothermiques nécessaires à sa régénération. La saponite est plus stable mais possède des sites de faible acidité et n'a donc pas une activité suffisante [21].

Plus récemment, un brevet a fait état de l'utilisation de l'acide sulfonique supporté sur silice pour l'oligomérisation des oléfines C5-C6 [52]. Grâce à l'ajout d'un courant d'oléfines légères à la charge entrante de C5-C6, une meilleure conversion en oléfines lourdes est obtenue (de 26 à 39 wt% en C10+) ainsi qu'un indice de cétane plus élevé.

Les données de la littérature nous montrent donc que le type de catalyseur a une grande influence sur les résultats de la réaction d'oligomérisation. De plus, au sein d'une même famille de catalyseurs, la taille des pores ainsi que la taille des cristaux sont d'autres facteurs à prendre en considération.

IV.2. La taille des pores

La taille des pores du catalyseur a une importance significative pour la réaction d'oligomérisation des oléfines. Ce paramètre a un impact à la fois sur l'activité du catalyseur mais également sur la sélectivité des produits obtenus.

L'équipe de Schmidt en 2008 a réalisé une étude comparative de l'oligomérisation du pentène sur une zéolithe à 10 MR (ZSM-5) et une à 12 MR (Mordénite) [13]. Ils ont montré que les zéolithes ayant des cycles à 10 atomes sont environ trois fois moins efficaces que celles à 12 atomes. Même l'augmentation de la température de réaction n'accroît pas suffisamment l'activité catalytique pour atteindre les résultats des zéolithes à 12 MR.
L'utilisation de catalyseurs à larges pores permet aux produits formés, qui sont de grande taille, de quitter le catalyseur sans rester bloqués. Ce phénomène ralentit la désactivation et augmente donc l'activité du catalyseur.

Cependant, des pores plus étroits peuvent introduire une sélectivité de forme qui empêche les réactions secondaires de se développer et la production d'oligomères branchés. C'est notamment ce qui a été montré par Pater et al. [18] lors de l'étude de la réaction d'oligomérisation sur la ZSM-5. Il propose alors une solution antagoniste à la précédente et montre que la ZSM-5, comparée aux autres catalyseurs ayant des plus grands pores, présente une désactivation relativement lente. La gêne stérique empêche la formation de grosses molécules précurseurs de coke à l'intérieur des micropores de la ZSM-5. Par contre, le fait d'avoir des pores de petite taille se révèle être un inconvénient lors de la réaction d'oligomérisation. Les oligomères de haut poids moléculaire formés bouchent l'entrée des pores et provoquent la désactivation du catalyseur. Cette désactivation représente alors un vrai obstacle lors de la mise en œuvre du procédé et il devient essentiel de mettre en place un système de réacteurs en parallèle pour assurer la régénération du catalyseur en continu [18].

En plus de l'incidence sur l'activité, la taille des pores influence la nature des composés formés lors de la réaction. Par exemple, lorsque le 1-butène est utilisé comme réactif, les zéolithes ZSM-5 et ZSM-12 sont montrées comme étant les catalyseurs à sélectivité de forme les plus performants pour la formation d'oligomères avec environ 100% de conversion et 70% de sélectivité pour la coupe C12-C20 [23].

L'utilisation de zéolithes à plus grands pores, comme la mordénite ou l'offretite, semble quant à elle diriger la réaction d'oligomérisation vers la production d'oligomères branchés et donc la diminution de l'indice de cétane (passage de 49 à 37). Datema et al. [54] ont d'ailleurs montré que le degré de ramification des produits augmentait avec la taille des pores de la zéolithe (ZSM-5 < Y < MOR).

L'obtention d'oligomères linéaires semble spécifique aux zéolithes ZSM-5, probablement en raison de leur taille de pores et de leur structure. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à l'intersection des canaux de la zéolithe, les oligomères ramifiés s'isomérisent en oligomères linéaires afin de pouvoir être évacués par les canaux principaux rectilignes.

Enfin, lorsque la réaction se déroule sur des sites acides forts à l'intérieur des pores, il se forme essentiellement des oléfines linéaires, contrairement aux réactions prenant place sur des sites externes favorisant la formation de produits branchés [23]. Il semble donc que s'il n'y a pas de gêne stérique, l'oligomérisation s'orientera plutôt vers la production d'oléfines branchées.

L'influence des sites acides de la surface interne et externe des zéolithes sur l'activité et la sélectivité dans la réaction d'oligomérisation a été largement étudiée [55-57]. Il a notamment été prouvé que pour les zéolithes ayant un rapport surface interne/surface externe supérieur à 300, la contribution de la surface externe reste négligeable, tandis que pour les zéolithes ayant des petites tailles de cristallites, typiquement inférieures à 100 nm, la contribution de la surface externe devient importante ainsi que les problèmes de diffusion. De plus la sélectivité de forme diminue quand la surface externe augmente, ce qui favorise le développement de composés aromatiques. La formation de coke est cependant moins importante à la surface externe qu'à l'intérieur des zéolithes, les petits cristaux contribueraient ainsi à la prolongation de la durée de vie du catalyseur [58].

Ainsi, afin de favoriser la production de produits linéaires à l'intérieur des grains de zéolithes, il est possible d'avoir recours à des traitements de surface pour diminuer l'acidité externe. On peut citer par exemple la passivation de la surface externe par des composés organophosphorés encombrés [59, 60]. Ce traitement sur ZSM-5 pour l'oligomérisation du propène modifie la sélectivité d'adsorption des produits et neutralise également les sites acides de surface. La réaction ne se produit donc qu'à l'intérieur du solide et les produits gagnent en linéarité. D'autres études ont montré qu'il était aussi possible de réduire l'acidité

de surface des zéolithes ZSM-23, ZSM-22 et ZSM-35 avec de l'acide oxalique. Ces zéolithes utilisées en tant que catalyseurs de la réaction d'oligomérisation du propène ont produis essentiellement des oligomères linéaires [61].

V. L'oligomérisation du pentène

Nous rappelons que le choix du pentène comme oléfine modèle se justifie par le fait que c'est l'oléfine majoritaire de la coupe essences ex-FCC (cf Introduction générale). Un bilan le plus complet possible de la bibliographie de ce cas particulier est présenté dans le Tableau 1.

Ces travaux, réalisés sur l'oligomérisation du pentène, utilisent des conditions opératoires très différentes qui mettent en valeur plusieurs phénomènes. Tout d'abord, il a été montré que l'isomérisation de la charge survient dès les premiers instants de la réaction. Ainsi, une charge constituée de 1-pentène s'isomérise très rapidement en 2-pentène (cis et trans). A forte conversion, l'oligomérisation se produit majoritairement avec du 2-pentène [62].

L'acidité du catalyseur joue également un rôle important. L'étape de dimérisation nécessite la présence de sites acides forts [62] et les catalyseurs ayant une majorité de sites acides faibles sont moins sélectifs pour la fraction diesel [21].

Il ressort également que les paramètres clés de la réaction d'oligomérisation sont la pression, la température et le temps de contact. L'activité du catalyseur augmente à pression et temps de contact élevés [16]. La vélocité spatiale optimale serait de $1h^{-1}$ selon Bellussi et al. [25]. L'oligomérisation est favorisée thermodynamiquement à basse température [21] mais dans ces conditions la production d'oligomères de grande taille engendre des limitations diffusionnelles par le blocage des pores du catalyseur : la réaction d'oligomérisation se déroule donc préférentiellement sur la surface externe du catalyseur [62]. Pour limiter la désactivation du catalyseur il faudrait donc augmenter la température et favoriser les réactions de craquage pour libérer la porosité plus facilement. Il existerait donc un compromis entre les réactions d'oligomérisation et de craquage.

Finalement, dans la plupart de ces études, les produits de la réaction d'oligomérisation du pentène sont en majorité des dimères. Certaines équipes incluent parfois même les dimères dans la fraction diesel. Aucune étude ne rapporte donc l'utilisation d'un catalyseur actif pour la réaction d'oligomérisation du pentène et donnant une séléctivité élevée pour la coupe C15-C20+.

Tableau 1 : Bilan des études bibliographiques sur l'oligomérisation du pentène

Référence	Nature de la charge et de la phase	Catalyseur	Conditions T/P	Conversion	Sélectivité
[13]	C5 Phase liquide et gaz	- BETA imprégnée au Ni - MOR 40 - ZSM-5	75 à 200°C 3 à 45 bar	20 à 60%	20 à 80% pour C10+
[16]	1-pentène / isopentane 30/70 wt/wt	MCM-41 de différents Si/Al avec ajout ou non de métaux de transitions	140 à 250°C 5 bar	/	/
[21]	1-pentène /	- Montmorillonite - Saponite	200 à 350°C 10 à 50 bar	- 10 à 30% - 20 à 60%	- 70 à 90% pour C10-C20 - 60 à 90% pour C10-C20
[22]	C4-C5 Phase liquide	H-MOR 40 ou 90 avec possible ajout de métal (zinc et étain)	90 à 130°C 14 à 40 bar	60%	/
[25]	C4-C5-C6	ZSM-5 + Alumine	240°C 60 bar	60 à 80%	53 à 71% de la coupe 170+
[52]	C5-C6 + C3-C4 Phase liquide	- Acide sulfonique perfluorooctane ou perfluoropropylalkyle supporté sur silice - Nafion	93 à 130°C 7 à 18 bar	70%	30 à 60% pour C10+
[63]	Methyl-butène Phase gaz	Acide phosphorique supporté	85°C 7,4 et 8,5 bar	70 et 78%	Décènes (RON 94,6)
[64]	20% C5+30% C6+30% C7+8% C8	Mordenite	235°C 5,5 bar	80%	27% coupe essence (RON 78) 73% coupe diesel (Indice de cetane 46)
[65]	C5/C6 Phase liquide ou gaz	Silice/Alumine	30 à 160°C 2 à 7 bar	70%	/
[66]	C5-C6	Acide phosphorique sur Kieselguhr	175-180°C 3,8 bar	40-65% pour C5 14-26% pour C6	36-67% pour C11-C22
[62]	1-pentène/octane Phase liquide	ZSM-5, BEA, Alumine γ, argiles et MCM-41 Avec ajout ou non de Zr	180 à 250°C 50 bar	80 à 100%	70% C10, 28% C15 et 2% C20 pour ZSM-5

Conclusion

Les études antérieures ont démontré que l'oligomérisation des oléfines était un processus simple à mette en œuvre sur catalyseurs solides acides. Cependant, ce dernier est soumis à des inconvénients majeurs : la présence de réactions secondaires et le faible rendement en oligomères de la fraction distillat moyen, les problèmes de stabilité du catalyseur et le fort degré de branchement des produits obtenus.

L'objectif de cette étude est donc de mettre au point un catalyseur donnant la meilleure activité et stabilité ainsi que le meilleur rendement en oligomères de la fraction distillat moyen, avec, si possible, le plus faible degré de branchement. Pour atteindre cet objectif, il sera nécessaire d'ajuster les conditions opératoires (température, pression…) et de déterminer la combinaison optimale entre la structure, la texture, la porosité et l'acidité du catalyseur.

Ainsi, en accord avec les observations faites dans la littérature et dans le but de favoriser l'oligomérisation et de limiter au maximum les réactions secondaires, nous avons choisi de nous placer à haute pression (50 barg) et relativement basse température (< 200°C).

Du point de vue du catalyseur, les zéolithes ont été choisies dans cette étude pour catalyser la réaction d'oligomérisation pour plusieurs raisons :

- facilité de séparation et de recyclage comparée aux catalyseurs homogènes
- très bonne stabilité hydrothermale et acidité suffisante comparée aux catalyseurs mésoporeux de type MCM-41
- moins exigeant en terme de purification de la charge que les catalyseurs métalliques supportés
- sélectivité de forme grâce à son réseau de micropores limitant la formation de composés précurseurs de coke

Cependant, la microporosité des zéolithes entraîne des problèmes d'accessibilité des réactifs et des produits vers les sites actifs du catalyseur et la désactivation rapide de ces matériaux lorsque les produits restent bloqués à l'intérieur. Ainsi, dans le but d'améliorer cette accessibilité, on propose de modifier le réseau poreux des zéolithes par la création d'un réseau secondaire de mésopores. Ces modifications texturales du catalyseur doivent cependant avoir

le minimum d'impact possible sur son acidité pour ne pas perdre en activité. Pour créer ce type de porosité hiérarchisée différents traitements sont envisageables. Deux d'entre eux, la dessilication et la recristallisation, seront abordés dans les chapitres suivants.

Références bibliographiques

[1] J. Skupinska, Oligomerization of Alpha-Olefins to Higher Oligomers, Chemical Reviews, 91 (1991) 613-648.
[2] C. Bianchini, G. Giambastiani, I.G. Rios, G. Mantovani, A. Meli, A.M. Segarra, Ethylene oligomerization, homopolymerization and copolymerization by iron and cobalt catalysts with 2,6-(bis-organylimino)pyridyl ligands, Coordination Chemistry Reviews, 250 (2006) 1391-1418.
[3] A.M. Aljarallah, J.A. Anabtawi, M.A.B. Siddiqui, A.M. Aitani, A.W. Alsadoun, Ethylene Dimerization and Oligomerization to Butene-1 and Linear Alpha-Olefins - A Review of Catalytic-Systems and Processes, Catalysis Today, 14 (1992).
[4] H.B. Fernald, R.G. Hay, A.N. Kresge, Conversion Of Ethylene To Alpha Olefins In The Presence Of a Solvent, US, (1970), Patent - 3510539
[5] A.H. Turner, Purity Aspects of Higher Alpha Olefins, Journal of the American Oil Chemists Society, 60 (1983) 623-627.
[6] W. Keim, Pros and Cons of Homogeneous Transition-Metal Catalysis, Illustrated for the Shop-Process, Chemie Ingenieur Technik, 56 (1984) 850-853.
[7] H. Fuhrmann, V.A. Semikolenov, Y.I. Yermakov, Ethylene Oligomerization on Heterogenized Titanium and Zirconium Complexes, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 11 (1979) 301-305.
[8] R. Spinicci, A. Ulibarri, Characterization of the Catalytic Activity of a Thermally Activated Hydrotalcite-Like Compound in Propylene Oligomerization, Materials Chemistry and Physics, 26 (1990) 1-12.
[9] Y. Chauvin, D. Commereuc, F. Hugues, J. Thivollecazat, Nickel-Based Heterogeneous Catalysts for Olefin Oligomerization .1. Support and Anion Effects, Applied Catalysis, 42 (1988) 205-216.
[10] P. Beltrame, L. Forni, A. Talamini, G. Zuretti, Dimerization of 1-Butene over Nickel Zeolitic Catalysts - A Search for Linear Dimers, Applied Catalysis A: General, 110 (1994) 39-48.
[11] V.N. Ipatieff, B.B. Corson, G. Egloff, Polymerization, a new source of gasoline, Industrial and Engineering Chemistry, 27 (1935) 1077-1081.
[12] V.N. Ipatieff, H. Pines, Polymerization of ethylene under high pressures in the presence of phosphoric acid, Industrial and Engineering Chemistry, 27 (1935) 1364-1369.
[13] R. Schmidt, B.M. Welch, B.B. Randolph, Oligomerization of C5 Olefins in Light Catalytic Naphtha, Energy and Fuels, 22 (2008) 1148-1155.
[14] P. Oliveira, P. Borges, R.R. Pinto, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J.C. Védrine, F.R. Ribeiro, Light olefin transformation over ZSM-5 zeolites with different acid strengths – A kinetic model, Applied Catalysis A: General, 384 (2010) 177-185.
[15] M. Kojima, M.W. Rautenbach, O.C. C.T., Butene Oligomerization over ion-exchanged Mordenite, Industrial & Engineering Chemical Research, 27 (1988) 248-252.
[16] R. Catani, M. Mandreoli, S. Rossini, A. Vaccari, Mesoporous catalysts for the synthesis of clean diesel fuels by oligomeriation of olefins, Catalysis Today, 75 (2002) 125-131.

[17] B. Chiche, E. Sauvage, F. Di Renzo, I.I. Ivanova, F. Fajula, Butene Oligomerization over mesoporous MTS-type aliminosilicates, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 134 (1998) 145-157.
[18] J.P.G. Pater, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Oligomerization of Hex-1-ene over Acidic Aluminosilicate Zeolites, MCM-41, and Silica-Alumina Co-gel Catalysts: A Comparative Study, Journal of Catalysis, 184 (1999) 262-267.
[19] J.P.G. Pater, P.A. Jacobs, J.A. Martens, 1-Hexene Oligomerization in Liquid, Vapor, and Supercritical Phases over Beidellite and Ultrastable Y Zeolite Catalysts, Journal of Catalysis, 179 (1998) 477-482.
[20] A. de Klerk, Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts, Industrial & Engineering Chemical Research, 44 (2005) 3887-3893.
[21] M. Casagrande, L. Storaro, M. Lenarda, S. Rossini, Solid acid catalysts from clays: Oligomerization of 1-pentene on Al-pillared smectites, Catalysis Communications, 6 (2005) 568-572.
[22] B.B. Randolph, Oligomerization of Hydrocarbons, Phillips Petroleum Company, US, (2009), Patent 2009/0149684 A1
[23] C. Flego, M. Marchionna, C. Perego, High quality diesel by olefin oligomerisation: new tailored catalysts, Studies in Surface Science and Catalysis, 158 (2005) 1271-1278.
[24] F.J. Keil, Methanol-to-hydrocarbons: process technology, Microporous and Mesoporous Materials, 29 (1999) 49-66.
[25] G. Bellussi, F. Mizia, V. Calemma, P. Pollesel, R. Millini, Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel, Microporous and Mesoporous Materials, 164 (2012) 127-134.
[26] F. Delannay, The Measurement of Surface Acidity, in: H. Dekker (Ed.) Characterization of Heterogeneous Catalysts, Chemical industries, New York, 1984, pp. 367-374.
[27] S. Bhatia, Acid Zeolite Catalysis, in: B. Raton (Ed.) Zeolite catalysis: principles and applications, CRC Press, Florida, 1990, pp. 75-96.
[28] C. Marcilly, Acidité et Catalyse acide : application à la transformation des hydrocarbones, Edition Technip Paris, 2000.
[29] D. Barthomeuf, Zeolite Acidity Dependence on Structure and Chemical Environment. Correlation with Catalysis, Materials Chemistry and Physics, 17 (1987) 49-71.
[30] G. Marcelin, Catalysis, in: C. Society (Ed.) Techniques for Measuring Zeolite Acidity, 1993, pp. 83-101.
[31] A. Auroux, Microcalorimetry Methods to Study the Acidity and Reactivity of Zeolites, Pillared Clays and Mesoporous Materials, Topics in Catalysis, 19 (2002) 205-213.
[32] L.M. Kustov, V.Y. Borovkov, V.B. Kazansky, Study of Ethylene Oligomerization on Bronsted and lewis Acidic Sites of Zeolites Using Diffuse Reflectance IR Spectroscopy, Studies in Surface Science and Catalysis, 18 (1984) 241-247.
[33] J. Novakova, L. Kubelkova, Z. Dolejsek, P. Jiru, Different Activity of Hzsm-5 and Hnay Zeolites in the Interaction with Ethylene - Effect of Water-Vapor, Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 44 (1979) 3341-3345.
[34] E.G. Derouane, J.P. Gilson, J.B. Nagy, Adsorption and Conversion of Ethylene on H-ZSM-5 Zeolite Studied by 13C NMR Spectroscopy, Journal of Molecular Catalysis, 10 (1981) 331-340.
[35] G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, E. Borello, Ir Study of Ethene and Propene Oligomerization on H-ZSM-5 - Hydrogen-Bonded Precursor Formation, Initiation and Propagation Mechanisms and Structure of the Entrapped Oligomers, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions, 90 (1994) 2827-2835.

[36] C. Costa, J.M. Lopez, F. Lemos, F.R. Ribeiro, Activity-acidity relationship in zeolite Y Part 1. Transformation of light olefins, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 144 (1999) 207-220.
[37] L. Schmerling, V.N. Ipatieff, The mechanism of the polymerization of alkenes, Advances in Catalysis, 2 (1950) 21-80.
[38] P.A. Jacobs, Carboniogenic Activity of Zeolites, Elsevier, Amsterdam, 1977.
[39] R. Van Grieken, J. Escola, J. Moreno, R. Rodriguez, Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites, Applied Catalysis A: General, 305 (2006) 176-188.
[40] K. Fottinger, G. Kinger, H. Vinek, 1-pentene isomerization over FER and BEA, Applied Catalysis A: General, 249 (2003) 205-212.
[41] V.B. Kazansky, Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons, Catalysis Today, 51 (1999) 419-434.
[42] T. Maurer, B. Kraushaar-Czarnetzki, Thermodynamic and kinetic reaction regimes in the isomerization of 1-pentene over ZSM-5 catalysts, Journal of Catalysis, 187 (1999) 202-208.
[43] A. Corma, B.W. Wojciechowski, The Catalytic Cracking of Cumene, Catalysis Reviews-Science and Engineering, 24 (1982) 1-65.
[44] J.P. Vandenberg, J.P. Wolthuizen, J.H.C. Vanhooff, Reaction of Small Olefins on Zeolite H-Zsm-5 - a Thermogravimetric Study at Low and Intermediate Temperatures, Journal of Catalysis, 80 (1983) 139-144.
[45] T.J.G. Kofke, R.J. Gorte, A Temperature-Programmed Desorption Study of Olefin Oligomerization in H-ZSM-5, Journal of Catalysis, 115 (1989) 233-243.
[46] S. Schwarz, M. Kojima, C.T. Oconnor, Effect of Silicon-to-Aluminum Ratio and Synthesis Time on High-Pressure Olefin Oligomerization over ZSM-5, Applied Catalysis, 56 (1989) 263-280.
[47] A.K. Ghosh, R.A. Kydd, A Fourier-Transform Infrared Spectral Study of Propene Reactions on Acidic Zeolites, Journal of Catalysis, 100 (1986) 185-195.
[48] M.L. Occelli, J.T. Hsu, L.G. Galya, Propylene Oligomerization over Molecular-Sieves .1. Zeolite Effects on Reactivity and Liquid Product Selectivities, Journal of Molecular Catalysis, 32 (1985) 377-390.
[49] S.A. Tabak, Oligomerization of olefins, Mobil Oil Corporation, US, (1981), Patent 4254295
[50] W.E. Garwood, Conversion of C2-C10 to Higher Olefins over Synthetic Zeolite ZSM-5, Acs Symposium Series, 218 (1983) 383-396.
[51] S.A. Tabak, F.J. Krambeck, W.E. Garwood, Conversion of Propylene and Butylene over Zsm-5 Catalyst, Aiche Journal, 32 (1986) 1526-1531.
[52] B.B. Randolph, Oligomerization of Olefins, Phillips Petroleum Company, US, (2001), Patent WO 01/19762 A1
[53] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan, A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve, Catalysis Communications, 6 (2005) 87-91.
[54] K.P. Datema, A.K. Nowak, J.V. Houckgeest, A.F.H. Wielers, In situ 13C Magic-Angle-Spinning NMR Measurements of the Conversion of Ethene to Aliphatic-Hydrocarbons over Structurally Different Zeolites, Catalysis Letters, 11 (1991) 267-276.
[55] M. Yamamura, K. Chaki, T. Wakatsuki, H. Okado, K. Fujimoto, Synthesis of ZSM-5 Zeolite with Small Crystal Size and Its Catalytic Performance for Ethylene Oligomerization, Zeolites, 14 (1994) 643-649.
[56] D. Farcasiu, J. Hutchison, L. Li, An Analysis of Factors That Influence Shape Selectivity in the Cracking of Long-Chain Alkanes on Zeolite Catalysts, Journal of Catalysis, 122 (1990) 34-43.

[57] D. Fraenkel, Role of External Surface Sites in Shape-Selective Catalysis over Zeolites, Industrial & Engineering Chemistry Research, 29 (1990) 1814-1821.
[58] A. Corma, S. Iborra, Oligomerization of Alkenes, in: E.G. Derouane (Ed.) Catalysts for Fine Chemical Synthesis - Microporous and Mesoporous Solid Catalysts, Wiley, 2006, pp. 125-140.
[59] C.S.H. Chen, Organophosphorus-modified zeolites and method of preparation, Mobil Oil Corp, US, (1987), Patent 4716135
[60] K.G. Wilshier, P. Smart, R. Western, T. Mole, T. Behrsing, Oligomerization of Propene over H-Zsm-5 Zeolite, Applied Catalysis, 31 (1987) 339-359.
[61] M.R. Apelian, J.R. Boulton, A.S. Fing, Olefin oligomerization with surface modified zeolite catalyst US, (1994), Patent 5284989
[62] P. Bernadi, Oligomerisation des pentènes sur catalyseurs hétérogènes acides, Thèse de Doctorat, Lyon, (1998).
[63] V.N. Ipatieff, R.E. Schaad, Polymerization of Pentenes, Industrial and Engineering Chemistry, 40 (1948) 78-80.
[64] B. Juguin, F. Raatz, C. Travers, G. Martino, Process for the production of olefin oligomers using a modified mordenite catalyst, France, (1987), Brevet 2620724
[65] A. Cabiac, A. Chaumonnot, Oligomerization process of olefins using a mesoporous/macroporous silica-alumina catalyst France, (2009), Brevet 2951164
[66] A. de Klerk, Distillate Production by Oligomerization of Fischer-Tropsch Olefins over Solid Phosphoric Acid, Energy and Fuels, 20 (2006) 439-445.

Chapitre 2 : La préparation de catalyseur

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons précisé que le catalyseur choisi pour la réaction d'oligomérisation des oléfines était une zéolithe. Le but de cette partie est donc de définir dans un premier temps ce qu'est une zéolithe et d'indiquer laquelle sera choisie pour la réaction d'oligomérisation. Dans un deuxième temps, nous verrons quelles sont les différentes méthodologies possibles pour améliorer le transport des espèces (réactifs ou produits) au sein des matériaux à base de zéolithe. Finalement, nous décrirons plus en détails les deux méthodes sélectionnées dans cette étude pour la création d'un réseau secondaire de mésopores au sein des cristaux de zéolithes, à savoir la dessilication et la recristallisation.

I. Les zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux naturels cristallisés d'origine volcanique. C'est en 1756 qu'elles sont décrites pour la première fois par le minéralogiste suédois A. F. Cronstedt. Leur nom vient du grec *zeô* qui signifie « bouillir » et *lithos « la* pierre » en remarque à leur capacité de libération d'une grande quantité d'eau préalablement adsorbée lorsqu'elles sont soumises à une augmentation de température. Plus d'une soixantaine de zéolithes naturelles sont répertoriées à ce jour [1], la Figure 8 illustre quelques unes des plus connues. Ce sont cependant les zéolithes synthétiques (près de 220 types structuraux différents) qui sont utilisées dans l'industrie.

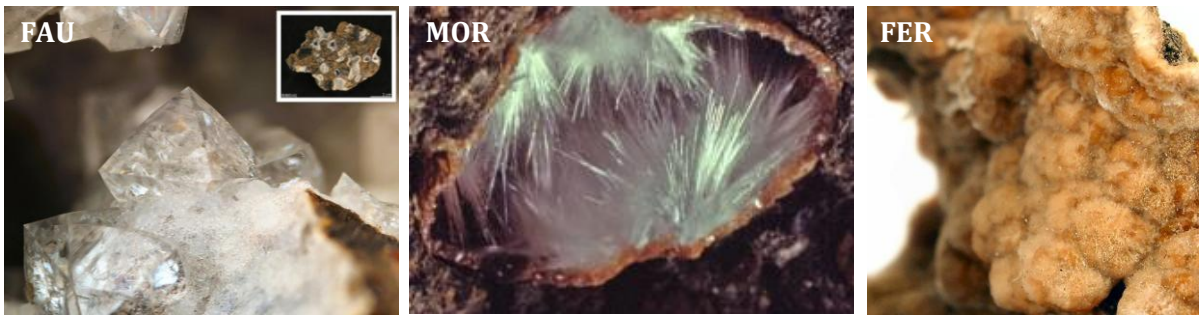


Figure 8 : Photographies de zéolithes naturelles. FAU : Faujasite, MOR : Mordenite, FER : Ferrierite

I.1. Structures et propriétés

Ces minéraux appartiennent au groupe des aluminosilicates cristallins. Leur structure microporeuse est constituée d'un assemblage tridimensionnel de tétraèdres composés d'un atome de silicium ou d'aluminium entouré de quatre atomes d'oxygène (Figure 9).

AlO_4^-/SiO_4 tétraédriques

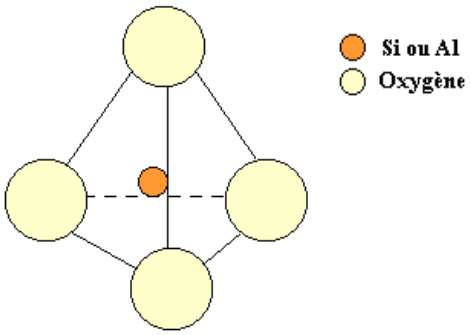


Figure 9 : Schéma d'un tétraèdre de silice ou d'alumine, élément constituant la structure des zéolithes

Ces tétraèdres constituent les unités primaires des zéolithes et s'associent entre eux par les atomes d'oxygène pour former des polyèdres. La combinaison de ces polyèdres (unités secondaires) va former le réseau cristallin de la zéolithe. Il existe donc une très grande variété de structures possibles avec des canaux de tailles variables et la présence ou non de cavités.
La présence d'un atome d'aluminium dans un site tétraèdrique (AlO_4^-) à la place d'un atome de silicium (SiO_4) va engendrer un déséquilibre de charge. Un cation de compensation à l'extérieur du réseau sera alors nécessaire pour assurer la neutralité de la structure globale. La nature du cation de compensation influence fortement les propriétés catalytiques d'une zéolithe. Ces cations sont assez mobiles et donc facilement remplacés par échange ionique. Ce sont eux qui vont donner le caractère acide ou basique de la zéolithe. Par exemple, lorsque le cation de compensation est un proton H^+, la zéolithe est sous la forme acide.

La formule empirique d'une zéolithe aluminosilicique est de la forme :

$$M_{x/n}^{n+}\left[Al_xSi_{1-x}O_2\right]^{x-}.yH_2O$$

où Mn^+ représente le cation de compensation, qui peut être organique ou inorganique, et x un nombre entre 0 et 0,5.

Il est également possible de substituer un atome de Si ou d'Al par d'autres éléments comme le phosphore ou encore le germanium. Les matériaux obtenus sont alors regroupés sous l'appellation de zéotypes.

La taille des pores d'une zéolithe est reliée au nombre de tétraèdres qui constituent les canaux ou ouvertures. Il y a par exemple les zéolithes à petits pores (autour de 4 Å) avec des canaux de 8 tétraèdres, les zéolithes à moyens pores (autour de 5,5 Å) avec des canaux de 10 tétraèdres et les zéolithes à grands pores (autour de 7,5 Å) constituées de canaux de 12 tétraèdres. Finalement, le réseau poreux d'une zéolithe peut être à 1, 2 ou 3 dimensions (zéolithe L, mordénite, zéolithe Y respectivement) selon l'interconnectivité ou non de ces canaux.

Les zéolithes ont des applications très variées en fonction de leur structure et propriétés chimiques. D'un point de vue industriel, elles sont utilisées pour l'adsorption et la séparation, l'échange ionique et la catalyse hétérogène. Pour l'application catalytique visée ici, c'est-à-dire l'oligomérisation des oléfines, la zéolithe que nous avons choisie est la mordénite pour les trois raisons suivantes :

- Elle possède de « grands » pores
- Elle a une porosité monodimensionnelle
- Sa texture est modifiable

I.2. La mordénite

La mordénite joue un rôle important dans l'industrie où elle est utilisée en adsorption ou en catalyse dans les réactions de conversion des hydrocarbures, en particulier pour la réaction d'hydroisomérisation des alcanes C5 et C6 [2]. Elle possède une structure orthorhombique dont les paramètres de maille a, b et c sont proches de 18,1, 20,5, et 7,5 Å [3]. La structure cristallographique de la mordénite est caractérisée par l'assemblage de cinq canaux de 12 tétraèdres. La mordénite fait donc partie des zéolithes à grands pores. Ces canaux principaux sont reliés entre eux par des canaux secondaires de 8 tétraèdres, de même direction que ces canaux plus larges et qui sont généralement considérés comme des poches latérales (side pockets). Les diamètres moyens de ces canaux sont de 6,5-7 Å et de 5,7-2,6 Å respectivement (Figure 10). Le réseau poreux de la mordénite est considéré comme monodimensionnel en raison des faibles dimensions des canaux secondaires.

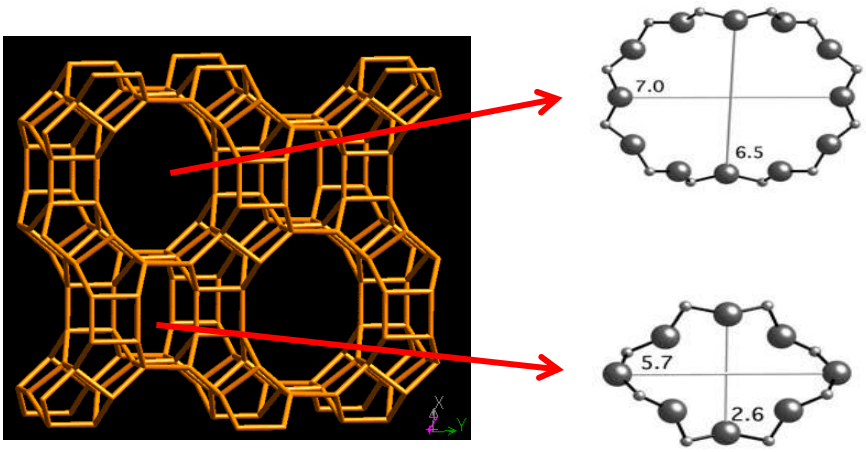


Figure 10 : Structure cristallographique de la mordénite représentant les canaux de 12 et 8 tétraèdres respectivement suivant le plan 001

Concernant les conditions de synthèse, on trouve dans la littérature des travaux relatant les méthodes de préparation de la mordénite depuis 1961 [4]. Les synthèses sont réalisées en milieu alcalin avec comme cation de compensation le sodium (Na^+). En absence d'agent structurant organique, les rapports Si/Al généralement obtenus sont faibles (de l'ordre de 10) [5].

Pour obtenir des rapports plus élevés, l'utilisation de cations métalliques ou de molécules organiques dans le mélange réactionnel [6, 7] ou un traitement post-synthèse sont nécessaires. Dans le cas de l'utilisation d'agent organique, le cation sodium est toujours associé au milieu réactionnel [3].

Le protocole de synthèse le plus couramment utilisé est celui publié par Kim et Ahn en 1991 [8-10]. Il se déroule en 4 étapes, en réacteur fermé. Un gel de la composition suivante est préparé puis transféré dans un autoclave où la cristallisation se déroule à 170°C pendant 20h :

$$6\ Na_2O : Al_2O_3 : 30\ SiO_2 : 780\ H_2O$$

La formation d'autres phases, comme le quartz α, apparaît si des temps de cristallisation trop longs sont employés (>96h). Sinon, en respectant ces conditions de synthèse il a été prouvé que le matériau obtenu correspondait à 100% à de la mordénite pure avec un rapport Si/Al de 8,6 [8]. La mordénite synthétisée est alors sous la forme sodium. Un échange ionique est donc nécessaire pour obtenir la forme acide nécessaire à la réaction catalytique d'oligomérisation des oléfines par exemple.

Cependant, il faut savoir que naturellement on trouve la mordénite avec plusieurs cations de compensation, à savoir le calcium, le potassium et le sodium suivant la formule ci-dessous :

$$(Na_2, Ca, K_2)O: Al_2O_3: 10\ SiO_2: 6{,}7\ H_2O\ [11]$$

D'un point de vue applicatif, la mordénite est une des 5 zéolithes utilisées industriellement [12], surtout pour la réaction d'hydroisomérisation des C5-C6, dans le but d'augmenter leur degré de branchement et ainsi améliorer l'indice d'octane des essences [2]. Dans la littérature, il est rapporté que la mordénite catalyse différentes réactions comme l'alkylation du benzène, l'isomérisation du 2-methyl-2-pentene ou du m-xylène [13-15]. L'amélioration de l'accessibilité à ses sites actifs par la création d'un réseau secondaire de mésopores a également été rapportée [16-22] et, quelle que soit l'application catalytique, cela a toujours conduit à une meilleure activité et stabilité comparé à la mordenite de départ.

II. Les voies d'amélioration de l'accessibilité des sites actifs dans les zéolithes

L'amélioration de l'accessibilité aux sites actifs des zéolithes, par les molécules de grande ou petite taille, a fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières années. On distingue alors trois grandes approches qui sont : la réduction de la taille des cristaux de zéolithe, la synthèse de nouvelles zéolithes à très grands pores et la création d'un réseau secondaire de mésopores.

II.1. Les nanocristaux de zéolithes

L'utilisation de nanocristaux de zéolithe permet d'augmenter la surface externe et de réduire les chemins diffusionnels. L'intérêt de ce genre de matériau pour l'adsorption, la séparation ou encore la catalyse s'est développé récemment [23-26]. Cependant, la synthèse des nanocristaux est très délicate et demande un contrôle très strict des conditions opératoires, comme les concentrations des réactifs, la température et le temps de cristallisation. Il est possible de préparer des nanocristaux de nombreuses zéolithes [27], mais leur production en grande quantité reste encore un défi. De plus, malgré l'amélioration de l'activité catalytique, l'utilisation de nanocristaux engendre des problèmes de perte de charge, de séparation/filtration dus à leurs très petites tailles et des difficultés de mise en forme.

Ces nanocristaux peuvent également être utilisés en tant que briques élémentaires pour la construction de matériaux mésostructurés zéolithiques. On peut alors distinguer deux types de synthèses :

- en présence d'agent structurant : les nanocristaux peuvent servir de source de silice/alumine et s'organiser puis condenser autour de l'agent structurant. En fonction de la zéolithe utilisée (BEA, FAU, MFI…[28-30]) et du type d'agent structurant (Pluronic P123, CTAB, résine polymère…[31-33]) différentes structures mésoporeuses sont obtenues : hexagonale [34], cubique [35, 36] et vermiculaire [37].
- en absence d'agent structurant : les nanocristaux sont empilés de manière aléatoire et la mésoporosité correspond à l'espace interparticulaire du matériau [38, 39].

Finalement, les nanocristaux peuvent également conduire à la cristallisation d'une phase zéolithique dans des matériaux mésoporeux ordonnés qui servent en fait de support. Cette technique est réalisée par imprégnation humide ou mécanique des matériaux mésoporeux avec les nanocristaux zéolithiques utilisés comme germes pour la recristallisation des murs. Après un traitement à haute température, les parois des matériaux mésoporeux sont effectivement partiellement cristallisées [40]. Le choix de la méthode d'imprégnation va fortement influencer la distribution des nanocristaux sur le support [41] et c'est l'imprégnation par voie humide qui va permettre la meilleure répartition.

II.2. La synthèse de zéolithe à très grands pores

Une zéolithe est considérée comme ayant des très grands pores quand ses ouvertures sont constituées d'au moins 14 tétraèdres. L'utilisation d'agents structurants spécifiques, comme le bis(pentaméthylcyclopentadiényl) de cobalt, est alors nécessaire pour obtenir ces tailles de pores [42, 43]. Ce genre d'agent structurant coûte cependant très cher, c'est pourquoi la synthèse de ces zéolithes reste limitée à l'échelle du laboratoire. De plus, pour certaines applications catalytiques, cette augmentation de la taille des micropores n'est toujours pas suffisante. C'est le cas par exemple du craquage catalytique du pétrole qui fait intervenir des molécules très volumineuses [44].

II.3. La synthèse de zéolithes mésoporeuses

Les matériaux micro-mésoporeux ont récemment fait l'objet de nombreuses revues [16, 45-49]. Les trois catégories de matériaux microporeux, mésoporeux ou encore macroporeux ont été définies par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) en fonction de la taille du diamètre, d, de leurs pores :

- les matériaux microporeux : d < 2 nm
- les matériaux mésoporeux : 2 < d < 50 nm
- les matériaux macroporeux : d > 50 nm

Il existe différentes stratégies d'introduction de mésopores dans les zéolithes, soit directement pendant la synthèse, soit par des traitements post-synthèse. Elles ont été classées par Chal et al. [49] en deux grandes catégories : les méthodes dites destructives ou constructives (Figure 11). Les méthodes destructives consistent à détruire partiellement la structure microporeuse d'une zéolithe par des traitements physico-chimiques pour introduire les mésopores. Tandis que les voies constructives créent, de manière directe ou en plusieurs étapes, des matériaux micro-mésoporeux à l'aide d'agents structurants.

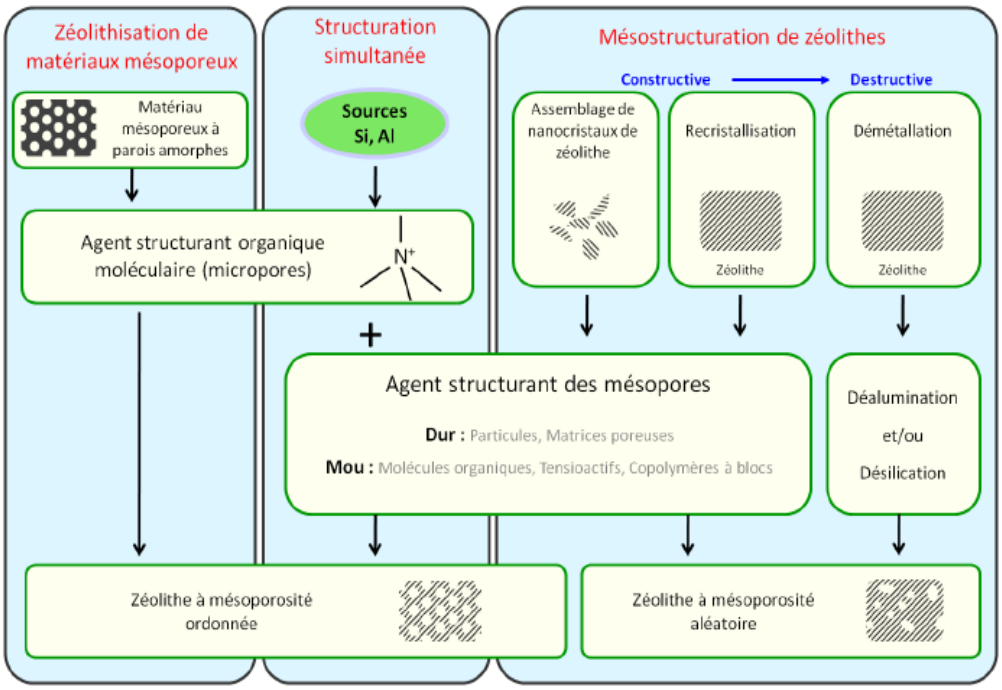


Figure 11 : Schéma des différentes stratégies de synthèse de matériaux micro-mésoporeux [49]

II.3.1. Les voies destructives

On a vu précédemment que la charpente des zéolithes est généralement constituée d'atomes de silicium et d'aluminium entourés d'atomes d'oxygène. Les méthodes destructives de création de mésopores consistent en l'élimination sélective des atomes de silicium ou d'aluminium. Ces techniques de démétallation sont appelées dessilication et désalumination.

II.3.1.1. La désalumination

La désalumination est une des premières méthodes de création de mésoporosité dans les zéolithes et c'est la technique de démétallation la plus utilisée dans l'industrie [50-52]. Elle est réalisée soit par traitement à la vapeur d'eau (steaming), soit par traitement acide. Des méthodes moins courantes par traitement thermique [53-55] ou traitement chimique [51, 56] sont également décrites dans la littérature mais restent moins utilisées.

Le traitement par steaming est la méthode la plus employée pour la génération de mésopores dans les zéolithes. Il est réalisé à haute température, généralement au dessus de 500°C, sous flux de vapeur d'eau. Le traitement acide utilise quant à lui des solutions d'acides concentrées afin d'hydrolyser les liaisons Si-O-Al. La nature de l'acide utilisé et la structure de la zéolithe ont une grande influence sur l'efficacité de la méthode [57, 58].[1]

Cependant, en plus de la modification de la porosité des matériaux, cette méthode provoque une diminution de la densité des sites acides. En effet, l'élimination de l'aluminium du réseau est responsable entre autre de la perte des sites acides de Brønsted. De plus, la désalumination a tendance à créer une accumulation des atomes d'aluminium à l'extérieur du réseau, ce qui peut provoquer l'augmentation du nombre de sites acides de Lewis. Généralement, un deuxième traitement de steaming ou lavage à l'acide dans des conditions plus douces est appliqué au matériau pour éviter ce problème.

II.3.1.2. La dessilication

La dessilication est la deuxième méthode de démétallation utilisée pour la création de mésopores dans les zéolithes. C'est une technique qui est maintenant assez bien décrite dans la littérature [47, 59] et qui consiste cette fois à extraire sélectivement les atomes de silicium du réseau de la zéolithe à l'aide d'une solution basique.

[1] Etat de l'art et description détaillée des méthodes en annexe A.

C'est généralement la soude (NaOH) qui est employée en tant que solution alcaline, mais on trouve également des travaux rapportant l'utilisation de bases organiques comme l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) par exemple [60].

La dessilication, par rapport à la désalumination, altère dans une moindre mesure la composition des matériaux et par la suite ses propriétés acides, puisqu'en théorie cette méthode n'élimine pas d'atomes d'aluminium. Nous verrons par la suite que dans certains cas, une désalumination de la zéolithe est nécessaire avant l'étape de dessilication, pour ajuster le rapport Si/Al et obtenir des résultats plus efficaces en termes de création de mésopores.

La dessilication est une des méthodes que nous avons choisies dans cette étude pour la création de mésoporosité dans les zéolithes, c'est pourquoi elle sera plus détaillée ultérieurement.

II.3.2. Les voies constructives

L'approche constructive d'élaboration de zéolithes mésoporeuses est plus récente que les procédés de démétallation présentés ci-dessus. Elle comprend plusieurs stratégies innovantes, qui utilisent toutes des agents structurants afin de contrôler la formation de la porosité (micro ou méso) dans le matériau. Ces agents structurants peuvent être des molécules organiques, des tensio-actifs ou des polymères, ils sont dans ce cas désignés comme « mous », ou alors ils peuvent être sous la forme de nanotubes, de particules ou diverses matrices poreuses, ils sont alors qualifiés d'agents structurants « durs ».

II.3.2.1. La « zéolithisation » de matériaux mésoporeux amorphes

Cette méthode consiste à cristalliser les parois d'un matériau mésoporeux amorphe ordonné [61-63] ou non [64, 65] à l'aide d'agents structurants moléculaires. Ce genre de technique conduit dans la plupart des cas à des matériaux composites hétérogènes, avec des phases zéolithiques bien cristallisées et des phases amorphes. De plus, les conditions de cristallisation des zéolithes (haute température et forte alcalinité) sont incompatibles avec la stabilité des matériaux mésoporeux amorphes et peuvent engendrer un effondrement de la mésostructure.

II.3.2.2. La synthèse de matériaux avec création simultanée de micropores et mésopores

Cette approche nécessite l'utilisation d'un mélange d'agents structurants « mous » ou « durs » pour la formation de micropores et de mésopores, ainsi que des précurseurs aluminosiliciques [61, 65-67].

La synthèse à l'aide d'agents structurants mous peut se faire en une [65, 66] ou deux étapes [61, 66] mais conduit le plus souvent à un mélange hétérogène des phases mésoporeuse et zéolithique. En effet les deux agents structurants agissent plutôt de manière compétitive et le contrôle des interactions entre le tensio-actif et la silice pour la formation des mésopores et entre l'agent structurant moléculaire et la silice pour la formation des micropores est très délicat.

Afin d'éviter les compétitions entre les deux agents structurants, l'équipe de Holland et al. [68] a remplacé l'agent structurant mou de formation des mésopores par un agent structurant dur, dans ce cas des billes de polystyrène. C'est après calcination du polymère qu'on obtient un matériau macroporeux aux parois microporeuses zéolithiques. Les conditions d'imprégnation sont également essentielles pour l'obtention de matériaux homogènes. Il faut en effet que la nucléation de la zéolithe ait lieu seulement dans les pores interstitiels du substrat pour éviter la formation de zones purement microporeuses. Pour cela, il est préférable de procéder par des imprégnations successives du substrat par le gel de synthèse de la zéolithe. Cette méthode permet alors l'obtention de matériaux micro-mésoporeux dont il est possible de contrôler la taille, la forme et la connectivité des mésopores en fonction du choix de l'agent structurant. En effet, de nombreux autres agents structurants durs ont depuis été étudiés et sont résumés dans les revues de Tao et al. [59] et Egeblad et al. [69].

II.3.2.3. La recristallisation de zéolithe

La recristallisation est un traitement post-synthèse qui combine les voies destructive et constructive. En effet, la zéolithe utilisée comme source de silice-alumine, est dissoute partiellement en présence d'une solution basique. Puis, sous conditions hydrothermiques, la zéolithe dissoute peut recristalliser autour des micelles formées par l'agent structurant pour donner un matériau micro-mésoporeux. Cette technique récente de création de mésoporosité dans les zéolithes est la deuxième méthode que nous avons choisie dans cette étude. Comme pour la dessilication, elle fera l'objet d'un paragraphe plus détaillé ci-dessous.

Toutes ces méthodes, destructives ou constructives ont été évaluées d'un point de vue faisabilité industrielle par Chal et al. dans une revue en 2011 [49]. Les avantages et inconvénients des différentes stratégies sont résumés dans le Tableau 2.

A l'échelle industrielle, ce sont les techniques de démétallation qui sont utilisées majoritairement. Le coût des agents structurants utilisés dans les méthodes constructives constitue un frein à leur développement et leur utilisation à l'échelle industrielle. De plus, les techniques de démétallations sont plus simples à mettre en œuvre et moins nocives pour l'environnement puisqu'il n'y a pas d'élimination d'agents structurants organiques.

Tableau 2 : Avantages et inconvénients des approches constructives et destructives de création de matériaux micro-mésoporeux [49]

	Méthode	Coût de production	Problèmes HSE	Stabilité hydrothermale	Flexibilité rapport Si/Al	Architecture mésoporeuse prédestinée	Développement important attendu
Destructive	Désalumination	Faible (si zéolithe sans agent structurant)	Non	Forte	Moyenne	Non	Non
	Dessilication	Faible (si zéolithe sans agent structurant)	Non	Forte	Faible	Non	Non
Constructive	Zéolithisation de matériaux mésoporeux	Elevé	Oui	Faible	Moyenne	Oui	Moyen
	Structuration par agents mous	Moyen/Elevé	Oui	Moyenne/Forte	Oui	Oui/Moyenne	Oui
	Structuration par agents durs	Elevé	Oui	Forte	Oui	Moyenne	Non
	Mésostructuration de zéolithes	Elevé	Oui	Moyenne/Forte	Oui	Oui/Moyenne	Oui

III. La dessilication

La dessilication, ou traitement basique, a été introduite pour la première fois à la fin des années 1960 [70]. C'est une méthode simple à mettre en œuvre dont les paramètres expérimentaux variables sont : la concentration de la base, la température et le temps de traitement. Généralement, la solution alcaline utilisée pour l'extraction du silicium est la soude (NaOH). D'autres bases ont également été utilisées pour la dessilication mais semblent moins efficaces que la soude [71].

La gamme de concentration employée varie entre 0,05 et 5M selon la zéolithe traitée et la valeur de son rapport Si/Al. Les températures de réaction se situent entre 60 et 100 °C et le temps de traitement entre 30 mn et plusieurs heures.

Quels que soient les auteurs, la technique de dessilication se déroule suivant les mêmes étapes. La zéolithe est mélangée avec une solution basique à la température de réaction (entre 60 et 100°C). Cette température est maintenue constante pendant tout le temps de réaction puis le mélange est trempé dans un bain de glace pour stopper la dissolution de la silice. La solution est filtrée puis lavée à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH égal à 7. Le solide obtenu est finalement séché à 80 °C pendant une nuit. Si la solution basique utilisée est la soude, la zéolithe est alors sous forme Na^+ après son traitement. Il est donc nécessaire de procéder à un échange ionique afin de retrouver la forme protonique et les propriétés acides essentielles à la catalyse. La zéolithe est pour cela dispersée dans une solution de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 entre 0,1 et 0,2M pendant 2 h. Le solide est filtré puis rincé à l'eau distillée pour l'élimination des ions sodium. Cette procédure est répétée plusieurs fois pour obtenir la forme NH_4^+. Finalement, la zéolithe est calcinée sous air à 550 °C pendant 8 h pour retrouver la forme protonique H^+.

Le schéma suivant résume de manière simplifiée les différentes étapes de la dessilication. Elle est précédée dans ce cas par une étape de désalumination par traitement acide, dans le but d'ajuster le rapport Si/Al de la zéolithe et faciliter la dessilication.

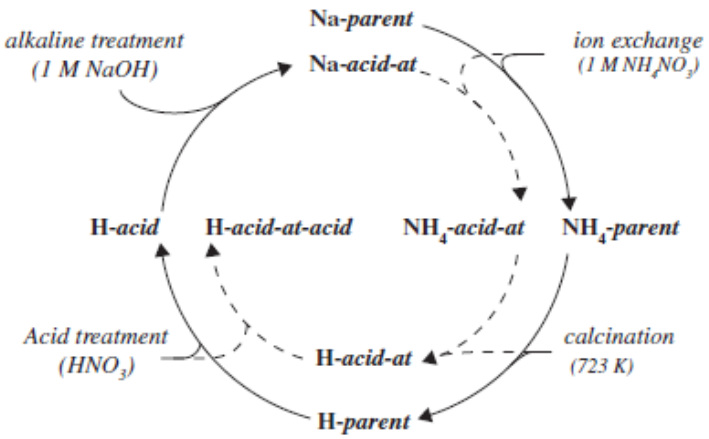


Figure 12 : Schéma des étapes de la synthèse de zéolithe mésoporeuse par les techniques de désalumination et dessilication successives *[22]*

L'équipe d'Ogura a utilisé la technique de dessilication sur la ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3=39,4) au début des années 2000 [72]. Ils constatent que l'élimination sélective du silicium du réseau de la zéolithe n'entraîne pas de changement de structure. Cependant, le silicium dissous est facilement précipité à la surface des cristaux de la ZSM-5, formant une couche de silice amorphe et entraînant le blocage des pores. L'utilisation de concentrations de soude plus faibles et des temps de réaction moins longs tendent à diminuer ce problème [73].

Ensuite, afin de vérifier que cette méthode élimine bien sélectivement le silicium, le filtrat de la réaction est analysé pour déterminer les quantités de Si et Al dissous pendant le traitement à la soude [73]. Il a été prouvé que la quantité de Si éliminée augmente progressivement avec la durée du traitement (de 18 à 26 mg/g de zéolithe pour une concentration de soude de 0,05M et pour une durée allant de 5 à 300 minutes de traitement). La quantité d'Al éliminée est quant à elle nettement inférieure à celle du Si (environ 1mg/g de zéolithe) et passe par un maximum avant de diminuer pour des temps de réaction plus longs. On peut donc conclure que le traitement alcalin de la zéolithe mène bien à une extraction sélective du silicium du réseau.
Cette quantité de silicium éliminé pendant le traitement à la soude est ensuite quantifiée et elle correspond environ au volume des mésopores formés [72, 73].

Concernant la porosité du matériau après dessilication, l'analyse des courbes d'adsorption-désorption d'azote prouve que la microporosité est conservée. A concentration de soude constante, l'augmentation du temps de réaction amplifie le diamètre des mésopores. Cependant, si des conditions de traitement trop sévères sont employées, il y a une diminution du volume microporeux. En plus de l'impact sur la microporosité, l'emploi de conditions sévères de traitement de la zéolithe (forte concentration de soude, temps de traitement longs) induit un changement important de la morphologie des cristaux. On a tout d'abord la formation de fissures et de défauts à la surface, les bords des grains apparaissent comme « fondus », et finalement on a l'effondrement des grains [73].
Dans les conditions optimales de dessilication, le fait qu'il n'y ait pas de modification intrinsèque de la microporosité de la zéolithe, alors que la surface externe augmente considérablement, montre que les mésopores sont créés suite à la destruction du réseau, de l'extérieur vers l'intérieur du cristal [22, 74].

Le même effet que celui observé sur la ZSM-5 a été constaté par Li et son équipe avec la mordénite [21]. La taille des grains de la zéolithe diminue après dessilication à cause de l'élimination de Si. Des défauts et fissures sont également observés à la surface des grains, ce qui mène à l'effondrement partiel des grosses particules, pour donner des particules de plus petites tailles. Ce comportement se traduit par une diminution de l'intensité et un élargissement des pics en diffraction des rayons X.

Par la suite, c'est l'équipe de Perez-Ramirez qui réalisa la majorité des études sur la dessilication [71, 75-77]. Ils ont montré que la dessilication était une méthode efficace de création d'extra-porosité. Après avoir travaillé sur les zéolithes de type MFI, ils étudièrent le comportement de la mordénite et de la BEA lors de la dessilication. Les premières mordénites à mésoporosité intra-cristalline ayant conservé leur acidité ont été obtenues en 2007 par Perez-Ramirez et al. [76].

C'est également cette équipe qui a mis en évidence l'existence d'un rapport optimal de Si/Al du réseau de la zéolithe entre 25 et 50 pour obtenir les meilleurs résultats de dessilication, c'est-à-dire une mésoporosité contrôlée, la conservation de la microporosité et de l'acidité. Pour obtenir une telle valeur du rapport Si/Al, un traitement préalable de désalumination de la zéolithe est donc souvent nécessaire avant la dessilication [21, 75].

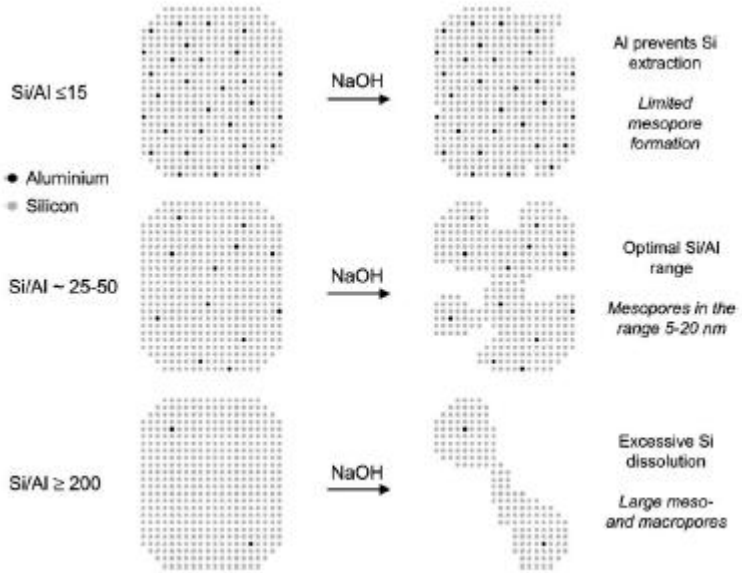


Figure 13 : Influence du rapport Si/Al de départ de la zéolithe sur le traitement de dessilication [78]

Ainsi, pour contrôler indépendamment la porosité et l'acidité de la zéolithe, plusieurs combinaisons de dessilication et désalumination ont été testées en partant de la ZSM-5. Un brevet a par la suite été déposé sur la technique de dessilication des mordénites. Il a notamment été établi que pour ces zéolithes, il était essentiel que le ratio Si/Al soit compris entre 25 et 35 pour que ce procédé soit efficace [71].

Ce n'est que très récemment que la dessilication des mordénites de faible Si/Al (<10) a été rapportée par Van Laak et al. [79]. Il peut y avoir création de mésoporosité inter-cristalline à condition d'utiliser de fortes concentrations de NaOH, typiquement 1M, avec des temps de réaction de l'ordre de 30 min. Dans ces conditions, il y a alors un risque d'altérer la microporosité. Le compromis à faire se situe dans l'utilisation de fortes concentrations de NaOH mais avec un temps de réaction faible.

La technique de dessilication a ainsi donné lieu à de nombreuses études. Le Tableau 3 fait un état de l'art des zéolithes testées en dessilication depuis les débuts de la méthode avec la MFI jusqu'aux dernières découvertes sur la MTW. Il est indiqué pour chaque zéolithe le ratio Si/Al utilisé ou optimal pour la réaction et le type de mésoporosité, inter ou intra cristalline obtenu après traitement.

Tableau 3 : Résumé des différentes zéolithes mésoporeuses obtenues par dessilication en solution alcaline (ordre chronologique) [80]

Framework[a]	Pore size/Å	Molar Si/Al ratio	Crystal size[b]/μm	Type of mesoporosity	Ref.
MFI (3D)	5.1 × 5.5, 5.3 × 5.6	25–40[c]	0.5 (agglomerates)	Intracrystalline, 6–10 nm	
MTW (1D)	5.6 × 6.0	31–58[c]	0.7 (agglomerates)	Intracrystalline, 15–30 nm	[77]
MOR (1D)	6.5 × 7.0, 2.6 × 5.7	30[c]	4 × 2 × 2 (ellipsoidal particles)	Intracrystalline, 10 nm	[81]
BEA (3D)	7.1 × 7.3, 5.6 × 5.6	35	3 (truncated bi-pyramidal crystals)	Intracrystalline, 2–4 nm	[76]
AST (0D)	Apertures formed by 6-MR	31	0.15 (poorly facetted crystals)	Intercrystalline, 5 nm	[82] [83]
FER (2D)	5.4 × 4.2, 3.5 × 4.8	29	0.6 × 0.6 × 0.1 (platelets)	Inter- and intracrystalline, uncentered	[84]
MWW (2D)	4.0 × 5.5, 4.1 × 5.1	40	1.25 × 1.25 × 0.1 (platelets)	n.a.[d]	[85]
IFR (1D)	6.2 × 7.2	32	1.5 × 0.2 × 0.2 (beams)	Intracrystalline, 3–10 nm	[86]
STF (1D)	5.4 × 5.7	29	0.5 (agglomerates)	n.a.	[87]
CHA (3D)	3.8 × 3.8	14	12 (crystals)	Intracrystalline, 2–3 nm	[88]
FAU[e] (3D)	7.4 × 7.4	28	0.4 (crystals)	Intracrystalline, 3 nm	[89]
TON (1D)	4.6 × 5.7	42	0.15 × 0.04 × 0.04 (nanorods)	Inter- and intracrystalline, uncentered	[80]

[a] Dimensionality of the micropore system in parentheses. [b] Crystal morphology in parentheses. [c] Optimal samples. [d] Not available. [e] Prior to alkaline treatment, the parent Y zeolite was steam treated and acid leached, that is, desilication of the pristine Y zeolite was not attempted.

La dessilication est donc une méthode qui s'est rapidement développée ces dernières années et qui est applicable à un grand nombre de zéolithes différentes. Certaines cependant demandent

des conditions particulières de traitement plus sévères, c'est le cas par exemple de la ferrierite et de la ZSM-22 [1].

Parmi les applications possibles pour de tels matériaux, une récente étude montre des résultats remarquables pour la réaction d'hydrocraquage des hydrocarbures. Le catalyseur utilisé dans ce cas était une faujasite à porosité trimodale, obtenue par les traitement de désalumination et dessilication successivement [90].

Finalement, nous allons nous focaliser sur la dessilication de la mordénite, la zéolithe utilisée dans notre étude. Le Tableau 4 ci-dessous reprend les paramètres importants du traitement, avec en gras les conditions optimales, d'après les auteurs, donnant lieu au meilleur compromis entre formation de mésoporosité et conservation de la microporosité.

Tableau 4 : Bilan des études bibliographiques sur la dessilication de la mordénite

Référence	Si/Al de départ	Type de base	Concentration de la base (mol/L)	Temps de traitement	Température (°C)
[71, 76]	15 20 30	NaOH	0,2	30 min	65
[79]	5,5 7,5 10	NaOH	0,2 - 0,5 - **1**	**15** ou 30 min	70
[22]	30 22	NaOH NH_4OH	0,05 - 0,1 - **0,2** 1	**5** - 30 - 60 min	70
[19, 74]	10	NaOH	0,1 à 1 **0,2**	30 mn à 10h **2h**	50 à 100 **85**
[21]	15 25	NaOH	0,2	30 min	65

Il ressort de ces études que la valeur du rapport Si/Al de départ a une grande influence sur la capacité d'extraction du silicium du réseau. Plus la mordénite est riche en aluminium plus il est difficile d'extraire le silicium.

[1] Détails en annexe A

En effet, il a été montré dans le cas de la ZSM-5 que la charge des atomes d'aluminium du réseau agit comme un bouclier et empêche l'extraction des atomes de silicium voisins [91].

Dans la plupart des cas, la dessilication de la mordénite conduit à un développement important de la mésoporosité tout en conservant relativement bien ses propriétés intrinsèques (microporosité, cristallinité, acidité). Ainsi, seulement une faible portion de la microporosité est perdue lors du traitement de dessilication (environ 10%) [77].

Plusieurs études rapportent également une réduction de l'intensité des pics de diffraction des rayons X attribuée à une diminution de la taille des domaines cristallins après traitement à cause de l'introduction des mésopores.

Finalement, l'acidité globale de la mordénite est peu modifiée par dessilication. Il y a cependant dans certains cas un changement de la répartition des sites acides de différentes forces, avec une augmentation de la densité de sites acides faibles et une diminution de la densité de sites acides forts [76].

La formation des mésopores par dessilication est malgré tout difficile à contrôler (au niveau de la distribution de tailles des mésopores et de leur répartition spatiale) à cause de la rapidité du processus, actif déjà après une dizaine de minutes. La mésoporosité qui en résulte se répartit le plus souvent selon une distribution très large, centrée sur 10 nm.

IV. La recristallisation

La recristallisation est la deuxième stratégie choisie dans cette étude pour la création d'un réseau secondaire de mésopores dans la zéolithe. Elle est dite « constructive » par opposition à la méthode « destructive » de dessilication et permet d'obtenir des zéolithes dont la mésoporositée peut être ordonnée [16, 17, 49, 92-97].

Cette méthode se déroule en plusieurs étapes représentées pour un cas modèle sur la Figure 14. Dans un premier temps, la zéolithe est partiellement dissoute dans une solution basique à température ambiante. Un tensio-actif, agent structurant de mésopores, est ensuite ajouté au milieu et le mélange subit un traitement hydrothermique sous pression autogène pendant une à plusieurs heures. C'est au cours de cette étape que la zéolithe dissoute recristallise autour des micelles de tensio-actif. Après refroidissement à température ambiante, le solide est récupéré par filtration, lavé puis séché. L'élimination de l'agent structurant organique dans le matériau se fait par calcination pour laisser place au matériau composite microporeux/mésoporeux.

Finalement, de même que pour la dessilication, si la solution basique utilisée est la soude, un échange ionique est nécessaire pour retrouver la forme acide de la zéolithe.

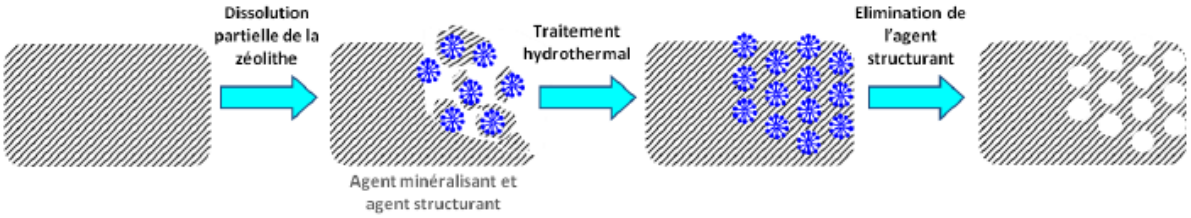


Figure 14 : Schéma récapitulatif des étapes de la recristallisation de zéolithe [49]

Les premiers matériaux préparés par recristallisation de zéolithe sont obtenus par Goto et al. en 2002 [92]. Les zéolithes de départ utilisées sont la ZSM-5, la mordénite ou la faujasite. L'étape de dissolution se fait à l'aide d'une solution de soude et l'agent structurant employé est le CTACl (chlorure d'hexadecyltrimethylammonium).

La présence des micropores et des mésopores est confirmée pour la ZSM-5 et la mordénite avec la technique de volumétrie d'adsorption-désorption d'azote. La formation de structure mésoporeuse semble se faire autour des cristaux de zéolithe et les matériaux obtenus sont des composites de zéolithe et de matériaux purement mésoporeux. Ces matériaux synthétisés semblent cependant différents de simples mélanges physiques de solides microporeux et mésoporeux et présentent une meilleure activité catalytique que les zéolithes de départ pour le craquage du n-hexane.

Plus tard, Ivanova et al. [94] ont étudié la préparation de mordénites micro/mésoporeuses en utilisant les deux techniques de désalumination (afin d'augmenter le rapport Si/Al) et de recristallisation combinées. L'étape de recristallisation se fait en présence de soude et d'un tensio-actif, le CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium).

La structure de la mordénite est conservée après désalumination. Par contre, la recristallisation a un effet sur la structure et la texture du matériau, de manière plus ou moins prononcée, selon les concentrations de soude utilisées. Une concentration élevée (1,6M de NaOH) entraîne l'augmentation du volume mésoporeux par l'apparition d'une phase de type MCM-41, mais aussi la destruction de la zéolithe et le développement de phase amorphe dans la structure, tandis que des concentrations plus basses (0,3M de NaOH) permettent de conserver la microporosité mais conduisent à un développement plus faible de la mésoporosité.

Ainsi, d'après Ivanova et al. il semble que le paramètre le plus important de la recristallisation de zéolithe soit la concentration de soude. Il existerait une concentration optimale de NaOH correspondant à des proportions optimales de micropores et mésopores. L'importance du rapport Na/Si dans le procédé de recristallisation de mordénite est également mise en évidence par l'équipe de Wang et al. la même année [97].

Concernant l'acidité, certains échantillons recristallisés présentent une inversion des proportions des sites acides faibles et forts par rapport à la zéolithe de départ. Ivanova et al. [94] ont en effet constaté après le traitement de recristallisation une augmentation du nombre de sites acides faibles et une diminution des sites acides forts. Il a également été montré que l'acidité totale de la zéolithe recristallisée peut devenir plus importante que celle de départ, ce qui d'après cette équipe, suggère qu'il n'y a pas qu'un simple mélange de structures micro et mésoporeuses mais bien un matériau homogène à l'échelle nanométrique.

Des travaux similaires ont été conduits par Ordomsky et al. [95] sur la zéolithe BEA. Ils montrent que l'utilisation de conditions douces n'affecte pas l'acidité de l'échantillon mais par contre, dans des conditions plus sévères de traitement alcalin (2M de NaOH), la quantité de sites acides de Brønsted diminue au contraire du nombre de sites acides de Lewis qui augmente. Ces mêmes tendances ont été démontrées plus tard par Ivanova et al. sur la mordénite [93].

La taille des mésopores est un paramètre qui peut également être contrôlé lors de la recristallisation contrairement à la dessilication. Selon Ying et al. [96] il suffit de changer la longueur de la chaîne aliphatique du tensio-actif utilisé. Ce brevet, déposé en 2005, fait état de la préparation de zéolithes mésoporeuses en partant de ZSM-5, mordénite ou faujasite, en présence de CTAB. Des images de MET (Microscopie Electronique à Transmission) confirment que les mésopores et les micropores se trouvent bien dans la même phase et qu'il ne s'agit pas d'un simple mélange physique. De nombreux brevets de la société Rive Technology découlent ensuite de celui-ci, afin notamment d'optimiser le recyclage de l'agent structurant [98-101]. Cependant, leur méthode d'extraction du CTAB demande une quantité massive (250 ml/g de zéolithe) de solvants organiques comme l'éthanol, le méthanol ou encore l'acétone en présence d'acides minéraux forts (HCl, H_2SO_4). De plus, seulement une partie de l'agent structurant est extraite.

Finalement, l'étude de Robin Chal [102] sur la zéolithe Y montre clairement que la recristallisation en présence de CTAB conduit à la formation de mésoporosité au sein des cristaux de zéolithe, tout en conservant une part importante de la microporosité initiale. La structure obtenue possède donc une porosité bimodale co-localisée avec une distribution très étroite des tailles de mésopores centrée à 4 nm. Cette taille est réglable en faisant varier effectivement la longueur de la chaîne aliphatique. L'utilisation de nouveaux agents structurants, recyclables dans l'eau et réutilisables a également été mise au point par cette équipe en 2012 [103].

Ainsi, bien que la technique de recristallisation n'ait été étudiée que très récemment, de nombreuses équipes ont obtenu des résultats concluants donnant lieu à des zéolithes à porosité hiérarchisée contrôlée. Une revue récente d'Ivanova et al. [16] fait un bilan des études réalisées sur la recristallisation de zéolithes et les différentes conditions de traitement utilisées pour les obtenir (Tableau 5).

Tableau 5 : Les différentes stratégies de recristallisation de la littérature et les conditions de synthèses correspondantes [16]

Type of recrystallized materials	Parent zeolites	Dissolution			Re-assembly			Ref.
		Alkali[a]/ZEO, mol g^{-1}	Glycerol/ ZEO, mol g^{-1}	Surfactant[b]/ ZEO, mol g^{-1}	Hydrothermal step I	pH adjusting	Hydrothermal step II	
RZEO-1	MOR, MFI, BEA, FER, LTL, FAU, MAZ, MEL, MTW Si/Al = 10–50	0.002–0.005; 25–40 °C; 0.5–1 h	—	0.003–0.006, 25 °C, 0.5–2 h	100–110 °C, 24 h	8–9	110 °C, 24 h	[94, 95, 104-106] [93, 107-112][c]
	MOR, MFI, BEA, FER, FAU Si/Al = 15–100	0.007–0.02	—	0.001–0.003	110–150 °C, 10–24 h	—	—	[95, 102] [113, 114][d]
RZEO-2	MOR, MFI, BEA, FER, LTL, FAU, MAZ, MEL, MTW Si/Al = 10–50	0.006–0.012; 25–40 °C, 0.5–3 h	—	0.003–0.006, 25 °C, 0.5–2 h	100–110 °C, 24 h	8–9	110 °C, 24 h	[91-93, 100, 102-112] [17, 92, 115-120][c]
	FAU Si/Al = 5	—	0.14; 200–250 °C	0.0042–0.0128; 25 °C	150 °C, 15 h	—	—	[117][c]
RZEO-3	MOR, MFI, BEA, FER, MWW Si/Al = 10–50	0.01–0.03; 25–80 °C, 0.5–5 h	—	0.002–0.008, 25 °C, 0.5–2 h	100–110 °C, 20–24 h	8–10.5	100–110 °C, 20–48 h	[91-93, 100, 102-112, 121] [97, 122-127][c]

[a] Alkali – NaOH, NH_4OH, TMAOH, *etc.* [b] Surfactant – C8–C18 alkyltrimethylammonium bromides. [c] Two step recrystallization (stepwise addition of alkali (or glycerol) and surfactant). [d] One step recrystallization (simultaneous addition of alkali and surfactant).

Dans cette revue, Ivanova classe les matériaux micro-mésoporeux recristallisés en trois groupes selon leur degré de recristallisation (Figure 15) :

- RZEO-1 : cristal de zéolithe mesostructuré recouvert d'un film de phase mésoporeuse
- RZEO-2 : matériau composite constitué de deux phases co-existantes de zéolithe et matériau mésoporeux
- RZEO-3 : matériau mésoporeux contenant seulement des petits fragments de zéolithes dans ses murs

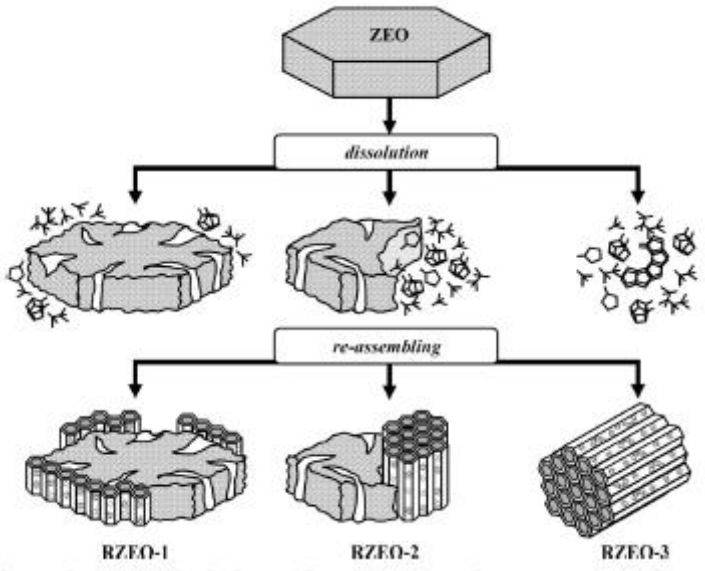


Figure 15 : Les différentes classes de matériaux micro-mésoporeux obtenus par recristallisation [16]

C'est en fonction des textures obtenues après recristallisation que les matériaux synthétisés pourront être classés dans l'une ou l'autre de ces catégories. L'objectif est d'obtenir des matériaux les plus homogènes possibles pour être utilisés en catalyse et ainsi pouvoir établir des relations structure/propriétés catalytiques claires.

Plusieurs paramètres sont mis en évidence comme ayant une influence sur la formation de mésopores, comme le type de base utilisée et sa concentration, la quantité et le type de tensio-actif, la durée du traitement hydrothermique ou encore le rapport Si/Al de la zéolithe de départ. Les paragraphes suivants décrivent le rôle joué par ces différents paramètres dans le but de déterminer la combinaison optimale donnant une zéolithe mésoporeuse homogène.

IV.1. Le type de base et sa concentration

Différentes solutions basiques ont été utilisées pour l'étape de dissolution partielle de la zéolithe : une solution de TMAOH (hydroxyde de tetramethylammonium), de soude ou encore d'ammoniaque. Comme ces solutions ne possèdent pas la même basicité, la concentration de chacune d'entre elle doit être ajustée pour avoir les mêmes effets sur la zéolithe et obtenir les mêmes volumes de mésopores et micropores en fin de réaction [96, 128]. Il a été montré pour la zéolithe Y que l'ammoniaque, qui est la base la plus faible, engendre bien la formation de mésopores mais de manière isolée en périphérie du cristal.

Même l'augmentation de la concentration basique n'entraîne qu'une recristallisation partielle de la zéolithe. La microporosité de la zéolithe obtenue est par conséquent quasiment identique à la zéolithe de départ. Avec le TMAOH, en plus des bons résultats obtenus en particulier sur les zéolithes Y, il a l'avantage de donner le matériau final micro-mésoporeux directement sous la forme protonée après calcination. L'échange ionique n'est donc pas nécessaire, contrairement aux cas où la soude est utilisée [128].

Dans des mêmes conditions de traitement de recristallisation (concentration de la solution basique, température et temps de traitement), des zéolithes avec des rapports initiaux Si/Al différents ne donnent pas les mêmes résultats en termes de conservation de microporosité et formation de mésopores. De même que pour la dessilication, c'est la quantité d'aluminium, présent dans le réseau de la zéolithe de départ, qui a une forte influence sur la dissolution de la zéolithe et donc sur la recristallisation.
Par conséquent, des zéolithes ayant des rapports Si/Al faibles demandent des conditions de recristallisation plus sévères, comme une concentration basique plus forte. Il est donc nécessaire d'ajuster les paramètres de recristallisation en fonction de la quantité d'aluminium présent dans le réseau [128].

L'effet de la concentration basique a aussi été étudié par Ivanova et al. [93, 94] pour la recristallisation de la mordénite en présence de diverses solutions de soude entre 0,3 et 1,6M. Différents degrés de micro et mésoporosité ont été observés. A basses concentrations, la microporosité est conservée mais il n'y a pas de formation de mésopores. L'augmentation de la concentration de soude conduit à une décroissance progressive de la microporosité jusqu'à une perte quasi-totale de celle-ci (de 0,16 à 0,017 cm^3/g à 1,6M de NaOH). Simultanément, la zéolithe se transforme en matériau purement mésoporeux de type MCM-41.

Il existe également une deuxième approche pour l'étape de dissolution de la zéolithe, différente de l'utilisation de solution basique, c'est la dépolymérisation avec du glycérol à haute température (200-250°C) [117]. Cette technique permet d'obtenir des fragments de zéolithe de dimensions nanométriques dispersés dans le glycérol qui n'a pas réagi. Selon les auteurs Guzman-Castillo et Pacheco-Malagon [117, 129], la dépolymérisation débute avec une étape d'éthérification des groupes silanol faiblement acides par les fonctions hydroxyles du glycérol. La molécule d'eau formée va alors hydrolyser la liaison Si-O adjacente de la

zéolithe, créant de nouveaux groupements hydroxyles capables à leur tour de réagir avec une molécule de glycérol voisine. Une nouvelle molécule d'eau se forme et ainsi de suite entraînant la propagation de la réaction à travers tout le réseau accessible par le glycérol.
Le plus gros avantage de cette méthode, par rapport à la méthode classique utilisant des solutions basiques, c'est qu'elle est applicable même aux zéolithes de faibles Si/Al. Cependant, les unités zéolithiques obtenues après cette étape sont recouvertes d'espèces alkoxy qui empêchent leur futur assemblage en matériaux micro-mésoporeux ordonnés, et requièrent donc une hydrolyse de la liaison C-O-Si. Finalement, les matériaux composites micro-mésoporeux préparés par ce procédé sont principalement composés de phases mésoporeuses amorphes.

IV.2. L'agent structurant

C'est grâce à la présence de l'agent structurant dans le milieu que l'on peut obtenir au cours de la recristallisation des mésopores organisés avec une distribution de tailles très étroite [102, 128]. La dimension de ces mésopores peut être régulée par la taille de la chaîne alkyl du tensio-actif. Par exemple, des essais avec du STAB (bromure d'octadecyltrimethyl-ammonium), tensio-actif similaire au CTAB mais avec une chaîne alkyl plus longue, ont montré que le diamètre des mésopores obtenus était plus grand (distribution centrée autour de 4,1 nm au lieu de 3,8 nm avec le CTAB) [103].

En plus du type d'agent structurant, la variation du rapport CTAB/Si est un autre paramètre à prendre en compte. Pour la synthèse de zéolithe Y mésostructurée, Chal et al. ont montré qu'il existait une valeur optimale donnant le meilleur rendement en volume mésoporeux et avec conservation de la microporosité. En effet, l'absence de CTAB pendant le traitement hydrothermique entraîne la destruction de la zéolithe de départ et aucun contrôle sur la taille des mésopores formés. Pour des valeurs du rapport CTAB/Si <0,082, on observe une méso-structuration partielle de la zéolithe et une faible baisse du volume microporeux. Finalement, au dessus de CTAB/Si=0,192 la microporosité ne fait que diminuer sans amélioration de la mésoporosité. Il existerait donc un rapport optimal de CTAB/Si à environ 0,1 donnant un maximum de mésoporosité et une quasi-conservation de la microporosité [103, 128].

IV.3. La durée du traitement hydrothermique

Plusieurs traitements de recristallisation ont été effectués sur la zéolithe Y avec des temps de traitements hydrothermiques allant de 3 à 48h [128]. Pour des temps de traitement inférieurs à 20h, la structure de la zéolithe est conservée et il y a bien formation de mésopores. Au-delà, on commence à altérer la structure de la zéolithe de départ. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote montrent en effet que le volume mésoporeux atteint un maximum dès 16h de traitement hydrothermique (0,51 ml/g) tandis que le volume microporeux diminue progressivement.

Cet état de l'art a permis de mettre en valeur plusieurs paramètres déterminants pour la recristallisation. De même que pour la dessilication nous allons maintenant nous focaliser sur les études réalisées sur la mordénite en particulier. Le Tableau 6 ci-dessous reprend pour quelques études les conditions opératoires utilisées pour la recristallisation de mordénites.

Tableau 6 : Bilan des études bibliographiques sur la recristallisation de la mordénite

Référence	Si/Al de départ	Type de base	Agent structurant	Concentration de la base (mol/L)	Temps de traitement hydrothermal (h)	Température de traitement hydrothermal (°C)
[94]	49	NaOH	CTAB	0,3 - 0,7 - 1,6	24	100
[93]	49	NaOH	CTAB	0,4 à 1,2	24	100
[97]	15	NaOH	CTAB	3,5	1) 24 2) Ajustement du pH 3) 24	100 100
[17]	18	NaOH	CTAB	0,5 à 3	1) 24 2) Ajustement du pH 3) 24	100 100
[96]	10	NaOH NH_4OH TMAOH	CTAB	/	20	150
[112]	48	NaOH	CTAB	0,5 - 0,8 - 1,6	/	100

Dans la majorité de ces travaux sur la recristallisation de mordénites, c'est la soude et le CTAB qui sont utilisés. La plupart du temps, ce sont des matériaux composites mordénite/MCM-41 qui sont obtenus et très peu d'études rapportent de manière claire la création de mordénites mico-mésoporeuses homogènes ayant une micro et mésoporosité co-localisées. En effet, comme pour les autres zéolithes, l'utilisation de concentrations trop élevées peut conduire à la transformation presque totale de la mordénite en matériaux mésoporeux amorphes de type MCM-41.

Finalement, contrairement à la dessilication, si la recristallisation se fait en conditions douces, alors le rapport Si/Al et l'acidité totale ne varient quasiment pas comparés à la mordénite de départ.

Conclusion

Les zéolithes sont des solides acides microporeux qui ont des propriétés catalytiques uniques. De plus, elles sont sans danger pour l'environnement, non-corrosives et sont facilement séparables en fin de réaction comparés aux catalyseurs homogènes [76]. Parmi les zéolithes, nous avons choisi la mordénite pour catalyser la réaction d'oligomérisation des oléfines. La mordénite est une zéolithe à grands pores utilisée dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie. Cependant, comme toutes les zéolithes, il existe des limitations diffusionnelles des espèces (réactifs et produits) au sein des micropores. On a vu que plusieurs stratégies étaient envisageables pour améliorer l'accessibilité aux sites actifs comme l'utilisation de nanocristaux de zéolithe, de zéolithes à très grands pores ou de zéolithes micro-mésoporeuses. Les zéolithes mésoporeuses montrent en effet une meilleure activité par rapport à la zéolithe de départ [93, 94, 96, 97] et présentent une meilleure résistance à l'empoisonnement par cokage. Elles présentent donc une durée de vie plus longue que les zéolithes classiques en tant que catalyseurs [96]. Parmi les différentes stratégies de préparation de zéolithes micro-mésoporeuses, nous avons sélectionné une méthode destructive, la dessilication et une méthode constructive, la recristallisation.

La dessilication est une technique de démétallation qui élimine sélectivement le silicium du réseau de la zéolithe en présence d'une solution basique, généralement la soude. Grâce à l'élimination sélective du silicium, un réseau de mésopores inter ou intra cristallin est formé dans la structure. Ces mésopores sont de grandes tailles et ont une distribution de tailles très large centrée à environ 10 nm. Pour chaque zéolithe, il existe un rapport optimal Si/Al

donnant les meilleurs résultats en termes de création de mésoporosité et conservation de l'acidité et de la microporosité. L'ajustement des paramètres comme la température, le temps de réaction et la concentration de soude est indispensable. La dessilication est une technique facile à mettre en œuvre, qui a fait ses preuves dans la formation de zéolithes à porosité hiérarchisée et qui permettra d'obtenir aisément des mordénites micro-mésoporeuses pour la catalyse.

La recristallisation est une méthode constructive de préparation de zéolithes micro-mésoporeuses. Après la première étape de dissolution partielle de la zéolithe, la recristallisation se fait en présence d'un agent structurant de mésopores sous conditions hydrothermiques. La mésoporosité obtenue est alors organisée avec une distribution étroite de petits mésopores (4 nm), contrairement à celle obtenue par dessilication. Le paramètre clé pour obtenir des matériaux homogènes avec une micro et une mésoporosité co-localisées dans les cristaux de zéolithe est la concentration en base. Jusqu'à aujourd'hui, de nombreuses études rapportent l'obtention de matériaux composites zéolithe/phase mésoporeuse amorphe de type MCM-41. Des matériaux micro-mésoporeux homogènes recristallisés ont récemment été obtenus avec la zéolithe Y mais aucune étude revendique clairement ce type de résultats avec la mordénite, ce qui constituera un des défis de ce travail.

Les objectifs en synthèses de matériaux de cette thèse sont donc dans un premier temps de s'appuyer sur les résultats de la littérature sur la dessilication de mordénites, pour élaborer des catalyseurs modèles, et d'améliorer la compréhension des mécanismes de dessilication. Dans un deuxième temps, nous chercherons à mettre au point des synthèses de mordénites recristallisées où la micro et la mésoporosité sont co-localisées au sein des cristaux. Ainsi, avec ces deux approches, et avec la même mordénite précurseur, nous obtiendrons deux familles de catalyseurs de textures différentes qui pourront être évalués dans la réaction d'oligomérisation des oléfines.

Références bibliographiques

[1] W.S. Wise, Handbook of Natural Zeolites, De Frede, Napoli, 2013.
[2] F. Schmidt, E. Köhler, C4-C6 Alkane Isomerization, in: M. Guisnet, J.P. Gilson (Eds.) Zeolites for Cleaner Technologies, Imperial College Press, London, 2002, pp. 153-166.
[3] P. Caullet, J.-L. Guth, A.-C. Faust, J.-F. Joly, C. Travers, F. Raatz, Zéolithe de type mordénite et son procédé de préparation, Institut Français du Pétrole, France, (1995),EP 0427579 B1
[4] A. Keough, L. Sand, A New Intracrystalline Catalyst, Journal of American Chemical Society, 83 (1961) 3536-3537.
[5] P. Bodart, J.B. Nagy, Z. Gabelica, E.G. Derouane, Study of Mordenite Crystallization III: Factors Governing Mordenite Synthesis, Studies in Surface Science and Catalysis, 18 (1984) 125-132.
[6] E. Moretti, V. Zamboni, R. Le Van Mao, M. Padovan, M. Solari, Process for synthetizing zeolites having a mordenite structure and having high catalytic activity, Montedison S.p.A., US, (1985),US4525466A
[7] E.N. Givens, C.J. Plank, E.J. Rosinski, Mordenite conversion of alkanols to penta-and hexamethyl benzenes, Mobil Oil Corporation, US, (1977),4052472
[8] G.J. Kim, W.S. Ahn, Direct Synthesis and Characterization of high-SiO2-content mordenites, Zeolites, 11 (1991) 745-750.
[9] M. Mignoni, D. Petkowicz, F.M. N., S. Pergher, Synthesis of mordenite using kaolin as Si and Al source, Applied Clay Science, 41 (2008) 99-104.
[10] K.P. Lillerud, Mordénite, in: H. Robson (Ed.) Verified Synthesis of Zeolitic Materials, Elsevier Science B.V., 2001, pp. 212-213.
[11] J.R. Luther, N.J. Audubon, Synthesis of Mordenite, Mobil Oil Corporation, US, (1967),US3334964A
[12] S.I. Zones, Translating new materials discoveries in zeolite research to commercial manufacture, Microporous and Mesoporous Materials, 144 (2011) 1-8.
[13] Y.J. Jin, Y.D. Li, S.L. Zhao, Z.B. Lv, Q. Wang, X.L. Liu, L. Wang, Synthesis of mesoporous MOR materials by varying temperature crystallizations and combining ternary organic templates, Microporous and Mesoporous Materials, 147 (2012) 259-266.
[14] G.S.J. Lee, J.M. Garces, G.R. Meima, M.J.M. van der Aalst, Alkylation of aromatic compounds, The Dow Chemicals, US/NL, (1993),WO/1993/000317
[15] J.R. Clark, R.J. Wittenbrink, D.F. Ryan, A.E. Scheweizer, Isoparaffinic base stocks by dewaxing Fischer-Tropsch wax hydroisomerate over Pt/H-Mordenite, Exxon Research and Engineering Company, US, (2000),WO/2000/014184
[16] I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications, Chemical Society Reviews, 42 (2013) 3671-3688.
[17] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan, A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve, Catalysis Communications, 6 (2005) 87-91.
[18] H. Xu, Y.T. Zhang, H.H. Wu, Y.M. Liu, X.H. Li, J.G. Jiang, M.Y. He, P. Wu, Postsynthesis of mesoporous MOR-type titanosilicate and its unique catalytic properties in liquid-phase oxidations, Journal of Catalysis, 281 (2011) 263-272.
[19] V. Paixao, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, Desilication of MOR zeolite: Conventional versus microwave assisted heating, Applied Catalysis a-General, 402 (2011) 59-68.
[20] J.C. Groen, T. Sano, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions, Journal of Catalysis, 251 (2007) 21-27.

[21] X. Li, R. Prins, J.A. van Bokhoven, Synthesis and characterization of mesoporous mordenite, Journal of Catalysis, 262 (2009) 257-265.
[22] 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, Journal of Catalysis, 276 (2010) 170-180.
[23] A. Corma, V. Fornes, S.B. Pergher, T.L.M. Maesen, J.G. Buglass, Delaminated zeolite precursors as selective acidic catalysts, Nature, 396 (1998) 353-356.
[24] G.T. Vuong, T.O. Do, A new route for the synthesis of uniform nanozeolites with hydrophobic external surface in organic solvent medium, Journal of the American Chemical Society, 129 (2007) 3810-3811.
[25] M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts, Nature, 461 (2009) 246-249.
[26] M. Tsapatsis, W. Fan, A New, Yet Familiar, Lamellar Zeolite, ChemCatChem, 2 (2010) 246-248.
[27] L. Tosheva, V.P. Valtchev, Nanozeolites: Synthesis, crystallization mechanism, and applications, Chemistry of Materials, 17 (2005) 2494-2513.
[28] F.S. Xiao, L.F. Wang, C.Y. Yin, K.F. Lin, Y. Di, J.X. Li, R.R. Xu, D.S. Su, R. Schlogl, T. Yokoi, T. Tatsumi, Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers, Angewandte Chemie-International Edition, 45 (2006) 3090-3093.
[29] Y. Liu, W.Z. Zhang, T.J. Pinnavaia, Steam-stable MSU-S aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite ZSM-5 and zeolite beta seeds, Angewandte Chemie-International Edition, 40 (2001) 1255-1258.
[30] Y. Liu, W. Zhang, T.J. Pinnavaia, Steam-stable aluminosilicate mesostructures assembled from zeolite type Y seeds, Journal of American Chemical Society, 122 (2000) 8791-8792.
[31] S.P.B. Kremer, C.E.A. Kirschhock, A. Aerts, K. Villani, J.A. Martens, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, Tiling silicalite-1 nanoslabs into 3D mosaics, Advanced Materials, 15 (2003) 1705-1707.
[32] Y. Di, Y. Yu, Y.Y. Sun, X.Y. Yang, S. Lin, M.Y. Zhang, S.G. Li, F.S. Xiao, Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous alumino silicates assembled from preformed zeolite L precursors, Microporous and Mesoporous Materials, 62 (2003) 221-228.
[33] Y.J. Kang, W. Shan, J.Y. Wu, Y.H. Zhang, X.Y. Wang, W.L. Yang, Y. Tang, Uniform nanozeolite microspheres with large secondary pore architecture, Chemistry of Materials, 18 (2006) 1861-1866.
[34] C.E.A. Kirschhock, S.P.B. Kremer, J. Vermant, G. Van Tendeloo, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Design and synthesis of hierarchical materials from ordered zeolitic building units, Chemistry-a European Journal, 11 (2005) 4306-4313.
[35] P. Prokesova-Fojokova, S. Mintova, J. Cejka, N. Zilkova, A. Zukal, Porosity of micro/mesoporous composites, Microporous and Mesoporous Materials, 92 (2006) 154-160.
[36] P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein, Preparation of nanosized micro/mesoporous composites via simultaneous synthesis of Beta/MCM-48 phases, Microporous and Mesoporous Materials, 64 (2003) 165-174.
[37] Y. Liu, T.J. Pinnavaia, Assembly of hydrothermally stable aluminosilicate foams and large-pore hexagonal mesostructures from zeolite seeds under strongly acidic conditions, Chemistry of Materials, 14 (2002) 3-5.
[38] L.M. Huang, Z.B. Wang, H.T. Wang, J.Y. Sun, Q.H. Li, D.Y. Zhao, Y.S. Yan, Hierarchical porous structures by using zeolite nanocrystals as building blocks, Microporous and Mesoporous Materials, 48 (2001) 73-78.

[39] C.J. Van Oers, W.J.J. Stevens, E. Bruijn, M. Mertens, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, V. Meynen, P. Cool, Formation of a combined micro- and mesoporous material using zeolite Beta nanoparticles, Microporous and Mesoporous Materials, 120 (2009) 29-34.
[40] Y.S. Ooi, R. Zakaria, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Synthesis of composite material MCM-41/Beta and its catalytic performance in waste used palm oil cracking, Applied Catalysis a-General, 274 (2004) 15-23.
[41] V. Mavrodinova, M. Popova, V. Valchev, R. Nickolov, C. Minchev, Beta zeolite colloidal nanocrystals supported on mesoporous MCM-41, Journal of Colloid and Interface Science, 286 (2005) 268-273.
[42] C.C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R.F. Lobo, K.J. Balkus, M.E. Davis, A high-silica zeolite with a 14-tetrahedral-atom pore opening, Nature, 381 (1996) 295-298.
[43] A. Corma, M.J. Díaz-Cabañas, J.L. Jordá, C. Martínez, M. Moliner, High-throughput synthesis and catalytic properties of a molecular sieve with 18- and 10-member rings, Nature, 443 (2006) 842-845.
[44] A. Corma, From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis, Chemical Reviews, 97 (1997) 2373-2419.
[45] S. van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, K.P. de Jong, Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts, Catalysis Reviews-Science and Engineering, 45 (2003) 297-319.
[46] J. Cejka, S. Mintova, Perspectives of micro/mesoporous composites in catalysis, Catalysis Reviews-Science and Engineering, 49 (2007) 457-509.
[47] J. Perez-Ramirez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Groen, Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, Chemical Society Reviews, 37 (2008) 2530-2542.
[48] W. Schmidt, Solid Catalysts on the Nanoscale: Design of Complex Morphologies and Pore Structures, ChemCatChem, 1 (2009) 53-67.
[49] R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. van Donk, Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores, ChemCatChem, 3 (2011) 67-81.
[50] P.S.E. Dai, D.E. Sherwood, Jr, B.R. Martin, Zeolite treating process, US, (1991),US5069890
[51] G.T. Kerr, A.W. Chester, Ultra high silicon-content zeolites and preparation thereof US, (1978),US4093560
[52] D.W. Breck, H. Blass, G.W. Skeels, Silicon substituted zeolite compositions and process for preparing same, US, (1985),US4503023
[53] M. Muller, 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 SiCl4 by H-1, Si-29 and Al-27 MAS NMR, Microporous and Mesoporous Materials, 34 (2000) 135-147.
[54] J.P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, M. Guisnet, Semi-quantitative estimation by IR of framework, extraframework and defect Al species of HBEA zeolites, Chemical communications, (2004) 2290-2291.
[55] C.M. Zhang, Q. Liu, Z. Xu, K.S. Wan, Synthesis and characterization of composite molecular sieves with mesoporous and microporous structure from ZSM-5 zeolites by heat treatment, Microporous and Mesoporous Materials, 62 (2003) 157-163.
[56] G.T. Kerr, A.W. Chester, D.H. Olson, Dealumination of Zeolite-Y by H4edta, Catalysis Letters, 25 (1994) 401-402.
[57] R. Giudici, H.W. Kouwenhoven, R. Prins, Comparaison of nitric and oxalic acid in the desalumination of mordenite, Applied Catalysis A: General, 203 (2000) 101-110.
[58] E.F.T. Lee, L.V.C. Rees, Dealumination of Sodium-Y Zeolite with Hydrochloric-Acid, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I, 83 (1987) 1531-1537.

[59] Y.S. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, Mesopore-modified zeolites: Preparation, characterization, and applications, Chemical Reviews, 106 (2006) 896-910.
[60] S. Abello, A. Bonilla, J. Perez-Ramirez, Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching, Applied Catalysis a-General, 364 (2009) 191-198.
[61] L. Huang, W. Guo, Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites, Journal of Physical Chemistry, 104 (2000) 2817-2823.
[62] M.J. Verhoef, P.J. Kooyman, J.C. van der Waal, M.S. Rigutto, J.A. Peters, H. van Bekkum, Partial transformation of MCM-41 material into zeolites: Formation of nanosized MFI type crystallites, Chemistry of Materials, 13 (2001) 683-687.
[63] K.R. Kloetstra, H. Van Bekkum, J.C. Jansen, Mesoporous material containing framework tectosilicate by pore-wall recrystallization, Chemical communications, (1997) 2281-2282.
[64] G. Majano, S. Mintova, O. Ovsitser, B. Mihailova, T. Bein, Zeolite beta nanosized assemblies, Microporous and Mesoporous Materials, 80 (2005) 227-235.
[65] K.R. Kloetstra, H.W. Zandbergen, Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite, Microporous Materials, 6 (1996) 287-293.
[66] A. Karlsson, M. Stocker, R. Schmidt, Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach, Microporous and Mesoporous Materials, 27 (1999) 181-192.
[67] A.N. Bhave, A. Klemt, S.R. Patwardhan, W. Reschetilowski, Catalytic cracking of n-hexadecane on mixed Al-MCM-41/MFI catalyst systems with regard to selectivity for C-3 and C-3 products, Petroleum Chemistry, 41 (2001) 401-404.
[68] B.T. Holland, L. Abrams, Dual Templating of Macroporous Silicates with Zeolitic Microporous Frameworks, Journal of the American Chemical Society, 121 (1999) 4308-4309.
[69] K. Egeblad, C.H. Christensen, M. Kustova, C.H. Christensen, Templating mesoporous zeolites, Chemistry of Materials, 20 (2008) 946-960.
[70] J.P. Hogan, Catalytic polymerization of olefins, Phillips petroleum company, US, (1957),2794842
[71] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Mesoporous mordenite, preparation and use thereof, Technische Universiteit Delft, Institute of Chemical Research of Catalonia, NL-ES, (2008), Patent n° WO 2008/147190 A1
[72] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, M. Matsukata, Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite Through Treatment in Alkaline Solution, Chemistry Letters, 29 (2000) 882-883.
[73] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, Alkali-treatment technique. New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites, Applied Catalysis A: General, 219 (2001) 33-43.
[74] V. Paixão, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization, Microporous and Mesoporous Materials, 131 (2010) 350-357.
[75] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination, Microporous and Mesoporous Materials, 87 (2005) 153-161.
[76] J.C. Groen, T. Sano, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions, J. Catal., 251 (2007) 21-27.
[77] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29-34.

[78] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Optimal Aluminium-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 13062-13065.
[79] A.N.C. Van laak, R.W. Gosselink, S.L. Sagala, J.D. Meeldijk, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, Alkaline treatment on commercially available aluminum rich mordenite, Applied Catalysis A: General, 382 (2010) 65-72.
[80] D. Verboekend, A.M. Chabaneix, K. Thomas, J.-P. Gilson, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution, Crystal Engineering Community, 13 (2011) 3408-3416.
[81] X. Wei, P.G. Smirniotis, Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication, Microporous and Mesoporous Materials, 97 (2006) 97-106.
[82] J.C. Groen, S. Abelló, L.A. Villaescusa, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous beta zeolite obtained by desilication, Microporous and Mesoporous Materials, 114 (2008) 93-102.
[83] J. Perez-Ramirez, S. Abello, L.A. Villaescusa, A. Bonilla, Toward functional clathrasils: size- and composition-controlled octadecasil nanocrystals by desilication, Angewandte Chemie, 47 (2008) 7913-7917.
[84] A. Bonilla, D. Baudouin, J. Pérez-Ramírez, Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis, Journal of Catalysis, 265 (2009) 170-180.
[85] Ł. Mokrzycki, B. Sulikowski, Z. Olejniczak, Properties of Desilicated ZSM-5, ZSM-12, MCM-22 and ZSM-12/MCM-41 Derivatives in Isomerization of -Pinene, Catalysis Letters, 127 (2009) 296-303.
[86] D. Verboekend, J.C. Groen, J. Pérez-Ramírez, Interplay of Properties and Functions upon Introduction of Mesoporosity in ITQ-4 Zeolite, Advanced Functional Materials, 20 (2010) 1441-1450.
[87] Z. Musilová-Pavlačková, S.I. Zones, J. Čejka, Post-Synthesis Modification of SSZ-35 Zeolite to Enhance the Selectivity in p-Xylene Alkylation with Isopropyl Alcohol, Topics in Catalysis, 53 (2009) 273-282.
[88] L. Sommer, D. Mores, S. Svelle, M. Stöcker, B.M. Weckhuysen, U. Olsbye, Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH, Microporous and Mesoporous Materials, 132 (2010) 384-394.
[89] K.P. de Jong, J. Zecevic, H. Friedrich, P.E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, R. Kenmogne, A. Finiels, V. Hulea, F. Fajula, Zeolite Y crystals with trimodal porosity as ideal hydrocracking catalysts, Angewandte Chemie, 49 (2010) 10074-10078.
[90] R. Kenmogne, Optimisation de la texture poreuse des catalyseurs d'hydrocraquage, Doctorat Science Chimique, Montpellier, (2010).
[91] A. Cizmek, B. Subotic, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Tuoto, Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions I. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content, Microporous Materials, 4 (1995) 159-168.
[92] Y. Goto, Y. Fukushima, P. Ratu, Y. Imada, Y. Kubota, Y. Sugi, M. Ogura, M. Matsukata, Mesoporous Material from Zeolite, Journal of Porous Materials, 9 (2002) 43–48.
[93] I.I. Ivanova, A.S. Kuznetsov, E.E. Knyazeva, F. Fajula, F. Thibault-Starzyk, C. Fernandez, J.P. Gilson, Design of hierarchically structured catalysts by mordenites recrystallization: Application in naphthalene alkylation, Catalysis Today, 168 (2011) 133-139.
[94] I.I. Ivanova, A.S. Kuznetsov, V.V. Yuschenko, E.E. Knyazeva, Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts, Pure and Applied Chemistry, 76 (2004) 1647–1658.
[95] V.V. Ordomsky, V.Y. Murzin, Y.V. Monakhova, Y.V. Zubavichus, E.E. Knyazeva, N.S. Nesterenko, I.I. Ivanova, Nature, strength and accessibility of acid sites in micro/mesoporous

catalysts obtained by recrystallization of zeolite BEA, Microporous and Mesoporous Materials, 105 (2007) 101-110.
[96] J.Y. Ying, J. Garcia Martinez, Mesostructured zeolitic materials, and methods of making and using the same, Massachusetts Institute Of Technology, US, (2005), Patent n° US 2005/0239634 A1
[97] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan, Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite, Journal of Solid State Chemistry, 177 (2004) 4800-4805.
[98] J. Garcia Martinez, Mesostructured zeolitic materials, and methods of making and using the same, Massachusetts Institute of Technology, US, (2006),WO 2006/031259 A2
[99] J. Garcia Martinez, Methods for making mesostructured zeolitic materials, Rive Technology, US, (2008),US 2008/0138274 A1
[100] J. Garcia Martinez, M.M. Johnson, Methods of recovery of pore-forming agents for mesostructured materials, Rive Technology, US, (2009),US 2009/0110631 A1
[101] J. Garcia Martinez, L.B. Dight, B.K. Speronello, Methods for enhancing the mesoporosity of zeolite-containing materials, Rive Technology, US, (2011),US 2011/0118107 A1
[102] R. Chal, T. Cacciaguerra, S. Van Donk, C. Gerardin, Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals, Chemical communications, 46 (2010) 7840-7842.
[103] R. Chal, Préparation de matériaux zéolithiques à mesoporosité contrôlée à l'aide d'agents structurants recyclables dans l'eau, Thèse de doctorat en Chimie et Physicochimie des Matériaux, Montpellier, (2012).
[104] I.I. Ivanova, A.S. Kuznetsov, O.A. Ponomareva, V.V. Yuschenko, E.E. Knyazeva, Micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite, Studies in Surface Science and Catalysis, A, 158 (2005) 121-128.
[105] I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, I.V. Dobryakova, Y.V. Monakhova, O.V. Kozhina, A.A. Tikhonova, Micro-Mesoporous Crystalline Material and Method of Making Said Material, RU, (2009),2393992
[106] S.V. Konnov, V.L. Sushkevich, Y.V. Monachova, V.V. Yushcenko, O.A. Ponomareva, I.I. Ivanova, Hydroisomerization of n-octane over Pt-containing micro/mesoporous molecular sieves, Studies in Surface Science and Catalysis, B, 174 (2008) 1167-1170.
[107] Y.P. Khitev, I.I. Ivanova, Y.G. Kolyagin, O.A. Ponomareva, Skeletal isomerization of 1-butene over micro/mesoporous materials based on FER zeolite, Applied Catalysis a-General, 441 (2012) 124-135.
[108] O.A. Ponomareva, S.E. Timoshin, Y.V. Monakhova, E.E. Knyazeva, V.V. Yuschenko, I.I. Ivanova, Benzene alkylation with dodecene-1 over micro-mesoporous molecular sieves, Petroleum Chemistry, 50 (2010) 427-436.
[109] O.A. Ponomareva, S.E. Timoshin, E.E. Knyazeva, V.V. Ordomskii, V.V. Yushchenko, N.S. Kulikov, V.I. Zaikovskii, I.I. Ivanova, Physicochemical and Catalytic Properties of Micro-Mesoporous Zeolite Materials, Russian Journal of Physical Chemistry A, 85 (2011) 2103-2108.
[110] Y.P. Khitev, Y.G. Kolyagin, I.I. Ivanova, O.A. Ponomareva, F. Thibault-Starzyk, J.P. Gilson, C. Fernandez, F. Fajula, Synthesis and catalytic properties of hierarchical micro/mesoporous materials based on FER zeolite, Microporous and Mesoporous Materials, 146 (2011) 201-207.
[111] S.V. Konnov, I.I. Ivanova, O.A. Ponomareva, V.I. Zaikovskii, Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-modified micro/mesoporous materials obtained by mordenite recrystallization, Microporous and Mesoporous Materials, 164 (2012) 222-231.

[112] V.V. Ordomsky, I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, V.V. Yuschenko, V.I. Zaikovskii, Cumene disproportionation over micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite, Journal of Catalysis, 295 (2012) 207-216.
[113] J. Garcia-Martinez, M. Johnson, J. Valla, K.H. Li, J.Y. Ying, Mesostructured zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance, Catalysis Science & Technology, 2 (2012) 987-994.
[114] W.C. Yoo, X. Zhang, M. Tsapatsis, A. Stein, Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes, Microporous and Mesoporous Materials, 149 (2012) 147-157.
[115] Y.P. Li, W. Zhang, X.L. Wang, Y. Zhang, T. Dou, K.C. Xie, Synthesis, characterization, and catalytic properties of a hydrothermally stable Beta/MCM-41 composite from well-crystallized zeolite Beta, Journal of Porous Materials, 15 (2008) 133-138.
[116] H.Y. Xu, J.Q. Guan, S.J. Wu, Q.B. Kan, Synthesis of Beta/MCM-41 composite molecular sieve with high hydrothermal stability in static and stirred condition, Journal of Colloid and Interface Science, 329 (2009) 346-350.
[117] M.L. Guzman-Castillo, H. Armendariz-Herrera, P. Perez-Romo, F. Hernandez-Beltran, S. Ibarra, J.S. Valente, J.J. Fripiat, Y zeolite depolymerization-recrystallization: Simultaneous formation of hierarchical porosity and Na dislodging, Microporous and Mesoporous Materials, 143 (2011) 375-382.
[118] J.A. Qi, T.B. Zhao, X. Xu, F.Y. Li, G.D. Sun, High activity in catalytic cracking of large molecules over a novel micro-micro/mesoporous silicoaluminophosphate, Journal of Porous Materials, 18 (2011) 69-81.
[119] Q. Tang, H. Xu, Y.Y. Zheng, J.F. Wang, H.S. Li, J. Zhang, Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over micro-mesoporous ZSM-5/MCM-41 composite molecular sieves, Applied Catalysis a-General, 413 (2012) 36-42.
[120] N. Al-Yassir, M.N. Akhtar, K. Ogunronbi, S. Al-Khattaf, Synthesis of stable H-galloaluminosilicate MFI with hierarchical pore architecture by surfactant-mediated base hydrolysis, and their application in propane aromatization, Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, 360 (2012) 1-15.
[121] X.J. Meng, F. Nawaz, F.S. Xiao, Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties, Nano Today, 4 (2009) 292-301.
[122] S. Inagaki, M. Ogura, T. Inami, Y. Sasaki, E. Kikuchi, M. Matsukata, Synthesis of MCM-41-type mesoporous materials using filtrate of alkaline dissolution of ZSM-5 zeolite, Microporous and Mesoporous Materials, 74 (2004) 163-170.
[123] H. Wang, Y. Liu, T.J. Pinnavaia, Highly acidic mesostructured aluminosilicates assembled from surfactant-mediated zeolite hydrolysis products, Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 4524-4526.
[124] S. Wang, T. Dou, Y.P. Li, Z.R. Dou, Y. Zhang, X.F. Li, Z.C. Yan, Hydrothermally stable aluminosilicate mesostructures prepared from zeolite ZSM-5, Journal of Materials Science, 42 (2007) 401-405.
[125] C.M. Song, J. Jiang, Z.F. Yan, Synthesis and characterization of MCM-41-type composite materials prepared from ZSM-5 zeolite, Journal of Porous Materials, 15 (2008) 205-211.
[126] H.I. Lee, H.J. Park, Y.K. Park, J.Y. Hur, J.K. Jeon, J.M. Kim, Synthesis of highly stable mesoporous aluminosilicates from commercially available zeolites and their application to the pyrolysis of woody biomass, Catalysis Today, 132 (2008) 68-74.
[127] K. Song, J.Q. Guan, S.J. Wu, Y. Yang, B. Liu, Q.B. Kan, Alkylation of Phenol with tert-Butanol Catalyzed by Mesoporous Material with Enhanced Acidity Synthesized from Zeolite MCM-22, Catalysis Letters, 126 (2008) 333-340.

[128] R. Chal, T. Cacciaguerra, S. Van Donk, D. Minoux, C. Gérardin, Mesoporous zeolite HY with homogeneously distributed mesopores of controlled size, Unpublished yet.
[129] G. Pacheco-Malagon, P. Perez-Romo, N.A. Sanchez-Flores, M.L. Guzman-Castillo, C. Lopez, J.M. Saniger, F. Hernandez-Beltran, J.J. Fripiat, Local order in depolymerized silicate lattices, Inorganic Chemistry, 44 (2005) 8486-8494.

Partie 2 : Synthèse de mordénites à porosité hiérarchisée

Introduction

Dans le but d'améliorer l'accessibilité aux sites actifs de la mordénite, et ainsi d'améliorer ses performances (activités, sélectivités pour les oligomères C15-C20^{+}) au cours de la réaction d'oligomérisation du pentène, nous avons choisi deux stratégies différentes d'introduction d'un réseau secondaire de mésopores dans les cristaux de zéolithe : la dessilication et la recristallisation. La deuxième partie de ce manuscrit présente tout d'abord les protocoles de préparation des mordénites micro-mésoporeuses par dessilication et recristallisation, ainsi que les différentes techniques de caractérisations des matériaux mises en oeuvre.

Nous donnons ensuite une description détaillée de la structure cristalline, de la texture, de la porosité et de l'acidité des deux mordénites (CBV90A-Si/Al=48 et CBV21A-Si/Al=13) utilisées en tant que matériaux précurseur, afin d'identifier par la suite les changements provoqués par les deux traitements post-synthèses de dessilication et recristallisation.

Dans le chapitre suivant, nous rapportons les résultats obtenus par dessilication, méthode dite « destructive », qui consiste en une dissolution partielle de la mordénite par l'élimination sélective du silicium du réseau en présence d'une solution basique. L'influence de plusieurs paramètres, comme la nature de la base, la concentration de la base et la durée du traitement, est étudiée afin d'évaluer les impacts sur la création de mésoporosité et de mieux appréhender le mécanisme de dessilication de mordénites.

Nous abordons ensuite la recristallisation de mordénites. La recristallisation est une méthode dite « constructive » de création de mésoporosité dans les cristaux de zéolithes. Après une étape de dissolution partielle de la zéolithe, elle est recristallisée en présence d'un agent structurant de mésopores sous conditions hydrothermiques. Jusqu'à présent, aucune étude dans la littérature ne rapporte clairement la préparation de mordénite à micro et mésoporosité co-localisées au sein d'un même cristal, sans phase secondaire purement mésoporeuse. C'est pourquoi, dans le chapitre de recristallisation de mordénites, nous procédons à une étude systématique des conditions opératoires afin de développer des méthodes fiables et reproductibles, notamment en vue du passage à grande échelle pour la catalyse.

Finalement, plusieurs échantillons de mordénites dessilicatés et recristallisés sont reproduits à grande échelle (8g pour les échantillons dessilicatés et 6g pour les échantillons recristallisés). La caractérisation complète et la procédure de mise en forme des catalyseurs sont détaillées dans le dernier chapitre.

Chapitre 1 : Méthodes de préparation des matériaux et techniques de caractérisation

I. Les mordénites

Les mordénites utilisées dans cette étude comme zéolithes précurseurs proviennent de Zeolyst International (référence CBV90A et CBV21A). Le Tableau 7 résume les caractéristiques des zéolithes données par le fournisseur. Une caractérisation plus détaillée de ces zéolithes par nous-mêmes fera l'objet du chapitre suivant.

Tableau 7 : Caractéristiques des mordénites CBV90A et CBV21A (Zeolyst International)

Zéolithe	SiO_2/Al_2O_3 (rapport molaire)	Contre-ion	Na_2O (wt%)	Surface spécifique (m^2/g)
CBV90A	90	Hydrogène	0,05	500
CBV21A	20	Ammonium	0,08	500

II. Les protocoles de dessilication et recristallisation

II.1. La dessilication

La dessilication est une technique de démétallation où la zéolithe est partiellement dissoute en présence d'une solution basique. Dans cette étude, deux types de solutions basiques ont été utilisés : la soude (NaOH), base alcaline, fournie par Sigma-Aldrich sous forme de pastilles anhydres et l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH), base organique, venant également de Sigma-Aldrich sous forme d'une solution concentrée à 25 % en poids en TMAOH.

Le traitement se déroule selon les étapes suivantes, inspirées de la littérature [1, 2] : 2g de zéolithe sont mis en suspension dans 50 ml d'une solution basique (soude ou TMAOH) dans un erlenmeyer plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 80°C. Le mélange est agité de 30 mn à plusieurs heures selon le protocole utilisé.

L'erlenmeyer est ensuite plongé dans un bain de glace pour stopper la réaction. La solution est filtrée puis rincée à l'eau déminéralisée par centrifugation, plusieurs fois, jusqu'à l'obtention d'un pH=7. Le produit est finalement mis à sécher une nuit à 80°C.

Si la solution basique utilisée est la soude, un échange ionique est nécessaire pour obtenir la zéolithe sous forme acide. 2g de zéolithe sont alors mélangés à 210 ml d'une solution de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3, Sigma-Aldrich) à 0,2M pendant 2h à température ambiante, puis filtrés et rincés à l'eau déminéralisée par centrifugation. Cette opération est répétée deux fois avant que le produit soit de nouveau mis à sécher une nuit à 80°C.

Finalement, la zéolithe obtenue est calcinée sous air à 550°C pendant 8h avec une rampe de 2°C/min.

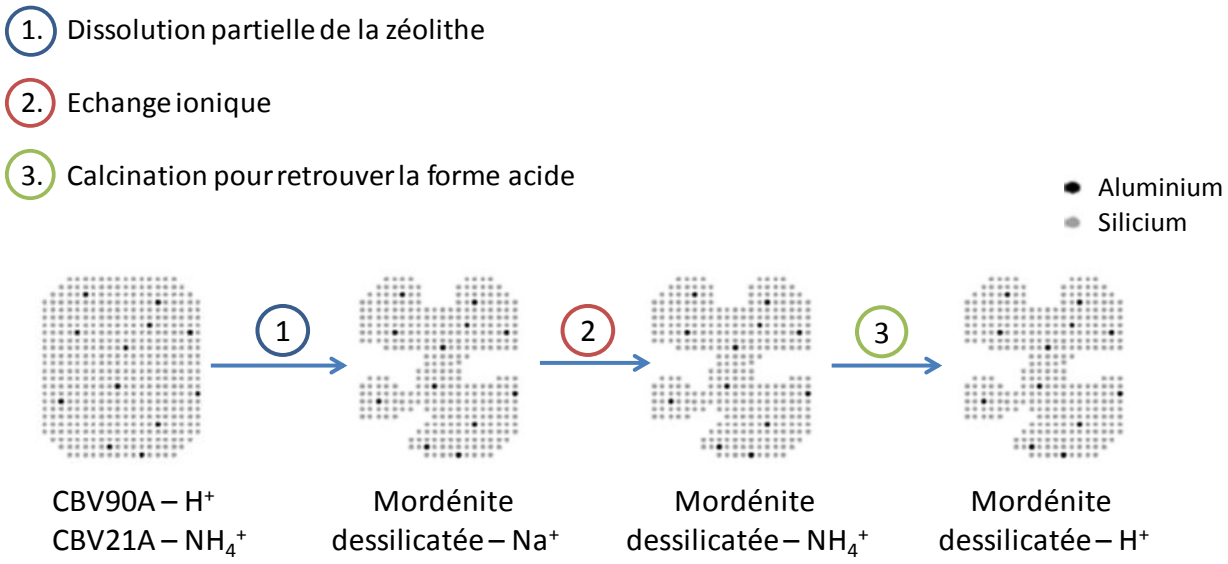


Figure 16 : Schéma simplifié des étapes du protocole de dessilication

Les matériaux dessilicatés ont été identifiés selon la nomenclature suivante : Dw-xy-z

w : rapport SiO_2/Al_2O_3 de la mordénite de départ donné par le fournisseur : 90 pour la CBV90A et 21 pour la CBV21A

x : concentration de la solution basique utilisée en mol/L

y : nature de la solution basique : Na pour la soude et TMA pour le TMAOH

z : temps de traitement en h

Ainsi, pour un traitement de dessilication sur la mordénite CBV90A, avec une solution de soude à 0,2M pendant 30 min, l'échantillon dessilicaté portera le nom : D90-0,2Na-0,5. La température de réaction n'est pas mentionnée puisqu'elle sera toujours de 80°C quel que soit le traitement.

II.2. La recristallisation

La recristallisation se déroule en présence d'une solution basique et d'un agent structurant de mésopores. Les solutions basiques utilisées dans cette étude sont les mêmes que pour la dessilication (NaOH ou TMAOH) et l'agent structurant employé est le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB). Ce tensio-actif provient de Sigma-Aldrich et il est composé d'une chaîne alkyl linéaire de 16 atomes de carbone et d'une tête cationique ammonium quaternaire. De même que pour la dessilication, voici un exemple de protocole de recristallisation utilisé dans cette étude. Il est basé sur les travaux de Wang et al. [3] ainsi que sur le brevet de Ying et al. [4].

Dans un autoclave en acier inoxydable doublé d'une chemise en téflon de 20 ml sont placés 0,5g d'agent structurant (CTAB) dans une solution basique de 5,5 ml. Après 30 minutes sous agitation à température ambiante, 1g de zéolithe est ajouté à la suspension. Le mélange est de nouveau laissé sous agitation pendant 30 minutes.

L'autoclave fermé est finalement placé dans une étuve à une température de 90 à 150°C pour le traitement hydrothermique sous pression autogène pendant plusieurs heures. L'autoclave est ensuite plongé dans un bain de glace après traitement pour stopper la réaction. Le mélange est filtré et rincé à l'eau déminéralisée par centrifugation jusqu'à pH=7 et finalement séché à 80°C pendant une nuit.

Afin d'éliminer le tensio-actif des pores de la zéolithe, le solide récupéré est calciné sous air à 550°C pendant 8h.

Si la solution basique employée est la soude, on utilise le même protocole d'échange ionique qu'après dessilication.

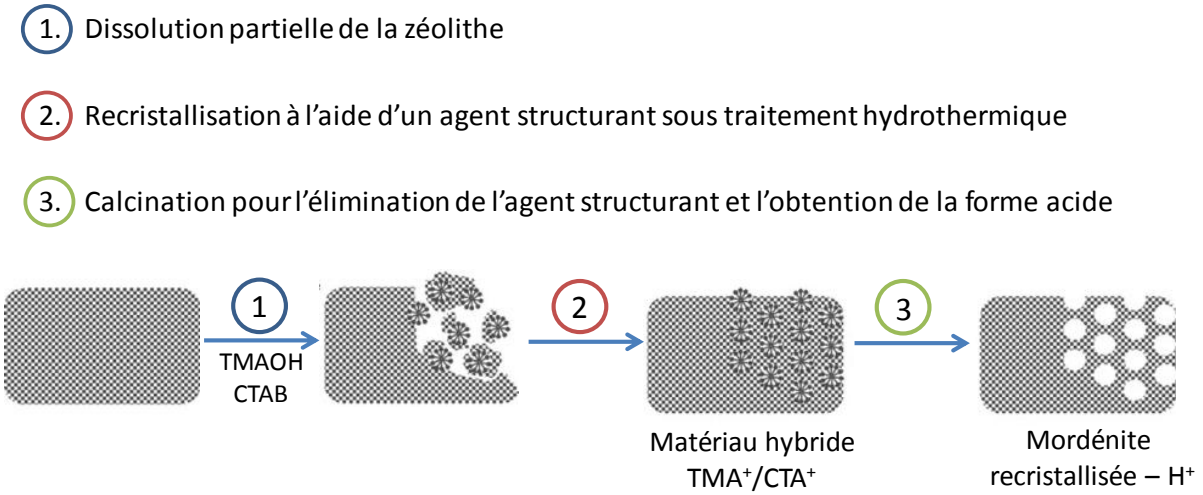


Figure 17 : Schéma simplifié des étapes du protocole de recristallisation

Les matériaux recristallisés ont été identifiés selon la nomenclature suivante : Rv-wx-y-z

v : rapport SiO_2/Al_2O_3 de la mordénite de départ donné par le fournisseur : 90 pour la CBV90A et 21 pour la CBV21A

w : concentration de la solution basique utilisée en mol/L

x : nature de la solution basique : Na pour la soude et TMA pour le TMAOH

y : température du traitement hydrothermique en °C

z : temps du traitement hydrothermique en h

Ainsi, une mordénite CBV90A recristallisée, avec une solution de TMAOH à 0,2M, à 130°C pendant 20h, sera notée : R90-0,2TMA-130-20.

La variation de la quantité d'agent structurant sera également abordée dans ce manuscrit, une nouvelle étiquette sera alors ajoutée à la nomenclature précédente sous la forme CTAB-n, où n représente la valeur du rapport molaire CTAB/Si.

III. Les techniques de caractérisation

III.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique permet de produire des images haute résolution (de l'ordre du nanomètre) d'un échantillon en utilisant les interactions électrons-matière. Les électrons secondaires permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase contrairement aux électrons rétrodiffusés qui mesurent l'homogénéité chimique d'un échantillon.

Les clichés ont été pris à l'aide d'un microscope électronique à émission de champ (FEG) Hitachi S-4800 qui possède une résolution maximale de 1 nm et est alimenté entre 0,5 et 30 kV. Les échantillons calcinés sont broyés puis fixés sur un plot métallique à l'aide d'adhésif en carbone pour la conduction des électrons. Ils sont ensuite métallisés par dépôt d'une fine couche de platine par la technique de pulvérisation cathodique pour limiter les effets de charge au cours de l'irradiation électronique.

III.2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission permet l'observation de la morphologie et de la structure interne des matériaux puisqu'elle possède une résolution encore plus fine que la MEB, donc inférieure au nanomètre.

Les images ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à transmission JEOL-1200 EX II équipé d'un canon à électrons à émission thermoïonique (100 kV) et d'une caméra numérique CCD Quemesa–Olympus/Sis de 11 mega pixels. Les échantillons calcinés sont préparés ici en coupe, la plus fine possible, pour être traversée par le faisceau d'électrons. Afin d'obtenir ces coupes, la poudre de zéolithe est incluse dans une résine acrylique (LR White) puis découpée par ultramicrotomie. Les films obtenus sont alors de 70 nm d'épaisseur et sont finalement déposés sur une grille de cuivre (Copper-Forwar-Carbon 200 mesh) pour être observés.

III.3. Tomographie en 3 dimensions (3D)

La tomographie 3D est une technique qui consiste à reconstruire le volume d'un objet à partir d'une série de mesures réalisées sur l'objet. Dans notre cas, c'est à partir d'une série d'images 2D, d'une coupe d'un cristal de zéolithe, réalisée par MET, que l'on reconstruit le volume de ce cristal. On a ainsi des informations très précises sur la localisation de la mésoporosité et son interconnectivité avec la microporosité.

Les mesures ont été réalisées par Ovidiu Ersen de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire, sur un MET JEOL 2100F équipé d'un canon à électrons alimenté à 200 kV, d'une sonde correctrice et d'un filtre GATAN Tridiem. Les cristaux de zéolithes sont préalablement dispersés dans de

l'eau distillée et soniqués pendant plusieurs minutes. Cinq gouttes sont ensuite déposées sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane poreuse de carbone rendue hydrophobe par un nettoyage plasma H_2/Ar. L'acquisition des images 2D se fait par inclinaison de l'échantillon (± 60°) avec une image tous les 2°. Ces images sont ensuite alignées en utilisant les corrélations de l'algorithme du logiciel IMod. La reconstruction est ensuite obtenue après 10 itérations de l'algorithme basé sur les techniques de reconstruction algébrique du logiciel TOMOJ. Finalement, la visualisation et les analyses quantitatives du volume final sont faites grâce au logiciel ImageJ.

III.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristalline des matériaux par l'étude de la diffraction d'un faisceau incident mono-chromatique par les plans atomiques selon la loi de Bragg donnée ci-dessous. Cette loi établit la relation entre la distance inter-réticulaire et l'angle d'incidence du faisceau.

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda$$

où d_{hkl} correspond à la distance inter-réticulaire, θ est le demi-angle d'incidence du faisceau, n est l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde des rayons X.

Les mesures de diffraction sur poudre ont été réalisées sur un diffractomètre Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur solide Bruker Lynx Eye. Le faisceau de rayons X incidents correspond à la raie Kα1 du cuivre dont la longueur d'onde λ=1,5406 Å. L'appareil possède une géométrie de type Bragg-Brentano qui permet une orientation fixe de l'échantillon par rapport au vecteur de diffraction, tandis que la configuration θ-θ permet de conserver l'échantillon en position horizontale. Ce sont la source de rayons X et le détecteur qui se déplacent simultanément et de manière symétrique d'un angle θ correspondant à l'angle d'incidence du faisceau avec la poudre. Le faisceau diffracté est quant à lui recueilli à un angle 2θ par rapport au faisceau incident.

Les diffractogrammes ont été enregistrés aux grands angles, c'est-à-dire entre 4 et 50° 2θ, pour les structures cristallisées de type zéolithe et aux petits angles, de 0,5 à 6° 2θ, pour les

structures mésoporeuses (> 2 nm) avec un pas de 0,0197° et un temps d'accumulation de 0,2 seconde par pas.

III.5. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote est une technique de caractérisation des matériaux poreux. Elle permet la détermination de plusieurs propriétés texturales, telles que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C ont été obtenues sur un appareil Micromeritics TriStar 3000 pouvant analyser jusqu'à trois échantillons simultanément. Une masse de 30 à 40 mg d'échantillon calciné est préalablement dégazée sous vide (1mBar) à 250°C pendant huit heures afin d'éliminer toute espèce retenue sur la surface par adsorption physique.

Il est possible de calculer la surface spécifique du matériau par la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) [5]. Le volume microporeux est déterminé par la méthode αs sur la branche d'adsorption [6]. Grâce à cette méthode, on peut également calculer la surface spécifique totale et la surface externe. Le volume poreux total est quant à lui déterminé à P/P_0=0,95 sur la branche de désorption de l'isotherme à l'aide de la relation suivante :

$$V_{total} = \frac{V_{ads(P/P0=0.95)}}{647}$$

où $V_{ads(P/P0=0,95)}$ correspond au volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche de désorption de l'isotherme et la constante 647 provient du rapport entre la masse volumique de l'azote liquide à -196°C et la masse volumique de l'azote gazeux dans les conditions normales de pression et température (ρ_{liq}=0,808 g/cm^3 et ρ_{gaz}=1,25.10^{-3} g/cm^3).

Le volume mésoporeux est quant à lui séparé en deux gammes de taille : les petits mésopores (< 7 nm) dont le volume $V_{méso}$ est calculé à partir de la branche de désorption de l'isotherme par la méthode αs et les grands mésopores (de 7 à 50 nm) dont le volume $V_{Lméso}$ est déduit du volume total en soustrayant le volume des micropores et des petits mésopores.

Finalement, la distribution de taille des mésopores est calculée selon la méthode décrite par Neimark et al. [7] pour les matériaux siliciques, sur la branche d'adsorption de l'isotherme ; cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de densité non locale (NLDFT).

III.6. Analyse dispersive en énergie (EDX/EDS)

C'est grâce à cette technique que l'on détermine les teneurs en silicium et aluminium du matériau. Cette méthode est couplée à une observation par microscopie électronique à balayage ; lorsque le matériau est irradié, les rayonnements X émis par les différents atomes sont détectés. C'est l'intensité du rayonnement, ainsi que la valeur de son énergie, qui permet de déterminer la nature des atomes de la zone observée de manière quantitative.

Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons calcinés non métallisés à l'aide d'un microscope électronique à balayage FEI Quanta 200F alimenté à 15kV.

III.7. Analyses élémentaires

Cette technique permet la détermination des teneurs massiques en éléments dans les matériaux tels que le silicium, l'aluminium, le carbone et l'azote.

Quelques échantillons ont été envoyés au Service Central d'Analyse de Solaize où ils ont été analysés par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) pour déterminer les teneurs massiques en silicium, aluminium, carbone et azote.

La majorité des analyses élémentaires de carbone et d'azote ont cependant été effectuées sur le plateau technique de l'Université de Montpellier 2 (UM2). Ces mesures sont réalisées par calcination complète des échantillons en présence d'oxygène. Ce sont les mesures de quantité de gaz libérés (NOx, COx) pendant la calcination qui permettent de déterminer le pourcentage massique des éléments contenus dans le matériau.

III.8. Désorption programmée en température d'ammoniac (TPD de NH_3)

La désorption programmée en température d'ammoniac permet d'évaluer le nombre et la force des sites acides présents dans le matériau. La molécule sonde utilisée pour les mesures est l'ammoniac, base forte de petite taille.

Les analyses ont été réalisées sur un montage construit au laboratoire. Elles se déroulent en plusieurs étapes. Tout d'abord le solide introduit dans un réacteur en quartz (100 mg) est calciné sous air (60 ml/min) à 550°C pendant 8h avec une rampe de 2°C/min. Une fois la température redescendue à 100°C, l'échantillon est balayé sous flux d'azote (60 ml/min) pendant 15 min. On réalise ensuite l'étape d'adsorption d'ammoniac pendant 15 mn sous une

pression de 1 bar d'ammoniac pur. Afin d'éliminer les espèces physisorbées sur le matériau, on laisse le solide sous flux d'azote (60 ml/min) pendant 4h. La désorption de l'ammoniac est finalement réalisée sous flux d'azote (60 ml/min) grâce à une montée progressive en température (10°C/min) de 100 à 650°C. Les espèces désorbées sont alors quantifiées par conductimétrie.

III.9. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de quantifier la perte de masse d'un matériau lorsqu'il est soumis à une montée progressive en température sous flux de gaz. Il est alors possible de déterminer les quantités d'eau et de matières organiques présentes dans l'échantillon.
Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil Perkin Elmer STA6000. Entre 10 et 20 mg d'échantillons sont chauffés de 25 à 900°C à 10°C/mn sous flux d'air.

III.10. Résonance magnétique nucléaire à l'angle magique ^{29}Si et ^{27}Al (RMN MAS ^{29}Si et ^{27}Al)

La résonance magnétique nucléaire d'un solide à l'angle magique (angle de 54,7° entre l'axe de rotation et le champ magnétique de l'aimant) est une technique qui permet d'étudier les environnements locaux des atomes d'aluminium et de silicium. Elle peut aussi fournir des indications sur la proportion de phases amorphe et cristalline dans les échantillons puisqu'elle est sensible à l'ordre local.
Les mesures de RMN du solide ont été réalisées sur des spectromètres Varian VNMRS 300MHz pour le silicium et 400 MHz pour l'aluminium sur le plateau technique de l'UM2. Les spectres du silicium ont été acquis à 59,60 MHz avec un rotor de 7,5 mm de diamètre et avec une vitesse de rotation de 5000 tour/mn et les spectre de l'aluminium à 104,27 MHz avec un rotor de 3,2 mm de diamètre et avec une vitesse de rotation de 20 000 tour/mn..

Références bibliographiques

[1] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Mesoporous mordenite, preparation and use thereof, Technische Universiteit Delft, Institute of Chemical Research of Catalonia, NL-ES, (2008), Patent n° WO 2008/147190 A1
[2] V. Paixão, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization, Microporous and Mesoporous Materials, 131 (2010) 350-357.
[3] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan, Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite, Journal of Solid State Chemistry, 177 (2004) 4800-4805.
[4] J.Y. Ying, J. Garcia Martinez, Mesostructured zeolitic materials, and methods of making and using the same, Massachusetts Institute Of Technology, US, (2005), Patent n° US 2005/0239634 A1
[5] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of American Chemical Society, 60 (1938) 225-227.
[6] M.R. Bhambhani, P.A. Cutting, K.S.W. Sing, D.H. Turk, Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porous and nonporous silicas by the BET and αs methods, Journal of Colloid and Interface Science, 38 (1972) 109-117.
[7] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, Capillary condensation in MMS and pore structure characterization, Microporous and Mesoporous Materials, 44-45 (2001) 697-707.

Chapitre 2 : Présentation des mordénites précurseurs

Dans ce chapitre sont détaillées les caractéristiques intrinsèques (texture, porosité, composition et acidité) des deux mordénites, CBV90A et CBV21A, utilisées comme zéolithes précurseurs dans cette étude pour les traitements de dessilication et de recristallisation.

I. Composition

La particularité de la mordénite CBV90A, par rapport à la CBV21A, est son rapport Si/Al élevé. Il a pu être obtenu grâce à un traitement post-synthèse de désalumination réalisé par le fournisseur. Les données de composition (teneur en silicium et aluminium du matériau) annoncées par Zeolyst International ont été vérifiées par analyses élémentaires et par EDX. On trouve pour la CBV90A un rapport Si/Al de 48 et pour la CBV21A un rapport Si/Al de 10 par analyse élémentaire et 13 par EDX (Tableau 8).

Les analyses EDX révèlent également la présence de titane mais uniquement dans la zéolithe CBV90A. Cette observation a ensuite été confirmée par analyse élémentaire, où l'on trouve 0,25 wt% de titane dans ce matériau.

Tableau 8 : Composition chimique des mordénites CBV90A et CBV21A

Nom de l'échantillon	Analyse élémentaire				Analyse élémentaire	EDX
	Al (at%)	Si (at%)	Na (ppm at%)	Ti (at%)	Si/Al (at/at)	Si/Al (at/at)
CBV90A	0,031	1,47	5,96	0,0052	48	48
CBV21A	0,134	1,30	/	/	10	13

II. Structure cristalline

Les diffractogrammes aux grands angles (4 à 50° 2θ) de la Figure 18 sont typiques d'une structure cristalline de mordénite. Ils nous montrent également que, malgré le traitement de désalumination, la structure cristalline de la mordénite CBV90A est bien conservée. Il n'y a pas d'élargissement de pic entre la CBV90A et la CBV21A ni de décollement de la ligne de base entre 20 et 30° 2θ, qui serait caractéristique de la présence d'une phase amorphe.

Finalement, les diffractogrammes aux petits angles (0,5 à 6° 2θ) nous donnent des informations sur l'organisation à plus grande échelle du matériau. L'intensité élevée du signal aux bas angles n'est qu'un artefact dû à la détection d'une partie du faisceau incident direct et n'a pas de signification texturale pour le matériau. Les deux mordénites ne montrent clairement aucun pic qui pourrait correspondre à une organisation à grande distance (Figure 18).

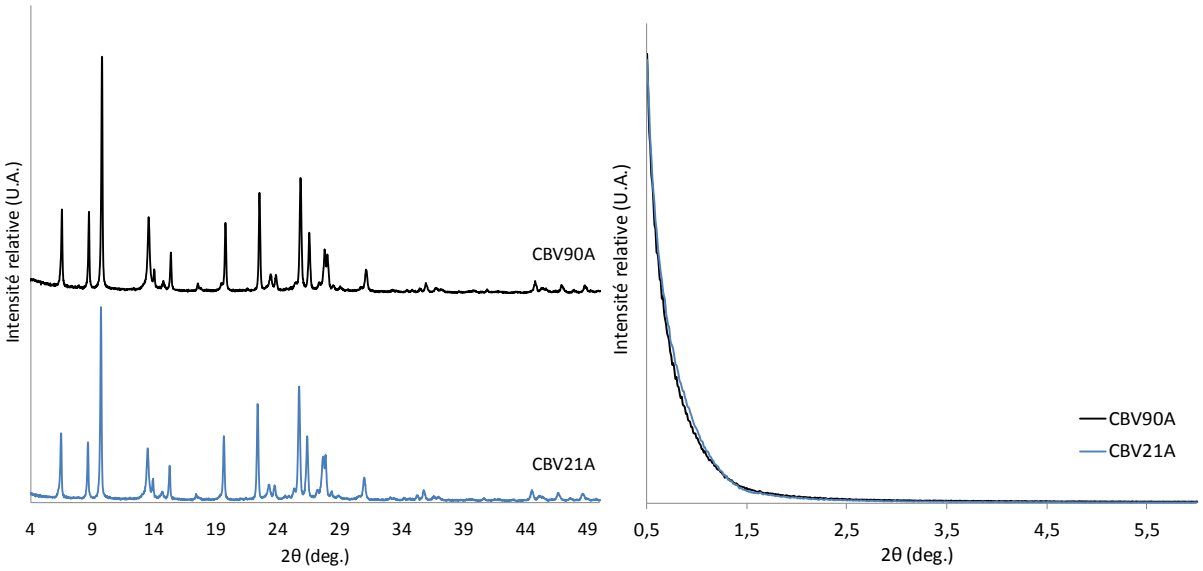


Figure 18 : Diffractogrammes aux grands angles (à gauche) et petits angles (à droite) des mordénites CBV90A et CBV21A

III. Texture et structure poreuse

Les images de microscopie électronique à balayage (Figure 19) nous montrent que les mordénites CBV90A et CBV21A sont constituées de petites particules de 120 à 130 nm, d'agglomérats et de plus grosses particules pouvant aller jusqu'à 1 µm. On remarque tout de même que la mordénite CBV21A, qui n'a pas subi de traitement de désalumination, possède davantage de gros cristaux sous leur forme d'origine.

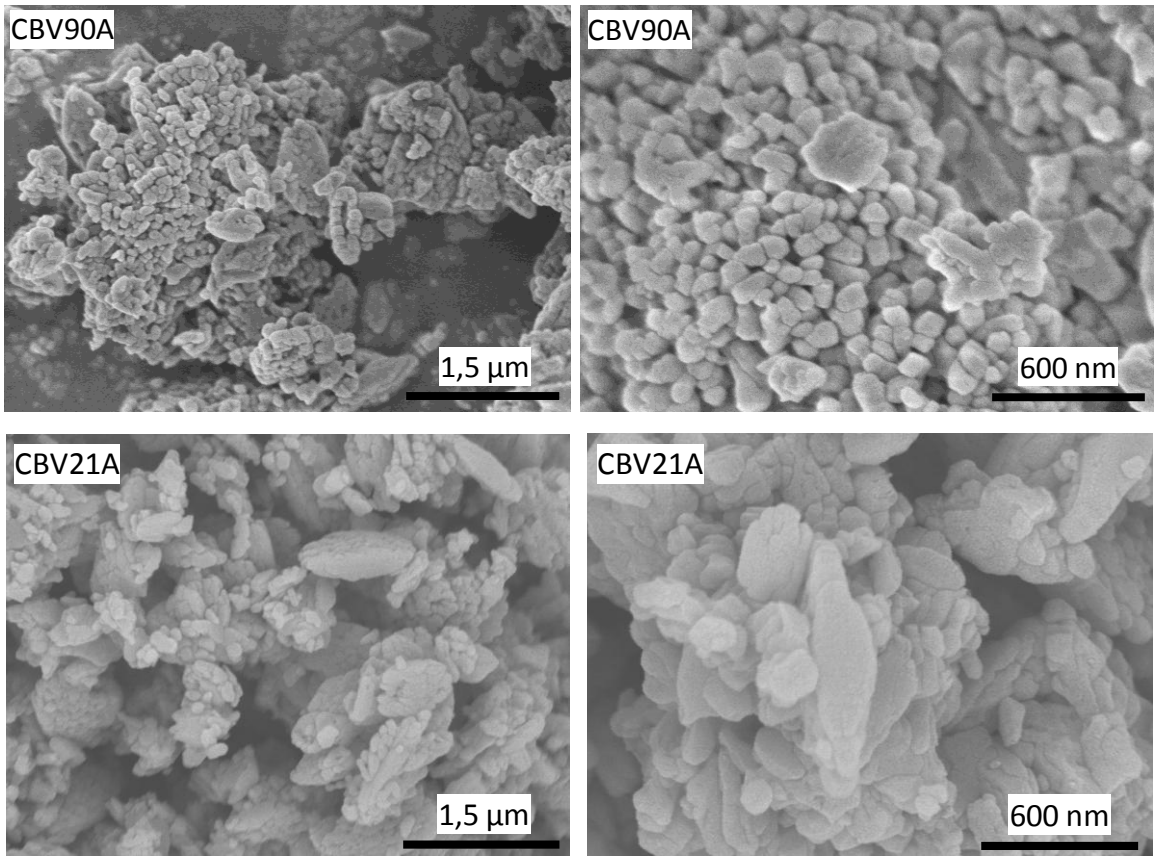


Figure 19 : Images de MEB des mordénites CBV90A et CBV21A à différents grossissements

Les clichés de MET confirment bien que les cristaux de la zéolithe CBV90A ne sont pas homogènes. Il existe des cristaux qui ont conservé leur forme initiale et sur lesquels on distingue les plans cristallins de la zéolithe (Figure 20-A). La structure microporeuse de la zéolithe se traduit en effet sur les images, par des lignes parallèles qui traversent les cristaux et dont la distance de corrélation est de 1,29 nm. D'autre part, il existe des cristaux qui portent les marques du traitement de désalumination par la formation de grands mésopores (Figure 20-B).

La CBV21A a davantage conservé la forme caractéristique des cristaux de mordénite d'après les images de MET Figure 20. Même si cette zéolithe n'a pas subi de traitement de désalumination comme la CBV90A, on observe la présence de trous et défauts dans ses cristaux. Finalement, comme nous l'avions observé en MEB précédemment, les cristaux de la mordénite CBV21A sont généralement de plus grande taille que ceux de la CBV90A.

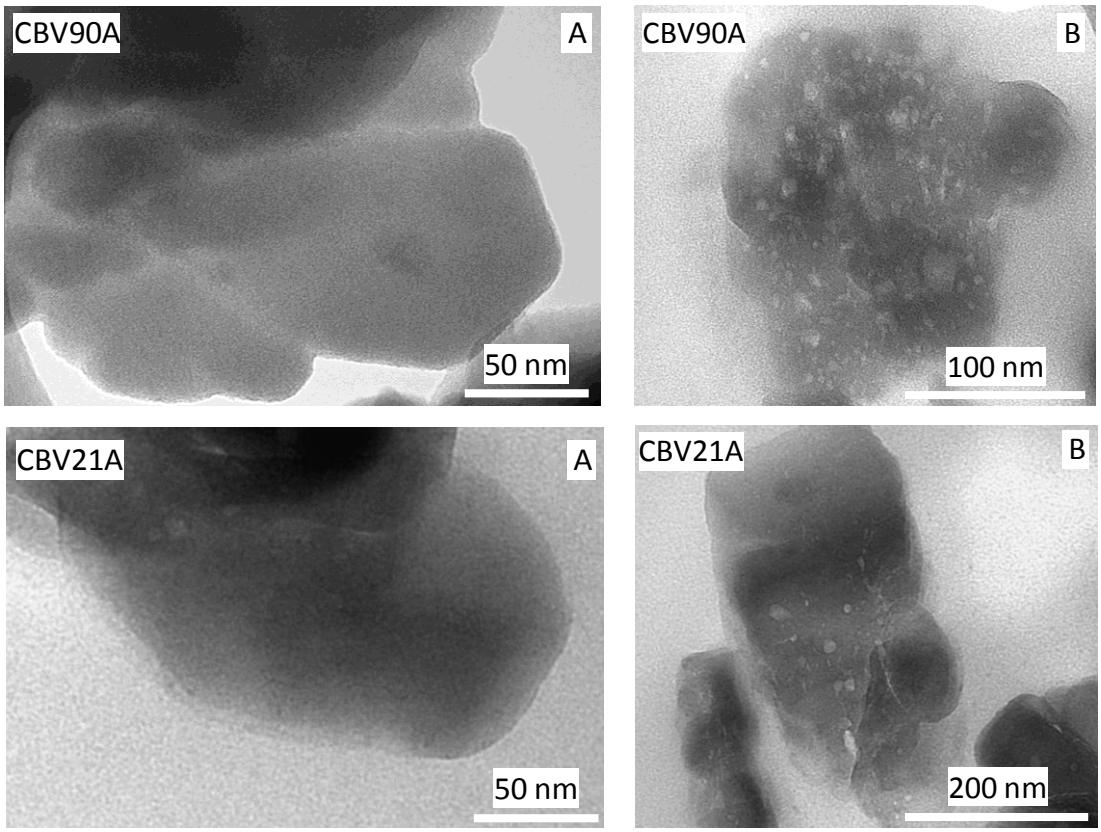


Figure 20 : Images de MET des mordénites CBV90A et CBV21A. A : Cristaux intacts (avec les plans cristallins de la zéolithe visible sur CBV90A), B : Cristaux avec des trous et défauts

IV. Porosité

La technique de volumétrie d'adsorption/désorption d'azote nous permet de connaître les caractéristiques poreuses des matériaux. Les valeurs des surfaces spécifiques, ainsi que celles des différents volumes poreux sont regroupées dans le Tableau 9. Les isothermes d'adsorption (Figure 21) de ces deux mordénites sont de type I+IV selon la classification de l'IUPAC et sont caractéristiques de matériaux microporeux et mésoporeux. La forte adsorption aux basses pressions correspond au remplissage des micropores. D'après les calculs réalisés avec la méthode αs sur la branche d'adsorption, le volume microporeux est de 0,20 et 0,21 ml/g, pour la CBV90A et la CBV21A respectivement (Tableau 9). D'autres part, la présence d'une hystérésis, pour des pressions supérieures à P/P0=0,42, suggère une désorption par cavitation dans les mésopores, lié à l'instabilité du ménisque d'azote pour des pressions inférieures à P/P0=0,42. L'augmentation progressive du volume adsorbé jusqu'à P/P0=0,95 prouve l'existence de mésopores dont la distribution de tailles est plutôt large (Figure 21). Ces mésopores, voire macropores, en plus grande quantité dans la CBV90A, sont en partie issus

du traitement de désalumination qu'a subi cette zéolithe. Pour Paixão et al. [1], l'origine de l'augmentation de l'adsorption aux hautes pressions proviendrait de la présence d'agglomérats de petites particules dans le matériau.

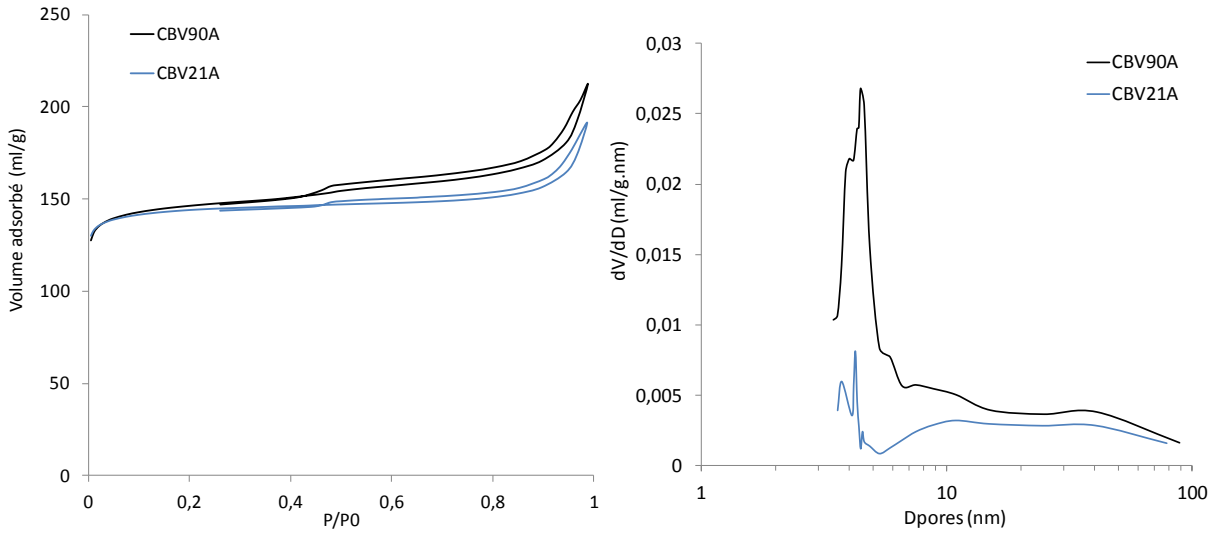


Figure 21 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (à gauche) et les distributions de tailles de mésopores correspondantes (à droite) des mordénites CBV90A et CBV21A

La méthode NLDFT [2] nous permet de calculer les distributions de tailles de mésopores des zéolithes à partir de la branche d'adsorption de leurs isothermes. On voit sur la Figure 21 deux populations, une première entre 4 et 5 nm pour la CBV90A et une deuxième très large et de faible intensité de 10 à 100 nm constituée des quelques grands mésopores, voire macropores créés par désalumination ou correspondant à de la porosité interparticulaire pour les deux mordénites.

Tableau 9 : Caractéristiques poreuses des mordénites CBV90A et CBV21A obtenues par manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	0,08	0,28
CBV21A	587	0,21	0,04	0,25

[a] SBET calculé par la méthode BET ; [b] Vmicro déterminé par la méthode αs ; [c] VLméso calculé par la différence entre le Vtot et le Vmicro et correspondant aux grands mésopores de 7 à 50 nm ; [d] Vtot déterminé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

V. Acidité

L'acidité des zéolithes a été mesurée par désorption programmée en température d'ammoniac (TPD de NH_3). Les profils obtenus (Figure 22) révèlent deux types d'acidités : les sites acides faibles, qui désorbent à basse température (210°C) et les sites acides forts qui désorbent à haute température (510°C).

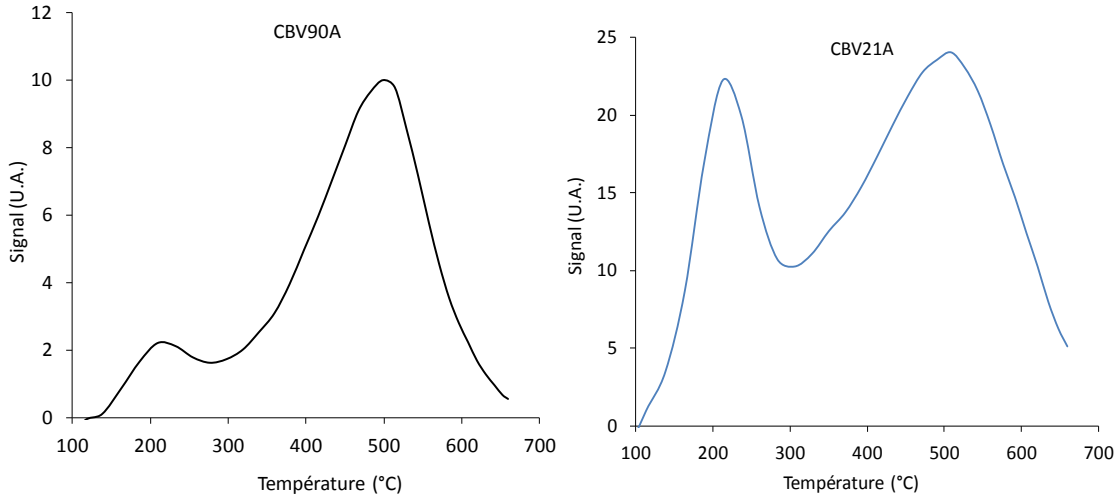


Figure 22 : Distribution des sites acides forts et faibles des mordénites CBV90A et CBV21A obtenues par TPD de NH_3

L'évaluation quantitative de l'acidité totale et de la proportion des sites acides forts et faibles est rapportée dans le Tableau 10. La zéolithe CBV21A, qui a un rapport Si/Al beaucoup plus faible que celui de la zéolithe CBV90A (Si/Al de 13 et 48 respectivement), possède un nombre de sites acides beaucoup plus grand. En effet, l'acidité totale de la mordénite CBV21A est de 0,98 mmol/g, alors que celle de la CBV90A est de 0,31 mmol/g.

Tableau 10 : Acidités totales et pourcentages de sites acides forts et faibles des mordénites CBV90A et CBV21A

Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (mmol/g)	Acidité forte (mmol/g)
CBV90A	48	0,31	0,06 (20%)	0,25 (80%)
CBV21A	13	0,98	0,26 (26%)	0,72 (74%)

C'est la déconvolution des profils de TPD selon deux Gaussiennes, qui permet de déterminer la proportion des sites acides forts et faibles de ces zéolithes. Les deux zéolithes contiennent une majorité de sites acides forts (environ 80%). D'après les données décrites dans la

littérature [3, 4], la présence d'une plus grande proportion de sites acides forts par rapport aux sites acides faibles serait favorable à la réaction d'oligomérisation.

Conclusion

Ces deux zéolithes ont des textures et des porosités plutôt similaires. Les principales différences entre ces deux mordénites de départ sont la composition et l'acidité. La mordénite CBV21A possède un rapport Si/Al de 13, plus faible que la CBV90A qui a subi un traitement de désalumination pour obtenir un rapport Si/Al élevé de 48. L'acidité totale de la mordénite CBV21A est alors élevée (0,98 mmol/g) comparée à la CBV90A (0,31 mmol/g).

C'est à partir de ces deux zéolithes que nous souhaitons obtenir des matériaux micro-mésoporeux. La majorité des résultats qui sont présentés ensuite ont été obtenus à partir de la CBV90A, notre mordénite de référence. La CBV21A sera utilisée pour étudier l'influence de la variation du rapport Si/Al de la mordénite de départ, sur les différents traitements de création d'un réseau secondaire de mésopores.
Nous allons commencer par présenter les résultats de dessilication, puis nous passerons à ceux de recristallisation et nous terminerons par une présentation des différents matériaux qui seront utilisés en tant que catalyseur dans la dernière partie sur l'étude de la réaction d'oligomérisation du pentène.

Références bibliographiques

[1] V. Paixão, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization, Microporous and Mesoporous Materials, 131 (2010) 350-357.
[2] A.V. Neimark, P.I. Ravikovitch, Capillary condensation in MMS and pore structure characterization, Microporous and Mesoporous Materials, 44-45 (2001) 697-707.
[3] A. de Klerk, Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts, Industrial & Engineering Chemical Research, 44 (2005) 3887-3893.
[4] J.P.G. Pater, P.A. Jacobs, J.A. Martens, Oligomerization of Hex-1-ene over Acidic Aluminosilicate Zeolites, MCM-41, and Silica-Alumina Co-gel Catalysts: A Comparative Study, Journal of Catalysis, 184 (1999) 262-267.

Chapitre 3 : Dessilication de mordénites

Introduction

La dessilication est le premier traitement post-synthèse que nous avons choisi pour atteindre notre objectif de création d'un réseau secondaire de mésopores au sein des cristaux de mordénite, tout en conservant au mieux la microporosité et l'acidité de la zéolithe.

D'après le chapitre précédent de bibliographie, les données de la littérature concernant la dessilication de mordénite montrent généralement l'utilisation des conditions suivantes : 0,2M NaOH, 70°C pendant 8 à 30 mn [1-3]. A titre d'exemple parmi les différents travaux, pour une mordénite dont le rapport Si/Al est le plus proche du nôtre (Si/Al=30 au lieu de 48 dans notre cas), les meilleurs résultats en terme de création de volume mésoporeux et conservation de volume microporeux sont les suivants :

Tableau 11 : Caractéristiques d'une mordénite avant et après dessilication d'après les résultats de Van Laak et al. [4]

Caractéristiques	Mordénite de départ	Après traitement *
Si/Al (at/at)	30	22
Vmicro (ml/g)	0,19	0,16
Vméso (ml/g)	0,05	0,33
Vtot (ml/g)	0,3	0,74

* 0,2M de NaOH – 8 mn – 70°C

C'est à partir de ces données que nous avons choisi de faire varier différentes conditions opératoires. La majorité des travaux utilisent la soude comme solution basique pour la dissolution partielle de la zéolithe, c'est pourquoi nous avons choisi dans un premier temps de conserver cette solution basique. Trois séries de traitements ont été réalisées, la première étudiera l'influence de la variation du temps de traitement, la deuxième l'influence de l'alcalinité de la solution et la dernière l'influence du rapport Si/Al de la mordénite de départ. Finalement, dans un second temps, nous choisirons d'étudier l'influence de la nature de la base, en utilisant des solutions de TMAOH de différentes concentrations.

Le tableau suivant reprend les conditions opératoires utilisées dans les séries de traitements de dessilication de ce chapitre, avec en rouge le paramètre étudié de chaque série.

Tableau 12 : Conditions opératoires utilisées pour les traitements de dessilication

n° de série	1	2	3	4
Si/Al de départ (at/at)	48	48	13	48
Temps de traitement	30 mn 1h 2h	30 mn	30 mn	30 mn
Nature de la base	NaOH	NaOH	NaOH	TMAOH
Concentration de la base (mol/L)	0,2	0,2 0,3 0,4	0,2 0,3 0,4	0,2 0,4 0,6 1
Température du traitement (°C)	80	80	80	80

I. Dessilication en présence de soude

I.1. Variation du temps de traitement

Pour cette première série de traitements de dessilication, nous sommes partis de la mordénite CBV90A et nous avons choisi de faire varier le temps de traitement (série n°1). La concentration de soude est restée fixe à 0,2M et la température à 80°C. L'influence de la durée du traitement sur la composition, la texture, la porosité et l'acidité sera détaillée dans les paragraphes suivants.

I.1.1. Composition et rendements massiques

La composition et les rendements de dessilication sont fortement dépendants de la nature de la base et de la concentration utilisée pour le traitement. Dans le cas présent, où la solution basique est la soude, avec une concentration constante de 0,2M et pour des temps de traitements variables, les rendements massiques sont faibles, et varient peu entre 50 et 60 % (Tableau 13). La perte de masse importante observée provient de l'extraction sélective de la silice du réseau, par le traitement de dessilication lui-même.

En effet, si l'on observe les rapports Si/Al des échantillons dessilicatés, on se rend compte qu'ils sont inférieurs à celui de la mordénite de départ (autour de 30 pour les échantillons dessilicatés au lieu de 48 pour la CBV90A).

Un rapport Si/Al calculé a été déterminé en prenant comme hypothèse que la perte de masse observée n'est due qu'à une perte de silice. La comparaison des valeurs Si/Al calculées et des valeurs expérimentales obtenues par EDX, montre des résultats assez proches (Tableau 13), mais néanmoins des valeurs légèrement plus élevées expérimentalement que par le calcul. On en déduit que la diminution du rapport Si/Al engendrée par le traitement de dessilication correspond bien, en majorité, à une perte de silice, ce qui est effectivement en accord avec les résultats de la littérature, montrés entre autres par Ogura et al. [5], mais il semble clair qu'une faible partie de l'aluminium est extraite en même temps que la silice.

Enfin, comme pour les rendements massiques, la valeur du rapport Si/Al reste constante, en première approximation, lorsque le temps de traitement varie de 30 mn à 2h. Pour une concentration de soude fixée à 0,2M, l'augmentation du temps de traitement de dessilication au-delà de 30 mn aurait donc peu d'influence sur le rendement massique et la composition de la zéolithe.

Tableau 13 : Compositions et rendements massiques de la mordénite CBV90A (Si/Al=48) et des échantillons dessilicatés pour différents temps de traitement (0,2M NaOH, 80°C)

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al par EDX (at/at)	Si/Al calculé (at/at)
CBV90A	/	48	/
D90-0,2Na-0,5	57	35	27
D90-0,2Na-1	47	35	22
D90-0,2Na-2	52	33	25

I.1.2. Structure cristalline et texture poreuse

D'après les diffractogrammes aux grands angles de la Figure 23, quel que soit le temps de traitement utilisé, la structure cristalline de la mordénite est très bien conservée après dessilication. Il n'y a pas d'élargissement de pic et la formation de phase amorphe reste très limitée, comme le montre l'absence de décollement de la ligne de base. Ces résultats sont donc bien en accord avec les observations rapportées dans la littérature par Groen et al. en 2007 sur la dessilication de mordénite [3].

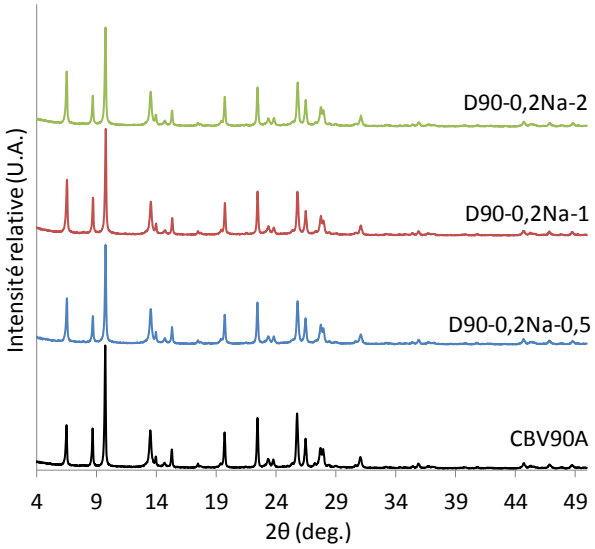


Figure 23 : Diffractogrammes aux grands angles de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés avec différents temps de traitement (0,2M NaOH, 80°C)

La texture poreuse des échantillons après dessilication est visible sur les images de MEB de la Figure 24. D'après ces photographies, l'augmentation du temps de traitement engendre l'augmentation de la rugosité de surface des cristaux de zéolithe.

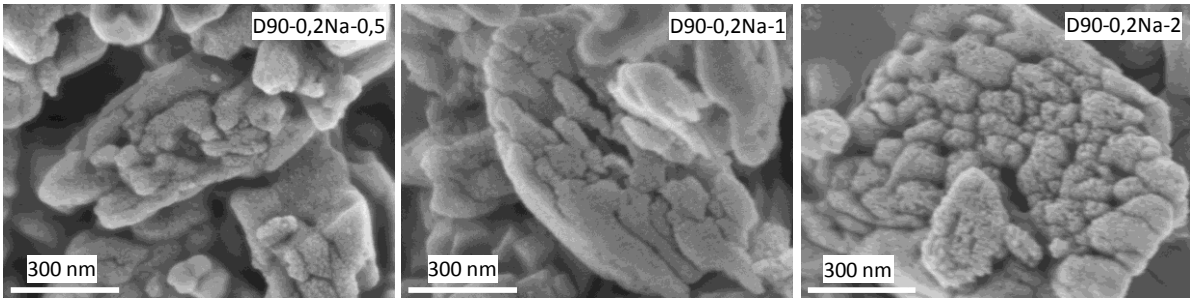


Figure 24 : Images de MEB des échantillons dessilicatés après différents temps de traitement (0,2M NaOH, 80°C)

La porosité créée par dessilication est également mise en évidence sur les images de MET en coupes minces (Figure 25). Les cristaux de mordénites dessilicatées possèdent des mésopores répartis de façon homogène. La taille de ces mésopores varie entre 7 et 20 nm d'après les mesures directement réalisées sur les images.

En accord avec les résultats de diffraction des rayons X, la structure cristalline de la mordénite est toujours bien conservée. En effet, les lignes caractéristiques de la présence du réseau cristallin de la mordénite sont toujours visibles superposées aux mésopores de dessilication (zoom Figure 25).

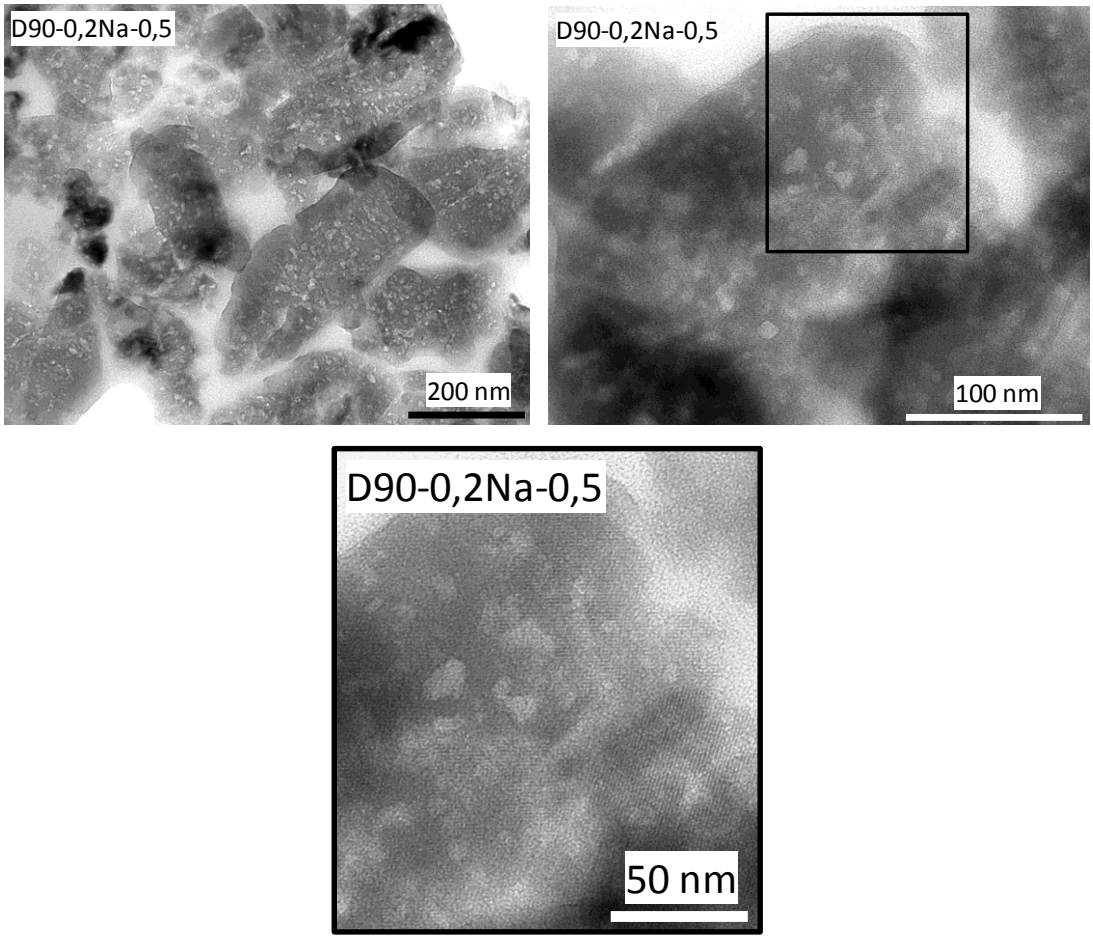


Figure 25 : Images de MET sur coupes minces de l'échantillon dessilicaté à 0,2M NaOH, 80°C et 30mn, à différents grossissements (100 kV)

I.1.3. Porosité

Les courbes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons dessilicatés de la Figure 26 sont une combinaison d'isothermes de type I (pour les basses pressions) et de type IV avec la présence d'une hystérésis à P/P0 > 0,42. Ces isothermes sont typiques d'un système poreux mixte, alliant micropores et mésopores [6].

Comme pour les compositions et rendements massiques, nous constatons que l'augmentation du temps de traitement a peu d'influence sur la porosité des matériaux dessilicatés. En effet, l'analyse quantitative des volumes poreux (Tableau 14) montre que le volume mésoporeux créé est le même, quel que soit le temps de traitement (0,17 ml/g). Ainsi, pour une concentration de soude de 0,2M, le volume mésoporeux maximal serait déjà atteint au bout de 30 mn. Le volume microporeux diminue légèrement quant à lui par rapport à la mordénite de départ (0,18 ml/g au lieu de 0,20 ml/g pour la CBV90A), mais reste stable en fonction du temps de traitement.

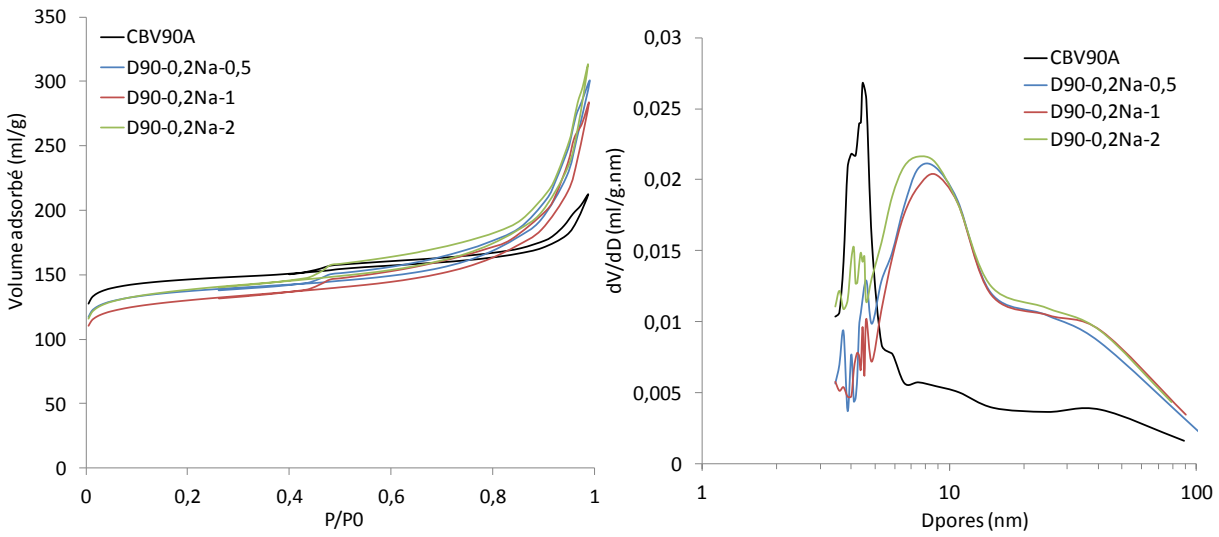


Figure 26 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés à différents temps de traitement, 0,2M NaOH, 80°C (à gauche) et les distributions de taille de mésopores correspondantes (à droite)

Les distributions de tailles de mésopores, obtenues par la méthode de calcul NLDFT, nous montrent que les mésopores, voire macropores, créés par dessilication sont distribués selon deux populations principales, une première autour de 10 nm et une seconde plus large de 15 à 100 nm (Figure 26). Le temps de traitement n'a aucune influence sur ces distributions de tailles de mésopores, qui sont similaires pour les trois échantillons.

Tableau 14 : Caractéristiques poreuses de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés à différents temps de traitement (0,2M NaOH, 80°C) obtenues par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	0,08	0,28
D90-0,2Na-0,5	543	0,18	0,17	0,35
D90-0,2Na-1	510	0,16	0,17	0,33
D90-0,2Na-2	543	0,18	0,18	0,36

[a] SBET calculé par la méthode BET ; [b] Vmicro déterminé par la méthode αs ; [c] VLméso calculé par la différence entre le Vtot et le Vmicro et correspondant aux grands mésopores de 7 à 50 nm ; [d] Vtot déterminé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

I.1.4. Acidité

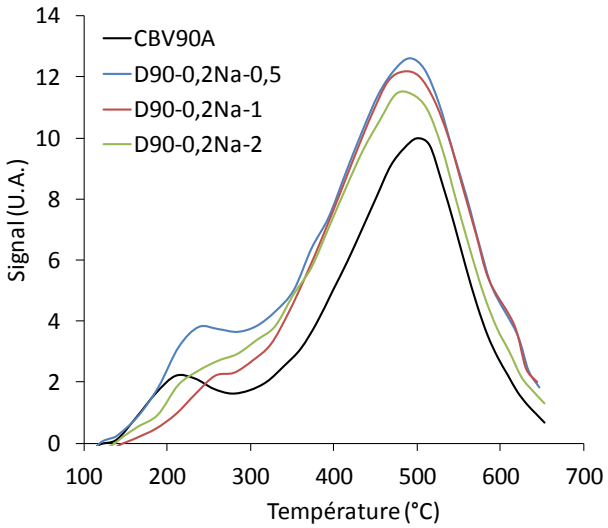


Figure 27 : Distribution des sites acides forts et faibles de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés à différents temps de traitement (0,2M NaOH, 80°C) par TPD de NH_3

D'après la Figure 27, le profil d'acidité de la mordénite est conservé après dessilication, dans ces conditions de concentration (0,2M NaOH) et temps de traitement (30 mn à 2h). L'acidité totale des échantillons dessilicatés est toutefois légèrement supérieure à celle de la mordénite de départ, sans changement de la répartition des sites acides forts et faibles (Tableau 15). Cela pourrait être dû en partie à une meilleure accessibilité des sites acides grâce aux mésopores créés par dessilication, mais surtout à cause de la diminution du rapport Si/Al occasionnée par la perte de silice. Les mêmes tendances ont été observées par Groen et al. sur des échantillons de mordénite dessilicatés également [1, 3].

Tableau 15 : Compositions, acidités totales et pourcentages de sites acides forts et faibles de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés à différents temps de traitement (0,2M NaOH, 80°C)

Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Al/(Al+Si)	mmol Al/g	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (mmol/g)	Acidité forte (mmol/g)
CBV90A	48	0,0204	0,34	0,31	0,06 (20%)	0,25 (80%)
D90-0,2Na-0,5	35	0,0278	0,46	0,39	0,07 (19%)	0,32 (81%)
D90-0,2Na-1	35	0,0278	0,46	0,36	0,05 (13%)	0,31 (87%)
D90-0,2Na-2	33	0,0294	0,49	0,35	0,08 (22%)	0,27 (78%)

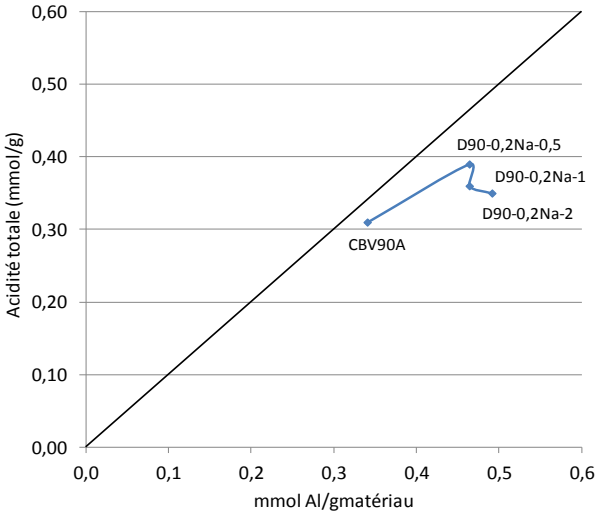


Figure 28 : Acidité totale en fonction de la quantité d'aluminium par gramme de matériau de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés avec différents temps de traitement (0,2M NaOH, 80°C)

On remarque également sur la Figure 28 que le nombre de mol d'aluminium des échantillons dessilicatés est supérieur à l'acidité totale mesurée par TPD de NH_3 (les points correspondant aux différents échantillons sont sous la droite y=x). L'équipe de Perez-Ramirez et al. explique ce phénomène par la présence d'une couche riche en aluminium très peu acide, qui se serait déposée à la surface externe au cours du traitement de dessilication [7].

D'après la Figure 28, la quantité d'aluminium qui ne participe pas à l'acidité du matériau augmente avec le temps de traitement. La formation d'une couche riche en aluminium par dessilication semble augmenter avec la sévérité du traitement.

Afin de vérifier la présence d'aluminium extra-réseau, il aurait fallu faire un lavage acide de nos matériaux pour éliminer cette couche riche en aluminium et déterminer de nouveau leur composition et leur acidité. La formation de cette phase riche en aluminium par dessilication aurait également pu être validée par des analyses de RMN de l'aluminium. Plus de détails seront donnés au paragraphe suivant lors de l'étude de l'influence de la concentration de soude sur le traitement de dessilication.

I.1.5. Conclusion

La dessilication en conditions douces (0,2M de NaOH, 80°C, 30 mn à 2h) est une technique de création de mésopores, voire macropores, dans la mordénite, qui a un impact sur la microporosité de la zéolithe, avec une perte maximale de 10 % du volume microporeux par rapport à la zéolithe de départ dans les conditions présentes. Les mésopores créés dans ces

conditions sont uniformément distribués dans les cristaux de mordénites, avec deux populations de tailles, une autour de 10 nm et une seconde de 15 à 100 nm. Avec ce degré d'alcalinité, l'augmentation du temps de traitement a peu d'influence sur la porosité et l'acidité du matériau.

I.2. Variation de la concentration

Pour cette deuxième série de traitements de dessilication sur la mordénite CBV90A, nous avons choisi de faire varier la concentration de soude (série n°2). Le temps de traitement est resté fixe à 30 mn, de même que la température à 80°C. L'influence de l'alcalinité de la solution sur la composition, la texture, la porosité et l'acidité est détaillée dans les paragraphes suivants.

I.2.1. Composition et rendements massiques

Les rapports Si/Al de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés sont rapportés dans le Tableau 16. On constate que le rapport Si/Al décroît fortement quand la concentration de soude augmente, jusqu'à atteindre la valeur de 16 pour le traitement à 0,4M de NaOH. L'extraction du silicium du réseau devient donc de plus en plus importante quand l'alcalinité de la solution augmente. La diminution du rapport Si/Al, due à l'extraction sélective du silicium par dessilication, est effectivement bien connue dans la littérature [2, 8, 9].

Cette extraction massive a un impact direct sur les rendements massiques qui sont assez faibles (Tableau 16), ils ne dépassent pas 57% et descendent jusqu'à 21% à forte concentration (0,4M NaOH).

Tableau 16 : Compositions et rendements massiques de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés pour différentes concentrations de soude (30 mn, 80°C)

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al par EDX (at/at)
CBV90A	/	48
D90-0,2Na-0,5	57	35
D90-0,3Na-0,5	37	24
D90-0,4Na-0,5	21	16

I.2.2. Structure cristalline

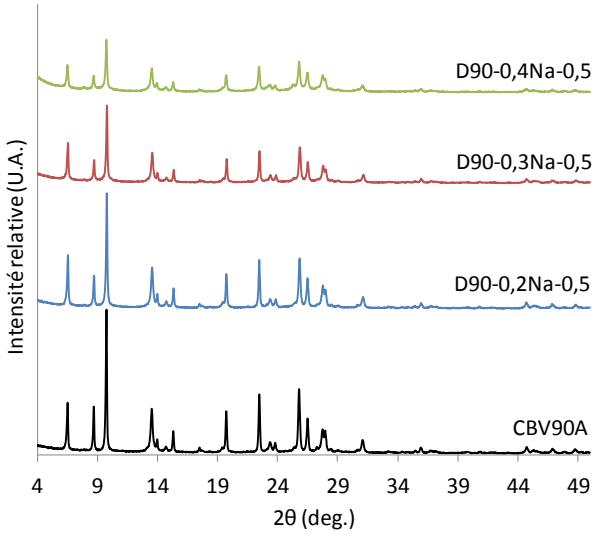


Figure 29 : Diffractogrammes aux grands angles de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés à différentes concentrations de soude (30mn, 80°C)

D'après les diffractogrammes aux grands angles de la Figure 29, tous les échantillons dessilicatés ont conservé les signaux caractéristiques de la mordénite de départ, l'ordre à grande distance est donc maintenu après le traitement. Il y a cependant une réduction de l'intensité des pics de diffraction, de plus en plus prononcée quand augmente l'alcalinité de la solution, qui reflète une diminution de la taille des domaines cristallins du matériau. Cet effet a également été observé par Paixão et al. et Li et al. après dessilication d'une mordénite de plus faible rapport Si/Al [2, 8, 10]. Néanmoins, les diffractogrammes ne révèlent aucune signature de la présence de phase amorphe après dessilication.

I.2.3. Porosité

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons dessilicatés (Figure 30) sont, de même que précédemment, typiques d'une combinaison d'isothermes de type I et de type IV selon l'IUPAC. La forte adsorption aux basses pressions indique que la microporosité par gramme d'échantillon est largement maintenue après dessilication, mais diminue tout de même quand augmente la concentration de soude. Simultanément, on constate le développement de la mésoporosité quand augmente l'alcalinité de la solution. Des résultats similaires ont été observés par Van laak sur la dessilication d'une mordénite de Si/Al = 5,5 [11].

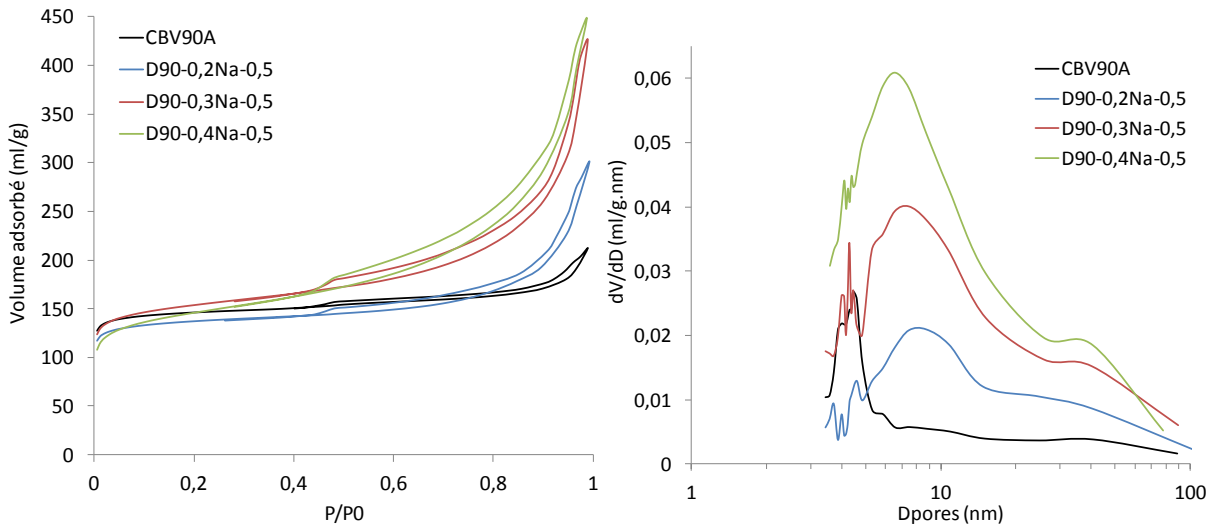


Figure 30 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés à différentes concentrations de soude, 30mn, 80°C (à gauche) et les distributions de tailles de mésopores correspondantes (à droite)

L'analyse quantitative des volumes poreux est regroupée dans le Tableau 17. Le volume microporeux (d < 2 nm) diminue de 0,20 ml/g dans la zéolithe de départ à 0,12 ml/g dans l'échantillon traité à 0,4M de NaOH. Ces résultats indiquent que la microporosité de la zéolithe est directement impactée par le degré d'alcalinité de la solution utilisée pour le traitement.

Tableau 17 : Caractéristiques poreuses de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés pour différentes concentrations de soude (30 mn, 80°C) obtenues par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	0,08	0,28
D90-0,2Na-0,5	543	0,18	0,17	0,35
D90-0,3Na-0,5	591	0,16	0,32	0,47
D90-0,4Na-0,5	542	0,12	0,42	0,54

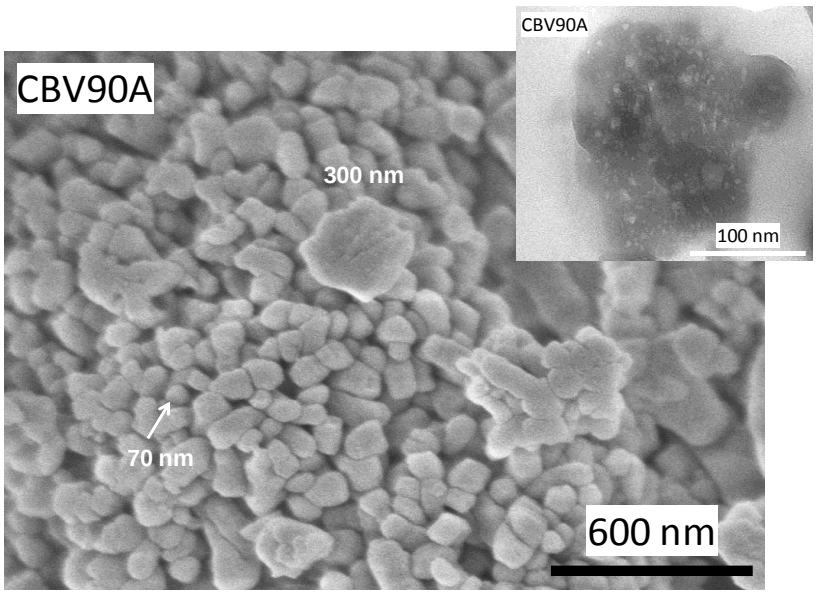
[a] méthode BET, [b] méthode αs, [c] différence entre Vtot et Vmicro, [d], Volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

Tandis que le volume microporeux est divisé par deux entre la zéolithe de départ et l'échantillon ayant subi le traitement de dessilication le plus sévère, le volume total est multiplié par deux, indiquant un développement très important de la mésoporosité. En effet, VLméso (d ≥ 7 nm) varie de 0,08 ml/g dans la CBV90A à 0,42 ml/g dans l'échantillon traité à 0,4M de soude. Le volume mésoporeux est donc quatre fois plus grand que dans le matériau de départ. De tels gains de mésoporosité après dessilication ont également été rapportés dans la littérature [2, 11].

Les distributions de tailles de mésopores des échantillons dessilicatés sont représentées Figure 30. Tous les échantillons ont des distributions bimodales de tailles de mésopores, avec un pic étroit centré entre 6 et 9 nm, et un pic plus large de 9 à 100 nm qui tient compte de la porosité inter et intra-particulaire. La dessilication permet donc la génération de grands mésopores polydispersés en taille [9].

I.2.4. Texture et structure poreuse

L'analyse des images de MEB et MET, de la mordénite de départ (CBV90A) et des échantillons dessilicatés, permet de mettre en évidence les changements texturaux créés par dessilication (Figure 31).



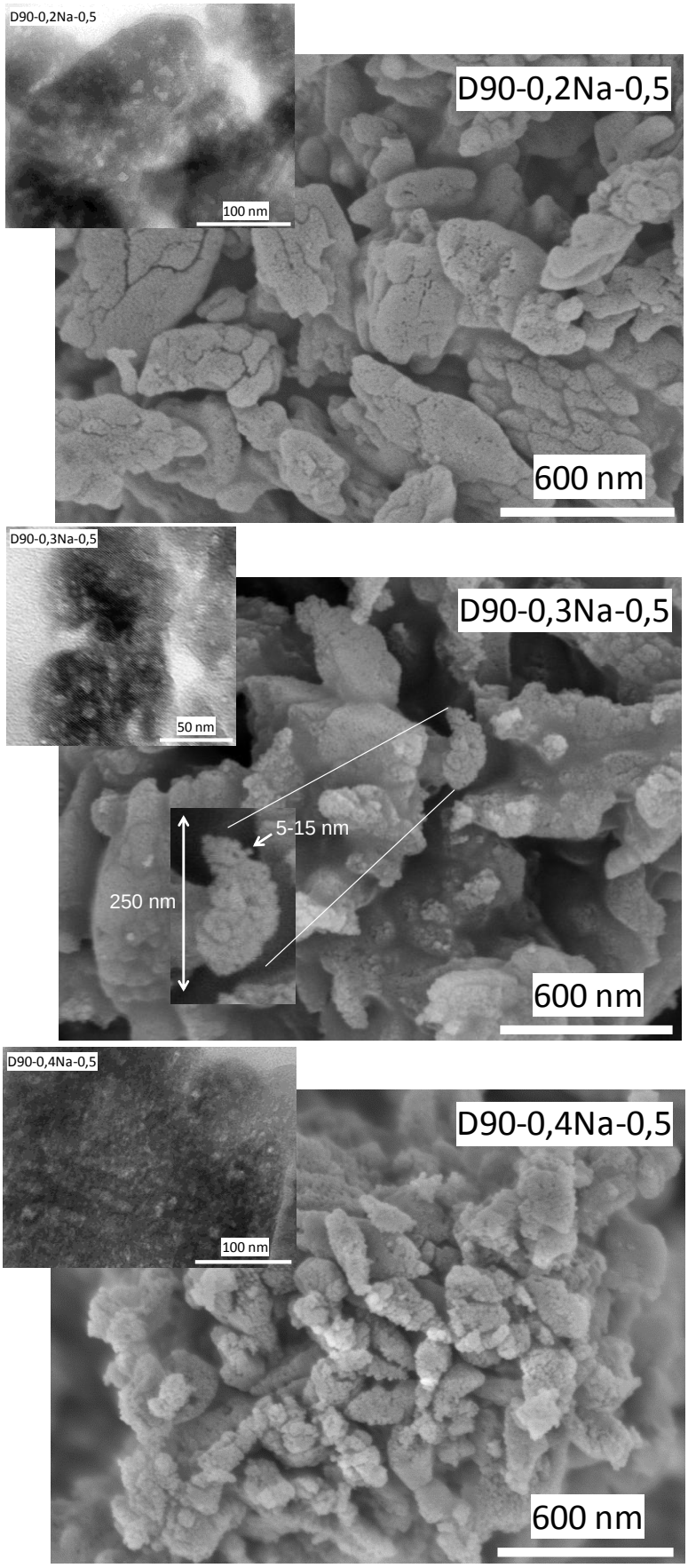


Figure 31 : Images de MEB et MET de la mordénite de départ CBV90A et des échantillons dessilicatés à différentes concentrations de soude (30 mn, 80°C)

La mordénite de départ est constituée d'agrégats de petits cristaux de 70 à 300 nm avec une surface lisse et contient des mésopores intra-cristallins de 5 à 10 nm. Les cristaux de l'échantillon dessilicaté en présence d'une solution de soude à 0,2M résultent d'une agglomération des petits cristaux de la mordénite de départ. La dissolution de la surface externe de ces cristaux au cours de la dessilication donne lieu à une rugosité de surface significative. Simultanément, on remarque l'augmentation de la densité et de la taille des mésopores intra-cristallins. L'apparition de rugosité de surface après dessilication est un phénomène qui a effectivement déjà été observé dans la littérature [8]. Les équipes de Van Laak et al. [11] et Paixão et al. [2] remarquent par exemple l'augmentation de la surface externe quand augmente l'alcalinité et le temps de traitement.

L'augmentation de la concentration de soude à 0,3 puis 0,4M conduit à une dissolution des cristaux de mordénite de plus en plus importante. L'échantillon D90-0,3Na-0,5 est alors composé d'agrégats de nanoparticules mésoporeuses, certaines d'entre elles de très petite taille (entre 5 et 15 nm). On remarque également une augmentation de la densité et une réduction de la taille des mésopores intra-cristallins (5-8 nm) dans l'échantillon D90-0,4Na-0,5.

D'après les clichés de MET des échantillons dessilicatés, le réseau cristallin de la zéolithe est toujours visible, confirmant la conservation de la structure zéolithique après dessilication, même à plus forte concentration. La mésoporosité intra-cristalline semble distribuée de manière homogène dans les cristaux de zéolithe. Contrairement aux observations faites dans la littérature [4], la co-localisation des micropores et mésopores est bien visible dans les échantillons dessilicatés, par la superposition des mésopores et du réseau de la zéolithe sans interruption des lignes des plans cristallins.

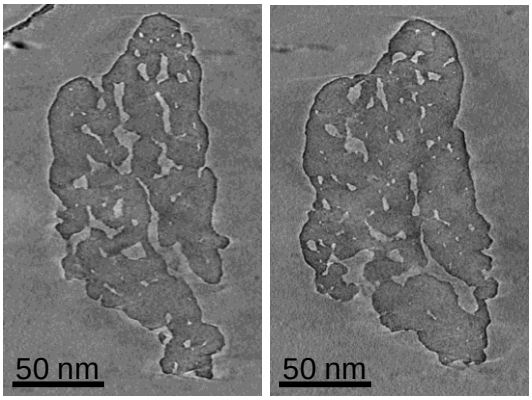


Figure 32 : Images de tomographie 3D d'une coupe reconstruite en volume de la mordénite CBV90A dessilicatée à 0,3M de soude, 30 mn et 80°C. Les deux images correspondent à deux coupes séparées d'environ 60 nm.

Enfin, les images de tomographie 3D des coupes de l'échantillon D90-0,3Na-0,5 de la Figure 32 nous donnent des informations sur la distribution en volume des mésopores dans les cristaux de mordénite. Ces images représentent en fait des coupes numériques dans la direction XY d'environ 1 nm d'épaisseur et ces deux images sont séparées d'une soixantaine de nm dans la direction Z.

On peut en conclure que la dessilication est un traitement qui crée un réseau tridimensionnel de mésopores distribués de manière homogène dans tout le volume du cristal de mordénite. Ces mésopores créés correspondent en fait à des vides qui sont, soit sous forme de cavités dans le cristal, soit sous la forme de canaux reliés à la surface externe. Des études similaires par tomographie dans la littérature sont en accord avec ces résultats [9, 11, 12].

I.2.5. Acidité

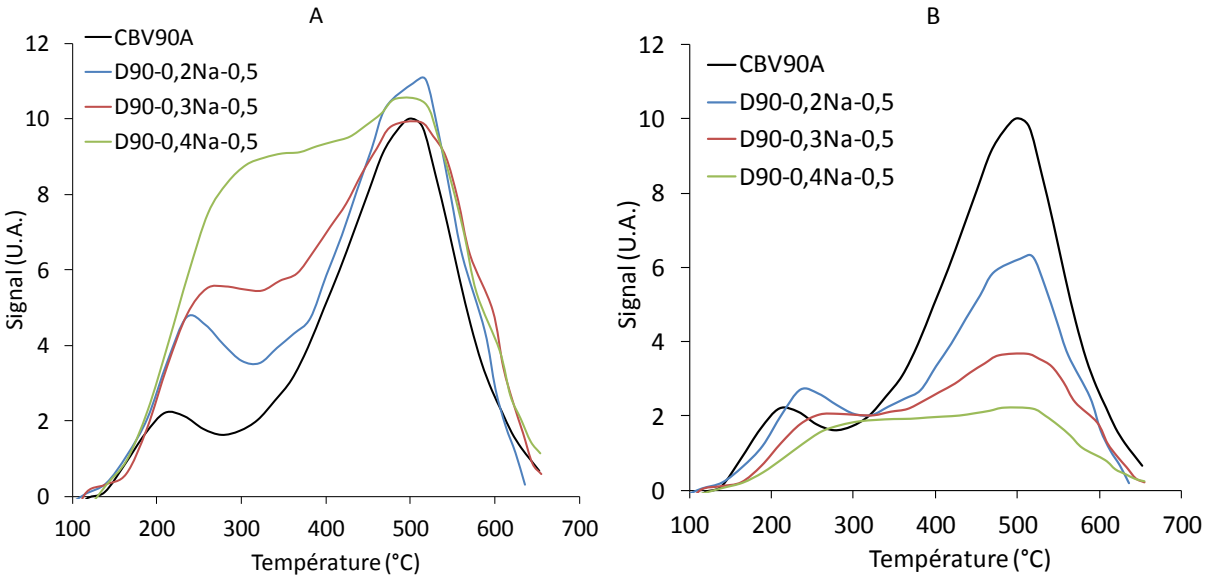


Figure 33 : Distributions des sites acides forts et faibles de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés à différentes concentrations de soude. A : par gramme d'échantillon analysé, B : rapporté à la masse initiale de mordénite avant dessilication

Les profils d'acidité des matériaux dessilicatés par gramme d'échantillon (Figure 33-A) montrent que la densité de tous les sites acides augmente avec la concentration de soude. En effet, l'augmentation de l'alcalinité de la solution augmente la fraction de sites acides faibles dans le matériau dessilicaté (Tableau 18). Une légère augmentation de la densité en sites acides faibles a également été observée par Groen et al. après dessilication en conditions

douces [3] et l'augmentation de la densité de sites acides est un phénomène connu dans la littérature après dessilication [13].

Il est également intéressant de constater que la température de désorption d'ammoniac correspondant aux sites acides faibles augmente progressivement avec la concentration de soude (de 210°C à 310°C). Les sites acides faibles deviennent donc plus forts quand augmente le degré de dessilication. La concentration massique en sites acides forts est inchangée après dessilication et la température de désorption reste constante à 510°C. De tels profils d'acidité ont également été observés sur des zéolithes Y dessilicatées [12].

Si l'on analyse maintenant les profils d'acidité normalisés par gramme de zéolithe initiale et non par gramme de matériau restant (Figure 33-B) ils révèlent que le nombre de sites acides faibles est le même avant et après dessilication, tandis que le nombre de sites acides forts est fortement diminué par rapport à ce qu'il était initialement. Ce sont donc les sites acides les plus forts de la zéolithe qui sont sélectivement éliminés par dessilication.

Tableau 18 : Acidités totales et pourcentages de sites acides forts et faibles de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés pour différentes concentrations de soude (30 mn, 80°C)

Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Al/(Al+Si)	mmol Al/g	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (mmol/g)	Acidité forte (mmol/g)
CBV90A	48	0,0204	0,34	0,31	0,06 (20%)	0,25 (80%)
D90-0,2Na-0,5	35	0,0278	0,46	0,39	0,14 (35%)	0,25 (65%)
D90-0,3Na-0,5	24	0,0407	0,68	0,45	0,18 (39%)	0,27 (61%)
D90-0,4Na-0,5	16	0,0584	0,98	0,54	0,25 (46%)	0,29 (54%)

L'analyse quantitative résumée Tableau 18 montre que l'acidité totale (concentration massique en sites acides) de l'échantillon dessilicaté à 0,4 M de NaOH est supérieure de 40% par rapport à la zéolithe de départ. Ces résultats peuvent être corrélés avec les valeurs des rapports Si/Al (Tableau 18) qui diminuent de 48, pour la mordénite de départ, à 16 pour l'échantillon D90-0,4Na-0,5 à cause de l'élimination sélective du silicium du réseau.

Si l'on trace l'acidité totale en fonction de la quantité d'aluminium par gramme de matériau pour la mordénite de départ CBV90A et les différents échantillons dessilicatés (Figure 34), on remarque, comme pour la série de traitements précédente, qu'il existe une quantité d'aluminium, croissante en fonction de la sévérité des conditions de traitement de

dessilication, qui ne participe pas à l'acidité totale de la zéolithe. Cette fraction d'aluminium non acides s'élève à près de 45 % dans les conditions les plus sévères (0,4M NaOH).

Afin de vérifier si ce phénomène provient de la déposition d'une phase riche en aluminium à la surface du solide nous avons fait des analyses RMN du silicium et de l'aluminium (Figure 35).

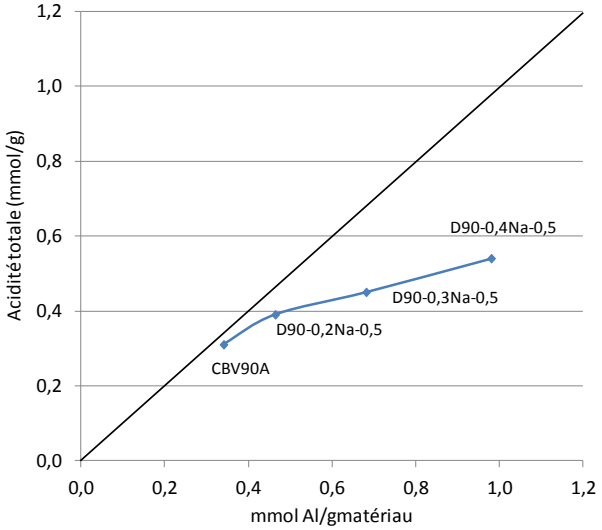


Figure 34 : Acidité totale en fonction de la quantité d'aluminium par gramme de matériau pour la mordénite CBV90A et les échantillons dessilicatés avec différentes concentrations de soude (80°C, 30 mn)

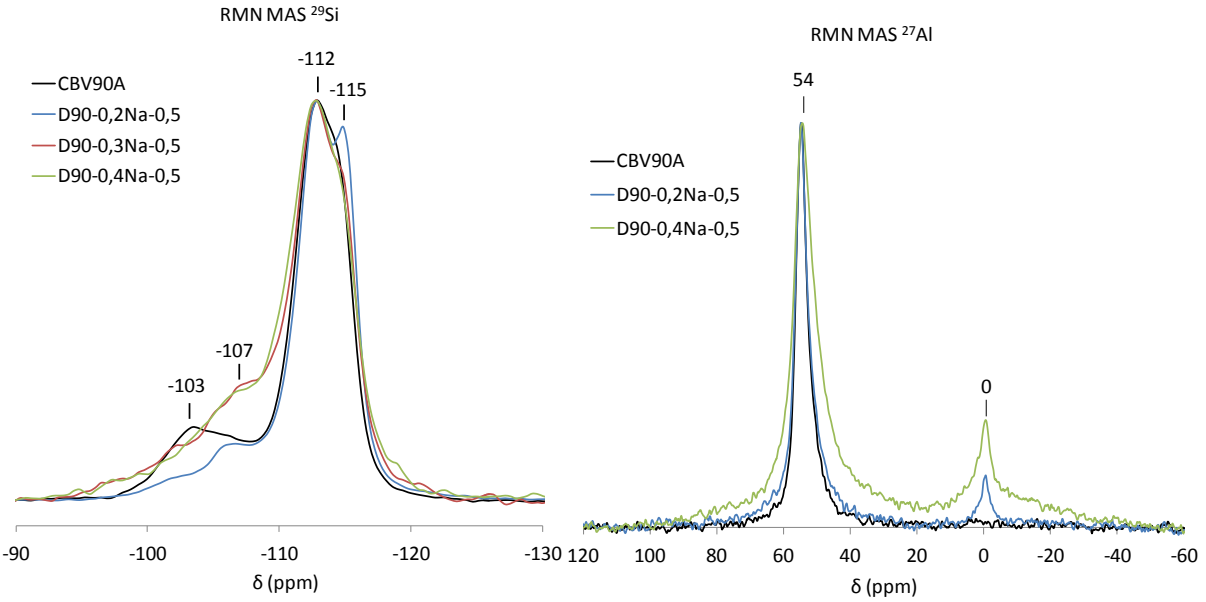


Figure 35 : Spectre RMN MAS ^{29}Si (à gauche) et ^{27}Al (à droite) de la zéolithe CBV90A et des échantillons dessilicatés avec différentes concentrations de soude (80°C, 30 mn)

Bien qu'aucune déviation de la ligne de base ou élargissement de pic ne soit visible sur les diffractogrammes des rayons X, la présence des deux phases, cristalline et amorphe, est

effectivement confirmée par RMN du ^{29}Si et ^{27}Al en rotation à l'angle magique (Figure 35). Concernant le spectre RMN du silicium (à gauche Figure 35) il est possible de mettre en évidence quatre contributions distinctes principales. La première est un signal étroit à -113 ppm caractéristique des sites Q^4 Si(4Si) de la zéolithe. On observe également, surtout pour l'échantillon D90-0,2Na-0,5, un pic à -115 ppm qui pourrait correspondre à d'autres sites Q^4 Si(4Si) de la zéolithe. Il existe deux autres contributions plus larges à -107 et -103 ppm correspondant respectivement aux sites Si(3Si, 1Al ou 1OH) et Si(2Si, 2Al ou 2OH) [2, 14-16].

Le spectre RMN de l'aluminium de la mordénite de départ CBV90A (à droite Figure 35) ne possède qu'un seul signal à 54 ppm, correspondant aux atomes d'aluminium tétra-coordinés du réseau de la zéolithe [11]. On remarque pour les échantillons dessilicatés l'apparition d'une deuxième contribution à 0 ppm représentative de la présence d'atomes d'aluminium extra-réseau octa-coordinés. L'intensité du pic à 0 ppm ainsi que l'élargissement du pic à 54 ppm augmentent avec le degré de dessilication et l'augmentation de l'alcalinité de la solution de soude. Des résultats identiques ont également été observés dans la littérature après dessilication de la mordénite [2, 8, 11].

Le traitement de dessilication conduit à l'augmentation de la proportion d'atomes d'aluminium extra-réseau, de plus en plus prononcée en fonction de la sévérité du traitement des conditions du traitement.

I.2.6. Conclusion

L'étude de la variation de l'alcalinité de la solution a permis de montrer que la concentration de soude était un paramètre déterminant du traitement de dessilication. C'est en effet la concentration de la solution basique qui détermine le degré de dissolution de la zéolithe, la diminution de la microporosité et simultanément la création de mésopores. D'après les images de tomographie 3D, les mésopores créés par dessilication se répartissent dans les trois dimensions du cristal de mordénite de façon homogène, améliorant ainsi l'accessibilité aux sites actifs. Ces mésopores sont distribués en deux populations de tailles, une de 6 à 20 nm et une seconde très large de 20 à 100 nm tenant compte de la porosité inter-particulaire.

L'augmentation de l'alcalinité a également un impact sur l'acidité du matériau. Elle contribue à augmenter la proportion de sites acides faibles tout en conservant les sites acides forts par gramme de zéolithe (augmentation de la densité de sites acides par rapport à la mordénite de départ) et conduit à l'augmentation de la proportion de sites Al extra-réseau zéolithique.

I.3. Variation du rapport Si/Al

Pour la dernière série de traitements de dessilication à la soude, nous avons choisi de faire varier le rapport Si/Al de la mordénite de départ (série n°3). Etant donné que le paramètre clé de la dessilication semble être l'alcalinité de la solution, nous avons choisi de faire varier la concentration de soude, en partant cette fois de la mordénite CBV21A (Si/Al=13). Le temps de traitement est resté fixe à 30 mn, de même que la température à 80°C.

I.3.1. Composition et rendements massiques

Comparée à la mordénite CBV90A, la mordénite CBV21A traitée par dessilication dans les mêmes conditions que la première est beaucoup moins impactée. Les rendements massiques sont supérieurs à 80%, même pour une concentration de soude de 0,4M, et les rapports Si/Al des échantillons dessilicatés varient peu (Tableau 19). La zéolithe CBV21A est donc peu dissoute dans ces conditions de traitement.

Ce phénomène est tout à fait en accord avec les observations de la littérature, qui montrent que la dessilication requiert des conditions plus sévères pour des zéolithes de plus faibles Si/Al. En effet, la présence d'une forte concentration d'atomes d'aluminium dans le réseau de la zéolithe inhibe la dissolution et la formation de mésopores. La charge portée par ces atomes d'aluminium agit comme un écran et empêche l'extraction des atomes de silicium voisins [17]. La CBV21A possède un rapport Si/Al de 13, qui est en dehors de la gamme de rapport optimal (entre 25 et 50) revendiquée par Groen et al. pour la dessilication [18].

Tableau 19 : Compositions et rendements massiques de la mordénite CBV21A et des échantillons dessilicatés avec différentes concentrations de soude (30 mn, 80°C)

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al par EDX (at/at)	Si/Al calculé (at/at)
CBV21A	/	13	/
D21-0,2Na-0,5	88	11	11
D21-0,3Na-0,5	83	11	11
D21-0,4Na-0,5	80	10	10

I.3.2. Structure cristalline et texture poreuse

Quelle que soit la concentration de soude utilisée, les échantillons de CBV21A dessilicatés conservent la structure cristalline de la mordénite de départ, d'après les diffractogrammes aux grands angles de la Figure 36. Les plans cristallins de la zéolithe sont également toujours visibles sur les images de MET (Figure 37), superposés aux mésopores de dessilication.

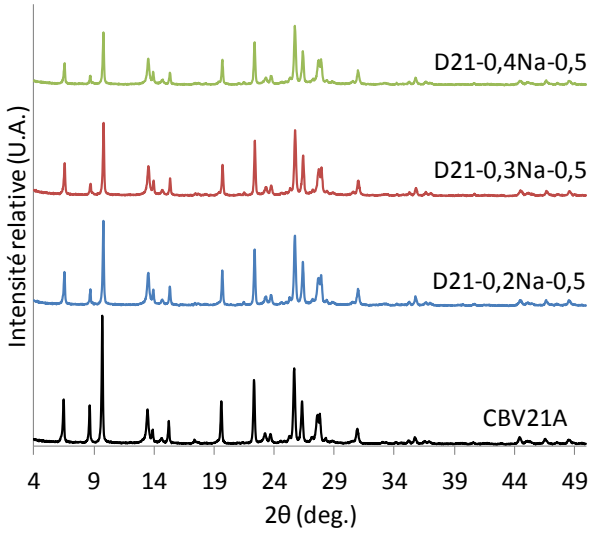


Figure 36 : Diffractogrammes aux grands angles de la mordénite CBV21A et des échantillons dessilicatés avec différentes concentrations de soude (30 mn, 80°C)

La taille des cristaux des échantillons dessilicatés paraît diminuée seulement dans le cas de la plus forte concentration en soude, d'après les images de MEB (Figure 37). Contrairement à la dessilication de la mordénite CBV90A dans les mêmes conditions, il ne semble pas y avoir d'accroissement de la rugosité de surface en fonction du degré de dessilication. On observe par contre le développement de la mésoporosité intra-cristalline quand l'alcalinité de la solution augmente (Figure 37).

Le volume mésoporeux créé dans cette mordénite serait donc davantage dû à des mésopores intra-cristallins qu'à de la mésoporosité inter-cristalline.

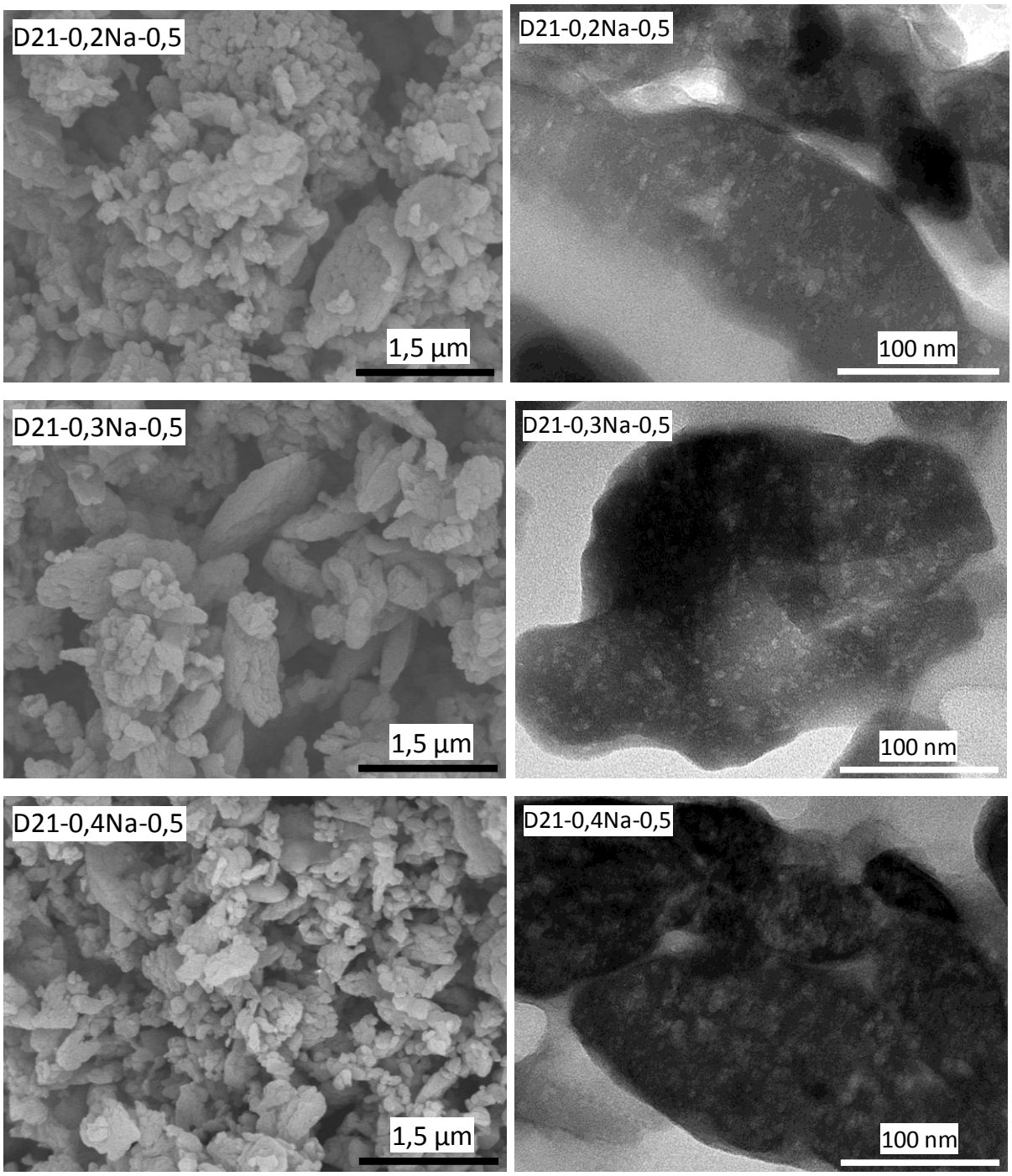


Figure 37 : Images de MEB et MET des échantillons de mordénite CBV21A dessilicatés avec différentes concentrations de soude (CBV21A, 30 mn, 80°C)

I.3.3. Porosité

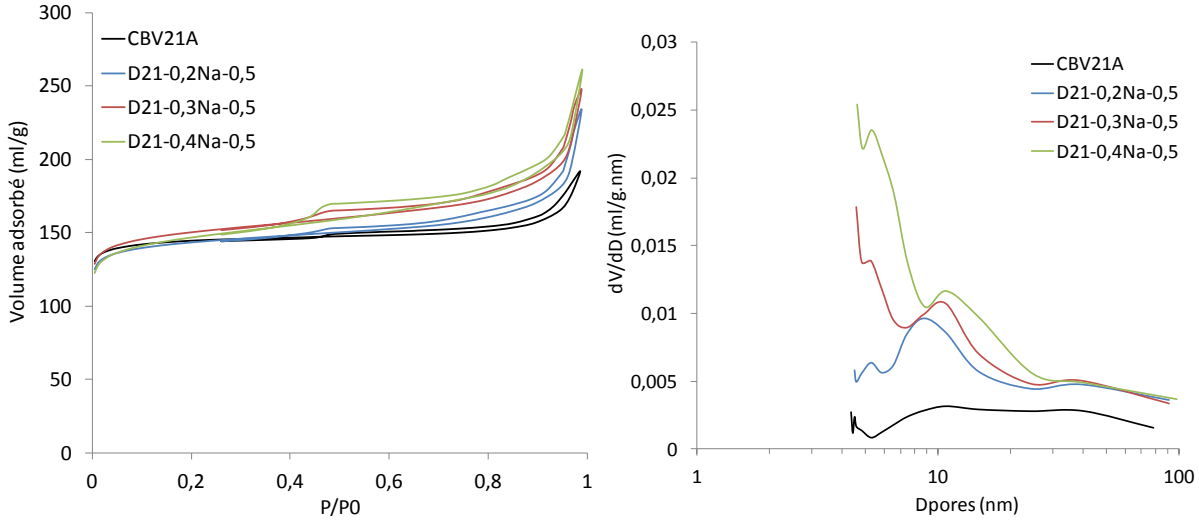


Figure 38 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV21A et des échantillons dessilicatés avec différentes concentrations de soude, 30 mn, 80°C (à gauche) et les distributions de taille de mésopores correspondantes (à droite)

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la Figure 38 montrent, de même que précédemment, une diminution de la microporosité quand la concentration de soude augmente et simultanement une augmentation de la mésoporosité.

Tableau 20 : Caractéristiques poreuses de la mordénite CBV21A et des échantillons dessilicatés avec différentes concentrations de soude (30 mn, 80°C) obtenues par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV21A	587	0,21	0,04	0,25
D21-0,2Na-0,5	574	0,19	0,09	0,28
D21-0,3Na-0,5	594	0,19	0,11	0,30
D21-0,4Na-0,5	572	0,17	0,14	0,31
D90-0,2Na-0,5	543	0,18	0,17	0,35

[a] méthode BET, [b] méthode αs, [c] différence entre Vtot et Vmicro, [d], Volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

De plus, l'analyse des données de ces isothermes révèle que dans les mêmes conditions de traitement, la mésoporosité créée est beaucoup plus faible en partant de la CBV21A qu'en partant de la CBV90A (Tableau 20).

En effet, la porosité de l'échantillon de CBV21A dessilicaté à 0,4M de soude est quasiment identique à celle de l'échantillon dessilicaté à 0,2M de soude avec la CBV90A. Ainsi, pour obtenir le même degré de dessilication, il faut doubler l'alcalinité de la solution avec la mordénite de plus faible Si/Al. Cela se vérifie également sur les distributions de tailles de mésopores, qui ont le même profil, mais des intensités beaucoup plus faibles qu'avec la CBV90A.

I.3.4. Acidité

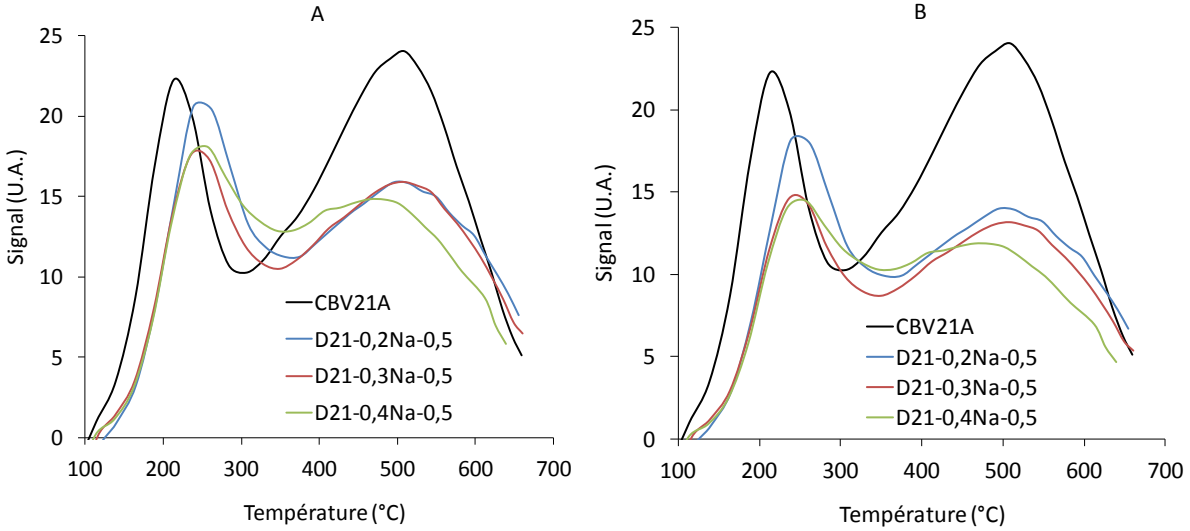


Figure 39 : Distributions des sites acides forts et faibles de la mordénite CBV21A et des échantillons dessilicatés à différentes concentrations de soude A : par gramme d'échantillon analysé, B : rapporté à la masse initiale de mordénite avant dessilication

Les profils d'acidité des échantillons dessilicatés sont très proches les uns des autres, pour les différentes concentrations de soude utilisées pour le traitement. L'acidité totale diminue d'environ 9% quand on passe de 0,2 à 0,4M de NaOH (Tableau 21). On remarque également la diminution de la densité de sites acides forts entre la mordénite de départ et les échantillons dessilicatés, ce qui entraine une diminution de l'acidité totale comparé à la CBV21A. La proportion des sites forts et faibles des échantillons dessilicatés reste toutefois identique à celle de la mordénite de départ.

Les propriétés acides des matériaux ne varient pas dans le même sens, suite à la dessilication, en fonction du rapport Si/Al de la mordénite de départ. Avec un rapport Si/Al de départ élevé de 48, l'acidité totale augmente après dessilication alors qu'avec un rapport Si/Al de 13, la concentration massique totale en sites acides diminue.

Tableau 21 : Acidités totales et pourcentages de sites acides forts et faibles de la mordénite CBV21A et des échantillons dessilicatés pour différentes concentrations de soude (30 mn, 80°C)

Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Al/(Al+Si)	mmol Al/g	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (mmol/g)	Acidité forte (mmol/g)
CBV21A	13	0,0714	1,20	0,98	0,26 (26%)	0,72 (74%)
D21-0,2Na-0,5	11	0,0833	1,40	0,85	0,20 (24%)	0,65 (76%)
D21-0,3Na-0,5	11	0,0833	1,40	0,80	0,19 (24%)	0,61 (76%)
D21-0,4Na-0,5	10	0,0909	1,53	0,77	0,15 (19%)	0,62 (81%)

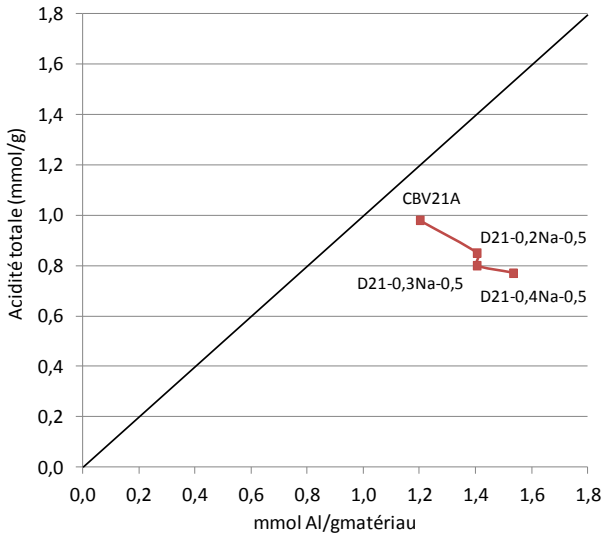


Figure 40 : Acidité totale en fonction de la quantité d'aluminium par gramme de matériau pour la mordénite CBV21A et les échantillons dessilicatés avec différentes concentrations de soude (80°C, 30 mn)

Si l'on trace la variation de l'acidité totale en fonction de la quantité d'aluminium par gramme de matériau (Figure 40) pour la mordénite de départ CBV21A et les échantillons dessilicatés, on remarque, comme dans le cas de la CBV90A, qu'il existe une partie de l'aluminium présent dans les matériaux qui ne participe pas à l'acidité totale. Ce phénomène s'accentue avec la sévérité du traitement de dessilication.

I.3.5. Conclusion

La dessilication d'une mordénite (CBV21A) de plus faible Si/Al que la CBV90A nécessite l'utilisation d'une solution basique deux fois plus concentrée pour obtenir les mêmes résultats en termes de création de mésoporosité et conservation de la microporosité que ceux de la CBV90A. Les compositions des échantillons dessilicatés sont toutefois nettement moins impactées que celles des échantillons obtenus à partir de CBV90A et il convient également de noter, que même en utilisant des solutions basiques deux fois plus concentrées, les rendements massiques sont supérieurs de 30% par rapport à la dessilication de la mordénite CBV90A.

Les propriétés acides des échantillons dessilicatés de la CBV21A sont très proches, quel que soit le degré de dessilication contrairement à celles obtenues à partir de CBV90A. Par contre, avec un rapport Si/Al de départ plus faible, on perd davantage les sites acides forts de la zéolithe par dessilication. Il semble aussi qu'une phase riche en aluminium extra-réseau se forme par dessilication, comme dans le cas de la CBV90A.

Finalement, à texture et porosité identiques, les échantillons D90-0,2Na-0,5 et D21-0,4Na-0,5 ont des acidités totales et des profils d'acidité très différents. Il sera alors intéressant d'évaluer ces matériaux en catalyse pour savoir s'il existe une influence de l'acidité sur l'activité et la sélectivité du catalyseur en oligomérisation du pentène.

II. Dessilication en présence de TMAOH

II.1. Variation de la concentration

L'avantage de l'utilisation du TMAOH au lieu de la soude comme solution basique pour le traitement de dessilication, est qu'il permet d'obtenir le matériau directement sous la forme acide après calcination, l'inconvénient est que cette base est plus coûteuse que la soude. Nous avons vu précédemment, que le paramètre clé de la dessilication était l'alcalinité de la solution. Nous avons donc choisi pour cette série de traitement, de faire varier la concentration de TMAOH (série n°4) en partant de la mordénite CBV90A (Si/Al=48), le temps et la température étant fixés à 30 mn et 80°C respectivement.

Tableau 22 : Compositions et rendements massiques de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés avec différentes concentrations de TMAOH (30 mn, 80°C)

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al par EDX (at/at)
CBV90A	/	48
D90-0,2TMA-0,5	72	37
D90-0,4TMA-0,5	69	44
D90-0,6TMA-0,5	72	46
D90-1TMA-0,5	70	40

Les rendements massiques sont beaucoup plus élevés qu'avec la soude et quasiment constants (de l'ordre de 70%), même avec des concentrations basiques très fortes (1M) (Tableau 22). Les rapports Si/Al des échantillons dessilicatés restent stables quelle que soit la concentration de TMAOH, mais diminuent par rapport à la zéolithe de départ, témoignant de l'extraction sélective de silice (Tableau 22). Cependant, si l'on compare avec les résultats obtenus avec la soude dans les mêmes gammes de concentrations, la perte de masse, et donc de silice, est beaucoup moins importante. On peut donc déjà envisager, que le TMAOH sera beaucoup moins efficace, dans la création de mésopores, que la soude pour le traitement de dessilication. Il a en effet été démontré dans la littérature, que les bases organiques étaient moins efficaces pour la dessilication de zéolithe comparées à la soude [1, 4]. Les cations de type tétralkylammonium, couramment utilisés en tant qu'agents structurants moléculaires de zéolithes, participent à la protection de la structure zéolithique au cours de la dessilication [13].

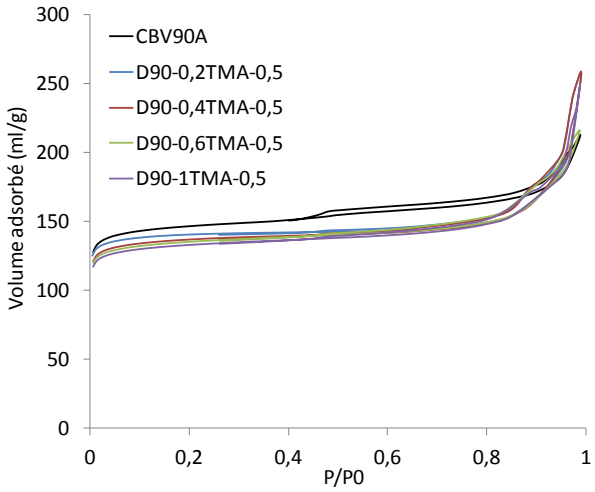


Figure 41 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV90A et des échantillons dessilicatés avec différentes concentrations de TMAOH (30 mn, 80°C)

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la Figure 41 ont confirmé que pour des concentrations de TMAOH allant de 0,2 à 1M, il y une perte très similaire de volume microporeux par rapport à la mordénite de départ (environ 10% comme le traitement à 0,2M NaOH) et peu de création de mésoporosité (entre 0,10 et 0,15 ml/g). La mésoporosité créée dans ces conditions proviendrait surtout de la présence de très grands mésopores, voire macropores et de la porosité interparticulaire, d'après les isothermes de la Figure 41.

Des essais à plus haute température (100°C) et pour des temps de traitement plus longs (2h) ont ensuite été testés avec une concentration de 0,6M de TMAOH, afin d'étudier de manière plus complète l'efficacité du TMAOH comme base pour la dessilication. Aucun gain de mésoporosité n'a cependant été remarqué dans ces nouvelles conditions.

II.2. Conclusion

La base organique, TMAOH, est beaucoup moins efficace pour la dessilication de zéolithe que la solution alcaline de soude [19]. Même l'augmentation de la concentration jusqu'à 1M, pour compenser la différence de pka entre les deux solutions basiques ne suffit pas pour développer un volume mésoporeux supérieur à 0,15ml/g.

Conclusion

Ce travail de thèse a permis de mettre en évidence les changements d'acidité, de texture et de porosité créés au cours du traitement de dessilication grâce à différentes techniques de caractérisation. La dessilication en présence de soude conduit bien à la création de mordénites micro-mésoporeuses, tout en conservant la structure cristalline de la zéolithe de départ. Grâce aux images de microscopie électronique à transmission, nous avons montré que la microporosité et la mésoporosité sont co-localisées à l'intérieur des cristaux de mordénite. C'est par tomographie 3D que nous avons observé que les mésopores créés par dessilication sont distribués de manière homogène dans les trois dimensions du cristal et reliés à la surface externe. Les mordénites dessilicatées sont alors composées de micropores, de grands mésopores polydispersés et de macropores.

La dessilication entraîne une diminution du rapport Si/Al par rapport à la mordénite de départ, qui découle de l'extraction sélective des sites siliciés du réseau. Cette variation engendre des changements d'acidité totale et une diminution de la proportion de sites acides forts par rapport aux sites faibles. De plus, nous avons vu dans le cas de l'augmentation de la concentration de soude pour la dessilication de la mordénite CBV90A, qu'une extraction massive de silice conduisait à des rendements massiques de traitement très faibles, de 20 à 60% en fonction de l'alcalinité. Le volume microporeux par gramme d'échantillon diminue également en fonction de la concentration de soude utilisée par rapport à la mordénite de départ, mais le pourcentage de perte ne dépasse pas 25%.

Les différentes séries d'expériences de ce chapitre ont également permis de montrer que l'alcalinité de la solution basique utilisée était le paramètre clé du traitement de dessilication. C'est elle qui permet de réguler la dissolution de la zéolithe et donc la diminution du volume microporeux et l'augmentation du volume mésoporeux.
Pour illustrer ce phénomène, on peut tracer l'évolution du volume microporeux en fonction du volume mésoporeux des mordénites de départ (CBV90A et CBV21A) et des échantillons dessilicatés, issus de ces deux mordénites, avec différentes concentrations de soude (Figure 42).

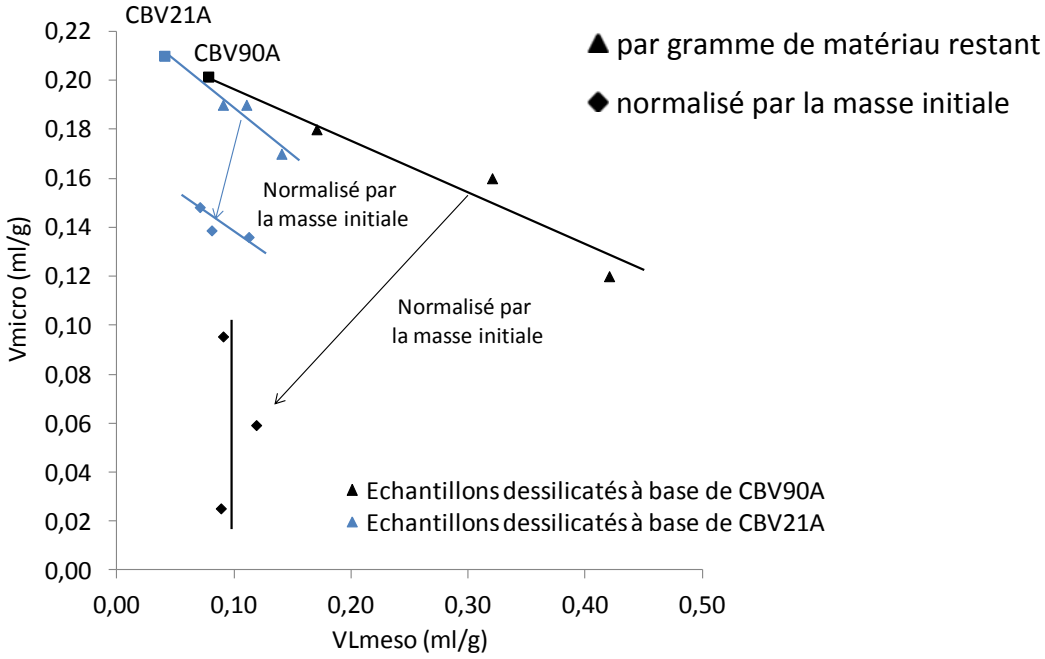


Figure 42 : Représentation du volume microporeux en fonction du volume mésoporeux pour les mordénites de départ CBV90A et CBV21A et les échantillons dessilicatés à base de ces deux mordénites avec différentes concentrations de soude (0,2-0,3-0,4M de NaOH, 80°C, 30 mn)

On met alors en évidence une évolution quasi-linéaire de Vmicro en fonction de Vméso (exprimé par gramme de matériau restant) avec l'augmentation de la concentration de soude. L'écart entre la droite horizontale (Vmicro=constante) et la droite Vmicro=f(VLméso) indique une diminution de la fraction volumique de phase zéolithique cristalline dans l'échantillon, en accord avec la diminution de l'acidité forte et la création d'une phase amorphe extra-réseau riche en aluminum. Toutefois, cette représentation des volumes poreux en fonction de la masse de matériaux, généralement utilisée dans la littérature, ne donne pas une vision physique des mécanismes de dessilication.

C'est grâce à une analyse quantitative du volume mesoporeux, en tenant compte des rendements massiques et donc par rapport à la masse de matériau initial, que nous avons pu avancer dans la description des mécanismes de dessilication. La courbe Vmicro=f(VLméso) exprimée par gramme de zéolithe initiale change totalement de profil par rapport à celle exprimée par gramme de matériau restant. Elle montre que le volume mésoporeux créé est très faible par rapport à la zéolithe initiale, ce qui est dû à la très forte perte de masse induite par dessilication.

Concernant la mordénite CBV90A, il apparaît clairement, d'après la Figure 42, que le phénomène de création de mésoporosité est dû principalement à la dissolution des fractions zéolithiques microporeuses dans le cristal plutôt qu'à un développement de la mésoporosité

intra-cristalline. En effet, la dissolution des cristaux de mordénite par dessilication génère de la mésoporosité intra-cristalline mais également de la rugosité de surface. Le volume mésoporeux créé ne correspond donc pas entièrement à du volume intra-cristallin mais aussi à du volume inter-cristallin. L'augmentation de l'alcalinité génère de plus en plus de rugosité de surface jusqu'à la fragmentation des cristaux.

Une publication récente de Perez-Ramirez et al. met en évidence la relation entre « l'efficacité de dessilication », la masse de zéolithe dissoute et la taille des cristaux de zéolithes. Ils remarquent que plus les cristaux sont petits, moins il y a de surface mésoporeuse créée. Quand la taille du cristal approche celle d'un mésopore (entre 5-10 nm par exemple) le traitement alcalin engendre de la rugosité de surface ou la fragmentation de la zéolithe, plutôt que de la mésoporosité intra-cristalline [7].

D'après la Figure 42 la dessilication de la mordénite CBV21A génère moins de mésopores inter-cristallins que la dessilication de la mordénite CBV90A. Nous avions effectivement constaté, sur les images de microscopie électronique, que les échantillons dessilicatés, à partir de la CBV21A, ne présentaient pas de rugosité de surface après traitement et que la taille des cristaux restait proche de la mordénite de départ, contrairement aux échantillons dessilicatés de la mordénite CBV90A.

Ainsi, la dessilication d'une mordénite de plus faible Si/Al (donc plus riche en aluminium) génère moins de mésoporosité inter-cristalline et nécessite des conditions plus sévères de traitement. Dans notre cas, lorsque l'on passe d'une mordénite de Si/Al=48 à une mordénite de Si/Al=13, il est nécessaire de doubler la concentration de soude pour obtenir les mêmes performances de dessilication, c'est-à-dire la même création de volume mésoporeux pour un même volume microporeux.

Finalement, en plus de la concentration, la nature de la base est déterminante. Les traitements réalisés avec le TMAOH au lieu de la soude ont montré que la base organique est beaucoup moins efficace pour la dessilication que la base alcaline. Les cations TMA^+ interagiraient avec la surface pour la protéger, ils empêcheraient, par effet stérique, les ions OH^- d'approcher les liaisons Si-O-Si à hydrolyser [19].

A l'issue de cette étude une première série de matériaux possédant des textures et des acidités bien caractérisées sont désormais disponibles pour être évalués en catalyse pour l'oligomérisation du pentène.

Références bibliographiques

[1] J.C. Groen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Mesoporous mordenite, preparation and use thereof, Technische Universiteit Delft, Institute of Chemical Research of Catalonia, NL-ES, (2008), Patent n° WO 2008/147190 A1
[2] V. Paixão, A.P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, A. Martins, Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization, Microporous and Mesoporous Materials, 131 (2010) 350-357.
[3] J.C. Groen, T. Sano, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions, J. Catal., 251 (2007) 21-27.
[4] 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, Journal of Catalysis, 276 (2010) 170-180.
[5] M. Ogura, S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, Alkali-treatment technique. New method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites, Applied Catalysis A: General, 219 (2001) 33-43.
[6] J. Perez-Ramirez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Groen, Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, Chemical Society Reviews, 37 (2008) 2530-2542.
[7] D. Verboekend, A.M. Chabaneix, K. Thomas, J.-P. Gilson, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution, Crystal Engineering Community, 13 (2011) 3408-3416.
[8] X. Li, R. Prins, J.A. van Bokhoven, Synthesis and characterization of mesoporous mordenite, Journal of Catalysis, 262 (2009) 257-265.
[9] D. Verboekend, J. Perez-Ramirez, Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication, Catalysis Science & Technology, 1 (2011) 879-890.
[10] V. Paixao, R. Monteiro, M. Andrade, A. Fernandes, J. Rocha, A.P. Carvalho, A. Martins, Desilication of MOR zeolite: Conventional versus microwave assisted heating, Applied Catalysis a-General, 402 (2011) 59-68.
[11] A.N.C. Van laak, R.W. Gosselink, S.L. Sagala, J.D. Meeldijk, P.E. de Jongh, K.P. de Jong, Alkaline treatment on commercially available aluminum rich mordenite, Applied Catalysis A: General, 382 (2010) 65-72.
[12] R. Kenmogne, Optimisation de la texture poreuse des catalyseurs d'hydrocraquage, Doctorat Science Chimique, Montpellier, (2010).
[13] X. Wei, P.G. Smirniotis, Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication, Microporous and Mesoporous Materials, 97 (2006) 97-106.
[14] J. Klinowski, Solid-State Nmr-Studies of Zeolite Catalysts, Colloids and Surfaces, 36 (1989) 133-154.
[15] H.M. Kao, C.Y. Yu, M.C. Yeh, Detection of the inhomogeneity of Brönsted acidity in H-mordenite and H-beta zeolites : a comparative NMR study using trimethylphosphine and trimethylphosphine oxide as 31P NMR probes, Microporous and Mesoporous Materials, 53 (2002) 1-12.
[16] S. Hayashi, N. Kojima, Acid properties of H-type mordenite studied by solid-state NMR, Microporous and Mesoporous Materials, 141 (2011) 49-55.
[17] A. Cizmek, B. Subotic, R. Aiello, F. Crea, A. Nastro, C. Tuoto, Dissolution of high-silica zeolites in alkaline solutions I. Dissolution of silicalite-1 and ZSM-5 with different aluminum content, Microporous Materials, 4 (1995) 159-168.
[18] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, Optimal Aluminium-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication, The Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 13062-13065.

[19] S. Abello, A. Bonilla, J. Perez-Ramirez, Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching, Applied Catalysis a-General, 364 (2009) 191-198.

Chapitre 4 : Recristallisation de mordénites

Introduction

La recristallisation de zéolithes est la deuxième technique que nous avons utilisée pour l'élaboration des matériaux micro-mésoporeux. Elle se déroule selon les étapes suivantes : on mélange tout d'abord la solution basique et l'agent structurant pendant 30 mn à température ambiante. Après avoir ajouté la zéolithe, le mélange est de nouveau laissé 30 mn sous agitation puis introduit dans un autoclave. Cet autoclave est finalement placé dans une étuve pour l'étape de recristallisation sous conditions hydrothermiques.

Nous avons vu précédemment dans la partie bibliographique qu'il existe dans la littérature de nombreuses études sur la recristallisation de zéolithes dont il ressort que les propriétés des solides recristallisés dépendent fortement des conditions opératoires et de la zéolithe de départ. S'il existe des règles générales, aucun protocole précis ne peut être mis en œuvre par l'application de la seule littérature. De plus, jusqu'à présent, aucune étude ne rapporte clairement la synthèse de mordénite à micro et mésoporosité co-localisées, sans phase secondaire purement mésoporeuse. Une étude systématique des paramètres est donc nécessaire, afin de développer des méthodes fiables et reproductibles, notamment en vue du passage à grande échelle pour la catalyse.

De même qu'au chapitre précédent, nous nous sommes appuyés sur les conditions opératoires données dans la littérature pour la recristallisation de mordénite. Les conditions généralement employées avec une mordénite de même Si/Al que celui de la mordénite CBV90A (Si/Al=48) sont les suivantes :

Tableau 23 : Conditions opératoires généralement utilisées dans la littérature pour la recristallisation de mordénites avec un Si/Al initial de 48

Conditions opératoires	[1-9]
Agent structurant	CTAB
Temps de traitement (h)	24
Température du traitement (°C)	100
Nature de la base	NaOH
Concentration de la base (mol/L)	0,4-1,6

Les premières séries de traitement ont donc été réalisées en utilisant la soude comme solution basique et en faisant varier sa concentration de 0,4 à 0,6M. Plusieurs températures et temps de traitement hydrothermique ont également été testés (80 < T < 150°C et 5 < t < 20h).
Dans un deuxième temps, nous avons choisi de faire varier la nature de la base en utilisant du TMAOH. Au travers de différentes séries de traitements, nous verrons l'importance de la température de traitement hydrothermique (100-150°C) et l'influence de la concentration (0,1 à 2M TMAOH) et du temps de traitement (5-72h). Une étude faisant varier la quantité d'agent structurant dans le milieu a aussi été réalisée, afin de déterminer la quantité optimale de tensio-actif conduisant à un volume mésoporeux maximal (0 < CTAB/Si < 0,197). Finalement, nous étudierons l'impact du rapport Si/Al de la mordénite de départ sur le traitement de recristallisation.

On rappelle que l'identification des différents échantillons est faite avec la nomenclature suivante : Rv-wx-y-z
v : rapport SiO_2/Al_2O_3 de la mordénite de départ donné par le fournisseur : 90 pour la CBV90A et 21 pour la CBV21A
w : concentration de la solution basique utilisée en mol/L
x : nature de la solution basique : Na pour la soude et TMA pour le TMAOH
y : température du traitement hydrothermique en °C
z : temps du traitement hydrothermique en h

I. Recristallisation en présence de soude

En partant des conditions opératoires utilisées dans la littérature, nous avons réalisé les séries de traitements suivantes :

Tableau 24 : Conditions opératoires utilisées pour les traitements de recristallisation à la soude

n° de série	1	2	3	4
Si/Al de départ (at/at)	48	48	48	48
CTAB/Si (at/at)	0,082	0,082	0,082	0,082
Temps de traitement (h)	20	20	5 9 15 20	20
Température du traitement (°C)	100	90	100	80 90 100 110 130 150
Nature de la base	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Concentration de la base (mol/L)	0,4 0,5 0,6	0,4 0,5 0,6	0,5	0,5

D'une manière générale, on peut dire que les rendements massiques de recristallisation sont nettement supérieurs (de l'ordre de 80%) à ceux obtenus en dessilication (Tableau 25). D'après la revue d'Ivanova et al. [10] les rendements de recristallisation sont effectivement toujours élevés, quelles que soient les conditions de traitement et la zéolithe utilisée. La différence s'explique, entre autre, par le fait que ce qui est dissous en milieu basique, au lieu d'être éliminé par lavage comme pour la dessilication, est recristallisé grâce à l'agent structurant en solution.

Les rapports Si/Al ne subissent pas non plus les mêmes changements que par dessilication. D'après les valeurs expérimentales relevées par EDX (Tableau 25), les rapports Si/Al ont tendance à être légèrement supérieurs à la valeur de départ. Il y a donc, a priori, plutôt une perte d'alumine (certes faible) que de silice.

Des résultats similaires ont été obtenus par Ivanova et al. en 2011 sur la recristallisation de mordénite en présence de soude également [6].

Tableau 25 : Compositions et rendements massiques des échantillons recristallisés en présence de soude

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al par EDX (at/at)
R90-0,4Na-100-20	76	58
R90-0,5Na-100-20	84	53
R90-0,6Na-100-20	82	55
R90-0,4Na-90-20	81	42
R90-0,5Na-90-20	82	51
R90-0,6Na-90-20	81	47
R90-0,5Na-100-5	69	49
R90-0,5Na-100-9	79	53
R90-0,5Na-100-15	81	48
R90-0,5Na-100-20	84	53
R90-0,5Na-80-20	86	50
R90-0,5Na-90-20	82	51
R90-0,5Na-100-20	84	53
R90-0,5Na-110-20	85	53
R90-0,5Na-130-20	82	49
R90-0,5Na-150-20	81	47

Il est également important de remarquer que, quelles que soient les conditions opératoires des traitements de recristallisation utilisées ici avec la soude, la structure cristalline de la mordénite de départ est conservée d'après les diffractogrammes aux grands angles de la Figure 43. Il y a par contre une déviation de la ligne de base entre 15 et 30 °2θ, typique de la présence d'une phase amorphe dans les échantillons recristallisés. Des résultats similaires ont effectivement été observés dans la littérature sur différentes zéolithes recristallisées (mordénite, béta, Y) [2, 5, 6, 11, 12].

Les diffractogrammes aux petits angles prouvent la présence d'une structure organisée à grande distance dans les matériaux recristallisés, identifiée par des pics de corrélation à 2,1 et 4 °2θ (Figure 43).

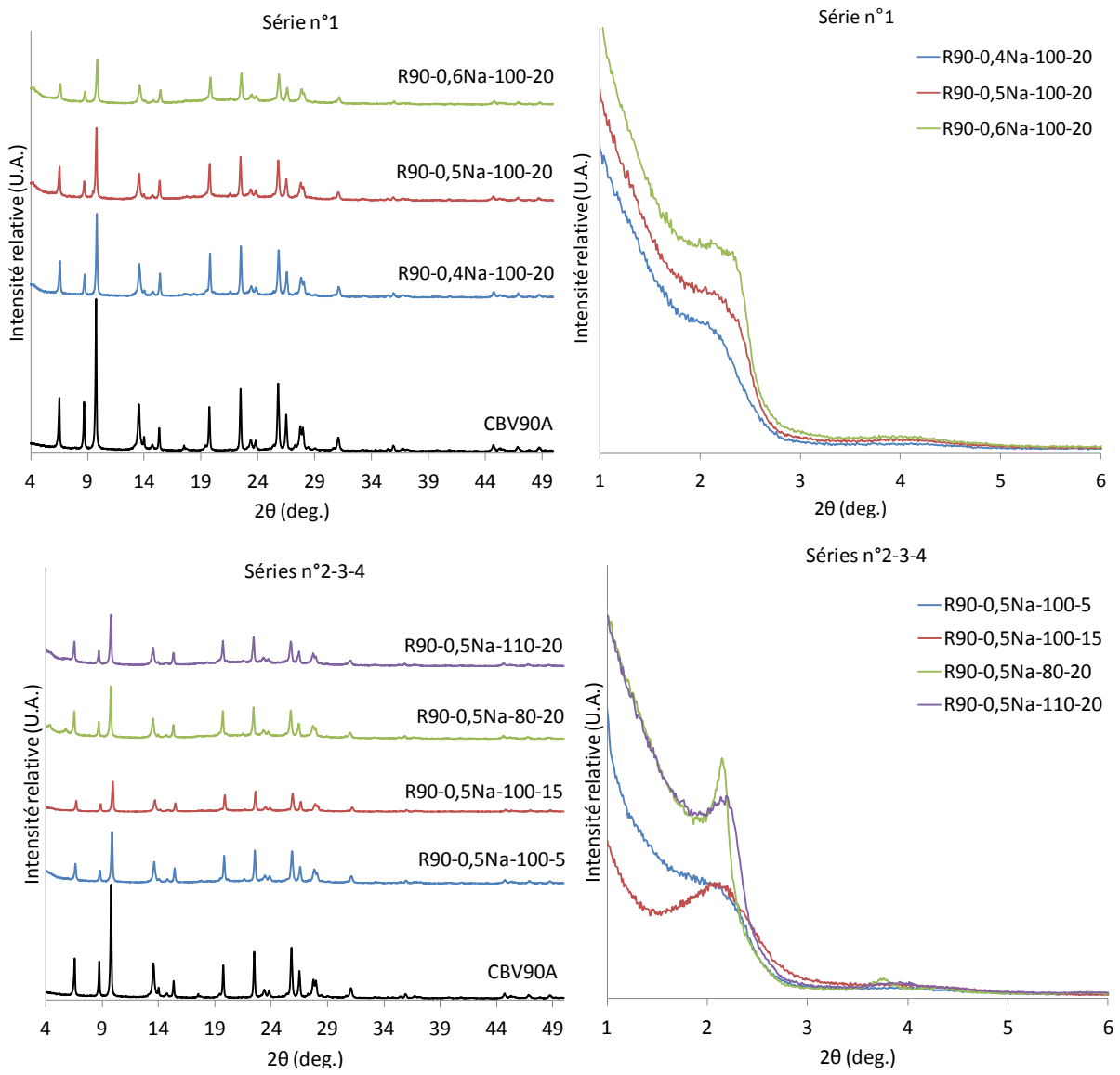


Figure 43 : Diffractogrammes aux grands (à gauche) et petits angles (à droite) de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés en présence de soude

Finalement, concernant les textures et la porosité des échantillons recristallisés, il est nécessaire de distinguer deux cas en fonction de la température de traitement : le premier lorsque la température de recristallisation est strictement inférieure à 130°C et le second lorsqu'elle est supérieure ou égale à 130°C.

I.1. Température de recristallisation < 130°C

D'après les images de MEB et MET, tous les échantillons recristallisés à une température inférieure à 130°C, quels que soient les concentrations et les temps de traitement utilisés ici, sont constitués à la fois de cristaux de zéolithes micro-mésoporeux mais également d'une seconde phase non cristalline de type MCM-41 (Figure 44 et Figure 45). Les « serpentins » de MCM-41 se forment dès 5h de traitement et même à basse concentration de soude (0,4M NaOH).

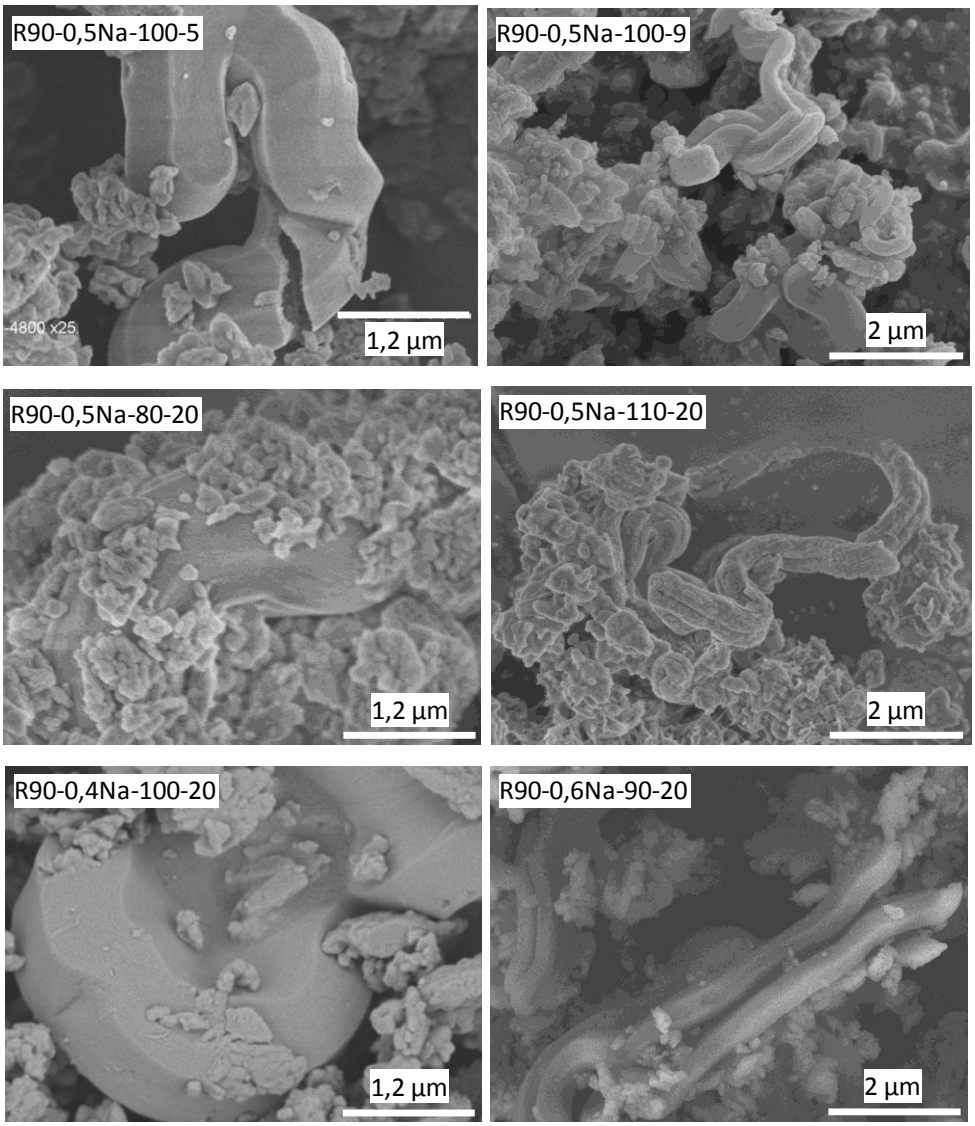


Figure 44 : Images de MEB des échantillons recristallisés en présence de soude

Les clichés MET de l'échantillon R90-0,5Na-100-5 (Figure 45) donnent un aperçu du mécanisme de formation de cette phase mésoporeuse. On identifie la section hexagonale des cristaux de MCM-41 et on voit qu'ils sont encore creux au centre, et organisés seulement en

surface après 5h de recristallisation. Après 20h de traitement, l'image de MET de l'échantillon R90-0,5Na-100-20 (Figure 45) montre une coupe de serpentin de MCM-41 complètement « remplie » et organisée.

Les diffractogrammes aux petits angles de la Figure 43 des séries 2-3-4, prouvent également la présence d'une structure mésoporeuse mieux définie pour des temps de traitement plus longs, avec un pic principal à 2,1°2θ plus fin après 15h que 5h de traitement.

La formation de ces serpentins se ferait donc, dans un premier temps, avec une « méso-organisation » en surface grâce au CTAB présent dans le milieu, puis consommerait au fur et à mesure les cristaux de zéolithe piégés à l'intérieur comme sources de silice et d'alumine.

Finalement, bien qu'il y ait la présence de cristaux ayant une mésoporosité interne visible en MET (Figure 45, échantillon R90-0,5Na-110-20), la formation de structures amorphes séparées de type MCM-41 obtenues ici montre que les conditions de recristallisation utilisées dans la littérature ne sont pas optimales pour obtenir des matériaux à micro et mésoporosité co-localisées.

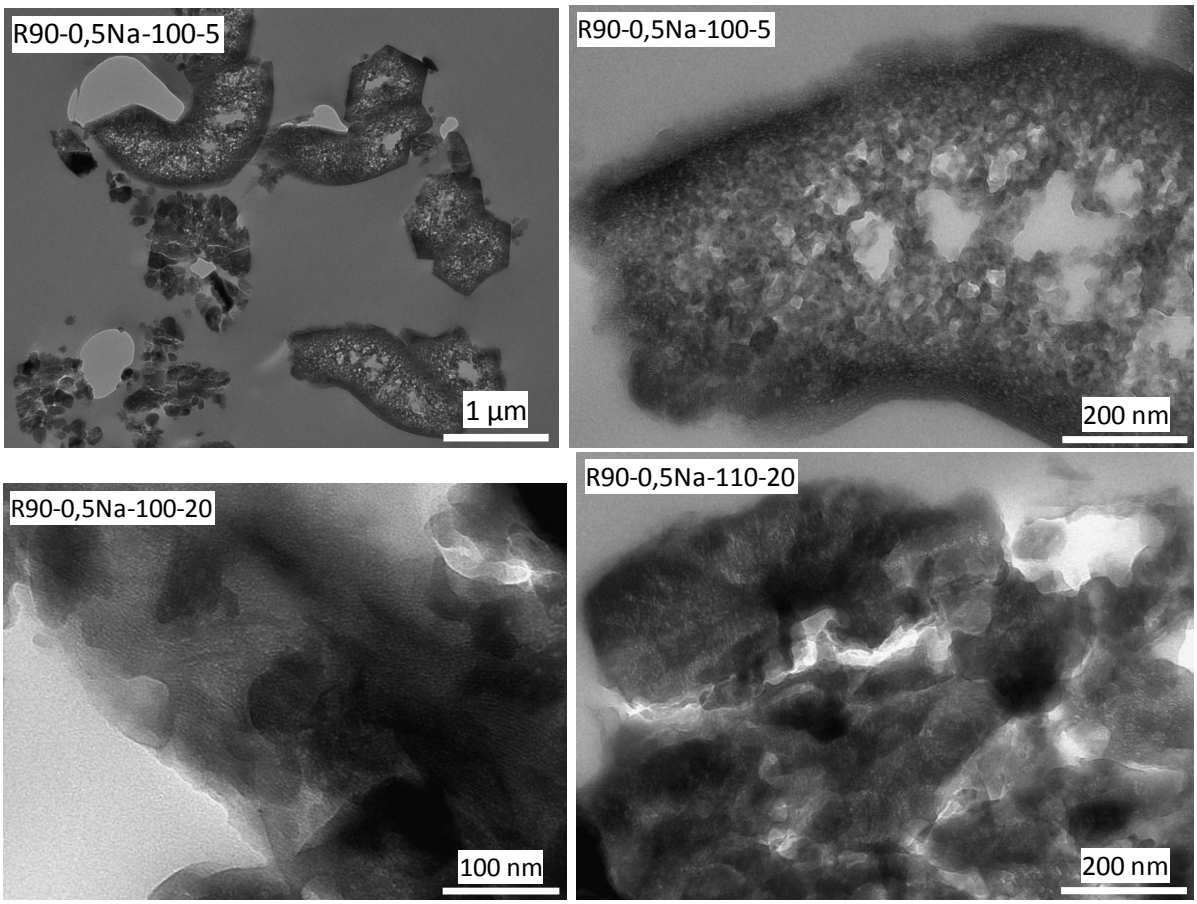


Figure 45 : Images de MET des échantillons recristallisés en présence de soude

I.2. Température de recristallisation ≥ 130°C

Deux traitements ont été réalisés à plus haute température (130 et 150°C), pour une concentration de soude de 0,5M, un rapport CTAB/Si de 0,082 et un temps de traitement hydrothermique de 20h.

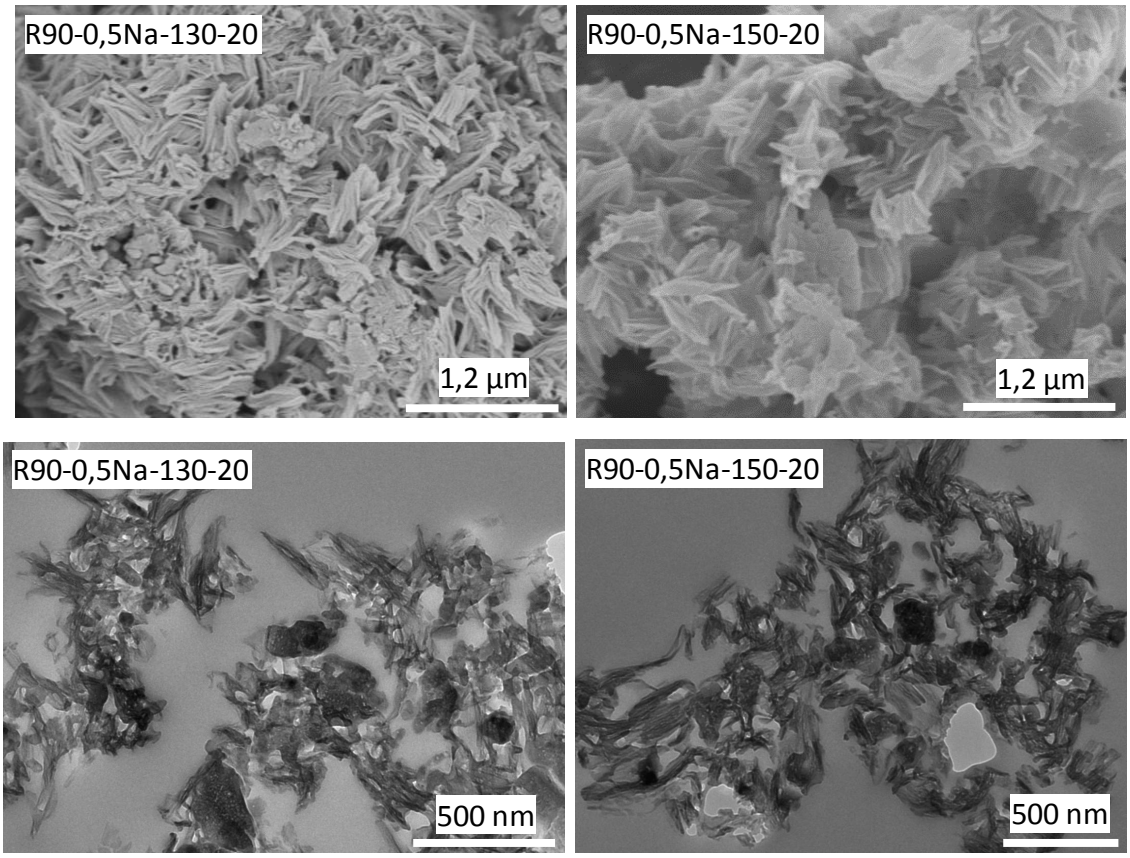


Figure 46 : Images de MEB et MET des échantillons recristallisés en présence de soude à 130 et 150°C (0,5M NaOH, 20h)

Comme la mordénite cristallise à haute température, aux alentours de 170°C [13-15], des températures de traitement élevées semblent davantage favorables à la recristallisation de la mordénite plutôt qu'à la formation de MCM-41 isolé. En effet, les images de microscopie électronique à balayage et à transmission (Figure 46) montrent qu'à ces températures (130-150°C), il n'y a pas de structure amorphe de type MCM-41 formée de façon séparée dans le matériau. Par contre, on constate la présence de cristaux sous forme d'aiguilles, pouvant faire penser à la morphologie de la mordénite naturelle présentée sur la Figure 47. Il est en effet montré dans la littérature, que pendant la synthèse de mordénite, selon les conditions opératoires utilisées, des cristaux pouvaient se former suivant cette morphologie particulière

[13-15]. Quelques cristaux conservent tout de même leur forme initiale et présentent une mésoporosité interne, surtout dans le cas de l'échantillon R90-0,5Na-130-20.

Figure 47 : Photographie d'une mordénite naturelle

Les résultats d'adsorption/désorption d'azote montrent qu'il y a très peu de mésoporosité monodispersée et ordonnée dans les matériaux recristallisés à 130 et 150°C (Figure 48). On observe une large hystérésis de P/P0 égale 0,5 jusqu'à 0,95, correspondant au phénomène de cavitation dans les mésopores. La remontée de l'isotherme aux hautes pressions (P/P0 > 0,90) correspondrait à de la porosité interparticulaire, due à la présence des cristaux sous forme d'aiguilles.

Les distributions de tailles de mésopores calculées par NLDFT sur la branche d'adsorption confirment par la suite la présence d'une population très large de mésopores de 10 à 100 nm (Figure 48). Elles confirment également la présence de mésostructure organisée, avec des petits mésopores de 4 nm pour l'échantillon recristallisé à 130°C.

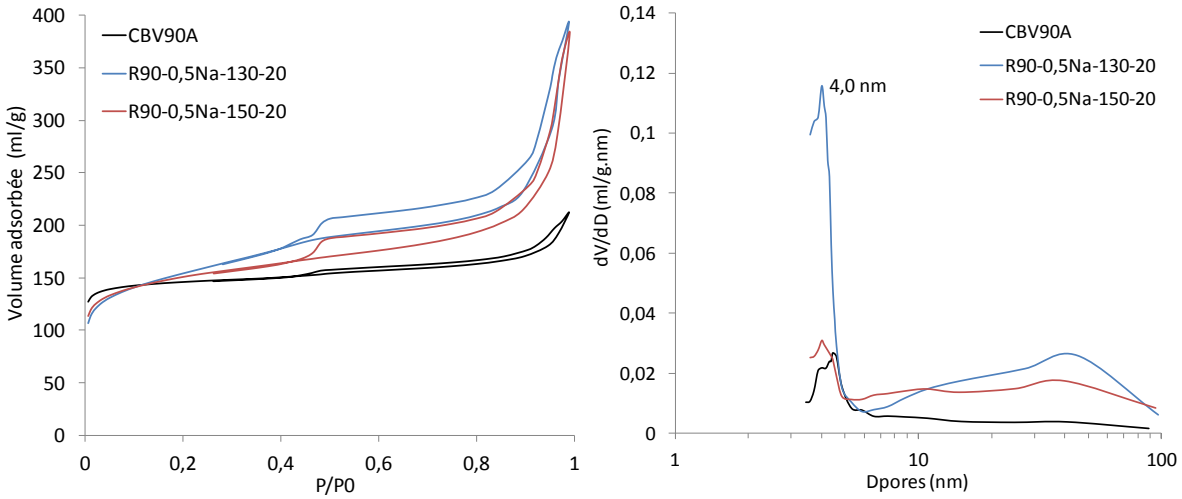


Figure 48 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés en présence de soude à 130 et 150°C, 0,5M NaOH, 20h (à gauche) et leurs distributions de tailles de mésopores (à droite)

Conclusion

D'après les paragraphes précédents, nous avons montré que, dans les conditions employées ici, identiques ou proches de celles décrites dans la littérature, la recristallisation de mordénite en présence de soude à basse température (< 130°C) conduit à de la mésoporosité organisée monodispersée mais en majorité à l'extérieur des cristaux de zéolithe, dans une phase externe de type MCM-41.

Pour des températures de recristallisation supérieures (130-150°C), les matériaux obtenus ne contiennent pas de phases amorphes secondaires de type MCM-41, mais montrent un changement de morphologie des cristaux de mordénite, en plus d'un faible développement de la mésoporosité ordonnée interne.

Il n'est donc pas possible, dans ces conditions, d'obtenir des mordénites micro-mésoporeuses homogènes monophasiques avec une mésoporosité organisée interne aux cristaux de zéolithe.

D'après des auteurs comme Chal et al. [12], il est cependant possible d'obtenir par recristallisation, en présence de TMAOH, des zéolithes Y micro-mésoporeuses, où les deux réseaux poreux sont localisés dans les mêmes cristaux. Pour le reste de cette étude nous nous focaliserons donc sur des traitements de recristallisation utilisant le TMAOH comme solution basique, qui a de plus, l'avantage de donner le matériau directement sous la forme protonique après calcination. Afin de garder un point de comparaison avec les expériences précédentes réalisées avec la soude, nous allons développer les résultats des traitements réalisés avec les températures suivantes : 100°C d'une part et 130/150°C d'autre part.

II. Recristallisation en présence de TMAOH

II.1. Température de traitement hydrothermique de 100°C

Afin de comparer les résultats obtenus avec ceux précédemment avec la soude, des séries de traitement de recristallisation ont été menées à basse température (100°C). Les conditions opératoires des séries développées ici sont reportées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Conditions opératoires utilisées pour les traitements de recristallisation avec le TMAOH à basse température (100°C)

n° de série	1	2
Si/Al de départ (at/at)	48	48
CTAB/Si (at/at)	0,082	0,082
Temps de traitement (h)	20	5 15 20 25 40 72
Nature de la base	TMAOH	TMAOH
Concentration de la base (mol/L)	0,5 1 2	0,5
Température du traitement (°C)	100	100

II.1.1. Compositions et rendements massiques

Comme pour le traitement de dessilication, la composition des produits et le rendement massique de recristallisation sont fortement dépendants de la concentration en TMAOH utilisée.

Tableau 27 : Compositions et rendements massiques de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 100°C avec différentes concentrations de TMAOH et temps de traitements

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al par EDX (at/at)
CBV90A	/	48
R90-0,5TMA-100-20	83	43
R90-1TMA-100-20	59	35
R90-2TMA-100-20	26	14
R90-0,5TMA-100-5	81	45
R90-0,5TMA-100-15	82	41
R90-0,5TMA-100-20	83	43
R90-0,5TMA-100-25	78	46
R90-0,5TMA-100-40	79	46
R90-0,5TMA-100-72	80	43

D'après les résultats donnés dans le Tableau 27, le rendement massique est divisé par trois lorsque la concentration passe de 0,5 à 2M et descend alors jusqu'à 26%. La perte de masse est donc importante et semble correspondre à une perte de silice d'après les valeurs des rapports Si/Al.

A concentration constante (0,5M TMAOH), la variation du temps de traitement n'a pas d'influence sur les rendements massiques ni sur les compositions.

II.1.2. Structure cristalline et texture poreuse

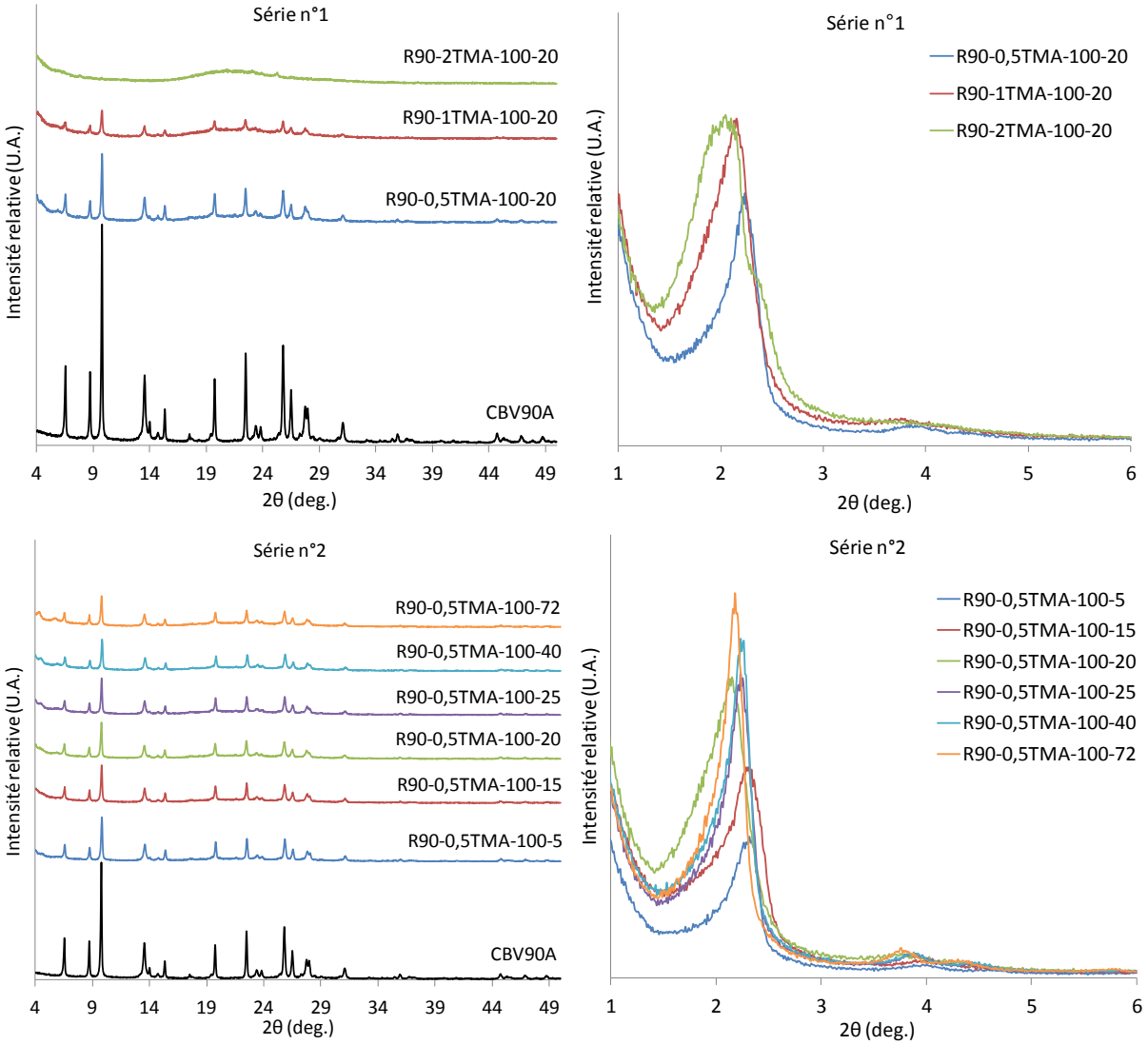


Figure 49 : Diffractogrammes aux grands (à gauche) et petits angles (à droite) de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 100°C. Série n°1 : avec différentes concentrations de TMAOH (20h), Série n°2 : avec différents temps de traitement (0,5M TMAOH)

Les diffractogrammes aux grands angles de la série de traitements n°1 de la

Figure 49 montrent que l'augmentation de la concentration de TMAOH conduit à une diminution progressive de l'intensité des pics de diffraction de la mordénite, jusqu'à détruire complètement la structure cristalline dans le cas de l'échantillon R90-2TMA-100-20. On constate également une déviation de la ligne de base, entre 15 et 30° 2θ, de plus en plus prononcée quand augmente la concentration, correspondant à l'amorphisation du matériau.

Les diffractogrammes aux petits angles de cette même série (

Figure 49) présentent des pics caractéristiques de la présence d'une phase mésostructurée à grande distance. Les rapports des distances de corrélation des échantillons R90-0,5TMA-100-20 et R90-1TMA-100-20 (Tableau 28) vérifient les équations ci-dessous, confirmant la formation d'une mésostructure de type hexagonale (MCM-41). Plusieurs groupes mettent également en évidence la présence d'une structure organisée hexagonale à deux dimensions par DRX [2, 3, 5, 6, 11].

$$\frac{d_{100}}{d_{100}} = 1 \ , \ \frac{d_{100}}{d_{110}} = 1,73 \ , \ \frac{d_{100}}{d_{200}} = 2 \ , \ \frac{d_{100}}{d_{210}} = 2,63$$

Tableau 28 : Distances de corrélation et angles de diffraction correspondants des échantillons recristallisés avec différentes concentrations de TMAOH (100°C, 20h)

Echantillon R90-0,5TMA-100-20	d100	d110	d200
Distance de corrélation (Å)	39,6	22,8	20,4
Angle (° 2θ)	2,23	3,87	4,33
Rapport des distances de corrélation	**d100/d100=1**	**d100/d110=1,74**	**d100/d200=1,9**
Echantillon R90-1TMA-100-20	d100	d110	d200
Distance de corrélation (Å)	41,2	23,5	/
Angle (° 2θ)	2,14	3,76	/
Rapport des distances de corrélation	**d100/d100=1**	**d100/d110=1,75**	

Dans ces conditions de temps et de température (100°C, 20h), l'augmentation de la concentration de TMAOH lors de la recristallisation contribue donc à la dissolution de plus en plus sévère de la zéolithe et sa transformation en matériau mésoporeux de type MCM-41.

En ce qui concerne l'influence du temps de traitement (série n°2), les diffractogrammes aux grands angles (

Figure 49) montrent une légère diminution de l'intensité des pics au cours du temps. Le degré d'amorphisation du matériau semble toutefois être régi par la concentration plutôt que par le temps de traitement, puisque le décollement de ligne de base est identique quel que soit le temps.

Les diffractogrammes aux petits angles de cette série nous permettent de savoir si le temps de traitement a un impact sur la formation de la mésostructure organisée. On voit sur la

Figure 49, que la mésostructure est déjà formée dès 5h de traitement et que le pic principal à 2° 2θ s'affine ensuite au cours du temps, indiquant une meilleure organisation de la mésoporosité pour les temps plus longs, comme nous l'avions constaté précédemment avec la soude. Les rapports des distances de corrélation de ces pics correspondent également à une structure 2D hexagonale[1].

C'est grâce aux images de MEB (Figure 50), que l'on peut affirmer que la mésostructure hexagonale observée en DRX pour les deux séries de traitements à basse température, est surtout due à la présence de phase de type MCM-41 séparée dans le matériau.

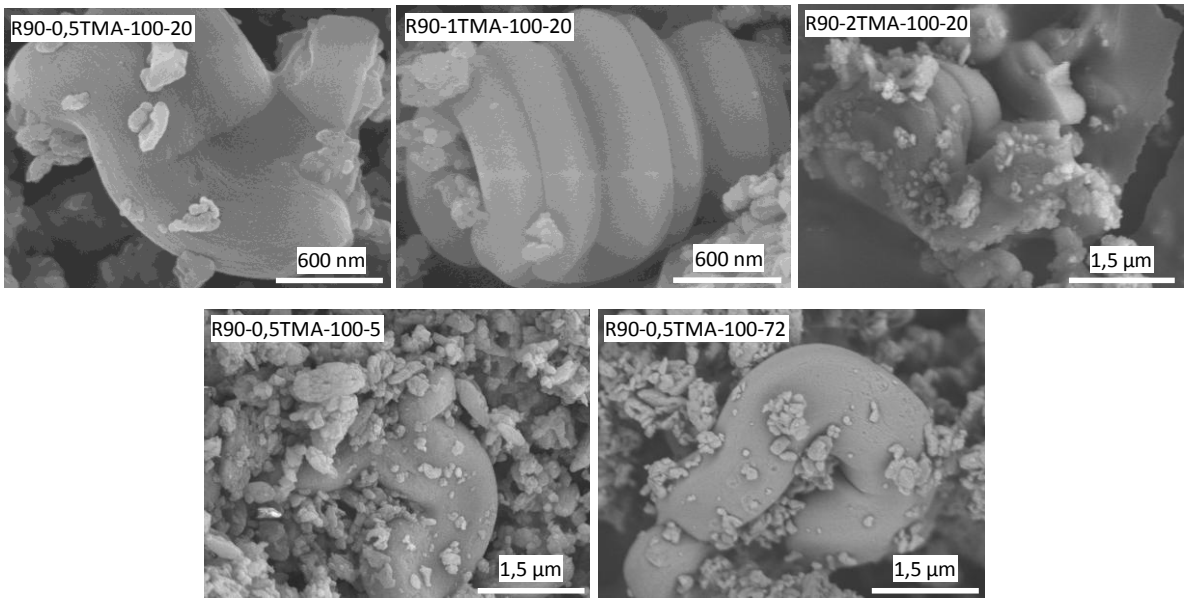


Figure 50 : Images de MEB des échantillons recristallisés à 100°C avec différentes concentrations de TMAOH (20h) et différents temps de traitement (0,5M TMAOH)

[1] Détails en annexe C

Les images de MET (Figure 51) montrent qu'en plus de la formation de MCM-41 (réseau hexagonal caractéristique et distance de corrélation de 3,6 nm), il y a bien des cristaux de mordénite micro-mesoporeux, dans lesquels on distingue des zones de mésoporosité vermiculaire interne.

Il est également intéressant de remarquer la présence de « trous » de 7 à 9 nm à l'intérieur des serpentins de MCM-41. On peut alors faire l'hypothèse que ces trous correspondent à l'emplacement des anciens cristaux de zéolithe qui ont été consommés en tant que source de silice/alumine, combinée à l'agent structurant (CTAB) pour la formation de MCM-41. En effet, on a pu voir dans les paragraphes précédents, avec les traitements de recristallisation à la soude, que l'organisation de la structure hexagonale à l'échelle microscopique se faisait de l'extérieur vers l'intérieur des particules de MCM-41.

Ainsi, à basse température (100°C), pour ces gammes de concentration et temps de traitement, on forme toujours des matériaux bi-phasiques zéolithe/MCM-41.

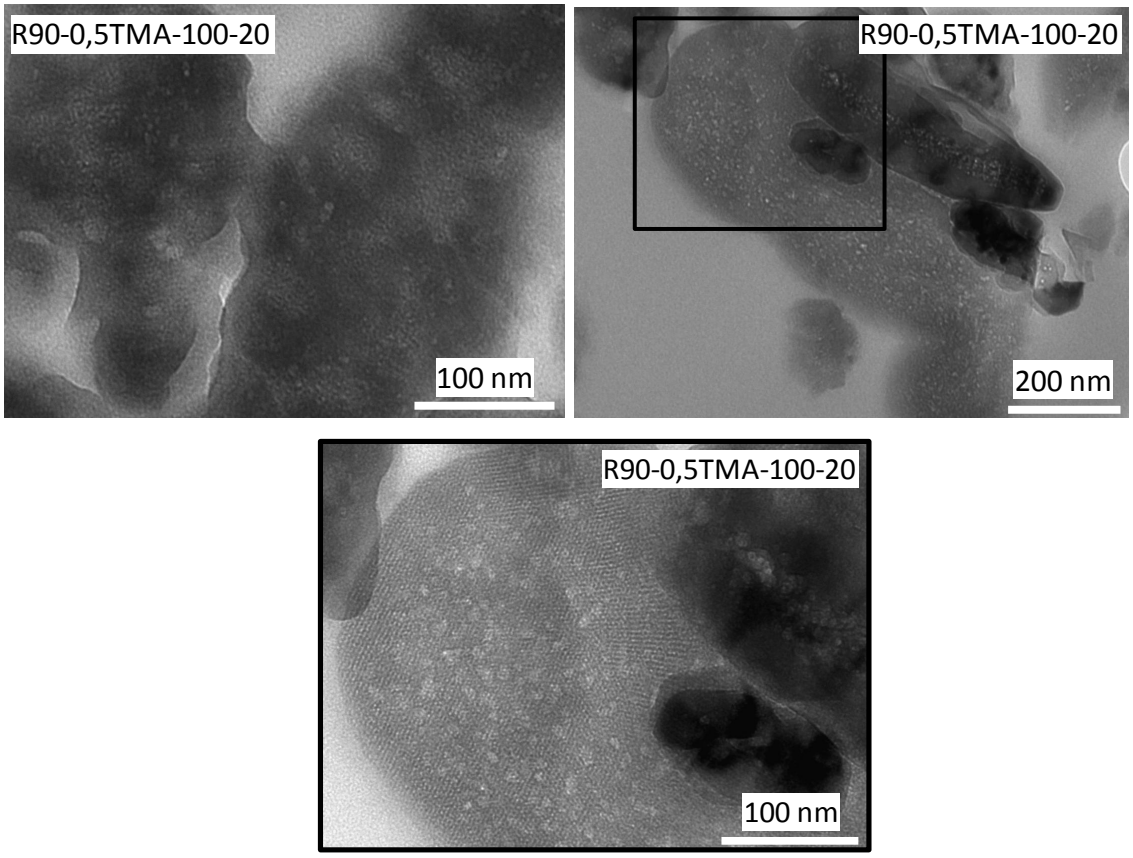


Figure 51 : Images de MET de coupes de l'échantillon recristallisé à 0,5M TMAOH, 100°C, 20h à différents grossissements

II.1.3. Porosité

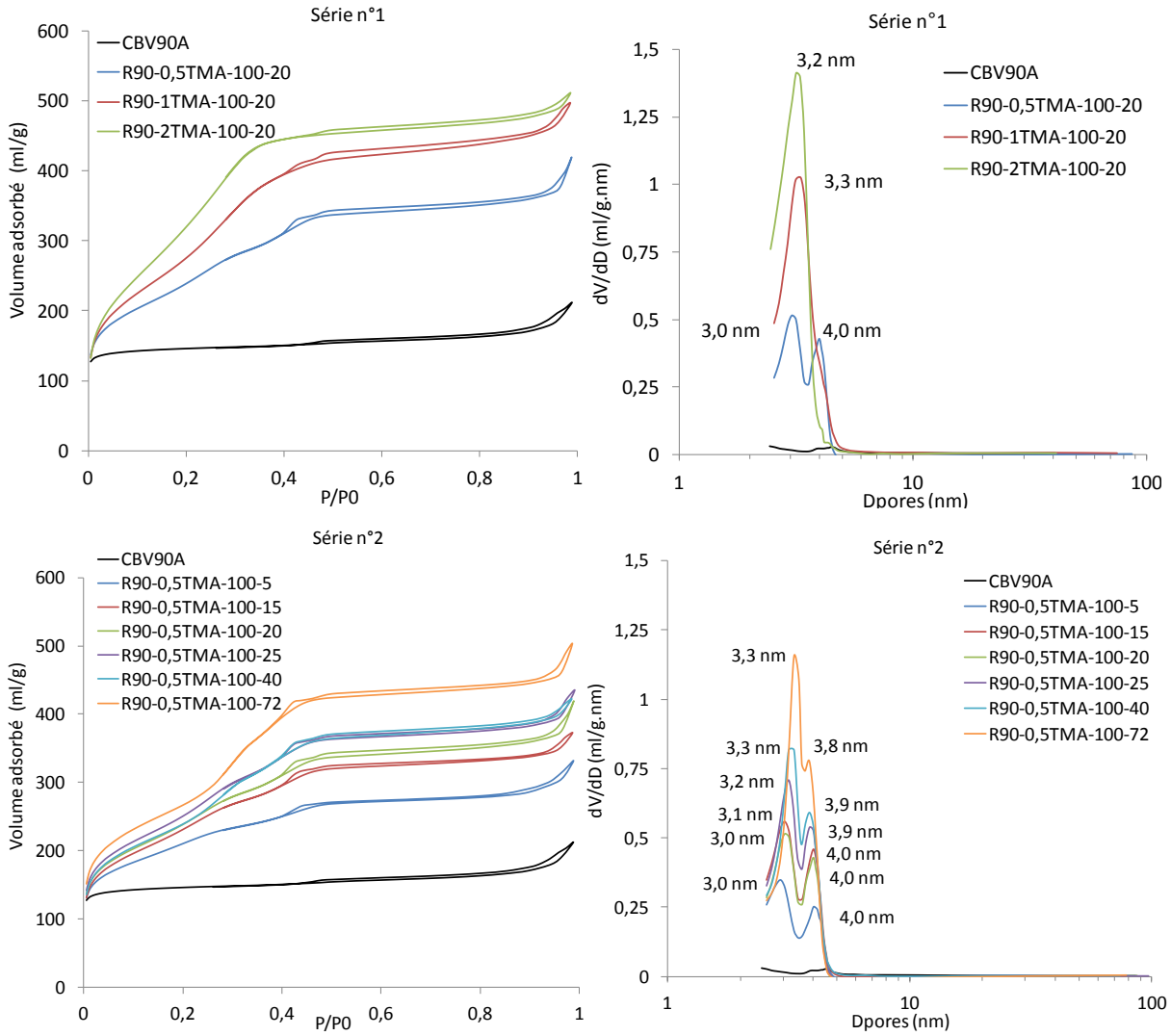


Figure 52 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 100°C (à gauche) et leurs distributions de taille de mésopores correspondantes (à droite). Série n°1 : avec différentes concentrations de TMAOH (20h), Série n°2 : avec différents temps de traitement (0,5M TMAOH)

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la

Figure 52 montrent clairement l'augmentation du volume correspondant à la mésoporosité organisée dans le matériau quand augmentent la concentration en TMAOH et le temps de traitement. Le volume des mésopores passe de 0,39 à 0,64 ml/g lorsque la concentration de TMAOH augmente de 0,5 à 2M (20h de traitement) et de 0,27 à 0,52 ml/g lorsque le temps varie de 5h à 72h de traitement (0,5M de TMAOH). Cependant, on sait que cette

mésoporosité est en majorité située dans les serpentins de MCM-41 et donc à l'extérieur des cristaux de zéolithe.

Le volume microporeux est seulement impacté par la concentration basique et diminue fortement de 0,11 à 0,02 ml/g quand augmente la concentration de TMAOH (Tableau 29). De tels résultats ont déjà été observés dans la littérature, confirmant que la microporosité des matériaux recristallisés est principalement influencée par la concentration basique plutôt que par le temps ou la température de recristallisation [6].

Tableau 29 : Caractéristiques poreuses de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 100°C avec différentes concentrations de TMAOH (20h) et différents temps de traitement (0,5M TMAOH)

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	Vméso [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	/	0,08	0,28
R90-0,5TMA-100-20	847	0,11	0,39	0,08	0,57
R90-1TMA-100-20	984	0,06	0,53	0,11	0,71
R90-2TMA-100-20	1218	0,02	0,64	0,09	0,75
R90-0,5TMA-100-5	749	0,12	0,27	0,08	0,46
R90-0,5TMA-100-15	804	0,10	0,37	0,06	0,53
R90-0,5TMA-100-20	847	0,11	0,39	0,08	0,57
R90-0,5TMA-100-25	890	0,10	0,42	0,08	0,60
R90-0,5TMA-100-40	855	0,10	0,43	0,08	0,61
R90-0,5TMA-100-72	959	0,10	0,52	0,08	0,70

[a] méthode BET, [b] méthode αs, [c] différence entre Vtot et (Vmicro+Vméso), [d], Volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

Concernant les distributions de tailles de mésopores, on voit pour la série n°1

Figure 52, la présence nette d'une double distribution de taille pour l'échantillon R90-0,5TMA-100-20 avec deux contributions à 4 et 3 nm, puis la disparition progressive de la population à 4 nm quand augmente la concentration basique. D'après les observations croisées avec les techniques de caractérisation précédentes, on peut faire l'hypothèse que les mésopores de 4 nm sont ceux présents à l'intérieur des cristaux de zéolithe recristallisée, tandis que ceux de 3 nm seraient ceux de la phase mésoporeuse secondaire de type MCM-41. En effet, on sait d'après la DRX aux grands angles que l'échantillon R90-2TMA-100-20 ne

contient plus de structure cristalline, donc la population de mésopores de 3 nm correspond aux mésopores du MCM-41. D'après les images de MET, on sait que l'échantillon R90-0,5TMA-100-20 contient des cristaux de zéolithe micro-mésoporeux en plus des serpentins de MCM-41. La deuxième population de mésopores à 4 nm correspond donc bien à la mésoporosité interne aux cristaux de zéolithe.

Ainsi, en complément de la microscopie électronique à balayage et transmission, qui ne sont que des méthodes locales, les distributions de tailles de mésopores seraient de bons indicateurs de la présence de phases mésoporeuses externes aux cristaux de zéolithe.

Finalement, à concentration de TMAOH constante (0,5M), les distributions de tailles de mésopores de la série n°2 sont toujours réparties en deux populations (3 et 4 nm), quel que soit le temps de traitement utilisé, avec une tendance à favoriser les mésopores de 3 nm pour les temps de traitements longs. De plus, il semble que ces distributions s'affinent au cours du temps, avec un déplacement du pic des mésopores de MCM-41 de 3 à 3,3 nm (

Figure 52). Ces résultats sont effectivement en accord avec les diffractogrammes aux petits angles (

Figure 49) et confirment l'amélioration de l'organisation à grande distance des structures mésoporeuses pour des temps de traitements longs.

Conclusion

Comme avec la soude, les traitements de recristallisation à 100°C, avec différentes concentrations de TMAOH et temps de traitement, conduisent à la formation de matériaux composites zéolithe/MCM-41.

L'augmentation de la concentration de TMAOH engendre une dissolution de la zéolithe de plus en plus prononcée, simultanément à la création de mésostructures interne et externe à 0,5 et 1M de TMAOH puis uniquement externe à 2M de TMAOH. La localisation de cette mésostructure organisée se fait à l'aide de la microscopie électronique à balayage et transmission mais également grâce aux distributions de taille de mésopores. En effet, les mésopores internes aux cristaux de zéolithe sont caractérisés par une population centrée à 4 nm, alors que ceux présents dans le MCM-41 sont plutôt autour de 3 nm.

Il est important de voir également que le volume microporeux semble régi par la concentration basique utilisée et donc par le degré de dissolution de la zéolithe. Le temps de

recristallisation aurait seulement un impact sur l'organisation de la mésostructure. Plus ce temps est long, mieux la mésostructure est définie et organisée à longue distance.

Ces résultats sont donc proches de ceux obtenus avec la soude et présentés au paragraphe précédent.

II.2. Température de traitement hydrothermique ≥ 130°C

Nous allons maintenant passer aux résultats des séries de traitements de recristallisation réalisés avec des températures de traitement plus élevées.

II.2.1. Variation de la concentration et du temps de traitement à 130°C

En partant de la mordénite CBV90A, nous avons étudié l'influence de la concentration de TMAOH de 0,1 à 0,3M pour deux temps de recristallisation différents de 5 et 20h. La température de traitement reste fixée à 130°C ainsi que le rapport CTAB/Si à 0,082 (Tableau 30).

Tableau 30 : Conditions opératoires utilisées pour les traitements de recristallisation avec le TMAOH à 130°C

n° de série	1	2
Si/Al de départ (at/at)	48	48
CTAB/Si (at/at)	0,082	0,082
Temps de traitement (h)	5	20
Nature de la base	TMAOH	TMAOH
Concentration de la base (mol/L)	0,1 0,2 0,3	0,1 0,2 0,3
Température du traitement (°C)	130	130

II.2.1.1. Compositions et rendements massiques

Les concentrations basiques utilisées pour ces deux séries de traitement sont plus faibles que dans les séries de traitements précédentes. La dissolution de la zéolithe reste donc limitée et les rendements massiques sont élevés, toujours supérieurs à 80 % (Tableau 31).

Les rapports Si/Al sont toutefois inférieurs à ceux de la zéolithe de départ (autour de 40 au lieu de 48) indiquant une légère perte de silice au cours du traitement, excepté pour l'échantillon R90-0,1TMA-130-5 (traité dans les conditions les plus douces), qui conserve la même composition globale que la CBV90A.

Tableau 31 : Compositions et rendements massiques de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 130°C avec différentes concentrations de TMAOH et temps de traitements

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al par EDX (at/at)
CBV90A	/	48
R90-0,1TMA-130-5	88	48
R90-0,2TMA-130-5	88	38
R90-0,3TMA-130-5	89	38
R90-0,1TMA-130-20	92	38
R90-0,2TMA-130-20	90	41
R90-0,3TMA-130-20	84	39

II.2.1.2. Structure cristalline et texture poreuse

La structure cristalline de la mordénite est bien préservée après recristallisation à 130°C d'après les diffractogrammes aux grands angles de la Figure 53. Il n'y a pas d'élargissement de raies mais une diminution de l'intensité des pics de diffraction, ainsi qu'une légère déviation de la ligne de base entre 15 et 30° 2θ, pour les conditions les plus sévères de traitement (0,3M TMAOH, 5 et 20h) comme nous l'avons déjà observé précédemment.

D'après les diffractogrammes aux petits angles (Figure 53), nous avons effectivement créé une mésostructure organisée dans ces conditions. Le pic principal caractérisant cette mésostructure s'intensifie et se déplace vers les plus petites distances quand augmente la concentration. A 0,3M de TMAOH, la mésostructure est mieux définie après 5h de traitement qu'après 20h, ce qui est en contradiction avec les observations faites sur les séries de traitement de recristallisation précédentes, où la mésostructure s'organise davantage avec le temps. Ceci s'explique grâce aux images de MEB de la Figure 54, où l'on distingue dans l'échantillon R90-0,3TMA-130-5 la présence de structure de type MCM-41 séparée parmi les cristaux de mordénite. La mésostructure mieux définie que l'on observe en DRX pour cet

échantillon (avec une distance de corrélation plus petite) correspond en fait à celle présente dans cette phase amorphe de type MCM-41.

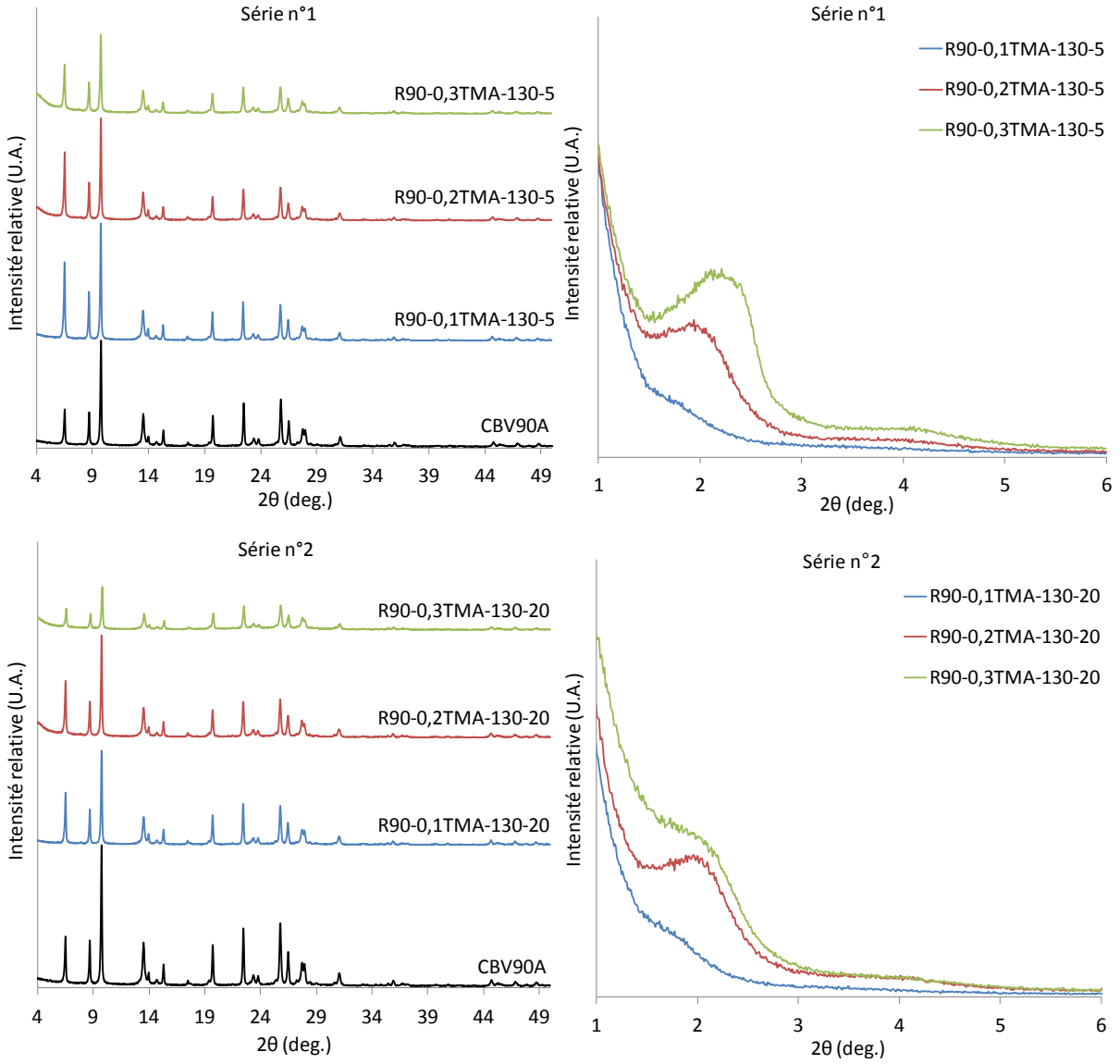


Figure 53 : Diffractogrammes aux grands (à gauche) et petits angles (à droite) de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 130°C avec différentes concentrations de TMAOH. Série n°1 : 5h, série n°2 : 20h

D'autre part, dans ces gammes de concentration, on peut noter l'évolution de la morphologie des cristaux de mordénite sous forme d'aiguilles, en fonction de la concentration et du temps de traitement. D'après les images de MEB, ces aiguilles apparaissent après 20h de traitement et avec une concentration minimum de 0,2M de TMAOH (Figure 54). Pour cette température on retrouve donc le même changement de morphologie que celui observé précédemment avec la soude à 0,5M après 20h de traitement (T ≥ 130°C).

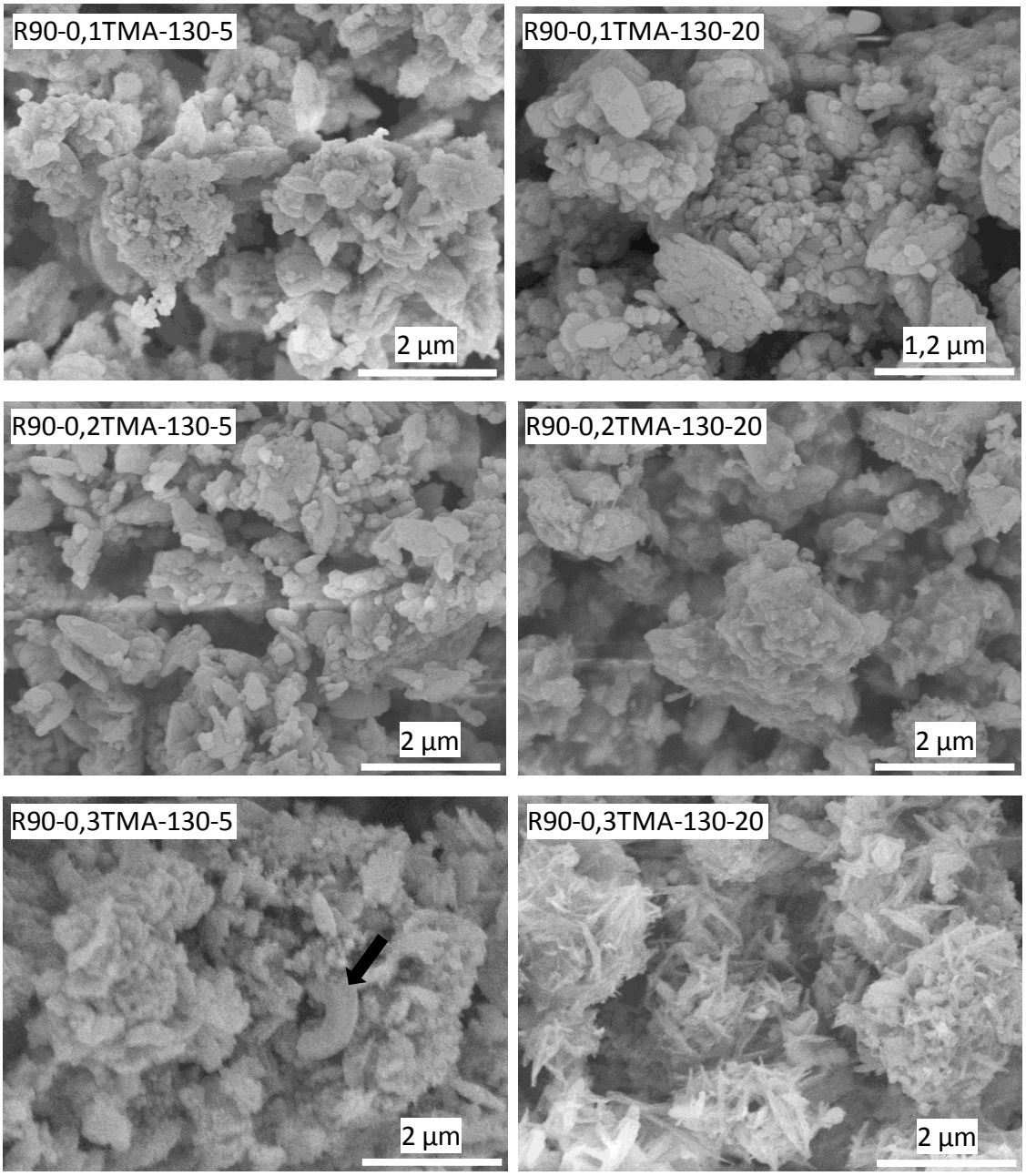


Figure 54 : Images de MEB des échantillons recristallisés à 130°C avec différentes concentrations de TMAOH après 5 ou 20h de traitement

Finalement, la microscopie électronique à transmission permet de confirmer qu'il existe bien une mésostructure organisée de type vermiculaire, à l'intérieur des cristaux de zéolithe, dans les trous et canaux formés précédemment par désalumination mais aussi lors de l'étape de dissolution partielle de la zéolithe (Figure 55).

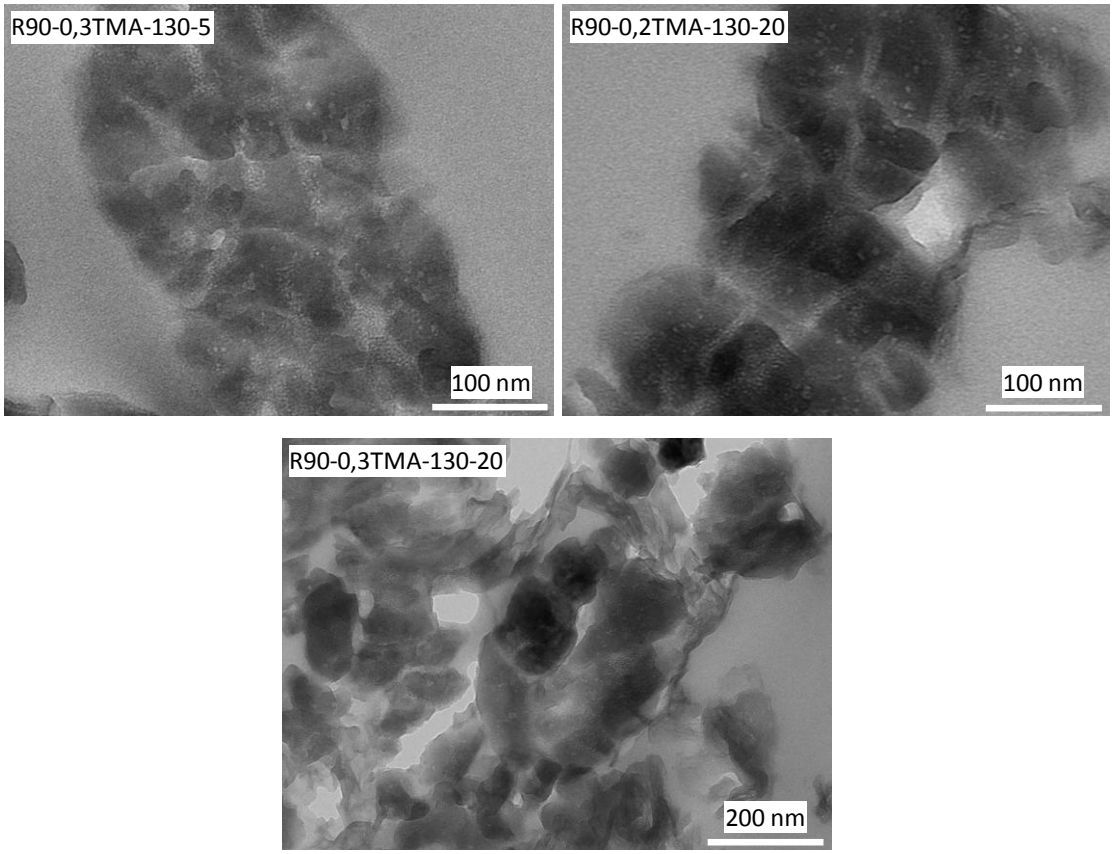


Figure 55 : Images de MET des échantillons recristallisés à 130°C avec différentes concentrations de TMAOH après 5 ou 20h de traitement

II.2.1.3. Porosité

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons recristallisés (

Figure 56) possèdent bien la marche caractéristique à P/P0=0,42, qui reflète la présence de mésopores monodispersés dans les échantillons. L'augmentation de la concentration de TMAOH conditionne la dissolution de la zéolithe et la diminution du volume microporeux, ainsi que le développement de la mésoporosité, quel que soit le temps de traitement (Tableau 32). Les distributions de tailles de mésopores confirment la présence de cette mésoporosité monodispersée avec une population très étroite à 4 nm dans les échantillons recristallisés, en plus ou moins grande quantité en fonction de la concentration basique utilisée.

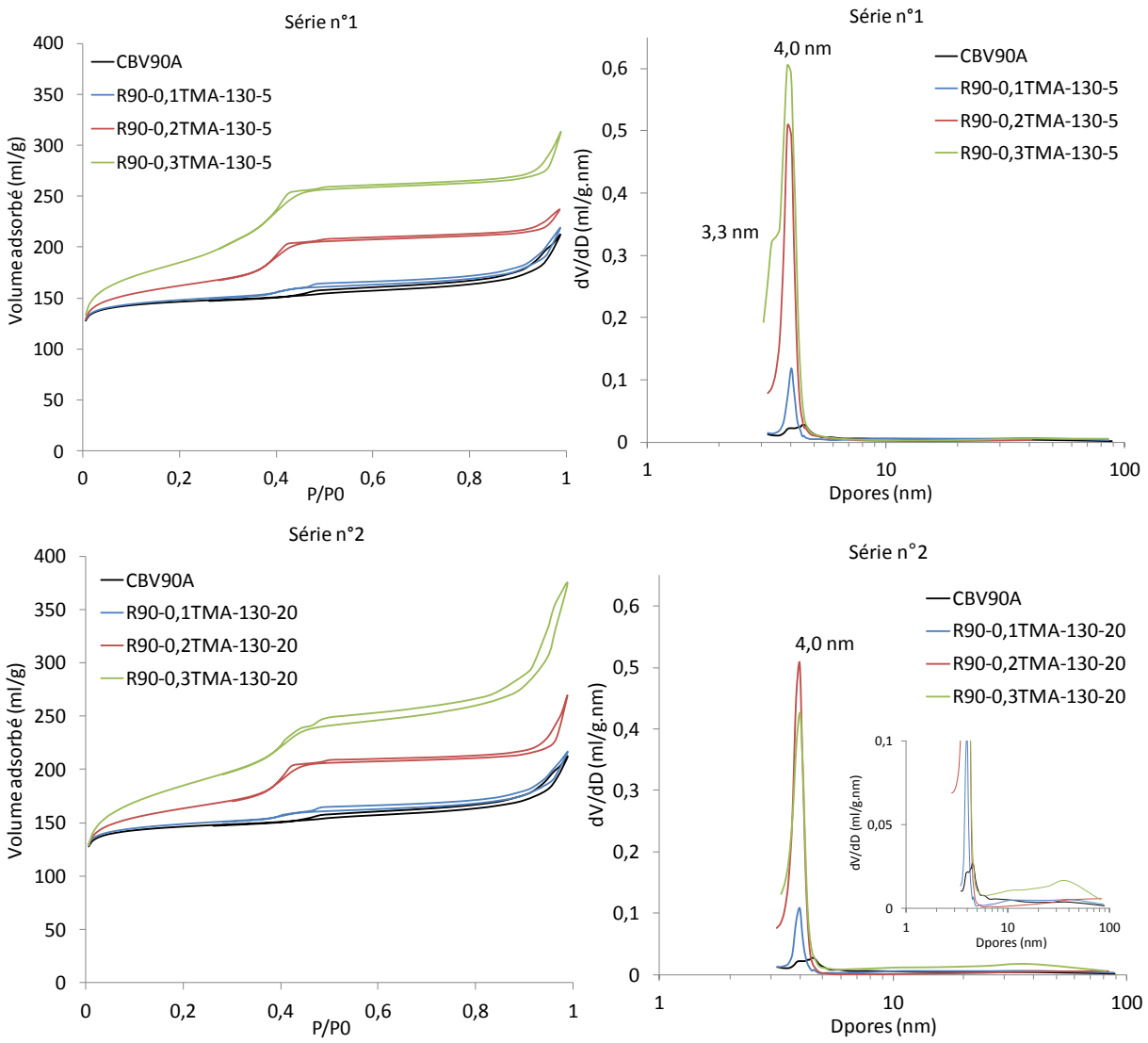


Figure 56 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 130°C avec différentes concentration de TMAOH (à gauche) et leurs distributions de tailles de mésopores correspondantes (à droite). Série n°1 : 5h, série n°2 : 20h

A très faible concentration (0,1M de TMAOH), la porosité de l'échantillon recristallisé est très proche de celle de la zéolithe initiale même après 20h de traitement (Tableau 32). On en déduit qu'une basicité trop faible ne permet pas une dissolution suffisante de la zéolithe pour être recristallisée en un matériau micro-mésoporeux organisé. Pour une basicité moyenne (0,2M de TMAOH), la porosité des échantillons recristallisés est quasiment identique entre 5 et 20h. On observe cependant, sur l'isotherme de l'échantillon R90-0,2TMA-130-20, une augmentation du volume d'azote adsorbé pour les hautes pressions (P/P0 > 0,95) pouvant signifier la présence de porosité inter-particulaire.

Cela correspond en effet aux observations faites en MEB (Figure 54), où l'on constate le début du changement de morphologie des cristaux de mordénite en aiguilles dans ces conditions de recristallisation.

C'est finalement dans le cas de la plus forte concentration (0,3M de TMAOH) que les changements de morphologies sont les plus visibles en termes d'adsorption. L'échantillon dont la mésostructure est la plus développée et la plus ordonnée, d'après les isothermes, est l'échantillon R90-0,3TMA-130-5. Or on sait, d'après la microscopie, que ce matériau est un composite zéolithe/MCM-41. La présence de MCM-41 dans cet échantillon est d'ailleurs de nouveau mise en évidence par les distributions de tailles de mésopores avec la présence d'une deuxième population étroite centrée à 3,3 nm.

Enfin, dans les conditions les plus sévères de traitement (0,3M TMAOH, 20h), l'hystérésis des courbes d'adsorption/désorption d'azote (P/P0 > 0,45) est beaucoup plus large et l'augmentation du volume adsorbé vers les hautes pressions beaucoup plus marquée. Ces résultats coïncident bien avec les images de MEB, qui montrent que le matériau recristallisé dans ces conditions est recouvert de cristaux en aiguilles en surface. Ce changement de morphologie des cristaux de mordénite est également visible sur les distributions de tailles de mésopores par la présence d'une population très large de 10 à 100 nm, caractérisant majoritairement la porosité inter-particulaire.

Tableau 32 : Caractéristiques poreuses de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 130°C avec différentes concentrations de TMAOH pour 5 ou 20h de traitement

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	Vméso [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	/	0,08	0,28
R90-0,1TMA-130-5	594	0,18	0,05	0,06	0,29
R90-0,2TMA-130-5	623	0,17	0,14	0,04	0,34
R90-0,3TMA-130-5*	685	0,15	0,23	0,04	0,42
R90-0,1TMA-130-20	597	0,18	0,05	0,06	0,29
R90-0,2TMA-130-20	625	0,16	0,15	0,03	0,34
R90-0,3TMA-130-20	683	0,14	0,19	0,14	0,47

[a] méthode BET, [b] méthode αs, [c] différence entre Vtot et (Vmicro+Vméso), [d], Volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption, * Composite mordénite/MCM-41

II.2.1.4. Acidité

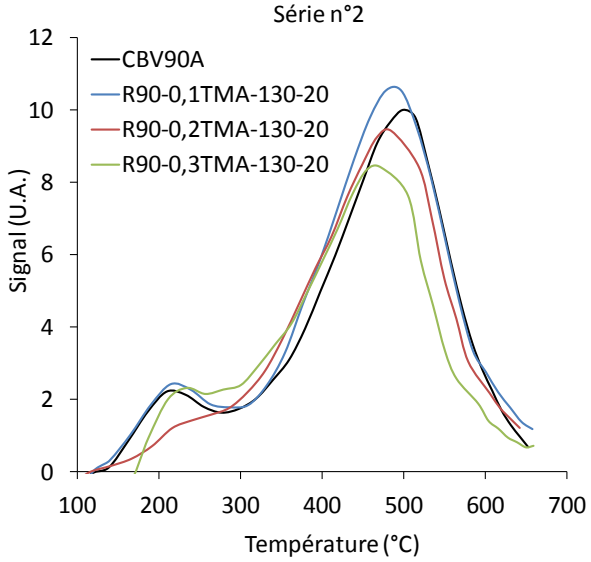


Figure 57 : Distributions des sites acides forts et faibles de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 130°C avec différentes concentrations de TMAOH (20h)

Les profils d'acidité des échantillons recristallisés représentés sur la Figure 57 montrent que contrairement à la dessilication, la recristallisation impacte très peu l'acidité des matériaux par rapport à la zéolithe de départ. La composition des matériaux recristallisés varie très peu comparée à celle de la CBV90A et l'acidité totale ainsi que les proportions de sites acides forts et faibles sont identiques (Tableau 33). Plusieurs études dans la littérature confirment, en effet, que la recristallisation en conditions douces n'affecte pas les propriétés acides de la zéolithe [2, 6, 11].

Tableau 33 : Acidités totales et pourcentages de sites acides forts et faibles de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 130°C avec différentes concentrations de TMAOH (20h)

Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (mmol/g)	Acidité forte (mmol/g)
CBV90A	48	0,31	0,06 (20%)	0,25 (80%)
R90-0,1TMA-130-20	38	0,30	0,05 (17%)	0,25 (83%)
R90-0,2TMA-130-20	41	0,31	0,06 (20%)	0,25 (80%)
R90-0,3TMA-130-20	39	0,30	0,06 (21%)	0,24 (79%)

II.2.2. Variation de la concentration et du temps de traitement à 150°C

La même étude que précédemment a été réalisée mais avec une température de recristallisation de 150°C. Les conditions opératoires des deux séries de traitement étudiées ici sont résumées dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Conditions opératoires utilisées pour les traitements de recristallisation avec le TMAOH à 150°C

n° de série	1	2
Si/Al de départ (at/at)	48	48
CTAB/Si (at/at)	0,082	0,082
Temps de traitement (h)	5	20
Nature de la base	TMAOH	TMAOH
Concentration de la base (mol/L)	0,1 0,2 0,3	0,1 0,2 0,3
Température du traitement (°C)	150	150

II.2.2.1. Compositions et rendements massiques

L'augmentation de température, par rapport aux deux séries précédentes à 130°C, n'affecte pas les rendements massiques qui sont toujours très élevés et relativement similaires (autour de 90%, Tableau 35). Les compositions varient un peu moins qu'à 130°C et restent très proches de la mordénite de départ.

Tableau 35 : Compositions et rendements massiques des échantillons de mordénite CBV90A recristallisées à 150°C avec différentes concentrations de TMAOH et temps de traitements

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al par EDX (at/at)
CBV90A	/	48
R90-0,1TMA-150-5	89	44
R90-0,2TMA-150-5	91	49
R90-0,3TMA-150-5	88	44
R90-0,1TMA-150-20	87	48
R90-0,2TMA-150-20	90	50
R90-0,3TMA-150-20	87	47

II.2.2.2. Structure cristalline et texture poreuse

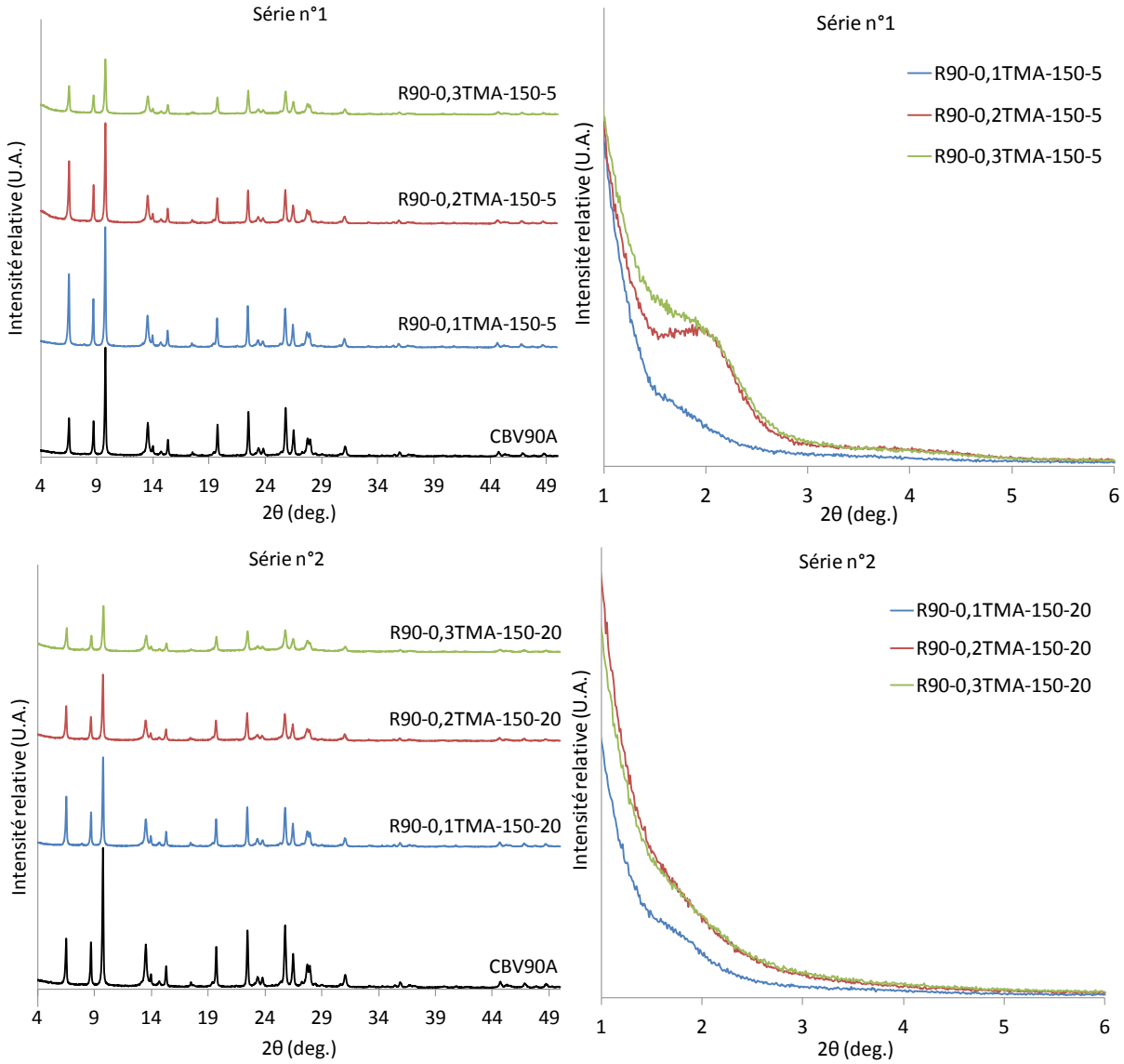


Figure 58 : Diffractogrammes aux grands angles (à gauche) et petits angles (à droite) de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 150°C avec différentes concentrations de TMAOH. Série n°1 : 5h, série n°2 : 20h

A 150°C, la structure cristalline de la mordénite est toujours bien conservée après recristallisation (diffractogrammes aux grands angles de la Figure 58). La diminution de l'intensité des pics de diffraction, ainsi que la déviation de la ligne de base entre 15 et 30° 2θ, s'observent de nouveau dans le cas de la plus forte concentration (0,3M TMAOH).

D'après les diffractogrammes des rayons X aux petits angles (Figure 58), de même qu'à 130°C, il y a très peu de mésostructure organisée dans les échantillons recristallisés à basse concentration (0,1M TMAOH), quel que soit le temps de traitement.

Quand augmente la concentration (0,2 et 0,3M TMAOH), on remarque que la mésostructure formée après 5h de traitement n'est plus présente dans le matériau après 20h. Des conditions trop sévères de recristallisation ne sont donc pas favorables à la création de mésostructure organisée dans les zéolithes, comme nous l'avions observé avec la soude à 0,5M, 150°C, 20h.

Ces observations sont effectivement confirmées par les images de MET de la Figure 60, qui montrent qu'il existe dans l'échantillon R90-0,3TMA-150-5, des cristaux de mordénite qui ont conservé leur géométrie de départ et qui sont mésostructurés. L'échantillon R90-0,3TMA-150-20 est par contre composé de cristaux de mordénite non mésostructurés entourés de cristaux en forme d'aiguilles.

D'après les images de MEB (Figure 59), même si il n'y a plus de phase secondaire de MCM-41 à 150°C, le changement de morphologie des cristaux de zéolithe est beaucoup plus prononcé qu'à 130°C. C'est l'échantillon obtenu dans les conditions les plus sévères (0,3M TMAOH, 20h) qui est le plus transformé en aiguilles. Cette transformation n'est néanmoins pas totale et ne concerne que les cristaux en surface. La forme « aiguille » représente probablement la forme stable des cristaux de mordénite dans ces conditions.

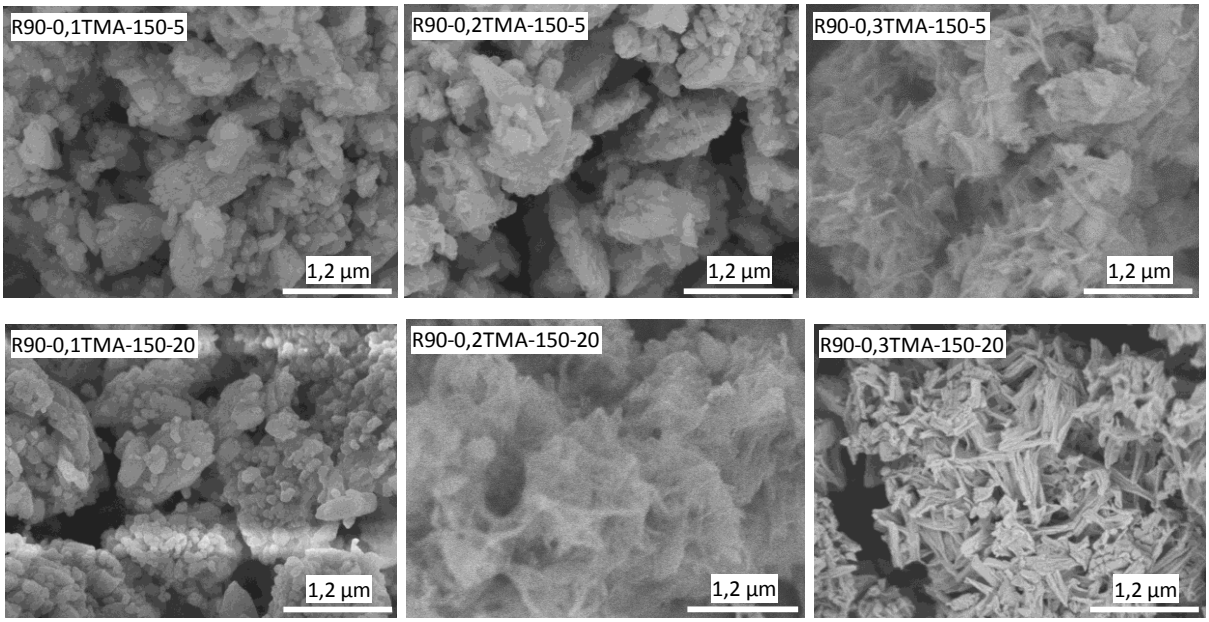


Figure 59 : Images de MEB des échantillons recristallisés à 150°C avec différentes concentrations de TMAOH après 5h ou 20h de traitement

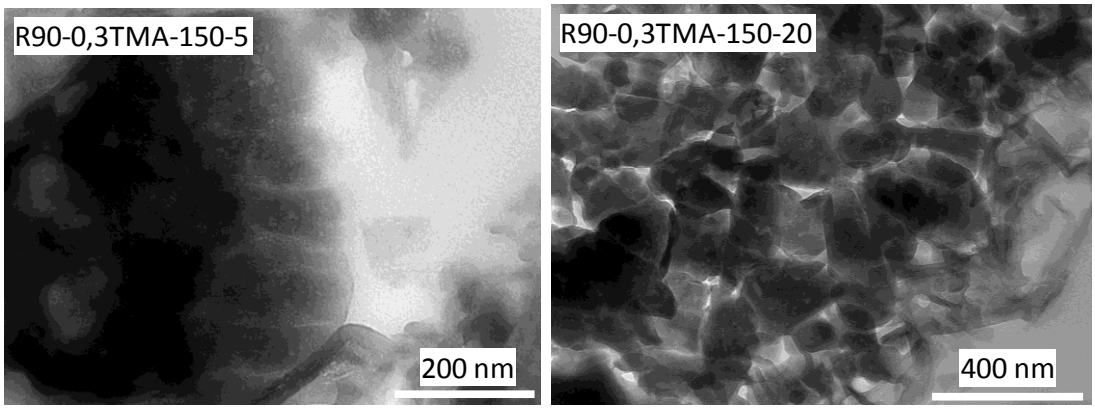


Figure 60 : Images de MET des échantillons recristallisés à 150°C avec une concentration de TMAOH de 0,3M après 5h ou 20h de traitement

Les images de tomographie 3D de l'échantillon R90-0,3TMA-150-5 confirment la présence d'une phase mésostructurée à l'intérieur du cristal ainsi qu'à la surface externe sous la forme d'un film mince (Figure 61). Cette mésostructure organisée de type vermiculaire n'est donc pas répartie sur tout le volume du cristal mais occupe plusieurs zones, plus ou moins reliées à la surface externe. Contrairement à la dessilication, le cristal de mordénite conserve bien son aspect facetté après recristallisation.

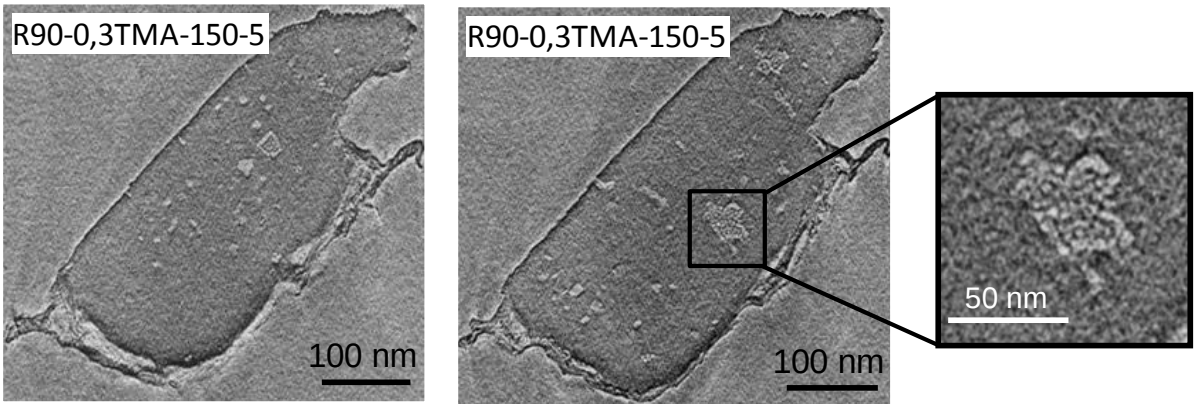


Figure 61 : Images de tomographie 3D d'une coupe reconstruite en volume de l'échantillon recristallisé à 0,3M de TMAOH, 150°C, 5h. Les deux images correspondent à deux coupes séparées d'environ 60 nm

II.2.2.3. Porosité

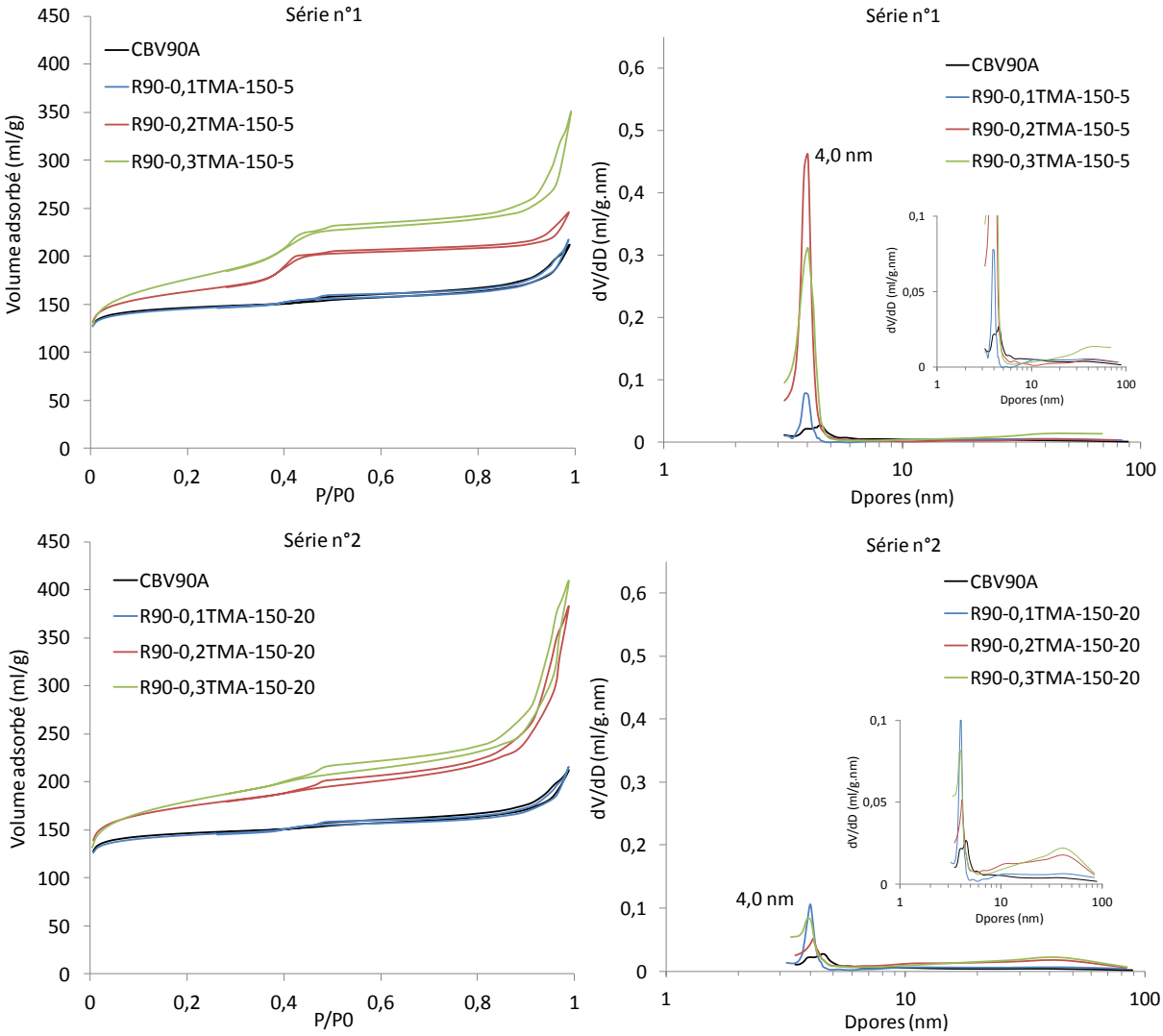


Figure 62 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 150°C avec différentes concentrations de TMAOH (à gauche) et leurs distributions de tailles de mésopores correspondantes (à droite). Série n°1 : 5h, série n°2 : 20h

De même que précédemment à 130°C, les échantillons recristallisés à 0,1M de TMAOH ont une porosité très proche de la mordénite de départ d'après les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la Figure 62. L'augmentation de la température de recristallisation n'a donc pas d'impact à cette basicité là.

Aucune deuxième distribution étroite autour de 3 nm, caractéristique de la présence de MCM-41, n'est visible sur les distributions de tailles de mésopores, ce qui concorde bien avec les informations obtenues par les techniques de caractérisation précédentes.

La disparition de la mésostructure uniforme après 20h de traitement, observée en DRX pour les échantillons obtenus à 0,2 et 0,3M de TMAOH, est confirmée par les isothermes de la série n°2 (Figure 62) et par les distributions de tailles de mésopores correspondantes.
Enfin, le changement de morphologie des cristaux est mis en évidence par l'augmentation forte du volume adsorbé sur l'isotherme aux plus hautes pressions et se traduit par des distributions de tailles de mésopores très larges de 10 à 100 nm.

Tableau 36 : Caractéristiques poreuses de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 150°C avec différentes concentrations de TMAOH après 5 ou 20h de traitement

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	Vméso [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	/	0,08	0,28
R90-0,1TMA-150-5	580	0,18	0,05	0,05	0,28
R90-0,2TMA-150-5	628	0,17	0,13	0,04	0,34
R90-0,3TMA-150-5	620	0,14	0,16	0,09	0,39
R90-0,1TMA-150-20	580	0,18	0,05	0,05	0,28
R90-0,2TMA-150-20	667	0,17	0,07	0,21	0,45
R90-0,3TMA-150-20	670	0,15	0,12	0,21	0,47

[a] méthode BET, [b] méthode αs, [c] différence entre Vtot et (Vmicro+Vméso), [d], Volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

II.2.2.4. Acidité

De même que précédemment, les échantillons recristallisés ont la même acidité totale et les mêmes proportions de sites acides forts et faibles que la mordénite de départ, quelles que soient les conditions de traitement (Tableau 37).
D'après les profils d'acidité représentés sur la Figure 63, le changement de morphologie des cristaux en aiguilles, très présents dans l'échantillon R90-0,3TMA-150-20, n'affecte pas les distributions des sites acides forts et faibles qui restent identiques à celle de la zéolithe de départ.

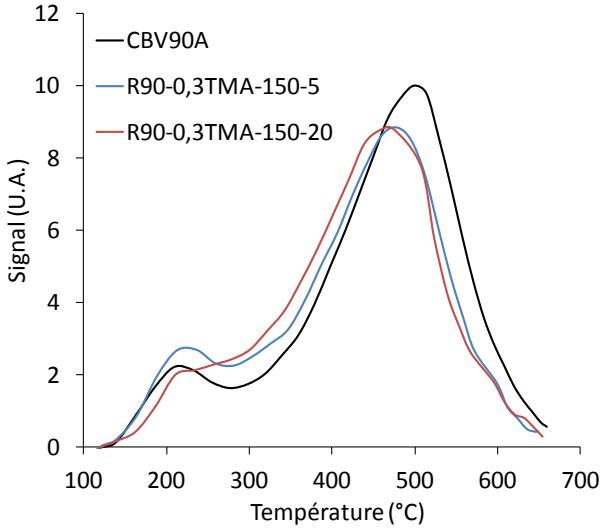


Figure 63 : Distributions des sites acides forts et faibles de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 0,3M TMAOH, 150°C (5 ou 20h)

Tableau 37 : Acidités totales et pourcentages de sites acides forts et faibles de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés à 150°C avec différentes concentrations de TMAOH (20h)

Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (mmol/g)	Acidité forte (mmol/g)
CBV90A	48	0,31	0,06 (20%)	0,25 (80%)
R90-0,3TMA-150-5	44	0,31	0,07 (23%)	0,24 (77%)
R90-0,1TMA-150-20	48	0,31	0,05 (17%)	0,26 (83%)
R90-0,2TMA-150-20	50	0,30	0,06 (19%)	0,24 (81%)
R90-0,3TMA-150-20	47	0,30	0,06 (21%)	0,24 (79%)

Conclusion

Ces dernières séries de recristallisations réalisées à 130 et 150°C ont montré qu'il était possible d'obtenir des mordénites recristallisées micro-mésoporeuses, sans phase externe mésoporeuse de type MCM-41. Il est par contre indispensable d'ajuster au mieux les conditions opératoires (concentration, température et temps de recristallisation) pour éviter le changement de morphologie des cristaux de mordénite sous la forme d'aiguilles.

Dans les matériaux micro-mésoporeux homogènes (sans phase purement mésoporeuse de type MCM-41, ni de cristaux en aiguilles), la composition, l'acidité et la structure cristalline de la mordénite de départ sont conservées. La mésostructure créée par recristallisation est localisée à la périphérie du cristal sous la forme d'un film mince, et par zones à l'intérieur de cristaux, certainement à l'emplacement des anciens grands mésopores formés lors de la

désalumination, ou de ceux créés lors de la dissolution partielle de la zéolithe au cours de la recristallisation. Cette mésoporosité de type vermiculaire donne lieu à une distribution de taille de mésopores monodisperse centrée à 4 nm. Le volume mésoporeux maximal créé (0,15 ml/g) est modeste comparé à celui obtenu avec la zéolithe Y (0,53 ml/g) [16] moins délicate à recristalliser, mais la microporosité est mieux conservée (seulement 20% de perte du volume microporeux pour la mordénite au lieu de 50% pour la zéolithe Y par rapport à leur zéolithe de départ respective).

Grâce à ces séries de traitements, nous avons également vu que le phénomène de changement de morphologie des cristaux de mordénite ne se produisait qu'à haute température de recristallisation et pour des concentrations supérieures à 0,2M de NaOH et TMAOH. Nous avons observé aussi, que la formation de matériaux mésoporeux de type MCM-41 ne se produisait qu'à des concentrations supérieures à 0,3M de TMAOH, pour des températures de recristallisation inférieures à 130°C, ou à 130°C après seulement 5h de traitement. Ainsi, peut-être que pour des concentrations inférieures à celles que nous avons testées à basse température, cette phase secondaire de type MCM-41 ne se formerait pas.

Nous avons donc réalisé des expériences complémentaires à 0,2 et 0,3M de TMAOH à 110 et 120°C pendant 20h. Nous avons tracé, Figure 64, l'évolution des volumes poreux en fonction de la température de recristallisation. Tout d'abord, nous pouvons voir que seul l'échantillon préparé à 0,3M de TMAOH et 110°C possède une phase externe de type MCM-41. Ensuite, on voit que le volume microporeux est seulement régi par la concentration basique utilisée et reste constant quelle que soit la température. D'autre part, les images de MEB nous ont montré que tous les échantillons recristallisés à 0,3M de TMAOH après 20h ont subi un changement de morphologie de leurs cristaux sous forme d'aiguilles, de manière plus ou moins intensive en fonction de la température. A 0,2M de TMAOH, seul l'échantillon obtenu à 150°C est réellement transformé.
Finalement, il est possible d'obtenir des mordénites micro-mésoporeuses homogènes, avec plus ou moins de volume mésoporeux en fonction de la température de 110 à 130°C, avec une concentration de 0,2M de TMAOH après 20h de traitement.

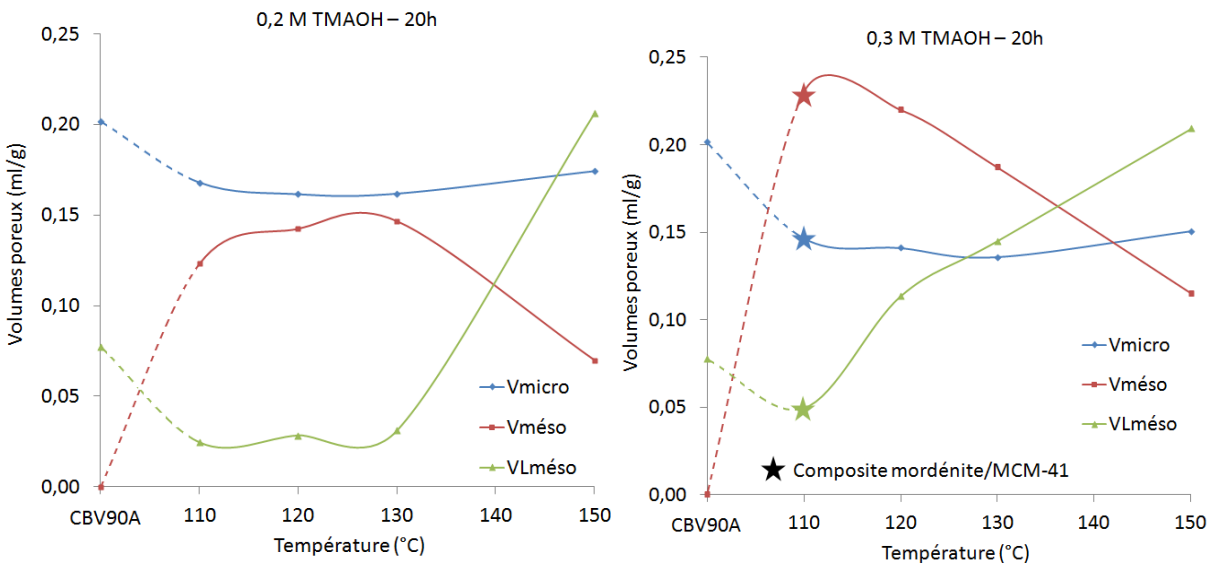


Figure 64 : Représentation des volumes poreux en fonction de la température pour les échantillons recristallisés à 0,2M (à gauche) et 0,3M de TMAOH (à droite) pendant 20h

II.2.3. Variation du rapport CTAB/Si (0,3M TMAOH, 150°C, 5h)

Afin de mettre en évidence précisément le rôle du tensio-actif CTAB au cours de la recristallisation, différentes valeurs du rapport CTAB/Si ont été utilisées, de 0 à 0,197, sachant que toutes les autres séries de recristallisation ont été faites avec un rapport de 0,082.

Le but est également de déterminer la proportion optimale de tensio-actif nécessaire pour mésostructurer la mordenite et obtenir une porosité bimodale micro-mésoporeuse.

Nous avons choisi de faire l'étude de l'influence de la variation de la quantité de tensio-actif dans les conditions suivantes : 0,3M TMAOH, 150°C, 5h. En effet, à partir des résultats des séries précédentes, le matériau obtenu dans ces conditions ne possède pas de phase secondaire de type MCM-41 et a le volume mésoporeux le plus élevé sans changement conséquent de la morphologie des cristaux.

II.2.3.1. Compositions et rendements massiques

De même que pour les séries précédentes, les rendements massiques de recristallisation sont très élevés, de l'ordre de 89%, pour toutes les valeurs du rapport CTAB/Si non nulles. En revanche, dès qu'il n'y a plus d'agent structurant dans le milieu, il n'y a plus de recristallisation mais seulement une simple dissolution partielle de la zéolithe. On perd donc plus de matière au cours du traitement et par conséquent le rendement massique diminue à 76%.

Concernant les compositions des différents échantillons, on remarque d'après le Tableau 38, que les rapports Si/Al mesurés par EDX après recristallisation varient entre 46 et 55. On aurait donc tendance à appauvrir le matériau un peu en aluminium au cours de ces traitements de recristallisation. La quantité de tensio-actif dans le milieu ne semble pas avoir d'influence sur les rapports Si/Al des échantillons.

Tableau 38 : Compositions et rendements massiques de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés avec différents rapports CTAB/Si (0,3M TMAOH, 150°C, 5h)

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al Par EDX (at/at)
CBV90A	/	48
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0	76	51
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,041	87	55
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,054	89	53
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,068	87	51
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,082	88	44
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,123	88	46
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,197	87	55

II.2.3.2. Structure cristalline et texture poreuse

Les diffractogrammes aux grands angles des échantillons recristallisés montrent que l'on conserve toujours la structure cristalline de la zéolithe, quelle que soit la quantité de tensio-actif dans le milieu (Figure 65). La largeur et la position des pics restent inchangées, seule l'intensité diminue par rapport à la mordénite de départ. Il n'y a pas de déviation de la ligne de base, donc pas de formation de phase amorphe. L'ordre à grande distance est conservé dans le cristal de zéolithe même dans le cas du traitement sans agent structurant.

Ce dernier résultat est surprenant et montre que la mordénite n'a pas du tout le même comportement que la zéolithe Y. En effet, d'après les résultats décrits par Chal et al. [16], la recristallisation de zéolithe Y en absence de CTAB conduit à la destruction complète de la zéolithe.

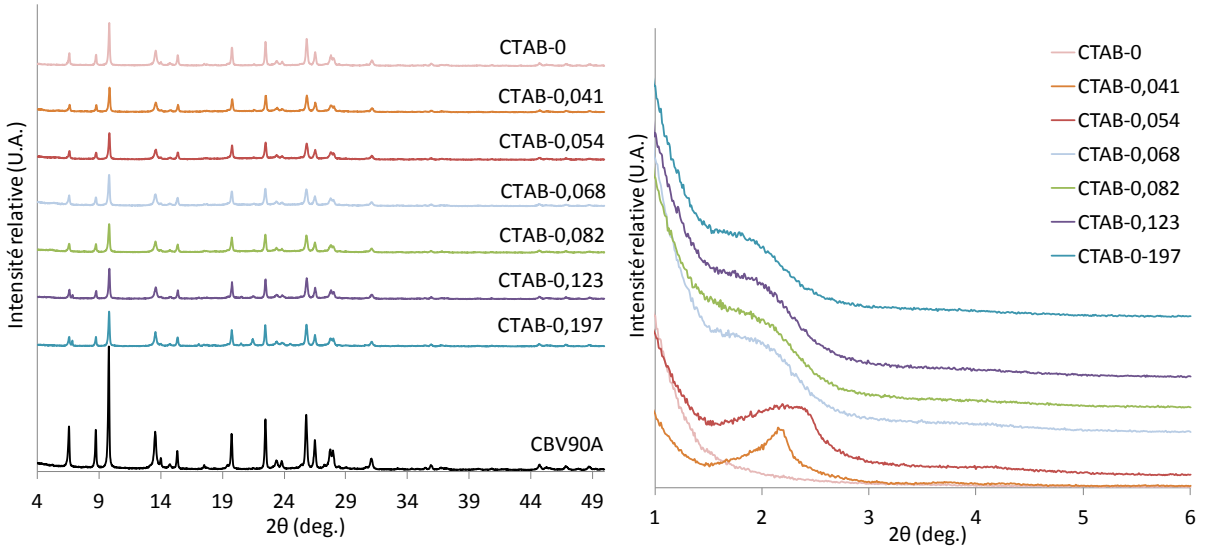


Figure 65 : Diffractogrammes aux grands angles (à gauche) et aux petits angles (à droite) de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés avec différents rapports CTAB/Si (0,3M TMAOH, 150°C, 5h)

Ce sont les diffractogrammes aux petits angles qui vont nous donner des informations sur le processus de formation des mésopores, en fonction de la quantité d'agent structurant (Figure 65). Tout d'abord, on confirme que sans agent structurant, aucune mésoporosité organisée n'est présente dans le matériau, puisqu'aucun pic de diffraction n'est visible aux petits angles. On voit apparaître, pour des quantités de CTAB décroissantes, des pics de mieux en mieux définis, caractéristiques de la présence d'une phase mésostructurée organisée.

Pour la plus petite valeur du rapport CTAB/Si non nulle (CTAB/Si=0,041), le diffractogramme aux petits angles présente un pic étroit à 2,1° 2θ et un autre à 3,7° 2θ. Les rapports de leurs distances de corrélation confirment la formation d'une mésostructure de type hexagonale à deux dimensions ordonnée à longue distance (MCM-41) [1].
L'augmentation du rapport CTAB/Si (CTAB/Si = 0,054) entraîne l'élargissement du premier pic à 2,1° 2θ et son décalage vers les plus petites distances. Pour des rapports CTAB/Si compris entre 0,082 et 0,197, les diffractogrammes des rayons X aux petits angles sont similaires, il n'y a plus qu'un seul pic très large vers 2,3° 2θ.

Il est assez difficile d'expliquer ces changements de structure et d'organisation à grande distance en fonction de la quantité de tensio-actif dans le milieu, qui sont très différentes de celles observées par Chal et al. [16] sur la zéolithe Y.

[1] Détails en annexe C

Néanmoins, nous pouvons dire qu'il semble que pour des quantités faibles d'agent structurant, la recristallisation de la mordénite conduise à la formation d'une phase secondaire de type MCM-41, caractérisée par un pic étroit aux grandes distances (2,1° 2θ). Pour des quantités plus importantes de CTAB (CTAB/Si ≥ 0,082), le développement d'une mésostructure à l'intérieur des cristaux donnerait plutôt un pic large vers 2,3° 2θ, qui se déplacerait vers les petits angles (donc les grandes distances) et diminuerait d'intensité quand le rapport CTAB/Si augmente à 0,197. Une trop grande quantité de tensio-actif ne favoriserait donc pas le développement de la mésoporosité organisée dans les cristaux de mordénite, mais une trop faible quantité conduirait à la formation d'une phase secondaire de type MCM-41.

Les images de microscopie électronique (MEB/MET) confirment l'hypothèse de la présence d'une phase mésoporeuse externe dans les échantillons CTAB-0,041 et CTAB-0,054 (Figure 66). En effet, en plus de la mésoporosité développée dans les cristaux de zéolithes, on distingue entre les cristaux, des « serpentins » typiques de la présence d'une phase hexagonale de type MCM-41. Un rapport CTAB/Si ≥ 0,068 apparaît nécessaire pour avoir des matériaux recristallisés homogènes, monophasiques.

Enfin, les images de MEB de l'échantillon obtenu en l'absence de CTAB montrent des cristaux à la morphologie assez proche de la mordénite de départ, avec cependant la présence d'agglomérats et de cristaux à l'aspect « fondu » suite au traitement (Figure 66). Il est également important de remarquer, que contrairement aux échantillons recristallisés dans les mêmes conditions, 0,3M de TMAOH, 150°C, 5h, mais en présence d'agent structurant, l'échantillon CTAB-0 ne possède aucun cristal sous forme d'aiguilles. Ce changement de morphologie par rapport à la mordénite de départ se produirait donc pendant la phase de recristallisation en présence de l'agent structurant.

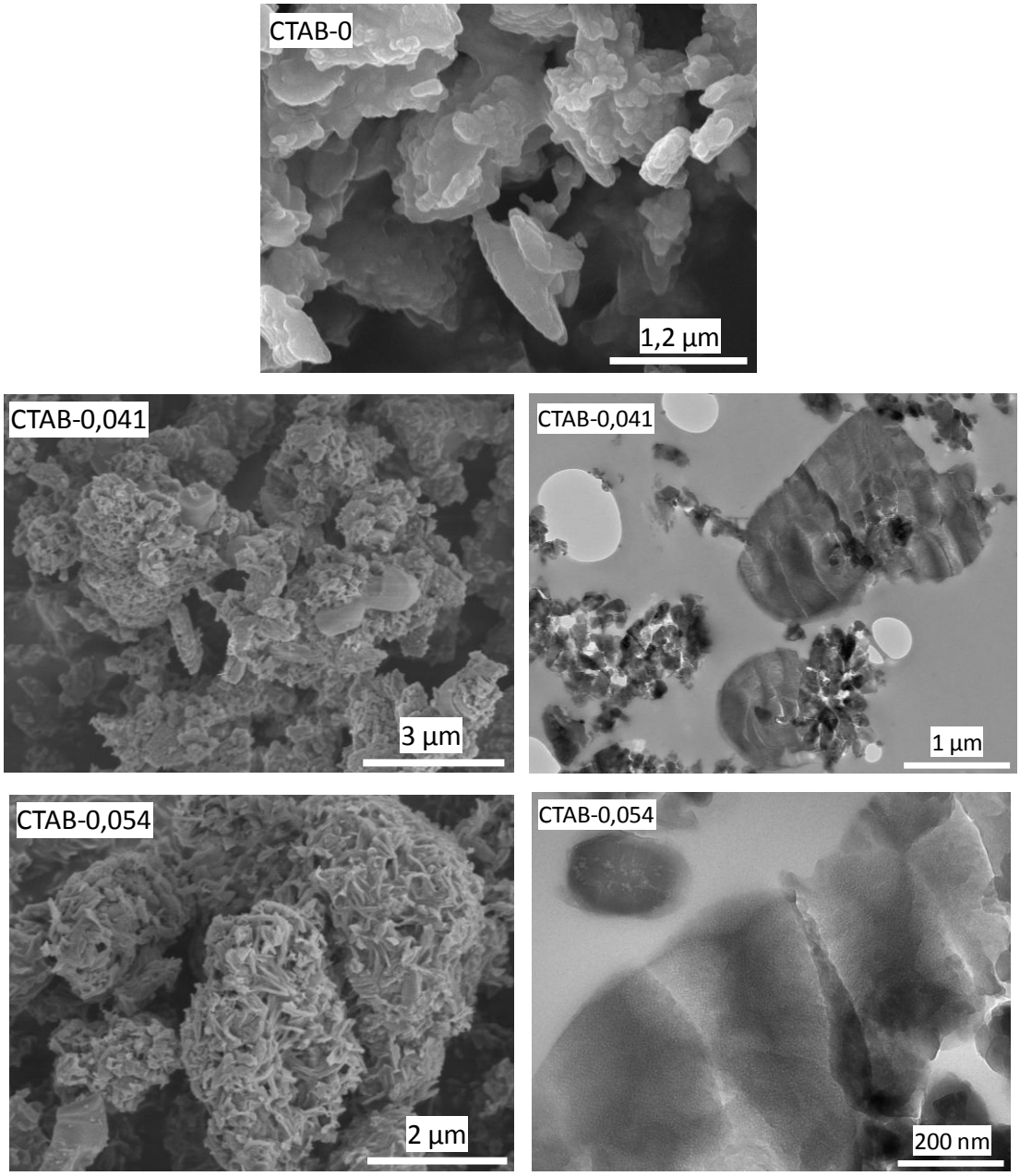


Figure 66 : Images de MEB et MET des échantillons recristallisés avec différents rapports CTAB/Si (0,3M TMAOH, 150°C, 5h)

II.2.3.3. Porosité

D'après les isothermes d'adsorption/désorption d'azote (Figure 67), le développement de mésostructure organisée dans le matériau est favorisé pour des faibles quantités d'agent structurant dans le milieu. Le volume mésoporeux maximal (0,23 ml/g) est obtenu pour l'échantillon D90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,041. Cependant, on sait grâce aux images de microscopie, que ce volume mésoporeux provient en partie des « serpentins » de MCM-41. L'isotherme de cet échantillon est d'ailleurs typique d'un matériau mésoporeux de type

MCM-41, avec une inflexion aux alentours de P/P0=0,42, suivie d'un plateau et d'une hystérésis étroite.

Finalement, le volume mésoporeux le plus élevé obtenu dans le cas d'un matériau homogène, sans phase secondaire purement mésoporeuse, est donc de 0,17 ml/g pour l'échantillon D90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,068 (Tableau 39).

Dans le cas où la recristallisation s'effectue sans CTAB, on voit clairement que la branche d'adsorption de l'isotherme ne présente aucun point d'inflexion caractéristique de la présence d'une mésoporosité organisée. La recristallisation sans agent structurant conduit également à la diminution du volume microporeux, qui correspond à la dissolution partielle de la zéolithe de départ par le TMAOH. Ces résultats confirment qu'il est nécessaire d'avoir un agent structurant dans le milieu, pour pouvoir recristalliser de manière organisée la zéolithe après sa dissolution.

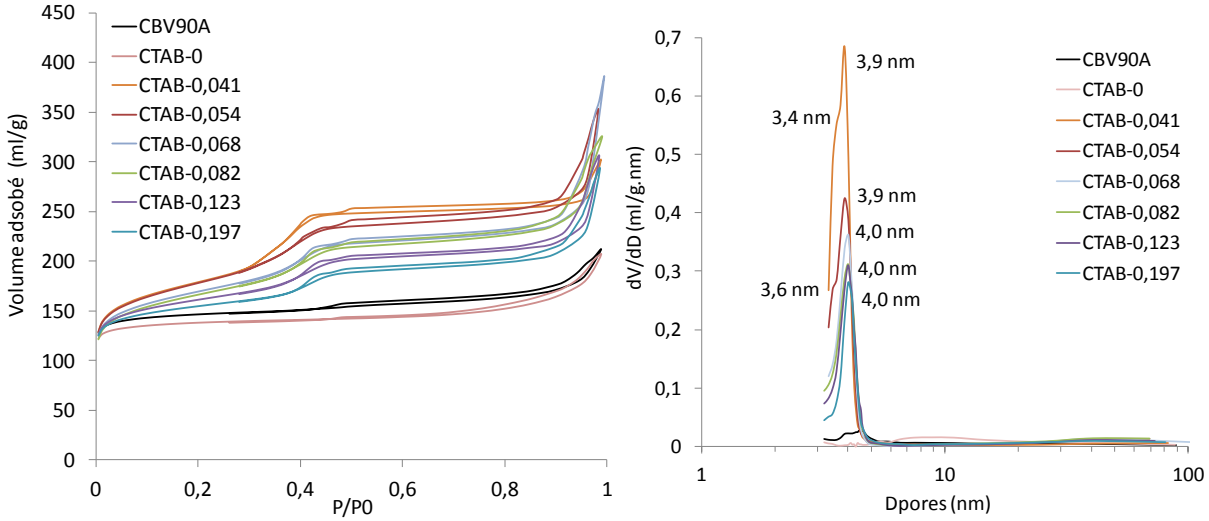


Figure 67 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés avec différents rapports CTAB/Si, 0,3M TMAOH, 150°C, 5h (à gauche) et leurs distributions de taille de mésopores correspondantes (à droite)

Nous confirmons ici que les distributions de tailles de mésopores sont également un outil nous permettant de confirmer la présence d'une phase mésoporeuse organisée externe de type MCM-41, par la présence d'une double distribution de tailles entre 3 et 4 nm (Figure 67). On voit ainsi pour les échantillons ayant des rapports CTAB/Si de 0,041 et 0,054, la présence de cette double distribution, qui correspond aux mésopores présents dans la phase externe (Dpores = 3,4 - 3,6 nm) et aux mésopores présents dans les cristaux de zéolithes (Dpores = 4

nm). Ces doubles distributions ont également été obtenues par la technique de thermodésorption d'alcanes. Ces mesures ont été réalisées par M. Manko à l'Université de Jagiellonian en Pologne, dans le cadre d'une collaboration avec le laboratoire et confirment l'existence de ces doubles distributions[1] de tailles de mésopores (CTAB/Si < 0,068).

Pour tous les échantillons ayant des rapports CTAB/Si supérieurs (CTAB/Si ≥ 0,068), il y a bien la présence d'une distribution monodisperse de petits mésopores (4 nm), prouvant la présence d'une mésostructure organisée au sein des cristaux de zéolithe, contrairement aux échantillons obtenus par dessilication.

Tableau 39 : Caractéristiques poreuses de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés avec différents rapport CTAB/Si (0,3M TMAOH, 150°C, 5h) obtenues par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	Vméso [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	/	0,08	0,28
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0	559	0,17	/	0,10	0,27
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,041*	664	0,15	0,23	0,03	0,40
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,054*	659	0,14	0,20	0,08	0,42
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,068	631	0,14	0,17	0,09	0,40
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,082	620	0,14	0,16	0,09	0,39
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,123	611	0,15	0,13	0,07	0,36
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,197	596	0,16	0,11	0,08	0,35

[a] méthode BET, [b] méthode αs, [c] différence entre Vtot et (Vmicro+Vméso), [d], Volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption, * composite mordénite/MCM-41

La Figure 68 résume l'évolution des caractéristiques texturales des échantillons recristallisés avec différents rapports CTAB/Si. Le volume microporeux reste quasiment constant, quelle que soit la quantité d'agent structurant. La quantité de tensio-actif introduite dans le milieu n'a pas d'influence sur la microstructure.

La présence de CTAB est indispensable à la création de petits mésopores organisés dans le matériau. De plus, en accord avec les données de DRX, de trop grandes quantités d'agent structurant (CTAB/Si > 0,082) ne favorisent pas le développement de ces mésopores.

[1] Détails et résultats de la méthode d'analyse de thermo-désorption d'alcanes en annexe C

Si l'on écarte les deux échantillons composites mordénite/MCM-41, indiqués ici par une étoile dans Figure 68, il apparait que lorsque le rapport CTAB/Si augmente on créé moins de petits mésopores organisés. On peut faire l'hypothèse qu'il existe une dissolution plus faible de la zéolithe parent quand augmente la quantité de tensio-actif dans le milieu.

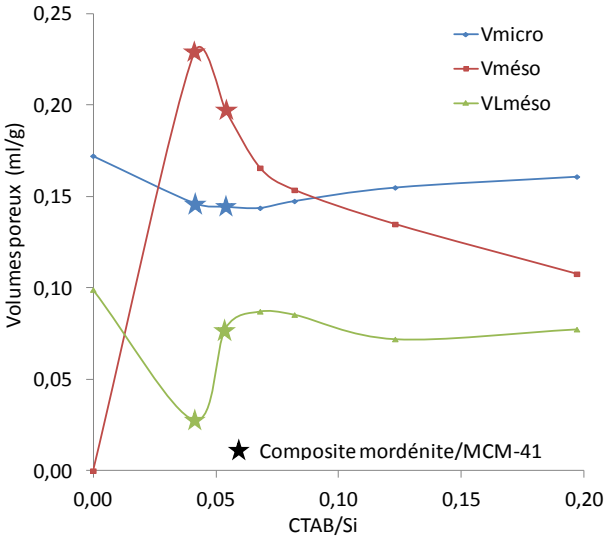


Figure 68 : Evolution des caractéristiques texturales des échantillons recristallisés avec différents rapports CTAB/Si, 0,3M TMAOH, 150°C, 5h (la mordénite de départ n'est pas représentée)

D'après ces analyses, il en résulte que le rapport optimal de CTAB/Si permettant la formation d'un matériau homogène (sans formation d'une phase secondaire de type MCM-41) est entre 0,068 et 0,082 ; ces conditions conduisent à un volume mésoporeux d'environ 0,17 ml/g. La microporosité est de 0,14 ml/g, soit 30% de perte de volume microporeux par rapport à la mordénite de départ. Si l'on se réfère aux résultats obtenus par Chal et al. [16] sur la zéolithe Y, on voit que cet optimum, défini comme le rapport donnant le plus grand volume mésoporeux, se situe dans ce cas entre 0,082 et 0,1. Les volumes poreux obtenus sont alors d'environ 0,09 ml/g pour les micropores, soit 57% de perte de volume microporeux par rapport à la zéolithe Y de départ et de 0,53 ml/g de mésopores.

Finalement, il serait intéressant de savoir si la quantité de tensio-actif introduite dans le matériau peut être reliée au volume mésoporeux créé. Des analyses élémentaires ont été réalisées afin de déterminer la quantité de carbone et d'azote dans le matériau et ainsi en déduire la quantité d'ions CTA^+ et TMA^+ dans la structure et ce, en fonction du rapport CTAB/Si (Tableau 40).

Tableau 40 : Compositions en carbone et azote des échantillons recristallisés avec différents rapports de CTAB/Si

Nom de l'échantillon	Rapport C/N	CTA^+ (% massique)	TMA^+ (% massique)	Matière organique * (% massique)
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0	5	0,0	4,8	4,8
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,041	14	17,6	2,0	19,6
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,054	16	21,2	1,6	22,8
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,068	15	21,1	2,0	23,1
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,082	15	20,4	1,8	22,1
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,123	14	17,7	2,2	19,9
R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,197	14	19,0	2,4	21,4

* somme des pourcentages massiques de CTA^+ et TMA^+

L'évolution des proportions massiques de CTA^+ et de TMA^+ dans le matériau en fonction du rapport CTAB/Si est représentée Figure 69. On remarque dans un premier temps que les ions CTA^+ sont en concurrence avec les ions TMA^+. En effet, en l'absence de tensio-actif la proportion massique de TMA^+ est autour de 5%, alors que dès que le CTAB est introduit, la proportion massique de TMA^+ diminue et reste stable aux environs de 2%.
La proportion massique de CTA^+ augmente dans le matériau quand augmente le rapport CTAB/Si, jusqu'à atteindre un maximum à 21%. La quantité de CTA^+ diminue par la suite en accord avec la diminution du volume mésoporeux observée précédemment par adsorption/désorption d'azote.

Les mêmes évolutions sont observées dans le cas de la recristallisation avec la zéolithe Y [16]. Cependant, les quantités de matière organique introduites dans le matériau sont plus importantes. Le pourcentage massique de CTA^+ introduit dans le matériau pour un rapport CTAB/Si = 0,082 est de 28% pour la zéolithe Y, au lieu de 20% avec la mordénite. L'introduction de CTA^+ dans la mordénite est plus limitée que dans la zéolithe Y, ce qui est à relié avec le plus faible développement de mésoporosité dans la mordénite par rapport à la zéolithe Y.

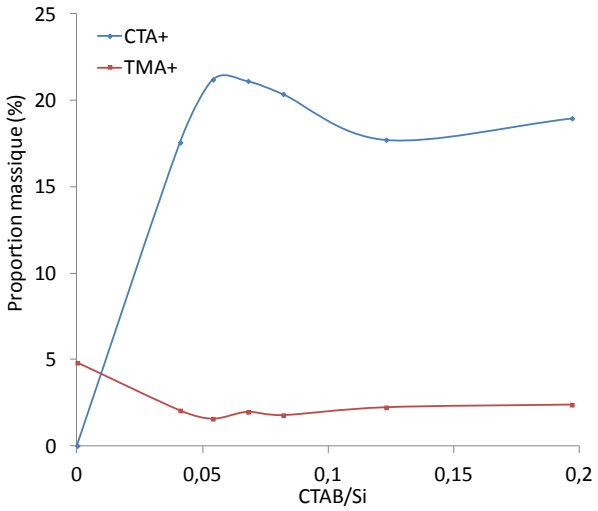


Figure 69 : Proportions massiques de CTA^+ et TMA^+ des échantillons recristallisés avec différents rapports CTAB/Si (0,3M TMAOH, 150°C, 5h)

Conclusion

L'étude de la variation du rapport CTAB/Si a confirmé que la présence d'agent structurant dans le milieu était indispensable à la création de mésopores organisés dans la zéolithe. Quel que soit le rapport CTAB/Si utilisé, la structure cristalline du matériau est conservée, on en déduit que l'agent structurant n'agit pas sur la microporosité de la mordénite.

Nous avons montré que le rapport optimal de CTAB/Si se situe entre 0,068 et 0,082, si l'on vise un matériau homogène, avec un maximum de volume mésoporeux, pour une perte minimale de volume microporeux. En effet, pour des valeurs inférieures du rapport CTAB/Si, on a la formation de mésopores externes dans une phase de type MCM-41 et pour des valeurs supérieures, on a tendance à diminuer le volume mésoporeux formé.

Finalement, pour savoir si ce rapport optimal pouvait être généralisé à toutes les conditions de recristallisation, la même étude a été réalisée à 0,3M TMAOH, 130°C et 20h[1]. On obtient effectivement des résultats identiques, avec des matériaux composites pour un rapport CTAB/Si < 0,068 et une diminution du volume mésoporeux formé pour un rapport CTAB/Si > 0,082. Le volume microporeux reste constant quelle que soit la quantité de tensio-actif utilisée.

[1] Détails en annexe C

II.2.4. Variation du rapport Si/Al

Dans les dernières séries de traitement de recristallisation, nous avons fait varier le rapport Si/Al de la mordénite de départ. En partant de la CBV21A (Si/Al = 13) et sur la base des résultats précédents, nous avons fait varier la concentration de TMAOH et la température de recristallisation (130 et 150°C). Le temps de traitement a été fixé à 20h ainsi que le rapport CTAB/Si à 0,082. Les conditions opératoires sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 41 : Conditions opératoires utilisées pour les traitements de recristallisation à partir de la CBV21A, avec différentes concentrations de TMAOH à 130 et 150°C pendant 20h

n° de série	1	2
Si/Al de départ (at/at)	13	13
CTAB/Si (at/at)	0,082	0,082
Temps de traitement (h)	20	20
Nature de la base	TMAOH	TMAOH
Concentration de la base (mol/L)	0,2 0,6 1 2	0,2 0,6 1 2
Température du traitement (°C)	130	150

Nous avions, dans un premier temps, utilisé les mêmes gammes de concentrations de TMAOH qu'avec la CBV90A. Aucune mésoporosité n'a cependant été observée jusqu'à 0,3M. Nous avions effectivement vu en dessilication que la mordénite CBV21A, avec son rapport Si/Al plus faible, était plus difficile à dissoudre que la CBV90A. C'est la raison pour laquelle nous avons par la suite progressivement augmenté la basicité de la solution de TMAOH pour les traitements de recristallisation.

II.2.4.1. Compositions et rendements massiques

Pour des concentrations inférieures à 1M de TMAOH, la composition des échantillons recristallisés reste de nouveau très proche de la zéolithe de départ et les rendements massiques sont très élevés. Par contre, pour des concentrations de 1 ou 2M de TMAOH, on voit que le rapport Si/Al est divisé par deux par rapport à la CBV21A, montrant une extraction massive

de silice. Les rendements massiques sont effectivement plus bas aux fortes concentrations basiques, la dissolution de la zéolithe est beaucoup plus importante dans ces conditions de forte basicité.

Tableau 42 : Compositions et rendements massiques des échantillons de mordénite CBV21A recristallisées avec différentes concentrations de TMAOH (130 et 150°C, 20h)

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al Par EDX (at/at)
CBV21A	/	13
R21-0,2TMA-130-20	87	12
R21-0,6TMA-130-20	76	11
R21-1TMA-130-20	74	7
R21-2TMA-130-20	48	6
R21-0,2TMA-150-20	90	12
R21-0,6TMA-150-20	81	11
R21-1TMA-150-20	74	11
R21-2TMA-150-20	60	6

II.2.4.2. Structure cristalline

D'après les diffractogrammes aux grands angles de la Figure 70, on commence à observer une réduction de la taille des domaines cristallins à partir de 0,6M de TMAOH. A 2M de TMAOH, le signal de la zéolithe est considérablement réduit et la déviation de la ligne de base entre 15 et 30 °2θ suggère l'apparition de phase amorphe dans le matériau.

Aux petits angles, le pic caractéristique de la présence d'une phase mésostructurée n'apparaît qu'à partir de 0,6M de TMAOH et s'intensifie quand augmente la concentration. Une forte remontée du signal aux petits angles (1,4 °2θ) est notamment visible pour l'échantillon R21-2TMA-150-20.

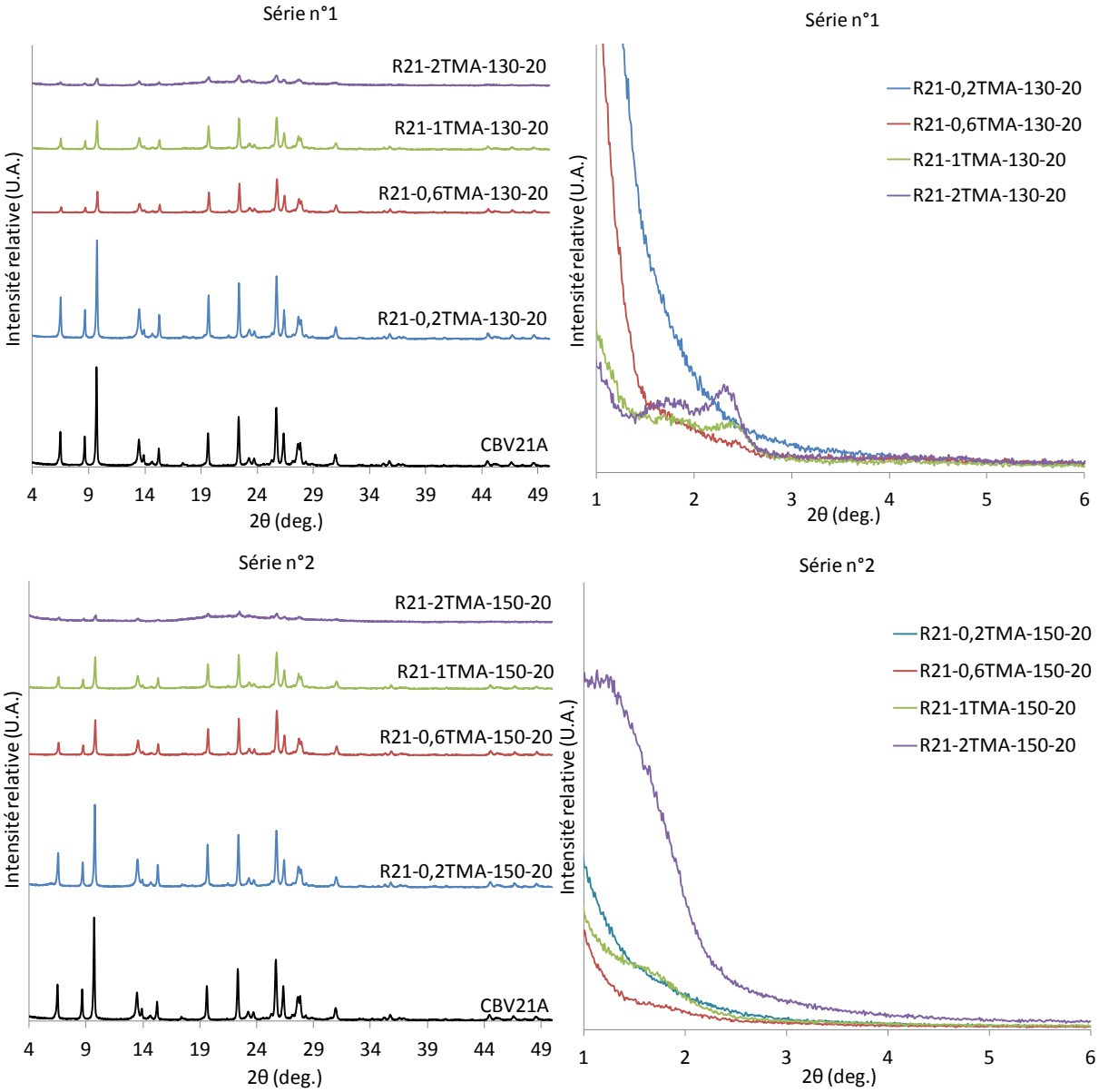


Figure 70 : Diffractogrammes aux grands angles (à gauche) et aux petits angles (à droite) de la mordénite CBV21A et des échantillons recristallisés avec différentes concentrations de TMAOH. Série n°1 : 130°C, 20h, série n°2 150°C, 20h

II.2.4.3. Porosité

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des deux séries confirment les observations précédentes, la mésoporosité organisée n'apparaît vraiment qu'au-delà de 1M de TMAOH (Figure 71). Pour la série n°1 à 130°C, on observe un écart important entre l'échantillon à 1M et celui à 2M de TMAOH. L'allure de l'isotherme et sa distribution de taille de mésopores centrée à 3,6 nm nous font penser que l'échantillon R21-2TMA-130-20 est un matériau composite zéolithe/MCM-41. Pourtant, les images de microscopie électronique à balayage et

transmission ne montrent aucun signe de la présence de structure mésoporeuse de type MCM-41 (Figure 72). On voit par contre sur les images de MET, des cristaux de zéolithes beaucoup plus mésostructurés que ceux observés précédemment avec la mordénite CBV90A. La microscopie étant une méthode locale, on ne peut cependant pas affirmer avec certitude que ce matériau est réellement homogène.

A 150°C, et à la concentration de 2M de TMAOH, bien que la marche caractéristique de mésoporosité monodispersée soit moins importante, la distribution de taille de mésopores est beaucoup plus étroite, révélant une meilleure organisation de la porosité (Figure 71). On voit ensuite, sur les images de MEB, que cette mésoporosité organisée provient de la présence d'une phase externe mésoporeuse de type MCM-41 (Figure 72).

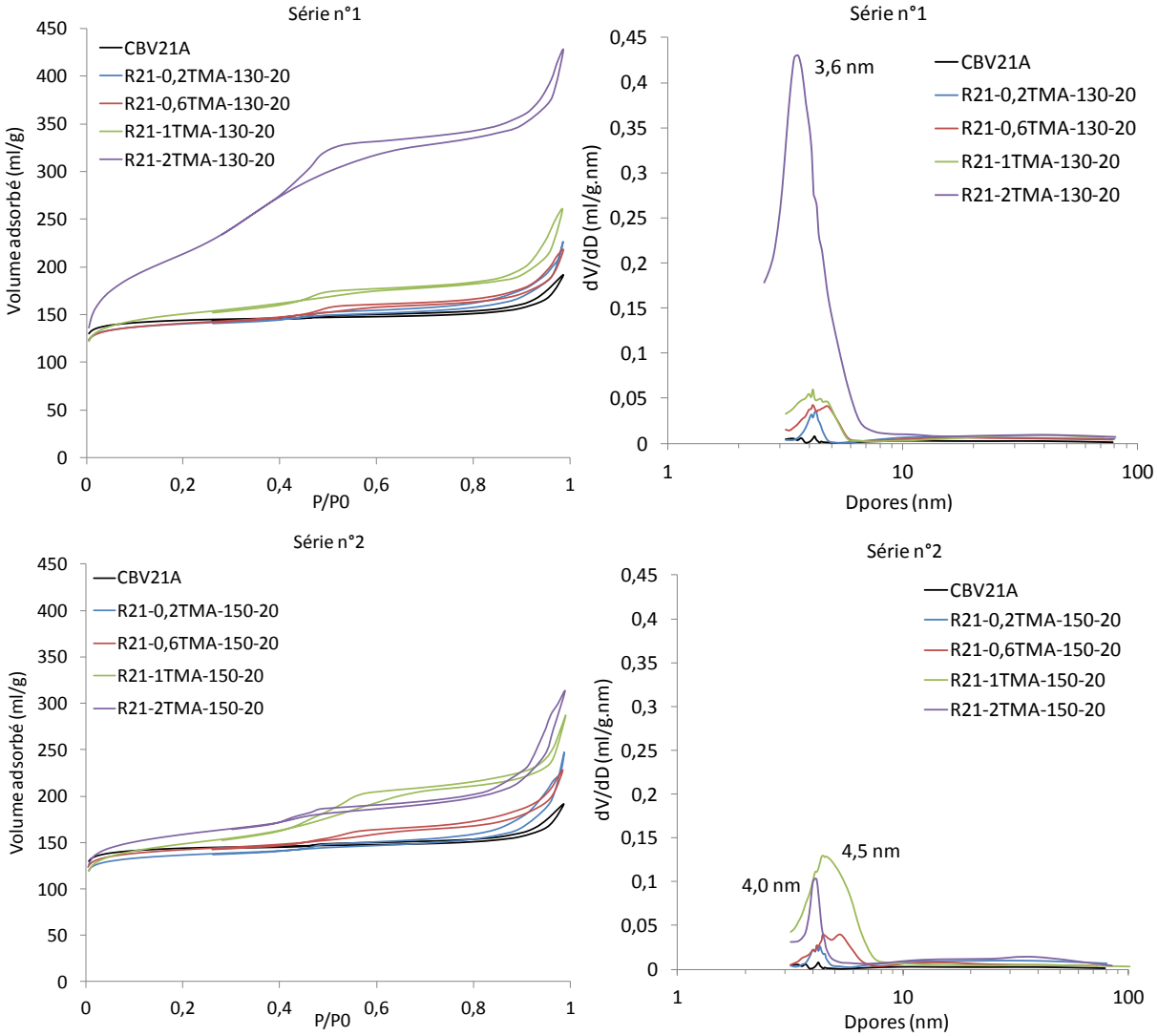


Figure 71 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV21A et des échantillons recristallisés avec différentes concentrations de TMAOH (à gauche) et leurs distributions de tailles correspondantes (à droite). Série n°1 : 130°C, 20h, série n°2 150°C, 20h

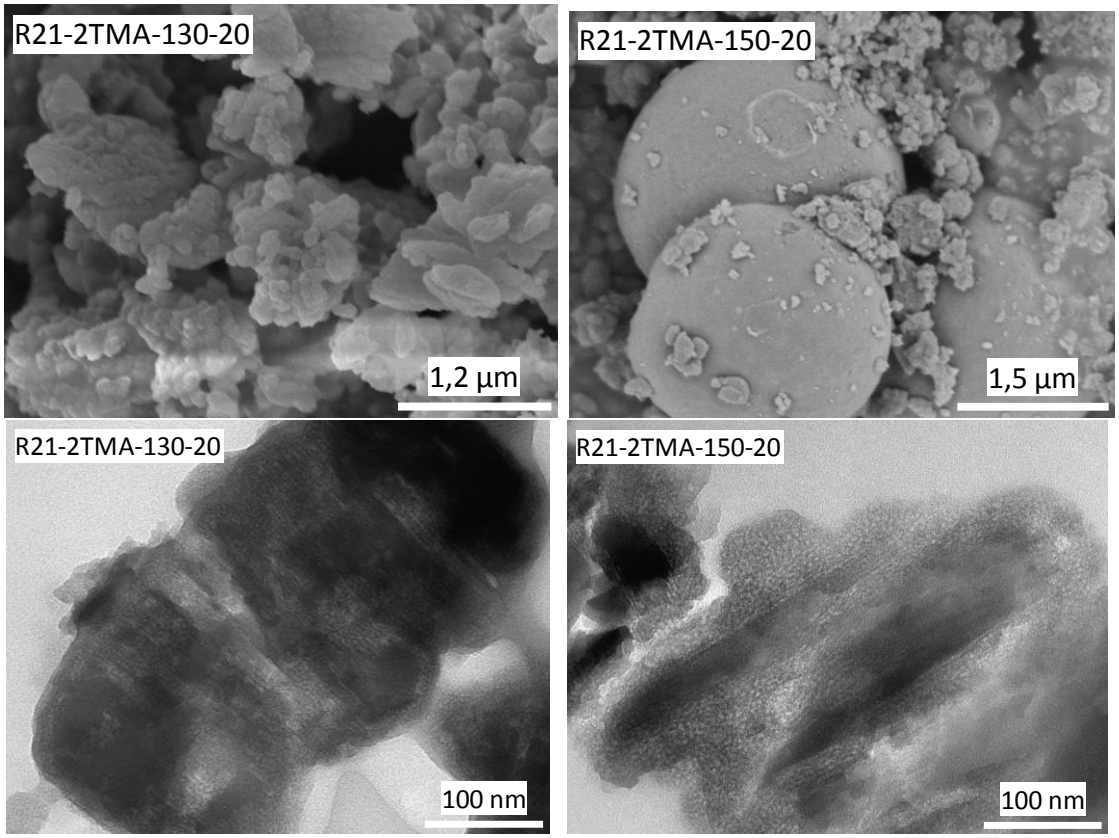


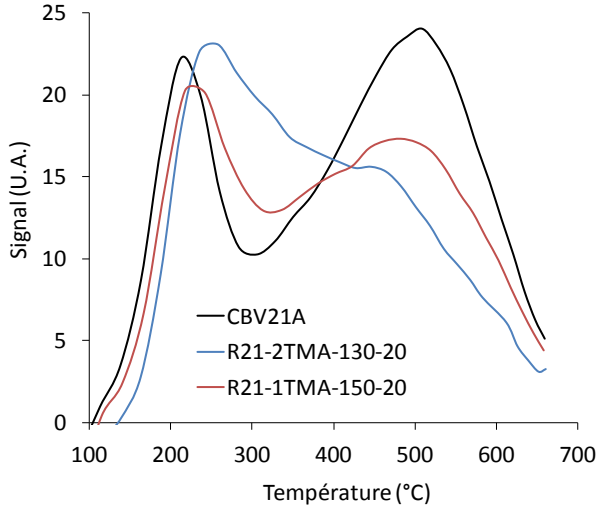
Figure 72 : Images de MEB et MET des échantillons de mordénite CBV21A recristallisés à 2M de TMAOH, 130 ou 150°C, 20h

Tableau 43 : Caractéristiques poreuses de la mordénite CBV21A et des échantillons recristallisés avec différentes concentrations de TMAOH (130 et 150°C, 20h) obtenues par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	Vméso [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV21A	587	0,21	/	0,04	0,25
R21-0,2TMA-130-20	562	0,17	0,04	0,08	0,29
R21-0,6TMA-130-20	562	0,17	0,05	0,07	0,29
R21-1TMA-130-20	580	0,15	0,09	0,08	0,32
R21-2TMA-130-20	776	0,11	0,34	0,12	0,57
R21-0,2TMA-150-20	546	0,17	0,03	0,09	0,29
R21-0,6TMA-150-20	567	0,17	0,04	0,08	0,30
R21-1TMA-150-20	570	0,15	0,11	0,10	0,36
R21-2TMA-150-20	610	0,15	0,09	0,14	0,38

[a] méthode BET, [b] méthode αs, [c] différence entre Vtot et (Vmicro+Vméso), [d], Volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

II.2.4.4. Acidité



Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Acidité totale (mmol/g)
CBV21A	13	0,98
R21-2TMA-130-20	6	0,76
R21-1TMA-150-20	11	0,87

Figure 73 : Distributions des sites acides forts et faibles de la mordénite CBV21A et des échantillons recristallisés R21-2TMA-130-20 et R21-1TMA-150-20

Une partie des sites acides forts de la zéolithe de départ ont été perdus dans les échantillons recristallisés à forte basicité, d'après les profils d'acidité représentés sur la Figure 73. On remarque également que le pic de désorption des sites acides faibles des échantillons recristallisés se déplace vers les plus hautes températures, pouvant indiquer une augmentation de la force de ces sites acides faibles. Le profil d'acidité de l'échantillon R21-2TMA-130-2 est semblable à celui d'une silice-alumine amorphe. C'est en effet cohérent avec les observations faites précédemment grâce aux autres méthodes de caractérisation, avec notamment la perte de cristallinité observée en diffraction des rayons X.

Conclusion

De même que pour la série de traitement de dessilication à partir de CBV21A, il est nécessaire d'augmenter fortement la concentration basique du traitement de recristallisation pour voir apparaître la mésoporosité organisée. Avec des concentrations faibles (< 1M TMAOH), le taux de dissolution de la zéolithe doit être trop faible pour produire suffisamment de silice/alumine en solution et former des assemblages avec les micelles de tensio-actif pour être recristallisées par la suite lors du traitement hydrothermique.

Il est important de noter que même avec ces températures de recristallisation élevées et ces fortes basicités (1 et 2M TMAOH), cette mordénite ne subit pas de changement morphologique de ses cristaux sous forme d'aiguilles. La composition chimique du milieu, en

particulier les teneurs en silicium et aluminium qui sont très différentes de l'autre mordénite, rend compte de cette observation. Il a en effet été montré dans la littérature que la composition chimique du mélange de départ, ainsi que la nature des sources de silice et d'alumine, influencent fortement la géométrie des cristaux lors de la synthèse de mordénite [13-15].

D'autre part, la phase secondaire mésoporeuse de type MCM-41 ne se forme, a priori, que dans les conditions les plus sévères de traitement, c'est-à-dire, 150°C, 2M de TMAOH, 20h. Sous réserve que l'échantillon R21-2TMA-130-20 soit bien homogène et ne contienne pas cette phase secondaire, ce serait l'échantillon de notre étude avec le plus grand volume mésoporeux créé : 0,34 ml/g avec une conservation relativement bonne de la microporosité : 0,11 ml/g. L'utilisation d'une telle concentration basique donne cependant lieu à un rendement massique faible pour un traitement de recristallisation, seulement 48%.

Conclusion

Au travers des différentes séries de traitements décrites dans ce chapitre, nous avons pu voir que le mécanisme de recristallisation de la mordénite s'avère complexe. Comparée à la zéolithe Y, la recristallisation de mordénite est beaucoup plus délicate. La plupart des travaux de la littérature rapportent d'ailleurs l'obtention de matériaux composites mixtes mordénite/mésoporeux de type MCM-41. Ce sont les conditions opératoires, concentration basique, temps et température de recristallisation, qui déterminent la texture finale du matériau recristallisé.

A fortes concentrations (supérieures à 0,3M pour la CBV90A, 2M pour la CBV21A), se forme une phase secondaire mésoporeuse amorphe de type MCM-41. Cette phase externe est mise en évidence par microscopie électronique à balayage ou transmission, mais également à l'aide des distributions de tailles de mésopores. En effet, nous avons remarqué que pour les matériaux composites, il y avait la présence d'une double distribution de tailles de mésopores à 3 et 4 nm, correspondant respectivement aux mésopores de la phase mésoporeuse de type MCM-41 et aux mésopores intra-cristallins de zéolithes.

Pour des températures élevées (130°C avec 0,3M TMAOH, 20h et 150°C), on observe un changement de morphologie des cristaux de mordénite, sous la forme d'aiguilles non mésoporeuses, proche de la morphologie de la mordénite naturelle. La formation de ces aiguilles est caractéristique d'une cristallisation sous faible saturation. On crée alors une forme de mordénite très stable, qui croît en solubilisant la phase mésoporeuse de type MCM-41 puis les cristaux de mordénite « granulaire » (états métastables), en accord avec les lois de croissance cristalline.

Nous avons tout de même réussi dans cette étude, à identifier les conditions opératoires permettant de créer des mordénites micro-mésoporeuses, pour lesquelles micro et mésopores sont présents dans un même grain, sans phase secondaire purement mésoporeuse.

La présence d'une phase mésoporeuse organisée à grande distance dans nos matériaux recristallisés est caractérisée en DRX par la présence d'un pic de diffraction aux petits angles. Ce pic s'affine en fonction du temps de traitement, indiquant une amélioration de l'organisation de la mésostructure. C'est grâce à la tomographie 3D que nous avons pu localiser avec précision cette mésostructure dans le volume du cristal de mordénite. Elle se trouve à la périphérie du cristal en un film plus ou moins épais en fonction des conditions de

recristallisation, et à l'intérieur du cristal, à l'emplacement des anciens grands mésopores de désalumination ou de ceux formés au cours de l'étape de dissolution partielle de la zéolithe. La mésoporosité créée n'est pas reliée en totalité à la surface externe. Cette mésoporosité de type vermiculaire donne lieu à une distribution de tailles de pores monodisperses à 4 nm.

Pour obtenir un volume mésoporeux maximal dans ces matériaux homogènes, nous avons montré pour la mordénite CBV90A, que la quantité d'agent structurant dans le milieu était également un paramètre à prendre en compte. Le rapport optimal de CTAB/Si, indépendant des conditions opératoires, se situe entre 0,07 et 0,08.

Les mordénites micro-mésoporeuses obtenues à partir de la CBV90A par recristallisation ont conservé la structure cristalline, le rapport Si/Al et l'acidité de la mordénite de départ. Comme pour la dessilication, ces caractéristiques sont fortement dépendantes de la basicité de la solution utilisée pour le traitement. Ainsi, pour la mordénite CBV21A, qui nécessite des concentrations basiques beaucoup plus élevées pour être partiellement dissoute lors de la recristallisation (1 à 2M de TMAOH), on observe une amorphisation importante du matériau et une diminution du rapport Si/Al par un facteur deux. Avec cette zéolithe aucun changement de morphologie des cristaux sous forme d'aiguilles n'est observé, montrant que le rapport Si/Al de la mordénite de départ a une forte influence sur les résultats de recristallisation.

Afin de situer nos travaux par rapport à la littérature, nous avons comparé nos résultats avec ceux rapportés dans une revue récente d'Ivanova et al. [10] sur les différentes voies de préparation de zéolithes micro-mésoporeuses par recristallisation. Nous avons vu, dans la Partie 1 de ce manuscrit concernant l'étude bibliographique, que l'équipe d'Ivanova et al. propose une classification des matériaux recristallisés en trois groupes, en fonction de leur texture et des conditions de traitement. Pour résumer, le premier groupe RZEO-1 rassemble les zéolithes recouvertes d'une phase mésoporeuse sous la forme d'un film à la surface externe. Le deuxième groupe RZEO-2 comprend les matériaux composites constitués de deux phases : zéolithe et matériau mésoporeux. Le dernier groupe, RZEO-3, correspond à des matériaux mésoporeux ayant des petits fragments de zéolithes dans leurs murs.

Ainsi, selon leur description, nous pouvons classer nos matériaux composites mordénites/MCM-41, obtenus à basse température ou forte concentration basique, dans la catégorie RZEO-2. C'est la catégorie RZEO-1 qui se rapproche ensuite le plus de nos mordénites à micro-mésoporosité co-localisées, sans toutefois correspondre totalement.

Le Tableau 44 reprend les conditions opératoires rapportées dans la revue pour la catégorie RZEO-1 et les conditions opératoires de notre étude pour la synthèse de mordénites micro-mésoporeuses. La procédure de recristallisation par étapes diffère de la recristallisation simultanée par l'ajout d'une étape de dissolution partielle de la zéolithe, en présence de l'agent structurant, avant l'étape de recristallisation sous conditions hydrothermiques.

Tableau 44 : Comparaison des conditions opératoires du traitement de recristallisation des matériaux de la catégorie RZEO-1 et des mordénites micro-mésoporeuses de notre étude

Conditions	Ivanova et al.		Notre étude
Si/Al de la zéolithe de départ	10-100		48
Procédure	par étapes	simultanée	par étapes
Alcalinité/masse de zéolithe : OH/ZEO (mol/g)	0,002-0,005	0,007-0,02	0,0006-0,0017
Durée de l'étape de dissolution et température	0,5-1 h / 25-40°C	/	0.5 h / 25°C
Quantité d'agent structurant/masse de zéolithe (mol/g)	0,003-0,006	0,001-0,003	0,0014
Température du traitement hydrothermique (°C)	100-110	100-150	110-150
Ajustement du pH	oui	non	non

Le Tableau 44 met en valeur plusieurs différences entre nos matériaux et ceux obtenus dans la littérature. Tout d'abord, on remarque que notre rapport alcalinité/masse de zéolithe est inférieur à celui de la littérature, quelle que soit la procédure choisie, nous sommes donc dans des conditions plus douces de traitement. Concernant les autres conditions opératoires (quantité de tensio-actif, température du traitement hydrothermique, ajustement du pH) nous constatons que nos conditions sont plutôt proches de celles utilisées dans la procédure simultanée rapportée dans la revue. Le protocole de recristallisation de notre étude est donc un mélange des conditions des différents travaux de la littérature.

D'après la revue, la plupart des matériaux de la catégorie RZEO-1 possèdent uniquement une fine couche mésoporeuse à la surface des cristaux de zéolithe. Deux équipes rapportent tout de même la création de matériaux avec une mésoporosité vermiculaire intra-cristalline, mais sur zéolithe Y [12, 17]. Nous sommes donc les premiers à proposer la création de mordénites micro-mésoporeuse avec une mésoporosité intra-cristalline en plus de la couche mésoporeuse à la surface externe. Contrairement à ce qui est revendiqué pour les matériaux RZEO-1, nos mordénites recristallisées possèdent un pic de corrélation aux petits angles par diffraction des rayons X, caractéristique d'une organisation à grande distance. La mésoporosité créée dans nos mordénites est donc (méso)structurée.

Des analyses par RMN de l'aluminium ont été rapportées dans la littérature pour vérifier la présence d'une phase éventuellement moins ordonnée après recristallisation, composée de sites d'aluminium hexa-coordonés. D'après les résultats d'Ivanova et al. il existe bien une contribution des sites d'aluminium hexa-coordinés après recristallisation, même dans les matériaux de la catégorie RZEO-1 [2].

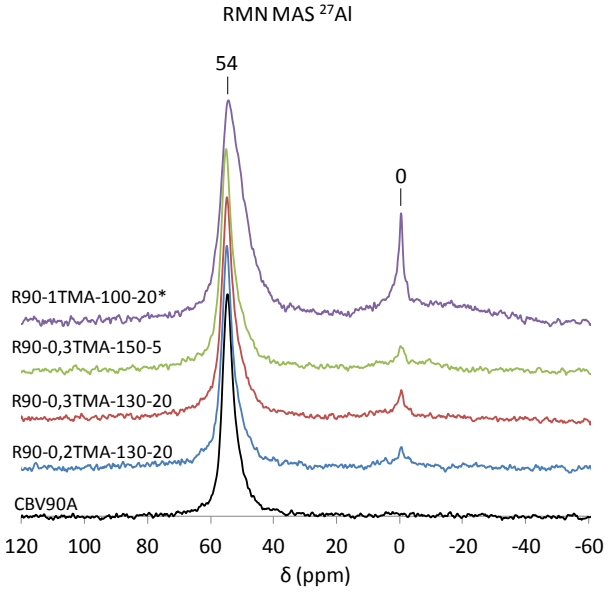


Figure 74 : Spectre RMN MAS ^{27}Al de la mordénite de départ CBV90A et des échantillons recristallisés (* matériau composite mordénite/MCM-41)

La Figure 74 représente les spectres RMN de l'aluminium de la mordénite de départ et de plusieurs échantillons recristallisés dans différentes conditions opératoires. Nous pouvons voir qu'il n'y a quasiment pas d'aluminium hexa-coordiné (0 ppm) après recristallisation dans les matériaux décrits précédemment comme étant micro-mésoporeux, sans phase secondaire purement mésoporeuse (R90-0,2TMA-130-20, R90-0,3TMA-130-20, R90-0,3TMA-150-5). Dans les échantillons recristallisés à T ≥ 130°C, la largeur du pic à 54 ppm (aluminium tétra-coordiné du réseau de la zéolithe) reste également identique à celle de la mordénite de départ dans ces échantillons. Seul le matériau composite (R90-1TMA-100-20) possède un pic plus intense à 0 ppm et montre un élargissement visible du pic à 54 ppm, confirmant la présence d'une phase moins ordonnée dans le matériau.

D'après ces résultats, nous pouvons faire l'hypothèse que la phase mésoporeuse de nos échantillons recristallisés est cristalline, comme on l'a déjà observé dans une étude récente, réalisée en interne au laboratoire en collaboration avec O. Ersen de l'ICPMS, par tomographie 3D et micro-diffraction, pour la zéolithe Y.

Finalement, pour résumer ce chapitre sur la recristallisation, un schéma récapitulatif Figure 75, représente les différentes textures obtenues en fonction des conditions opératoires. Nous avons également ajouté les résultats de dessilication, afin d'établir une cartographie complète des textures qu'il est possible d'obtenir par ces deux voies différentes de création de mésopores au sein de la zéolithe de départ.

Sur la base de ce schéma, nous avons choisi plusieurs matériaux de textures et d'acidités différentes pour être évalués en catalyse dans la réaction d'oligomérisation du pentène. Ces matériaux ont été reproduits en grande échelle (8g pour la dessilication et 6g pour la recristallisation) et leurs caractéristiques sont présentées dans le chapitre suivant.

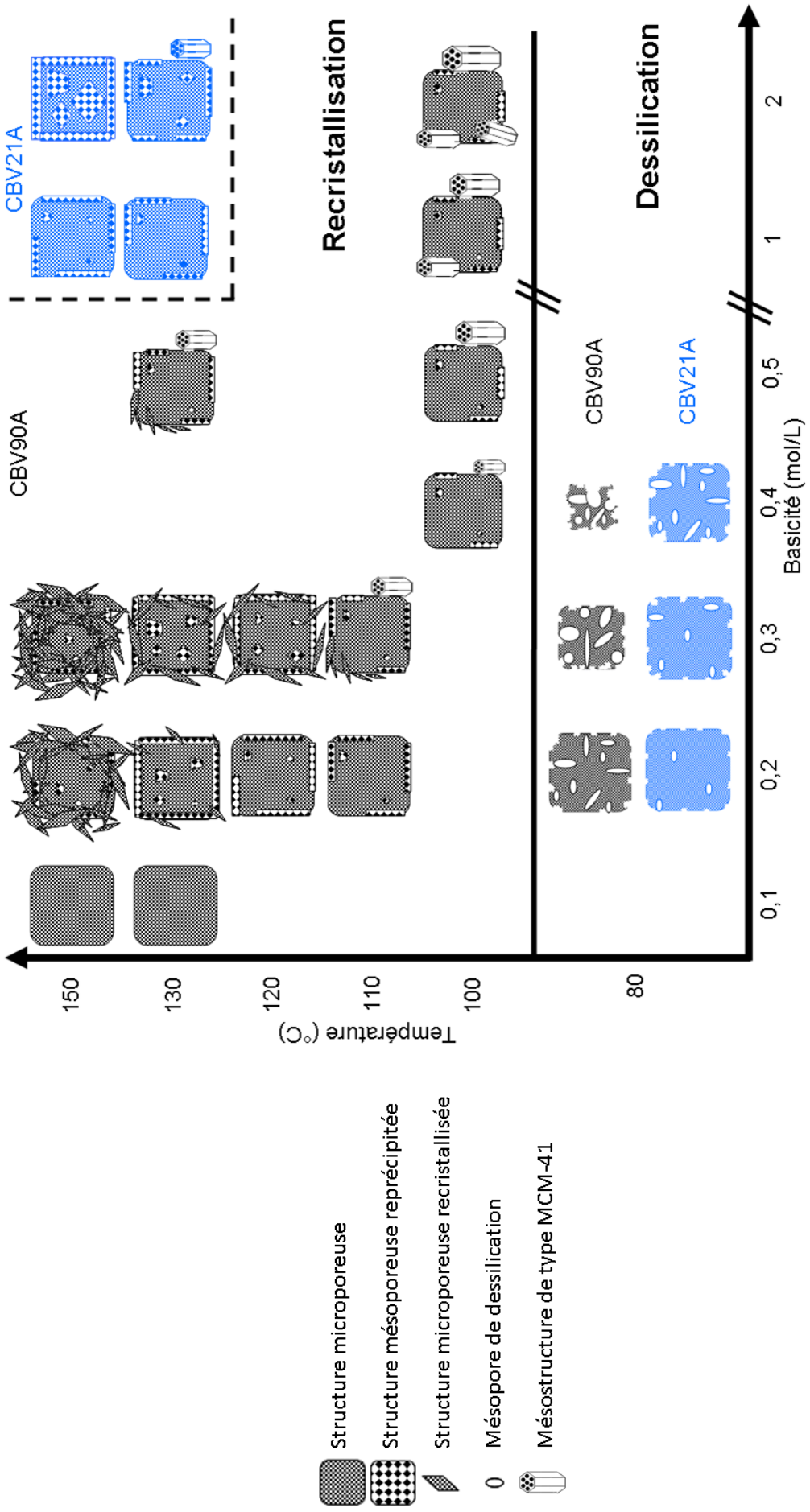


Figure 75 : Schéma récapitulatif des textures obtenues après recristallisation et dessilication des mordénites CBV90A et CBV21A en fonction des conditions opératoires

Références bibliographiques

[1] Y. Goto, Y. Fukushima, P. Ratu, Y. Imada, Y. Kubota, Y. Sugi, M. Ogura, M. Matsukata, Mesoporous Material from Zeolite, Journal of Porous Materials, 9 (2002) 43–48.
[2] I.I. Ivanova, A.S. Kuznetsov, V.V. Yuschenko, E.E. Knyazeva, Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts, Pure and Applied Chemistry, 76 (2004) 1647–1658.
[3] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan, Synthesis, characterization, and catalytic properties of stable mesoporous molecular sieve MCM-41 prepared from zeolite mordenite, Journal of Solid State Chemistry, 177 (2004) 4800-4805.
[4] J.Y. Ying, J. Garcia Martinez, Mesostructured zeolitic materials, and methods of making and using the same, Massachusetts Institute Of Technology, US, (2005), Patent n° US 2005/0239634 A1
[5] S. Wang, T. Dou, Y. Li, Y. Zhang, X. Li, Z. Yan, A novel method for the preparation of MOR/MCM-41 composite molecular sieve, Catalysis Communications, 6 (2005) 87-91.
[6] I.I. Ivanova, A.S. Kuznetsov, E.E. Knyazeva, F. Fajula, F. Thibault-Starzyk, C. Fernandez, J.P. Gilson, Design of hierarchically structured catalysts by mordenites recrystallization: Application in naphthalene alkylation, Catalysis Today, 168 (2011) 133-139.
[7] J. Garcia Martinez, Mesostructured zeolitic materials, and methods of making and using the same, Massachusetts Institute of Technology, US, (2006),WO 2006/031259 A2
[8] J. Garcia Martinez, Methods for making mesostructured zeolitic materials, Rive Technology, US, (2008),US 2008/0138274 A1
[9] J. Garcia Martinez, M.M. Johnson, Methods of recovery of pore-forming agents for mesostructured materials, Rive Technology, US, (2009),US 2009/0110631 A1
[10] I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva, Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications, Chemical Society Reviews, 42 (2013) 3671-3688.
[11] V.V. Ordomsky, V.Y. Murzin, Y.V. Monakhova, Y.V. Zubavichus, E.E. Knyazeva, N.S. Nesterenko, I.I. Ivanova, Nature, strength and accessibility of acid sites in micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of zeolite BEA, Microporous and Mesoporous Materials, 105 (2007) 101-110.
[12] R. Chal, T. Cacciaguerra, S. Van Donk, C. Gerardin, Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals, Chemical communications, 46 (2010) 7840-7842.
[13] P. Bodart, J.B. Nagy, Z. Gabelica, E.G. Derouane, Study of Mordenite Crystallization III: Factors Governing Mordenite Synthesis, Studies in Surface Science and Catalysis, 18 (1984) 125-132.
[14] L. Zhang, A.N.C.v. Laak, P.E.d. Jongh, K.P.d. Jong, Synthesis of large mordenite crystals with different aspect ratios, Microporous and Mesoporous Materials, 126 (2009) 115-124.
[15] G.J. Kim, W.S. Ahn, Direct Synthesis and Characterization of high-SiO2-content mordenites, Zeolites, 11 (1991) 745-750.
[16] R. Chal, Préparation de matériaux zéolithiques à mesoporosité contrôlée à l'aide d'agents structurants recyclables dans l'eau, Thèse de doctorat en Chimie et Physicochimie des Matériaux, Montpellier, (2012).
[17] J. Garcia-Martinez, M. Johnson, J. Valla, K.H. Li, J.Y. Ying, Mesostructured zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance, Catalysis Science & Technology, 2 (2012) 987-994.

Chapitre 5 : Elaboration, caractérisation et mise en forme des catalyseurs

Introduction

Parmi les différentes conditions de traitements de dessilication et recristallisation précédents, nous avons choisi de reproduire certains d'entre eux en plus grande échelle (x4 pour la dessilication, x6 pour la recristallisation), afin de préparer des catalyseurs pour la réaction d'oligomérisation du pentène. On distinguera les préparations visant à l'élaboration de catalyseurs, des échantillons préparés dans les mêmes conditions en petite échelle dans les chapitres précédents, par l'ajout de l'étiquette G- à la nomenclature précédente. Ce chapitre présente les caractéristiques texturales, poreuses et acides ainsi que la mise en forme de ces catalyseurs. Les protocoles d'élaboration des catalyseurs dessilicatés et recristallisés, l'ajustement des conditions opératoires lors du passage à grande échelle et la reproductibilité de la préparation des échantillons, de la petite à la grande échelle, seront détaillés en annexe B. La caractérisation de deux catalyseurs de référence, la zéolithe ZSM-5 et une silice-alumine amorphe, le Siral 40, sera également présentée dans ce chapitre.

I. Catalyseurs issus de la dessilication

Deux traitements de dessilication ont été reproduits en grande échelle (8g)[1]. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau 45. Le premier catalyseur dessilicaté (G-D90-0,2Na-0,5) provient de la zéolithe CBV90A, le second (G-D21-0,4Na-0,5), de la mordénite CBV21A.

Nous avons choisi ces conditions opératoires, puisqu'à petite échelle, ces deux matériaux ont des textures et porosités très proches, mais des acidités différentes (acidité totale et proportions des sites acides forts et faibles). Ainsi, en plus d'évaluer l'influence de la texture des matériaux, nous pourrons estimer l'impact du changement d'acidité sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs, au cours de la réaction d'oligomérisation du pentène.

[1] Protocole de dessilication en grande échelle en annexe B

Le passage à grande échelle de ces deux traitements n'a pas nécessité d'adaptation particulière des conditions opératoires, les caractéristiques texturales étant proches de celles obtenues précédemment en petite échelle (voir annexe B).

Tableau 45 : Conditions opératoires de dessilication des catalyseurs

Catalyseur	G-D90-0,2Na-0,5	G-D21-0,4Na-0,5
Si/Al de départ (at/at)	48	13
Temps de traitement	30 min	30 min
Nature de la base	NaOH	NaOH
Concentration de la base (mol/L)	0,2	0,4
Température du traitement (°C)	80	80

D'après les mesures réalisées par EDX (Tableau 46), ces deux catalyseurs ont bien des compositions chimiques différentes, qui vont donner lieu à des propriétés acides différentes également. Le catalyseur issu de la mordénite CBV21A est deux fois plus acide que celui issu de la CBV90A. L'acidité liée aux sites acides forts, mis en jeu dans la réaction d'oligomérisation, est elle aussi deux fois plus importante pour le catalyseur G-D21-0,4Na-0,5 (0,70 mmol/g) que pour le catalyseur G-D90-0,2Na-0,5 (0,33 mmol/g).

Tableau 46 : Compositions, rendements massiques et propriétés acides des catalyseurs dessilicatés

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al Par EDX (at/at)	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (mmol/g)	Acidité forte (mmol/g)
G-D90-0,2Na-0,5	55	35	0,41	0,08 (20%)	0,33 (80%)
G-D21-0,4Na-0,5	83	9	0,98	0,28 (29%)	0,70 (71%)

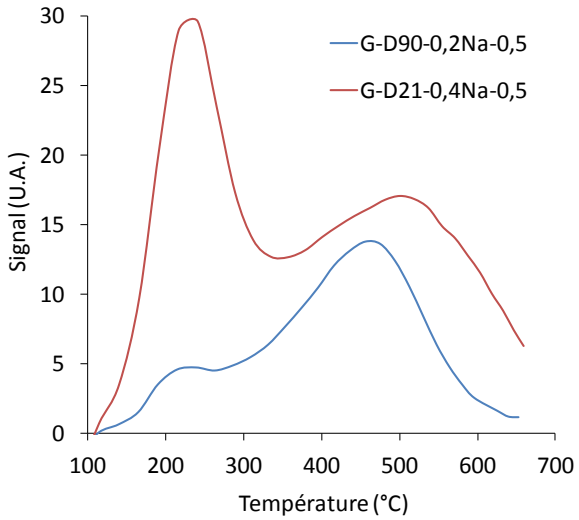


Figure 76 : Distributions des sites acides forts et faibles des catalyseurs dessilicatés obtenus par TPD de NH_3

D'après les diffractogrammes des rayons X aux grands angles de la Figure 77, les deux catalyseurs dessilicatés ont très bien conservé la structure cristalline des mordénites de départ. Une très légère déviation de la ligne de base indique tout de même la présence de phase amorphe dans ces matériaux après dessilication.

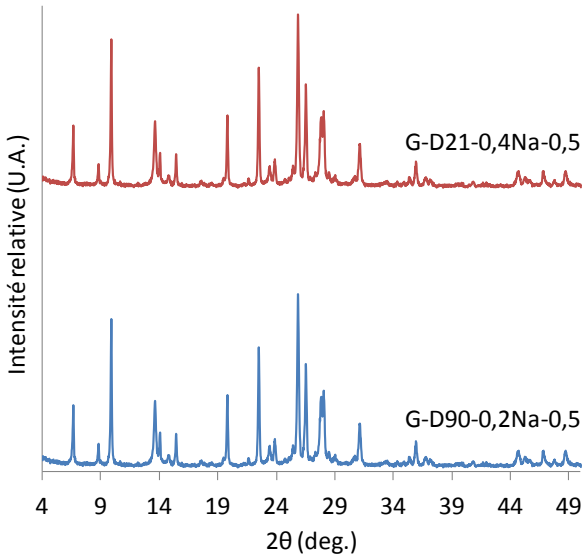


Figure 77 : Diffractogrammes aux grands angles des catalyseurs dessilicatés

Les images de MEB (Figure 78) nous montrent que ces deux catalyseurs dessilicatés ont des textures poreuses similaires. On voit sur les images de MET les lignes caractéristiques dues au réseau cristallin des mordénites, superposées aux mésopores de dessilication prouvant la conservation de la structure cristalline de départ dans les deux cas (Figure 78).

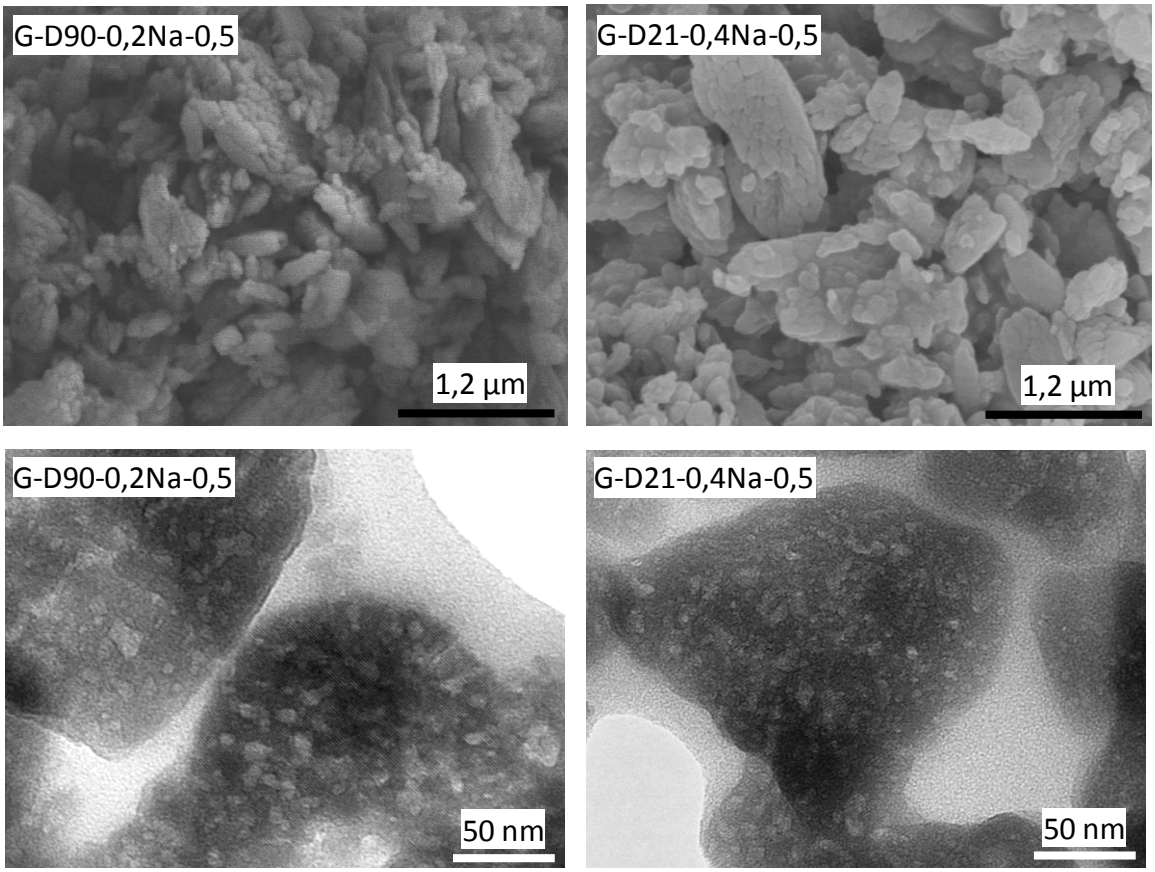


Figure 78 : Images de MEB et MET des catalyseurs dessilicatés

C'est grâce aux isothermes d'adsorption/désorption d'azote représentées sur la Figure 79, que l'on voit que ces deux catalyseurs ont tout de même des porosités légèrement différentes. La microporosité reste assez proche dans les deux cas, mais l'échantillon G-R90-0,2Na-0,5 possède davantage de grands mésopores de dessilication.

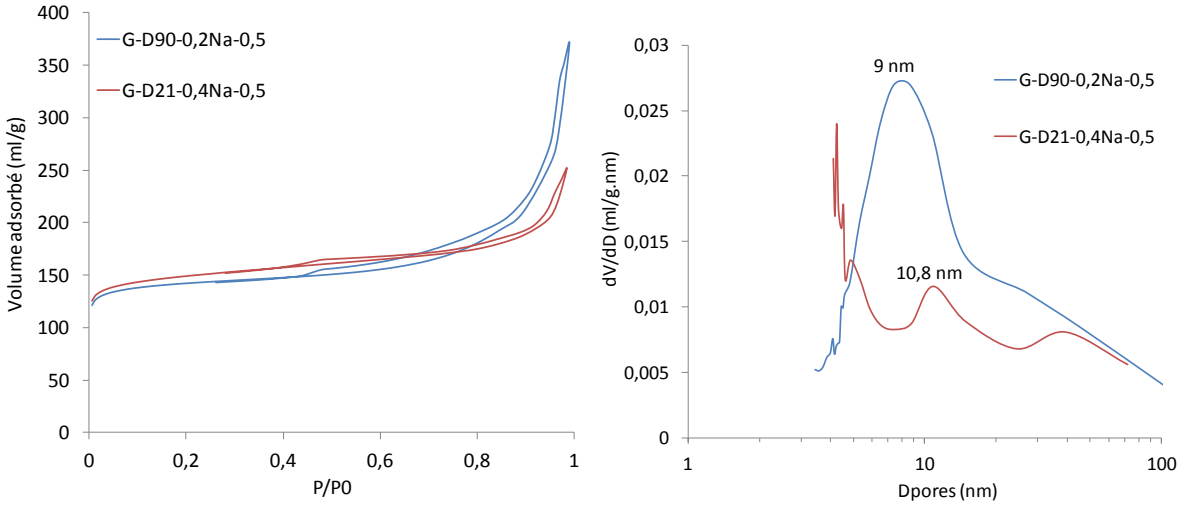


Figure 79 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des catalyseurs dessilicatés (à gauche) et leurs distributions de tailles de mésopores correspondantes (à droite)

L'analyse des données de ces isothermes (Tableau 47) donne un volume de grands mésopores de 0,21 ml/g pour le catalyseur provenant de la CBV90A, contre 0,15 ml/g seulement pour celui provenant de la CBV21A. Cette différence de volume est également mise en évidence par les distributions de tailles de mésopores. D'après ces distributions, on remarque que les deux catalyseurs sont composés de deux populations de tailles de mésopores, une première autour de 10 nm et une seconde pour les très grands mésopores, voire macropores, de 20 à 100 nm.

Tableau 47 : Caractéristiques poreuses des catalyseurs dessilicatés obtenues par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
G-D90-0,2Na-0,5	563	0,19	0,21	0,40
G-D21-0,4Na-0,5	584	0,16	0,15	0,31

[a] SBET calculé par la méthode BET ; [b] Vmicro déterminé par la méthode αs ; [c] VLméso calculé par la différence entre le Vtot et le Vmicro et correspondant aux grands mésopores de 7 à 50 nm ; [d] Vtot déterminé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

II. Catalyseurs issus de la recristallisation

En recristallisation, trois traitements ont été reproduits à grande échelle (6g)[1]. Les conditions opératoires choisies sont résumées dans le Tableau 48. Les deux premiers catalyseurs recristallisés (G-R90-0,3TMA-150-5 et G-R90-0,2TMA-130-5) proviennent de la zéolithe CBV90A, le troisième (G-R21-2TMA-130-20), de la mordénite CBV21A.

Nous avons choisi ces conditions opératoires puisqu'elles donnaient, à petite échelle, les volumes mésoporeux les plus grands, dans des matériaux micro-mésoporeux homogènes, sans phase secondaire de type MCM-41 et sans changement de morphologie des cristaux des mordénites.

[1] Protocole de recristallisation en grande échelle en annexe B

L'utilisation d'un autoclave possédant un rapport diamètre/longueur différent de la petite à la grande échelle a nécessité une adaptation du protocole de recristallisation pour l'échantillon G-R90-0,2TMA-130-5. Nous souhaitions reproduire les résultats du traitement à petite échelle à 0,2M de TMAOH, 130°C et 20h et il s'est avéré que 5h de traitement suffisaient à grande échelle (voir Annexe B).

Tableau 48 : Conditions opératoires de recristallisation des catalyseurs

Catalyseur	G-R90-0,3TMA-150-5	G-R90-0,2TMA-130-5	G-R21-2TMA-130-20
Si/Al de départ (at/at)	48	48	13
CTAB/Si (at/at)	0,082	0,082	0,082
Temps de traitement	5 h	5h	20h
Nature de la base	TMAOH	TMAOH	TMAOH
Concentration de la base (mol/L)	0,3	0,2	2
Température du traitement (°C)	150	130	130

D'après les données du Tableau 49, les deux catalyseurs provenant de la mordénite CBV90A ont des compositions et des acidités identiques (Figure 80). De même que précédemment avec les catalyseurs dessilicatés, le catalyseur recristallisé issu de la CBV21A est très différent en termes de composition et d'acidité.

Tableau 49 : Compositions, rendements massiques et propriétés acides des catalyseurs recristallisés

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al Par EDX (at/at)	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (mmol/g)	Acidité forte (mmol/g)
G-R90-0,3TMA-150-5	88	48	0,32	0,04 (14%)	0,28 (86%)
G-R90-0,2TMA-130-5	89	49	0,30	0,04 (12%)	0,26 (88%)
G-R21-2TMA-130-20	49	7	0,76	0,09 (12%)	0,67 (88%)

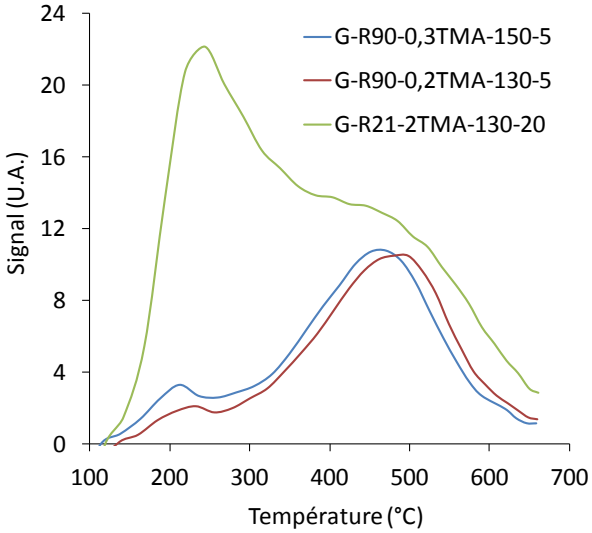


Figure 80 : Distributions des sites acides forts et faibles des catalyseurs recristallisés par TPD de NH_3

D'après les diffractogrammes des rayons X aux grands angles de la Figure 81, la structure cristalline des catalyseurs est plus ou moins bien conservée par rapport aux mordénites de départ. La diminution de la taille des domaines cristallins et l'amorphisation des matériaux dépendent en effet de la sévérité des conditions opératoires.

Les diffractogrammes aux petits angles confirment la présence de mésostructure organisée dans tous les catalyseurs, avec un pic d'intensité variable selon les échantillons.

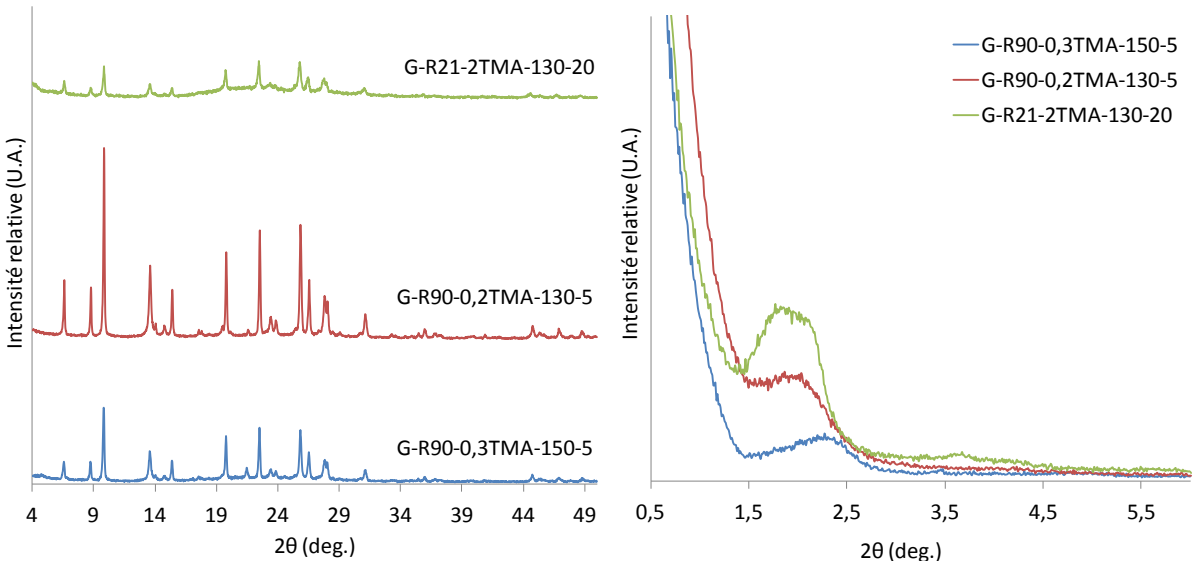


Figure 81 : Diffractogrammes aux grands angles (à gauche) et petits angles (à droite) des catalyseurs recristallisés

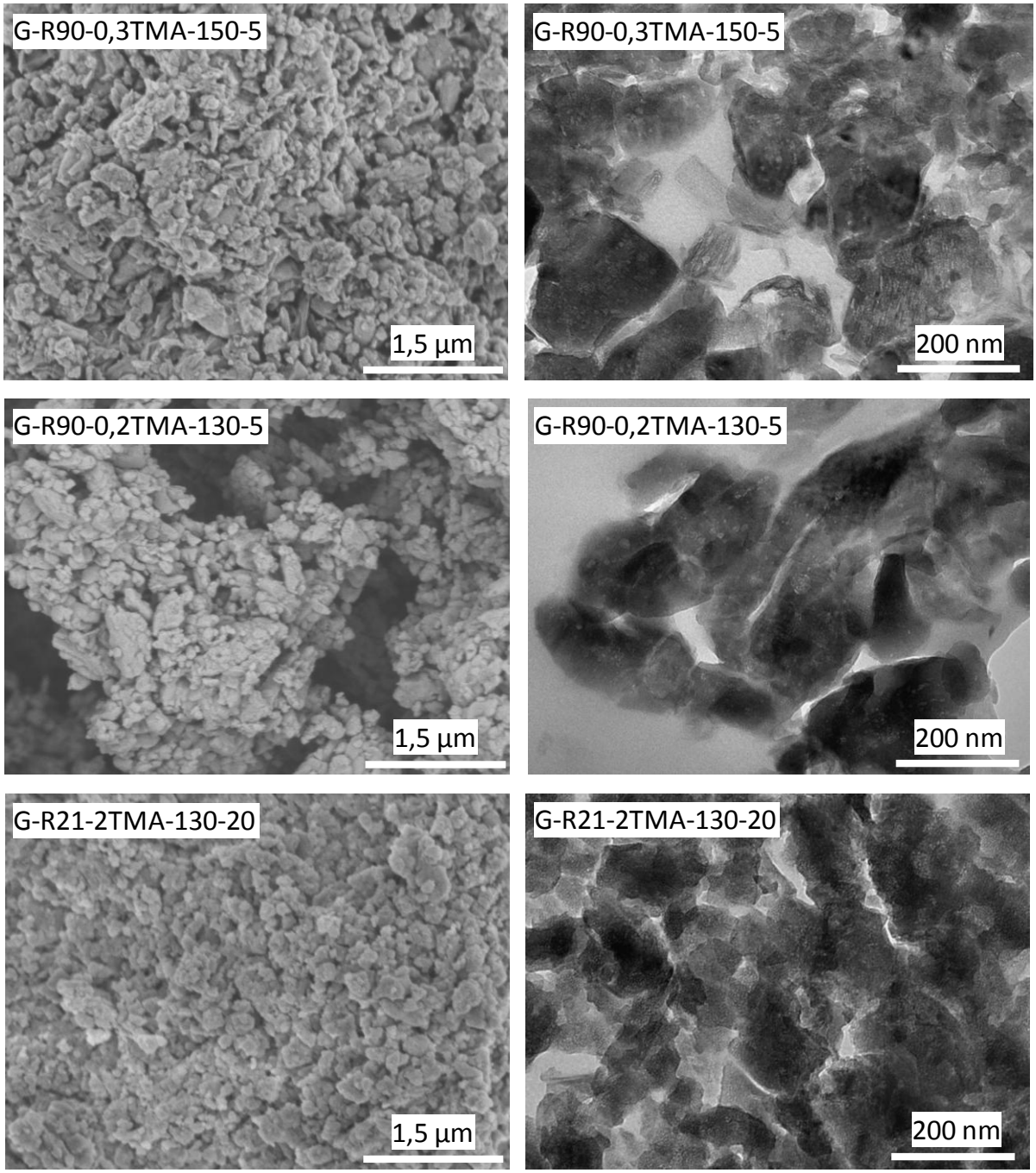


Figure 82 : Images de MEB et MET des catalyseurs recristallisés

La texture des catalyseurs recristallisés semble identique d'après les images de MEB (Figure 82). C'est par les images de MET que l'on peut distinguer les différentes textures poreuses de ces trois catalyseurs. Pour le premier, G-R90-0,3TMA-150-5, pratiquement tous les cristaux de mordénite sont mésostructurés, mais pas sur la totalité de leur surface. On observe également, dans ce matériau, la présence de cristaux sous forme d'aiguilles, ce catalyseur n'est donc pas complètement homogène. Les cristaux du deuxième catalyseur, G-R90-0,2TMA-130-5, sont beaucoup moins mésostructurés que le premier. Ce matériau a cependant

l'avantage d'avoir une texture homogène. C'est finalement le dernier catalyseur (G-R21-2TMA-130-20) qui présente les cristaux de mordénite les plus mésostructurés, pratiquement sur toute leur surface et qui, de plus, est homogène, sans phase secondaire mésoporeuse, ni changement de morphologie.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote, représentées Figure 83, confirment les observations faites par microscopie. Les trois catalyseurs ont effectivement des degrés de mésoporisation différents. Ils ont par contre tous des distributions de tailles de mésopores monodisperses entre 3 et 4 nm. L'adsorption importante sur l'isotherme de l'échantillon G-R90-0,3TMA-150-5 aux hautes pressions, caractérise la porosité inter-particulaire due aux cristaux en aiguilles de ce catalyseur.

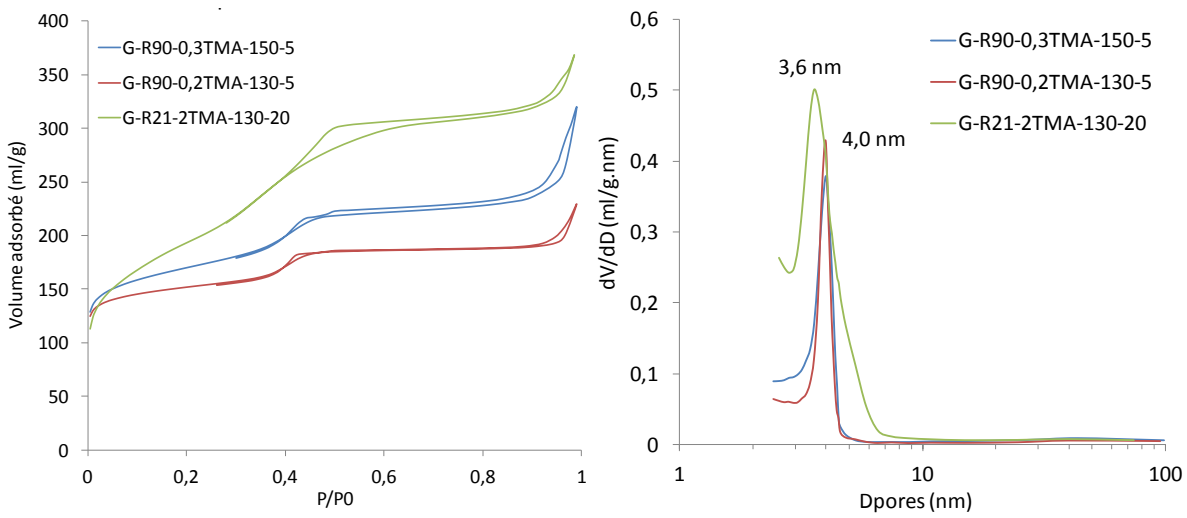


Figure 83 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des catalyseurs recristallisés (à gauche) et leurs distributions de tailles de mésopores correspondantes (à droite)

Tableau 50 : Caractéristiques poreuses des catalyseurs recristallisés obtenues par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	Vméso [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
G-R90-0,3TMA-150-5	637	0,15	0,16	0,08	0,39
G-R90-0,2TMA-130-5	591	0,17	0,11	0,02	0,30
G-R21-2TMA-130-20	682	0,08	0,34	0,09	0,51

[a] méthode BET, [b] méthode αs, [c] différence entre Vtot et (Vmicro+Vméso), [d], Volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

III. Catalyseurs de référence

En plus de la mordénite CBV90A, deux autres catalyseurs commerciaux serviront de référence pour l'évaluation catalytique de nos catalyseurs modifiés, la zéolithe ZSM-5 (Zeolyst International, référence CBV8014) et une silice-alumine amorphe, le Siral-40 (Sasol). La caractérisation de la mordénite ayant déjà été faite dans le chapitre 2, nous nous focaliserons ici seulement sur la ZSM-5 et le Siral-40.

La ZSM-5 a une composition chimique intermédiaire à nos deux mordénites de référence (Tableau 51).

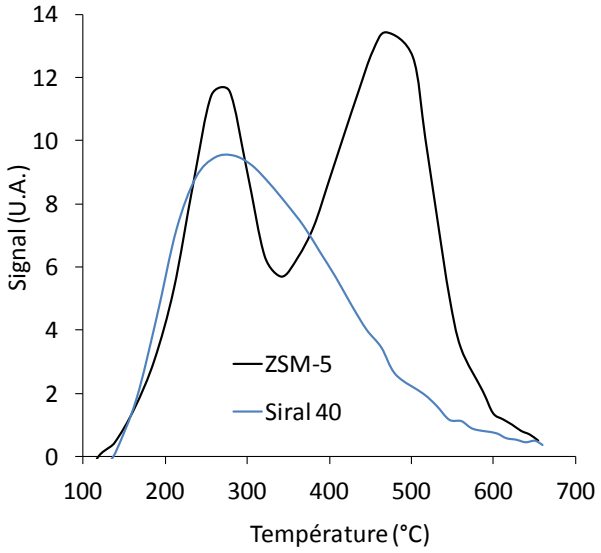
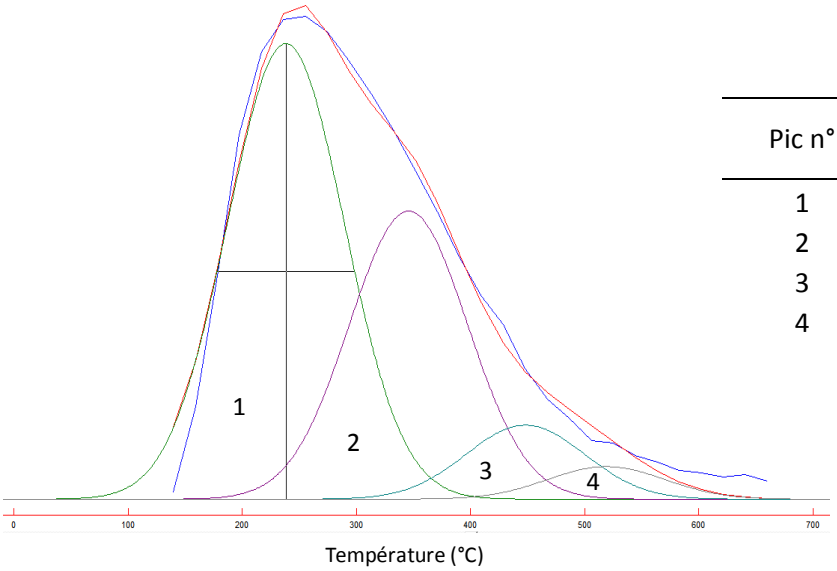


Figure 84 : Distribution des sites acides forts et faibles de la ZSM-5 et du Siral 40 par TPD de NH_3



Pic n°	Température (°C)	Acidité (%)
1	238	53
2	346	34
3	448	9
4	519	4

Figure 85 : Déconvolution du profil d'acidité du Siral 40

Le profil d'acidité de la ZSM-5 est similaire à celui de la mordénite CBV21A, mais avec une acidité totale quasiment identique à celle de la mordénite CBV90A (rapport Si/Al proches).

Le Siral 40 a un profil d'acidité très large avec une majorité de sites acides faibles (pic n°1, 53%) et une distribution de sites acides moyens à forts (pic n°2 à 4) d'après la déconvolution du signal en 4 contributions Figure 85. Le pic n°4 centré à 520°C, correspondant à l'acidité forte, ne représente que 4% de l'acidité totale.

Tableau 51 : Composition chimique, acidités totales et pourcentages de sites acides forts et faibles de la ZSM-5 et du Siral 40

Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (mmol/g)	Acidité moyenne (mmol/g)	Acidité forte (mmol/g)
ZSM-5	37	0,34	0,13 (38%)	/	0,21 (62%)
Siral 40	0,75	0,52	Pic 1 : 0,27 (53%)	Pic 2 et 3 : 0,23 (43%)	Pic 4 : 0,02 (4%)

D'après les diffractogrammes des rayons X aux grands angles (Figure 86), on retrouve bien le signal caractéristique de la structure cristalline d'une zéolithe ZSM-5 et on confirme le caractère amorphe du Siral 40.

Aux petits angles, pour les deux échantillons, aucun pic signifiant la présence d'une phase organisée à grande distance n'est observé.

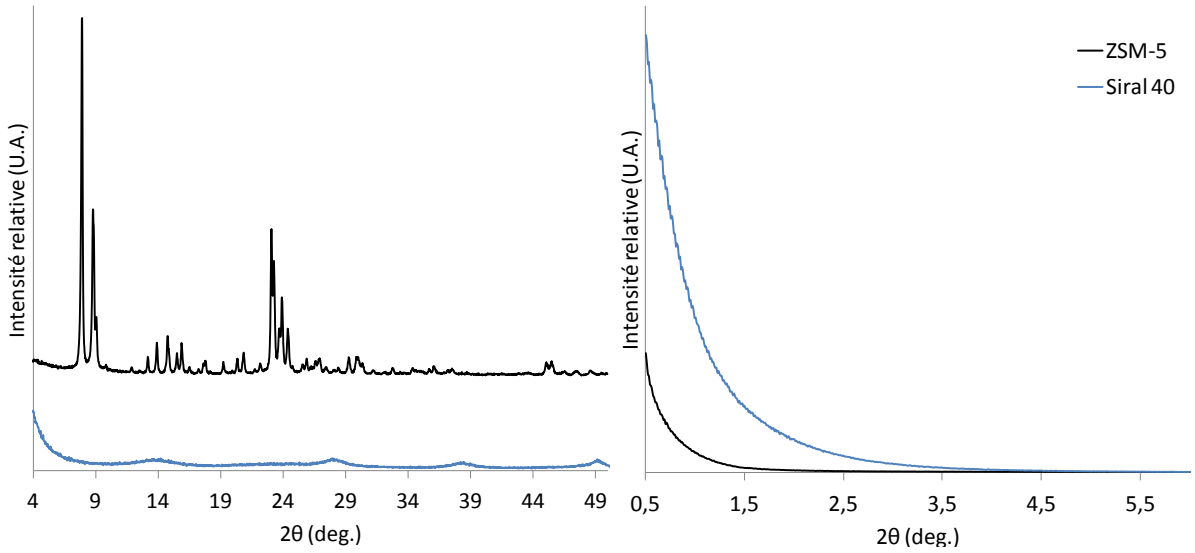


Figure 86 : Diffractogrammes aux grands angles (à gauche) et petits angles (à droite) de la ZSM-5 et du Siral 40

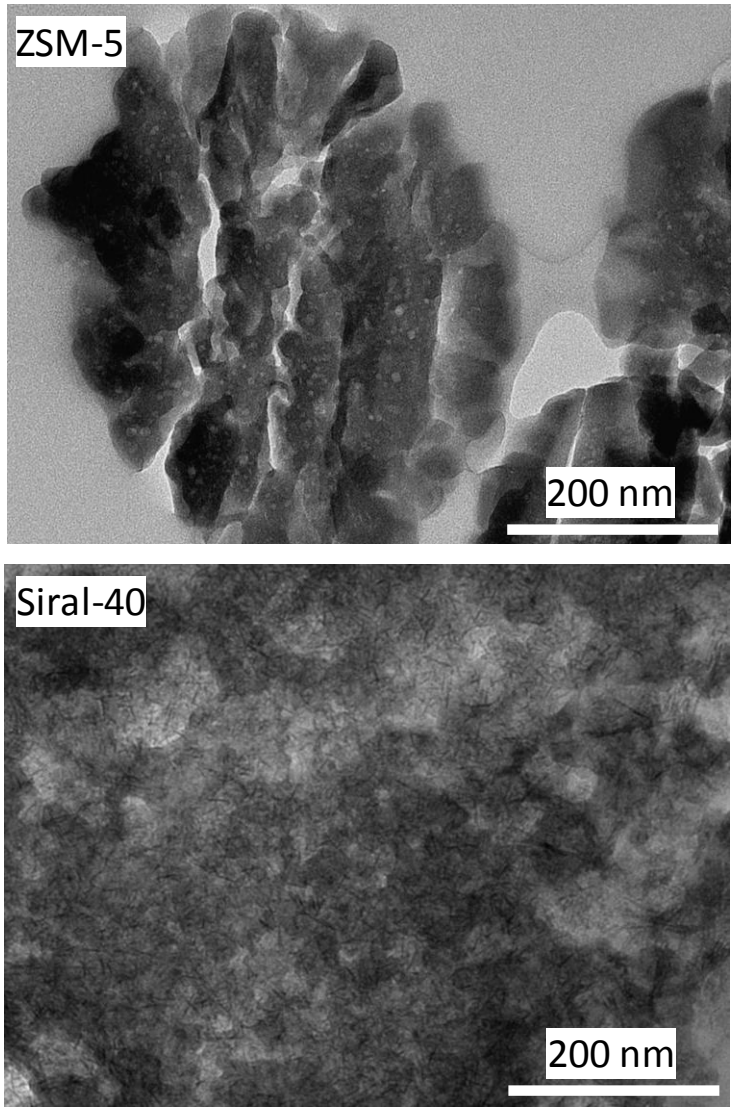


Figure 87 : Images de MET de la ZSM-5 et du Siral-40

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la Figure 88 montrent que la ZSM-5 est un matériau microporeux, avec tout de même quelques mésopores, d'un diamètre d'environ 10 nm d'après les distributions de tailles de mésopores. Les images de MET de la Figure 87 montrent d'ailleurs la présence dans la zéolithe ZSM-5 de quelques mésopores intra-cristallins de 6 à 10 nm de diamètre environ. A l'inverse, le Siral 40 est un matériau purement mésoporeux, avec une distribution de tailles très large de 2 à 50 nm.

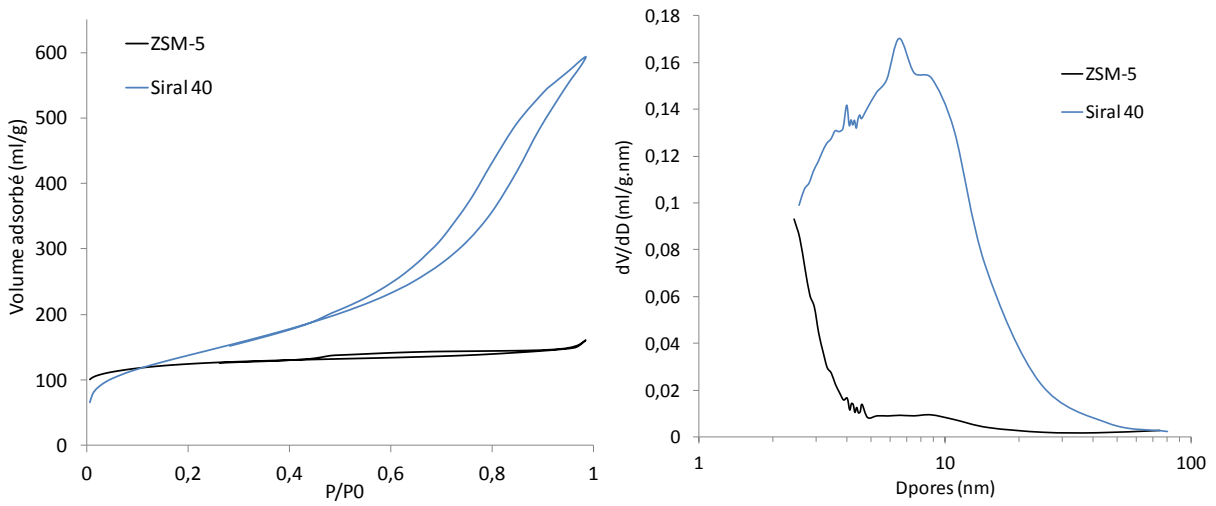


Figure 88 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la ZSM-5 et du Siral-40 (à gauche) et leurs distributions de tailles de mésopores correspondantes (à droite)

Tableau 52 : Caractéristiques poreuses de la zéolithe ZSM-5 et de la silice-alumine amorphe (Siral 40) obtenues par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
ZSM-5	486	0,13	0,10	0,23
Siral 40	470	0,03	0,82	0,85

[a] méthode BET ; [b] méthode αs ; [c] différence entre le Vtot et le Vmicro ; [d] déterminé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

Nous disposons de cinq catalyseurs, issus de deux mordénites de Si/Al différents, avec des textures, des porosités et des acidités distinctes, ainsi que plusieurs catalyseurs commerciaux qui serviront de référence. Avant l'évaluation catalytique, il est nécessaire de mettre en forme ces catalyseurs afin d'obtenir une granulométrie uniforme et adéquate qui satisfasse les critères hydrodynamiques[1].

[1] Le choix de cette granulométrie sera détaillé dans la Partie 3 : Catalyse

IV. Mise en forme des catalyseurs

Tous les catalyseurs sont préparés selon le même protocole. Les matériaux sous forme de poudre sont compactés pendant 1 minute à une pression de 76 MPa pour obtenir des pastilles. Cette pression, déterminée lors d'une étude antérieure au laboratoire, n'altère pas la stabilité, ni la structure du catalyseur. Ces pastilles sont ensuite broyées dans un mortier en agate, puis tamisées en trois fractions avec les granulométries suivantes : < 150 µm, 150-250 µm et > 250 µm. C'est la fraction intermédiaire, 150-250 µm, qui est utilisée dans nos réactions de catalyse pour l'oligomérisation du pentène.

Partie 3 : Evaluation des performances des catalyseurs d'oligomérisation du pentène

Introduction

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous allons évaluer les performances des catalyseurs dans la réaction d'oligomérisation du pentène pour la production d'hydrocarbures de 15 à 30 atomes de carbone. Nous commençons pour cela par présenter le montage expérimental mis en place au laboratoire, couplé à une analyse en ligne des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse. Nous détaillons ensuite les différentes méthodes d'analyses utilisées pour évaluer les performances des catalyseurs : conversion, sélectivités, rendement en oligomères C15-C20^{+} et stabilité.

Par la suite, nous détaillons les résultats de chaque test catalytique en commençant par les trois catalyseurs de référence, la zéolithe ZSM-5, la mordénite CBV90A et la silice-alumine amorphe Siral 40. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur les catalyseurs optimisés de mordénite micro-mésoporeuse nous permettra de mettre en évidence les relations entre les propriétés structurales, texturales et acides des différents catalyseurs et leurs performances catalytiques.

Nous terminons cette partie par une analyse qualitative et semi-quantitative des produits de l'oligomérisation du pentène, qui se décompose en deux points : une évaluation du degré de branchement des produits et une étude tendant à identifier les différents isomères de décène.

Chapitre 1 : Montage réactionnel et techniques d'analyses

I. Montage réactionnel

Une partie du micropilote ayant servi aux tests catalytiques d'oligomérisation du pentène a été fabriquée par Top Industrie (réacteur tubulaire – four), le reste a été monté au laboratoire (Figure 89). Une entrée de gaz, azote ou air, permet l'activation du catalyseur ou la mise sous atmosphère inerte entre chaque test catalytique. L'entrée des liquides se fait à l'aide d'une pompe Gilson HPLC. Une vanne trois voies en amont de cette pompe permet de passer d'une charge d'heptane seul (Sigma-Aldrich, 99%), à une charge composée du mélange pentène/heptane (1-pentène, Sigma-Aldrich, ≥ 98,5%). Le liquide arrive ensuite en flux descendant dans le réacteur tubulaire entouré d'un four céramique demi-coque, et passe au travers de deux filtres, un de porosité 60 µm au fond du réacteur et un de porosité 7 µm entre le réacteur et l'appareil de chromatographie en phase gazeuse où les produits sont analysés en ligne. La régulation de température se fait à l'aide du thermocouple placé dans le four. Un autre thermocouple dans le réacteur, au centre du lit catalytique, permet le suivi en continu de la température de réaction. La pression est, quant à elle, régulée et maintenue constante au cours de réaction par un régulateur de pression placé après l'analyse en ligne. Un disque de rupture est placé en amont du réacteur en cas de surpression. Les produits de réaction sont finalement récupérés à température ambiante et pression atmosphérique, après le régulateur de pression.

1 Entrée gaz

2 Entrée liquide

3 Pompe Gilson HPLC

4 Manomètre – Disque de rupture

5 Thermocouples

6 Réacteur tubulaire (3 ml)

7 Four demi-coque céramique (une zone)

8 Régulateur de pression Equilibar

9 Récupération des produits à pression atmosphérique

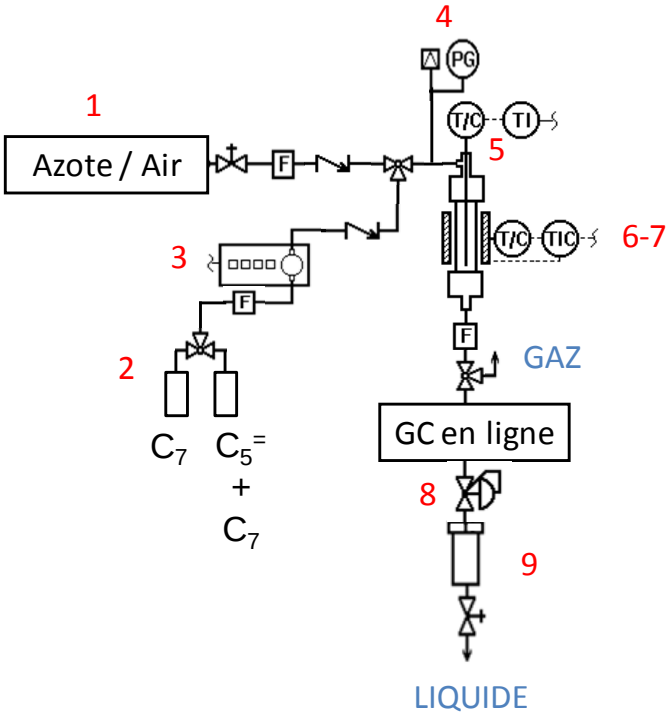


Figure 89 : Schéma du montage catalytique d'oligomérisation du pentène

Avant chaque test catalytique, le réacteur est chargé selon le modèle illustré Figure 90. Un fritté de porosité 60 µm est placé au fond du réacteur. Environ 1g de catalyseur non dilué est placé au centre du réacteur et reste maintenu par deux couches de quartz (Merck). Les différentes couches sont séparées par de la laine de quartz. La taille moyenne des particules de catalyseurs après mise en forme et tamisage est entre 150 et 250 µm et la taille moyenne des particules de quartz se situe entre 200 et 800 µm.

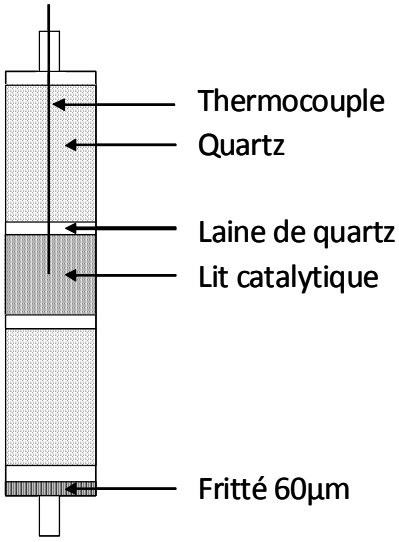


Figure 90 : Remplissage du réacteur tubulaire

II. Mise en œuvre du test catalytique

Pour chaque test catalytique, nous avons suivi la même procédure de mise en fonctionnement du montage :

- Activation du catalyseur dans un four tubulaire à 550°C sous flux d'air (60 ml/mn) pendant 8h
- Remplissage du réacteur selon la procédure détaillée précédemment
- Fixation du réacteur au micropilote et positionnement du four (autour du réacteur) et du thermocouple (dans le four)
- Elimination de l'eau éventuellement adsorbée sur le catalyseur entre l'activation et le chargement du réacteur, par une deuxième activation sous flux d'air à la température de réaction, 150 ou 180°C, pendant 3h
- Mise en circulation de l'heptane seul à 0,4 ml/mn et application de la contre-pression à la pression de travail, 50 barg
- Vérification de la stabilité de la pression et des éventuelles fuites
- Introduction du mélange réactionnel 1-pentène/heptane, 50/50 en volume, au débit de réaction, 2 ml/h (WHSV = $1h^{-1}$)
- Départ de l'analyse de chromatographie en ligne avec une injection automatique toutes les 30 minutes

Pour savoir si les conditions opératoires choisies conduisent bien à un fonctionnement en régime chimique, il est nécessaire de procéder à une étude hydrodynamique.

III. Evaluation hydrodynamique

Afin de considérer l'écoulement dans notre réacteur comme un écoulement piston idéal, différents critères de construction du lit catalytique doivent être respectés (effets de parois, dispersion axiale et mouillage). Une estimation de la perte de charge ainsi que l'évaluation des limitations à la diffusion externe et interne seront également détaillées ci-dessous.

<u>Nomenclature des symboles utilisés dans les équations ci-dessous</u> :

Dr Diamètre interne du réacteur = 7.10^{-3} m

dp Diamètre des particules de catalyseur = 150 à 250.10^{-6} m

H Hauteur du lit catalytique = $4,7.10^{-2}$ m

n Ordre de la réaction. Par hypothèse = 1, par analogie avec la réaction d'oligomérisation de l'éthylène [1]

Bo Nombre de Bodenstein. Par hypothèse = 0,5 (single-flow) [2]

X Conversion. Par hypothèse = 0,99

η Viscosité dynamique = $2{,}96.10^{-4}$ Pa.s pour le mélange 1-pentène/heptane 50/50 wt% à 25 °C, 0 barg

Q Débit volumique de liquide = 2 ml/h

S Section du réacteur = $3{,}8.10^{-5}$ m²

U Vitesse superficielle du liquide = Q/S = $1{,}44.10^{-5}$ m/s

g Constante de gravité = 9,81 m/s²

ρ Masse volumique du mélange 1-pentène/heptane 50/50 wt% à 25°C, 0 barg = 652 kg/m^3

ε Porosité intergranulaire = 0,4 [3]

Ce Concentration en réactif dans le milieu = 4,6 mol/L

Cs Concentration en réactif à la surface du grain du catalyseur (mol/L)

r vitesse de la réaction (mol/s.m^3 de catalyseur)

kd coefficient de transfert de matière (m/s)

Sh Nombre de Sherwood

Dm Diffusivité moléculaire = 8.10^{-10} m²/s, valeur moyenne pour les liquides [3]

Re Nombre de Reynolds

Sc Nombre de Schmidt

De Diffusivité effective = Dm*β/τ = 2.10^{-10} m²/s, valeur moyenne pour les liquides [3]

β Porosité interne du catalyseur (de l'ordre de 0,5) [4]

τ Tortuosité du catalyseur (de l'ordre de 2) [4]

III.1. Effets de parois

Dans le but d'assurer une bonne répartition du fluide dans le lit fixe, ainsi que pour homogénéiser la température, le lit catalytique est placé entre deux couches de particules de quartz. Pour éviter les effets de bords et de bouts, le rapport du diamètre Dr du réacteur sur le rapport dp des particules doit être supérieur à 25 et le rapport de la hauteur H du lit catalytique sur son diamètre Dr doit être supérieur à 0,5 [3-5].

Dans notre cas nous avons :

- Pour des particules de 150 µm : $\frac{Dr}{dp} = \frac{7.10^{-3}}{150.10^{-6}} = 47 > 25$

- Pour des particules de 250 µm : $\frac{Dr}{dp} = \frac{7.10^{-3}}{250.10^{-6}} = 28 > 25$

- $\frac{H}{Dr} = \frac{4{,}7.10^{-2}}{7.10^{-3}} = 6{,}7 > 0{,}5$

Les deux critères sont vérifiés, les effets de parois sont donc a priori négligeables.

III.2. Dispersion axiale

Il existe trois modes de calcul du rapport de la hauteur du lit catalytique H sur le diamètre des particules dp, plus ou moins sévères, qui permettent de vérifier qu'il n'y a pas de dispersion axiale dans notre réacteur à lit fixe. Le moins sévère impose que ce rapport doit être supérieur à 50 [3, 4]. Les deux autres calculs sont généralement utilisés dans des conditions plus strictes, pour des réacteurs triphasiques à écoulement ruisselant (trickle-bed) et doivent respecter les inégalités suivantes :

- Le critère de Gierman [2] : $\frac{H}{dp} > \frac{8 * n}{Bo * \ln(\frac{1}{1-X})} = 74$

- Le critère de Mears [6] : $\frac{H}{dp} > \frac{20 * n}{Bo * \ln(\frac{1}{1-X})} = 184$

Dans notre cas nous avons :

- Pour des particules de 150 µm : $\frac{H}{dp} = \frac{4{,}7.10^{-2}}{150.10^{-6}} = 313$

- Pour des particules de 250 µm : $\frac{H}{dp} = \frac{4{,}7.10^{-2}}{250.10^{-6}} = 188$

Quel que soit le mode de calcul, même dans les conditions les plus sévères, et quelle que soit la taille des particules de catalyseur, nous pouvons considérer qu'il n'y a pas de dispersion axiale dans notre réacteur.

III.3. Mouillage

Pour garantir un bon mouillage du catalyseur, il faut vérifier l'inégalité suivante [5] :

$$\frac{\eta * U}{\rho * g * dp^2} > 5.10^{-6}$$

Dans notre cas nous avons :

- Pour des particules de 150 µm : $\frac{\eta * U}{\rho * g * dp^2} = 3{,}0.10^{-5}$
- Pour des particules de 250 µm : $\frac{\eta * U}{\rho * g * dp^2} = 1{,}1.10^{-5}$

Nous sommes donc dans des conditions qui assurent une bonne mouillabilité du catalyseur.

III.4. Perte de charge

La perte de charge ΔP du lit catalytique peut être estimée avec l'équation d'Ergun ci-dessous où A et B sont des constantes égales à 150 et 1,75 respectivement [3, 5] :

$$\Delta P = \left[A * \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} * \frac{\eta * U}{dp^2} + B * \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} * \frac{\rho * U^2}{dp}\right] * H$$

Dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire avec les particules de plus petite taille (150 µm), on trouve une perte de charge ΔP = 8 Pa ≈ 8.10^{-5} bar. Sachant que notre pression de travail est de 50 barg, on peut considérer cette perte de charge comme négligeable.

III.5. Limitations à la diffusion externe et interne

Le transport des molécules entre le milieu réactionnel et les sites actifs du catalyseur s'effectue par diffusion. Si la vitesse de diffusion des réactifs est inférieure à la vitesse de réaction, nous sommes alors en régime diffusionnel et la vitesse de réaction observée pendant les tests catalytiques est égale à la vitesse de diffusion. Il existe deux types de limitations diffusionnelles, les limitations inter-particulaires ou limitations externes et les limitations intra-particulaires ou limitations internes. Pour savoir si nous sommes en régime chimique ou s'il existe des limitations diffusionnelles, nous allons calculer la fraction de résistance externe fe (évaluation des limitations à la diffusion externe) et le module de Weisz φs (évaluation des limitations à la diffusion interne) [3, 4].

La fraction de résistance externe s'exprime de la manière suivante :

$$fe = \frac{Ce - Cs}{Ce} = \frac{r * dp}{6 * kd * Ce}$$

avec $kd = \frac{Sh * Dm}{dp}$ $\quad Sh = 2 + 1{,}8 * Re^{0{,}5} * Sc^{0{,}33}$ $\quad Re = \frac{U * dp * \rho}{\eta}$ $\quad Sc = \frac{\eta}{\rho * Dm}$

Si la concentration des réactifs à la surface des grains est plus faible que la concentration du milieu réactionnel, il y a des limitations à la diffusion externe. Le critère suivant a alors été établi : si fe < 0,05, il n'y a pas de limitations diffusionnelles externes, si fe > 0,05, il y a des limitations diffusionnelles externes [3], le transport des réactifs du milieu réactionnel vers le catalyseur est donc l'étape cinétiquement déterminante.

Il nous manque deux données pour pouvoir calculer la fraction de résistance externe, la concentration des réactifs à la surface des grains ou la vitesse de réaction. Une étude sur l'oligomérisation des pentènes sur catalyseurs hétérogènes acides menée par Bernadi, donne une valeur de la vitesse de réaction à 200 °C, 50 barg, de 10^{-5} mol/s.cm^3 [7]. On trouve alors dans notre cas, pour des particules de catalyseurs de 150 µm, une valeur de fe de 0,003 et pour des particules de 250 µm, une valeur de fe de 0,009. Nous ne sommes donc pas limités par la diffusion externe.

Ensuite, pour évaluer les limitations à la diffusion interne, nous allons calculer le module de Weisz, qui s'exprime de la manière suivante [3, 4] :

$$\phi s = \frac{r * dp^2}{36 * De * Ce}$$

Si φs est proche de zéro, il n'y a pas de limitations diffusionnelles internes, par contre si φs >> 1, il existe un gradient important de la concentration des réactifs à l'intérieur du grain du catalyseur qui reflètent la présence de limitations diffusionnelles. L'étape cinétiquement déterminante serait donc la diffusion à l'intérieur du grain du catalyseur.

Ici, pour des particules de catalyseurs de 150 µm, φs = 0,007 et pour des particules de 250 µm, φs = 0,019. Nous pouvons alors faire l'hypothèse que nous ne sommes pas en régime diffusionnel.

IV. Méthodes d'analyse des performances des catalyseurs

En sortie de réacteur, les produits sont analysés en ligne par chromatographie en phase gazeuse (GC) sur un appareil Agilent 6850, muni d'une colonne capillaire DB 2887 (100% Diméthylpolysiloxane, L=10 m, diamètre interne=0,53 mm, épaisseur du film=3 µm) et piloté par ordinateur à l'aide du logiciel ChemStation. Les produits de réaction sont injectés grâce à une vanne d'injection liquide de 0,2 µl (SRA Instruments). L'injection est en mode splitless, la température de l'injecteur et du détecteur à ionisation de flamme (FID) est de 340 °C. Le gaz vecteur est de l'hydrogène (qualité U) et le débit dans la colonne est de 18,2 ml/mn. L'analyse des produits se fait avec un programme de montée en température de 50°C à 340°C avec une rampe de 15°C/mn.

Un étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des mélanges d'oléfines commerciales, 1-pentène, 1-decène (94%, Sigma-Aldrich), 1-pentadecène (98%, Sigma-Aldrich) et 1-eicosène, (80%, Sigma-Aldrich) de concentrations connues, pour évaluer le pourcentage massique de chaque composé en fonction de l'aire des pics obtenues par GC. Le coefficient de réponse de ces composés varie entre 0,7 et 1[8].

Les différentes familles de composés présentes dans les effluents après oligomérisation du 1-pentène ont été identifiées par GC couplée à un spectromètre de masse (GC-MS Shimadzu). Ensuite, les pics des isomères de $C10^{=}$, $C15^{=}$, $C20^{=}$, $C25^{=}$ et $C30^{=}$ ont été intégrés par fraction, selon le modèle présenté Figure 91, d'après les chromatogrammes obtenus par GC en ligne.

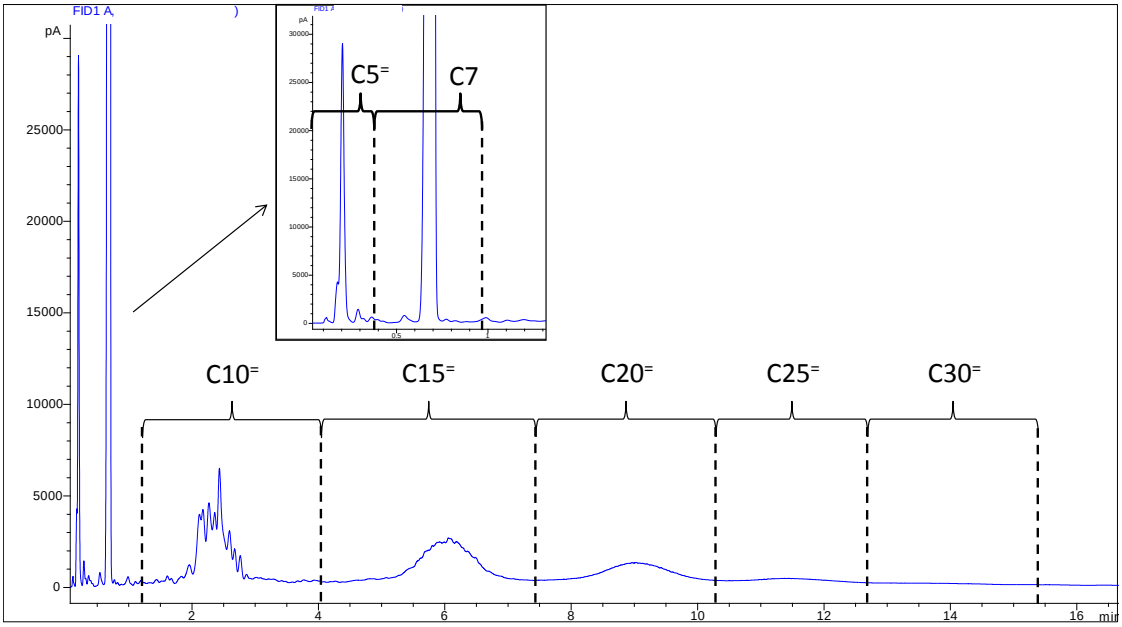


Figure 91 : Analyse des effluents liquides par chromatographie en phase gazeuse (exemple catalyseur G-D90-0,2Na-0,5, 180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1})

Le bilan massique est effectué par le rapport de la quantité de matière sortante (pesée des produits sortants) sur la quantité de matière introduite dans le montage (débit de charge entrante et concentration du réactif connus). Pour chacun des tests catalytiques, le bilan massique est de l'ordre de 98 ± 3%.

Le taux de conversion du pentène (en pourcentage massique) est calculé de la manière suivante :

$$Conversion\ (\%\ mas.) = \frac{(\%\ mas.\ pentène)o - (\%\ mas.\ pentène)s}{(\%\ mas.\ pentène)o} * 100$$

avec :

(% mas. pentène)o pourcentage massique de pentène initial

(% mas. pentène)s pourcentage massique de pentène en sortie (1-pentène non réagi + isomères de pentène)

La sélectivité des différents oligomères de pentène ($C10^{=}$, $C15^{=}$…) est calculée à l'aide des pourcentages massiques obtenus par intégration des chromatogrammes, selon la formule suivante où i est égal au nombre d'atomes de carbone des oligomères :

$$Sélectivité\ Ci^{=}\ (\%\ mas.) = \frac{\%\ mas.\ Ci^{=}}{\sum \%\ mas.\ Ci^{=}} * 100$$

A partir de la conversion et des sélectivités, nous pouvons donner un rendement en produits lourds (oligomères > $C10^{=}$), qui se calcule de la manière suivante :

$$Rendement\ en\ produits\ lourds\ R_{PL}\ (\%\ mas.) = Conversion * \sum Ci * 100$$

avec i = 15, 20, 25, 30

Finalement, les vitesses de désactivation des différents catalyseurs en fonction des conditions opératoires sont modélisées par une loi de vitesse de type exponentielle :

$$X = X_0 * \exp(-k_D * t)$$

avec X qui correspond à la conversion, t qui est égal au TOS (h) et k_D qui est la constante de désactivation (h^{-1}).

On linéarise cette expression et on trace le logarithme de la conversion en fonction du TOS. On obtient alors une droite dont la pente est égale à la constante de désactivation k_D. Ce traitement a été appliqué après la période de mise en régime du catalyseur lors des changements de conditions opératoires.

Références bibliographiques

[1] F.T.T. Ng, D.C. Creaser, Ethylene Dimerization: Kinetics and Selectivity for 1-Butene, Studies in Surface Science and Catalysis, 73 (1992) 123-131.
[2] H. Gierman, Design of Laboratory Hydrotreating Reactors - Scaling down of Trickle-Flow Reactors, Applied Catalysis, 43 (1988) 277-286.
[3] D. Schweich, Génie de la réaction chimique, Editions TEC et DOC, Lavoisier, Paris, 2001.
[4] J. Villermaux, Génie de la réaction chimique, Editions TEC et DOC, Lavoisier, Paris, 1993.
[5] P. Trambouze, J.P. Euzen, Les réacteurs chimiques : de la conception à la mise en oeuvre, Editions Technip, Paris, 2002.
[6] D.E. Mears, Role of Axial Dispersion in Trickle-Flow Laboratory Reactors, Chemical Engineering Science, 26 (1971) 1361-1366.
[7] P. Bernadi, Oligomerisation des pentènes sur catalyseurs hétérogènes acides, Thèse de Doctorat, Lyon, (1998).
[8] W.A. Dietz, Response factors for gas chromatographic analyses, Journal of gas chromatography, 5 (1967) 68-71.

Chapitre 2 : Evaluation des performances des catalyseurs d'oligomérisation du 1-pentène

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons évaluer les performances de différents catalyseurs (présentés Chapitre 5 – Partie 2) pour la réaction d'oligomérisation du 1-pentène. Nous rappelons que l'objectif visé dans notre étude est l'oligomérisation du 1-pentène en molécules possédant 15 à 30 atomes de carbones, les plus linéaires possibles, pour avoir un indice de cétane élevé, le but étant d'incorporer les produits obtenus à la coupe diesel. Le catalyseur devra donc non seulement être stable et donner une conversion élevée, mais aussi être le plus sélectif possible en produits lourds ($C15\text{-}C20^{+}$) de préférence linéaires.

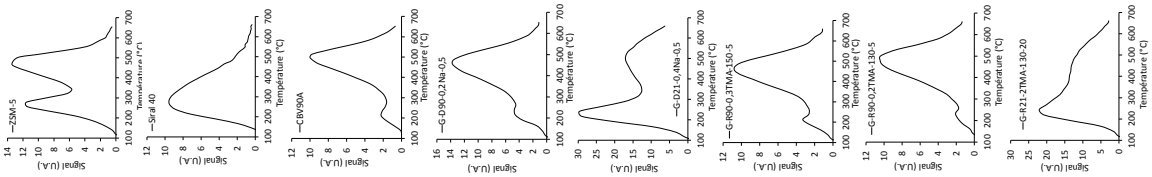
Nous détaillerons, dans un premier temps, les résultats obtenus sur les catalyseurs de référence (silice-alumine amorphe, Siral 40 et zéolithes ZSM-5 et mordénite CBV90A) afin de nous situer par rapport à la littérature. Nous étudierons également l'influence de plusieurs conditions opératoires, comme la vélocité spatiale massique (WHSV) et la température de réaction.

Dans un second temps, nous présenterons les résultats obtenus avec les catalyseurs optimisés à base de mordénites mésoporeuses et nous mettrons en évidence les relations texture/propriétés catalytiques.

Le tableau suivant (

Tableau 53) résume pour tous les catalyseurs évalués dans ce chapitre (référence ou catalyseurs optimisés) les compositions, l'acidité totale et la distribution de sites acides associées, les volumes poreux et les distributions de tailles de mésopores.

Tableau 53 : Composition, acidité totale et distribution de sites acides, volumes poreux et distributions de tailles de mésopores de tous les catalyseurs évalués dans notre étude

Catalyseur	Si/Al (at/at)	Acidité totale (mmol/g)	Distribution des sites acides	Vmicro (ml/g)	Vméso (ml/g)	VLméso (ml/g)	Distribution de taille de mésopores
ZSM-5	37	0,34		0,15	/	0,10	
Siral-40	0,75	0,52		0,03	/	0,82	
Mordénite CBV90A	48	0,31		0,20	/	0,08	
G-D90-0,2Na-0,5	35	0,41		0,19	/	0,21	
G-D21-0,4Na-0,5	9	0,98		0,16	/	0,15	
G-R90-0,3TMA-150-5	48	0,32		0,15	0,16	0,08	
G-R90-0,2TMA-130-5	49	0,30		0,17	0,11	0,02	
G-R21-2TMA-130-20	7	0,76		0,08	0,34	0,09	

I. Evaluation des performances des catalyseurs

I.1. Les catalyseurs de référence

Nous avons tout d'abord réalisé une expérience préliminaire pour vérifier qu'il n'y a pas d'effet thermique, ni d'activité catalytique liée au quartz. Pour cela, le réacteur est chargé uniquement avec de la laine de quartz et du quartz. La température de réaction est ensuite augmentée par palier, de 120 à 180°C. La conversion reste toujours nulle, il n'y a donc bien aucun effet thermique et le quartz peut réellement être considéré comme inerte.

Nous avons ensuite réalisé différents tests catalytiques avec les catalyseurs de référence dans les conditions standard que nous avons choisies (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}). La Figure 92 représente la conversion en fonction du temps de réaction (Time On Stream, TOS) pour les trois catalyseurs de référence. On remarque que la conversion est plus faible avec la zéolithe ZSM-5, qu'avec la mordénite CBV90A et le Siral 40, ces deux catalyseurs conduisant à des conversions quasiment identiques en fonction du temps de réaction. La désactivation de la ZSM-5 est également plus rapide que celle de la mordénite CBV90A ou du Siral 40 (Tableau 54).

Les sélectivités sont très différentes entre la ZSM-5 et les deux autres catalyseurs de référence (Tableau 54). La zéolithe ZSM-5 produit en grande majorité des dimères (80% de C10, 13% de rendement en produits lourds, C15-C20^{+}, R_{PL}), alors que la mordénite CBV90A et le Siral 40 ont des rendements en produits lourds de 60% (Tableau 54).

On trouve dans la littérature des résultats similaires en termes de sélectivité (80 % de sélectivité pour les dimères) en réacteur batch avec la zéolithe ZSM-5 au cours de la réaction d'oligomérisation du pentène [1].

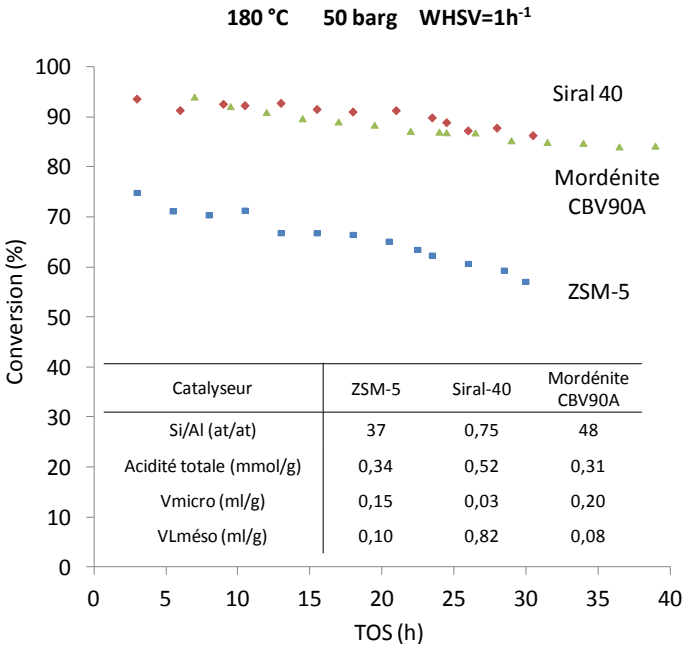


Figure 92 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction pour les catalyseurs de référence (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1})

Tableau 54 : Constante de désactivation, sélectivités, rendement en produits lourds et pourcentage de coke des catalyseurs de référence

Catalyseur		ZSM-5	Siral-40	Mordénite CBV90A
Constante de désactivation	10^4.kd (h^{-1})	86	33	25
Sélectivités*	C10	0,81	0,37	0,33
	C15	0,17	0,39	0,44
	C20+	0,02	0,24	0,23
Rendement en produits lourds*	R_{PL} (%)	13	57	60
Coke	(wt% C)	10	3	6

* calculés à 70% de conversion pour la ZSM-5 et 90% pour le siral 40 et la mordénite

La ZSM-5 (zéolithe à moyens pores, 10 MR, 5,1-5,5 Å) est la zéolithe la plus utilisée d'après la littérature comme que catalyseur d'oligomérisation des oléfines pour la production de diesel : elle est choisie en raison de la géométrie particulière de ses pores. Elle induit en effet une sélectivité de forme importante qui limite la production d'oligomères branchés, et produit en majorité des oléfines méthyl-monobranchées [2]. Mais cette contrainte stérique peut aussi empêcher les oligomères de grande taille de sortir du catalyseur ; ces derniers bouchent alors les pores et bloquent l'accès aux sites actifs, entraînant une baisse de la conversion et la désactivation rapide du catalyseur. Ces phénomènes pourraient expliquer le faible rendement en produits lourds de cette zéolithe et le pourcentage de coke plus élevé (10%) en fin de réaction par rapport aux deux autres catalyseurs de référence (Tableau 54).

La seconde zéolithe de référence, la mordénite CBV90A, a des pores plus gros (12 MR, 6,5-7 Å) que la ZSM-5. Elle permet alors une meilleure désorption et évacuation des oligomères C15-C20$^+$ à l'extérieur du catalyseur, ce qui explique les sélectivités plus élevées pour ces oligomères. Une étude de Schmidt et al. sur l'oligomérisation du pentène, en présence de ZSM-5 ou mordénite, montre également que les zéolithes à 10 MR conduisent à une conversion inférieure à celle obtenue avec les zéolithes à 12 MR [3].

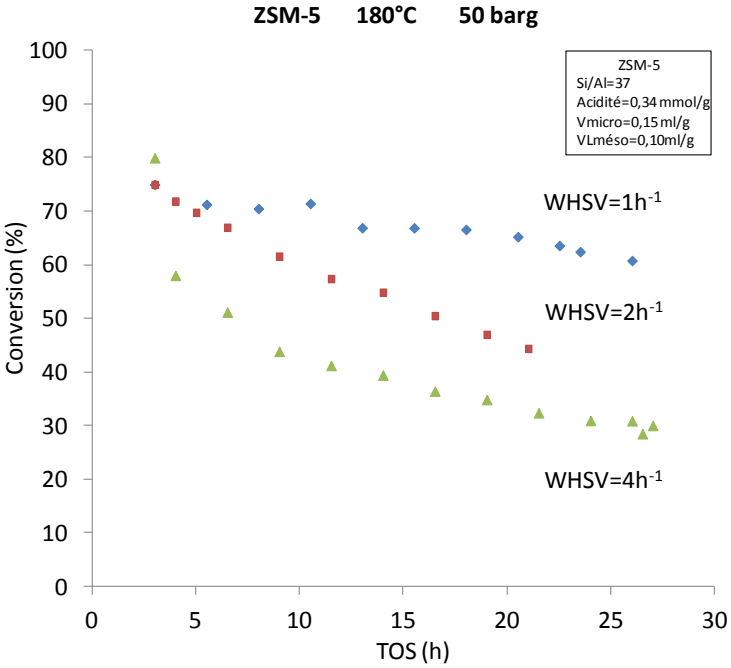
La silice-alumine amorphe (Siral 40) est le catalyseur de référence avec les plus grands pores. Il possède également une distribution très large de force de sites acides avec, en particulier, une densité importante de sites de force faible à moyenne (voir Chapitre 5 – Partie 2). Ce catalyseur conduit pourtant à des activités et sélectivités comparables à celles de la zéolithe CBV90A microporeuse, mais avec deux fois moins de coke en fin de réaction.

Ainsi, les trois catalyseurs de références (ZSM-5, mordénite CBV90A, Siral 40) conduisent tous à des rendements en produits lourds (oligomères C15-C20^{+}) inférieurs à 60 %. D'après la Figure 92 et le Tableau 54, ces trois catalyseurs n'ont également pas une activité stable en fonction du temps et se désactivent. La similitude des résultats d'oligomérisation du pentène avec la mordénite CBV90A et le Siral 40 est surprenante. On pourrait expliquer cela par le fait que le transport des molécules et l'accessibilité aux sites actifs favorisés par les grands pores de la silice-alumine amorphe compensent la plus faible proportion de sites acides forts par rapport à la mordénite. Cette dernière, qui a de nombreux sites acides forts mais qui ne sont pas tous forcément accessibles, est très active lors de la réaction d'oligomérisation mais, en partie à cause de sa structure microporeuse, ne permet pas l'évacuation de tous les oligomères formés, ce qui explique la plus grande quantité de coke en fin de réaction comparée au Siral 40. Ce phénomène est amplifié avec la zéolithe ZSM-5 avec ses pores plus petits et son système microporeux tridimensionnel.

Bellussi et al. ont récemment fait une étude sur l'oligomérisation des oléfines de la coupe essences en sortie de FCC. Ils montrent, entre autre, que la vitesse spatiale massique (WHSV), et donc la quantité de charge passée sur le catalyseur pour un temps de réaction donné, est un des paramètres clés conditionnant la désactivation du catalyseur [2].
Afin de vérifier que nous retrouvons des résultats comparables à ceux de la littérature avec notre montage, nous avons fait différents tests catalytiques d'oligomérisation du pentène avec la zéolithe ZSM-5, où nous avons fait varier la WHSV entre 1 et 4 h^{-1}. Les résultats, et l'étude des cinétiques de désactivation qui en découlent, sont détaillés au paragraphe suivant.

I.1.1. Etude des cinétiques de désactivation sur la zéolithe ZSM-5

Pour une même masse de catalyseur (1g), nous avons fait varier le débit de charge entrant dans le réacteur pour avoir des valeurs de WHSV de 1, 2 et 4 h^{-1}. Chaque test a été réalisé sur du catalyseur frais. L'évolution de la conversion en fonction du temps de réaction est représentée Figure 93.



	ZSM-5	180°C	50barg
WHSV (h^{-1})	1,3	2	4
$10^4.k_D$ (h^{-1})	86	223	663

Figure 93 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction avec la zéolithe ZSM-5 pour différentes WHSV (180°C, 50 barg, WHSV=1, 2 ou 4h^{-1})

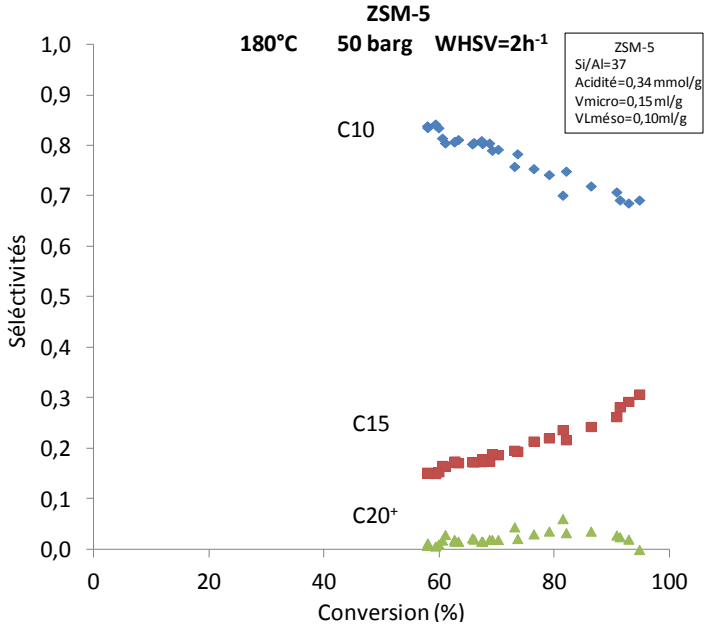


Figure 94 : Evolution des sélectivités en fonction de la conversion avec la ZSM-5 à 180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}

On observe que le catalyseur se désactive plus rapidement quand le débit de charge entrant augmente, les constantes de vitesse de désactivation sont croissantes en fonction de la WHSV (Figure 93). C'est donc pour une vitesse spatiale massique de 1 h^{-1} que la conversion est la plus stable. Des résultats similaires ont effectivement été observés par Bellussi et al. [2]. Dans cette étude, ils expliquent que la désactivation est en fait reliée à la quantité d'oléfines mises en contact avec le catalyseur pour un temps donné. Or l'augmentation de la WHSV implique l'augmentation du débit de charge entrant et donc de la quantité d'oléfine pour une même masse de catalyseur et pour un temps donné. C'est pourquoi on observe une désactivation plus importante quand la vitesse spatiale massique augmente.

Les sélectivités évoluent de manière linéaire avec la conversion. La sélectivité en dimères diminue progressivement quand la conversion augmente et inversement pour les sélectivités des oligomères C15-C20^{+} d'après la Figure 94, ce qui concorde tout à fait avec un mécanisme de réaction successives pour l'oligomérisation des oléfines.

I.1.2. Influence de la variation de la température de réaction sur les performances du Siral-40 (silice-alumine amorphe)

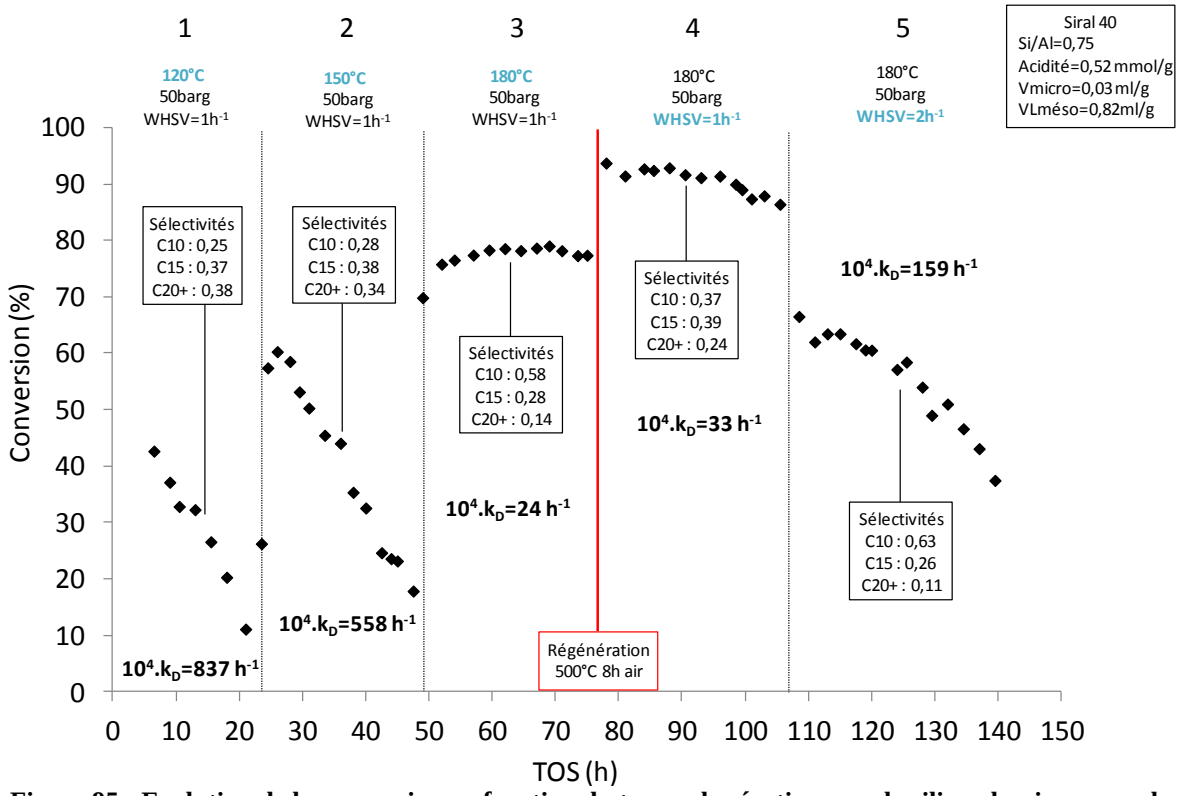


Figure 95 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction avec la silice-alumine amorphe (Siral 40) pour différentes conditions opératoires (120, 150 et 180°C, 50 barg, WHSV=1 ou 2 h^{-1})

L'effet de la température de réaction est clairement visible sur la Figure 95 représentant l'évolution de la conversion en fonction du temps de réaction. A basse température (120 et 150°C) la désactivation est très rapide ($10^4.k_D$ = 837 et 558 h^{-1} à 120 et 150°C) et les conversions faibles (< 60 %). L'élévation de la température à 180°C augmente la conversion qui se stabilise à 80 % (constante de désactivation plus faible, $10^4.k_D$ = 24 h^{-1}). Si l'on observe les sélectivités, on remarque qu'il y a une proportion de produits lourds (oligomères > C10) plus importante à basse température. On sait, en effet, que l'oligomérisation est thermodynamiquement favorisée à basse température et pression élevée. Seulement, le phénomène de désorption des produits est lui favorisé par l'augmentation de température. On peut alors faire l'hypothèse que les produits lourds formés à basse température ne peuvent pas tous se désorber du catalyseur et entraînent alors sa désactivation. L'augmentation de la température à 180°C favorise la désorption des produits et entraîne une augmentation de l'activité et de la stabilité en équilibrant les cinétiques d'oligomérisation et de désorption.

Un traitement de régénération *in situ* du catalyseur, à 500°C sous air pendant 8 h, a ensuite été mené. On remarque pour le test 4, qui se déroule dans les mêmes conditions opératoires (180°C, 50 barg, 1 h^{-1}) que le test 3 avant régénération, que la conversion augmente de 10 % et que les sélectivités en produits lourds sont plus importantes. Le catalyseur s'est en effet libéré, après régénération, de l'empoisonnement engendré par les tests 1 et 2 à basses températures, il est donc plus actif dans le test 4 que dans le test 3, dans les mêmes conditions opératoires.

Finalement, l'influence de la variation du débit de charge a été étudiée au test 5. On observe le même phénomène de désactivation qu'avec la ZSM-5 et on remarque la diminution de la sélectivité en oligomères C15 et $C20^+$ quand augmente la WHSV et quand diminue la conversion. La diminution du rendement en produits lourds quand le débit de charge entrant augmente a également été mise en évidence par Bellussi et al. [2].

Parmi nos trois catalyseurs de référence, c'est la ZSM-5 qui remplit le moins bien les objectifs rappelés en début de chapitre, puisqu'elle produit en majorité des dimères et se désactive rapidement ($10^4.k_D$ = 86 h^{-1}). La silice-alumine amorphe (Siral 40) et la mordénite CBV90A semblent, par contre, être de bons candidats pour l'oligomérisation du pentène, avec des rendements en produits lourds d'environ 60 % et des constantes de désactivation plus faibles que dans le cas de la ZSM-5 ($10^4.k_D$ = 33 et 25 h^{-1} pour le Siral 40 et la CBV90A respectivement). L'amélioration de l'accessibilité aux sites actifs de la mordénite, par la

création d'un réseau secondaire de mésopores, pourrait donc sans doute améliorer ses performances, en augmentant le rendement en produits lourds et en diminuant les vitesses de désactivation. C'est ce qui fera l'objet des paragraphes suivants.

I.2. Les catalyseurs de mordénites optimisés micro-mésoporeux

I.2.1. Mordenites dessilicatées

I.2.1.1. Catalyseur G-D90-0,2Na-0,5 (Mordénite CBV90A dessilicatée avec 0,2M de soude pendant 30 mn à 80°C)

Comparé à la mordénite précurseur CBV90A, ce catalyseur dessilicaté a perdu très peu de microporosité (0,19 ml/g au lieu de 0,21 ml/g au départ) mais a multiplié son volume mésoporeux par 2,5 (0,21 ml/g dans l'échantillon dessilicaté au lieu de 0,08 ml/g dans la mordénite de départ). Enfin, l'acidité totale du catalyseur dessilicaté G-D90-0,2Na-0,5 est supérieure de 25 % par rapport à la CBV90A.

L'influence de plusieurs conditions opératoires (température, pression, débit) a été étudiée sur ce catalyseur de mordenite dessilicatée. Les conditions correspondant aux différents tests sont résumées Tableau 55. Les tests 1 à 7 ont été faits sur le même catalyseur, avec des régénérations *in situ* entre les tests 2-3, 3-4 et 5-6. Au cours du test 3, le chauffage, la pression et le débit de charge ont été arrêtés pendant un week end, après 72 h de réaction, puis repris à nouveau pendant 72 h de réaction, sans régénération, dans les mêmes conditions opératoires. Finalement, après le test 7, le réacteur a été démonté et une nouvelle charge, du même catalyseur frais a été mise en place pour les tests 8 et 9.

Tableau 55 : Conditions opératoires des différents tests catalytiques avec le catalyseur G-D90-0,2Na-0,5

Test	Température (°C)	Pression (barg)	WHSV (h^{-1})
1	180	50	1
2	180	50	2
	Régénération in situ 500°C sous air 8h		
3	180	50	1
	Régénération in situ 500°C sous air 8h		
4	150	50	1
5	180	50	1
	Régénération in situ 500°C sous air 8h		
6	180	25	1
7	180	50	1
	Catalyseur frais, deuxième charge		
8	150	50	1
9	180	50	1

La Figure 96 représente l'évolution de la conversion en fonction du temps de réaction pour les tests 1 à 7.

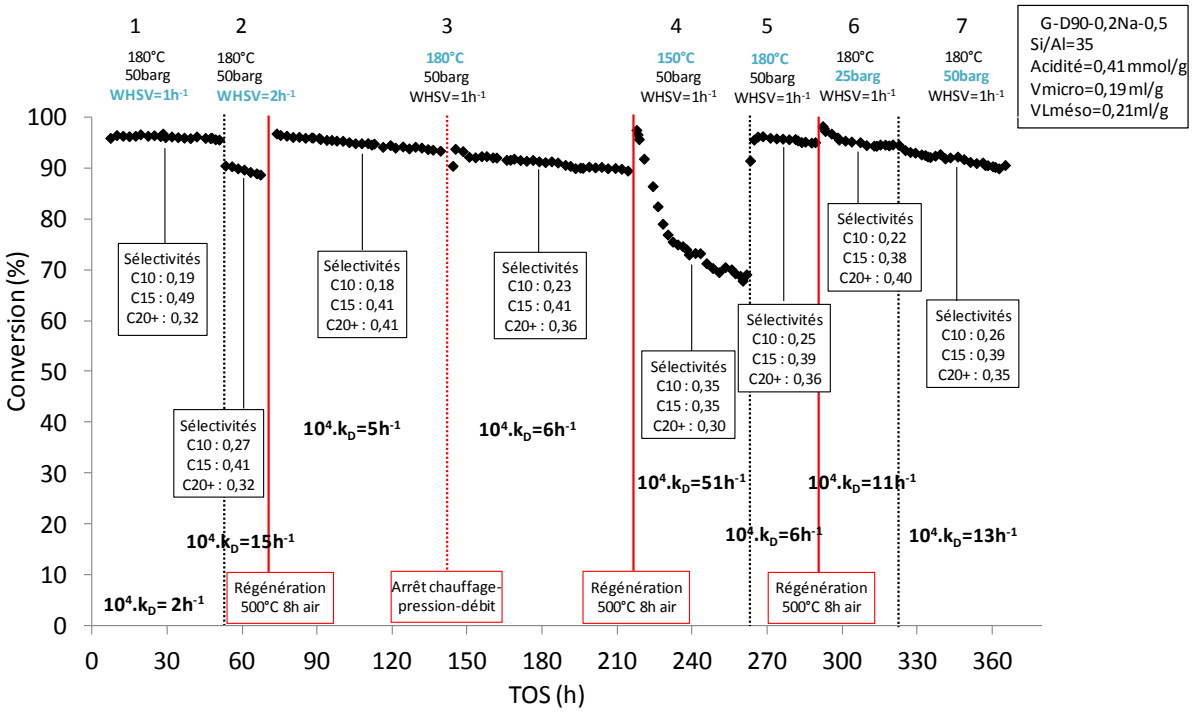


Figure 96 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction avec le catalyseur G-D90-0,2Na-0,5, pour différentes conditions opératoires (150 ou 180°C, 25 ou 50 barg, WHSV=1 ou 2 h^{-1})

D'après le test 1, comparé à la mordénite de départ, l'introduction des mésopores de dessilication a contribué à l'augmentation de la conversion de 90 à 95 %, a diminué la constante de désactivation d'un ordre de grandeur ($10^4.k_D$ = 2 h^{-1} au lieu de 25 h^{-1} pour la CBV90A) et a augmenté la sélectivité en oligomères > C10. Dans ces conditions opératoires, 180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}, le catalyseur G-D90-0,2Na-0,5 est donc stable ($10^4.k_D$ = 2 h^{-1}), avec une conversion égale à 95 % et un rendement en produits lourds de 77 %.

L'augmentation du débit de charge entrante (test 2) et la diminution de la température de réaction (test 4) entraînent, de même que précédemment avec les catalyseurs de référence, la désactivation plus rapide du catalyseur ($10^4.k_D$ = 15 ou 51 h^{-1} pour les tests 2 et 4 respectivement) et l'augmentation de la sélectivité pour les dimères, par rapport aux tests dans les conditions standard. La diminution de la pression de réaction à 25 barg au lieu de 50 barg (tests 6-7) semble, par contre, avoir peu d'influence sur l'activité du catalyseur.

Il est ensuite intéressant de regarder les résultats du test 3. Après régénération, on retrouve la même conversion de départ que le test 1, dans les mêmes conditions opératoires. On perd tout de même un peu de stabilité, puisque la constante de désactivation est un peu plus élevée dans le test 3 ($10^4.k_D$ = 5 au lieu de 2 h^{-1}). Il est possible qu'on ne régénère pas complètement le catalyseur avec une simple calcination sous air à 500 °C pendant 8 h, mais les contraintes mécaniques liées au montage empêchent l'utilisation d'une température plus élevée. Après l'arrêt du chauffage, de la pression et du débit de charge entrante pendant 48 h, on remarque à la reprise du test catalytique dans les mêmes conditions opératoires, qu'il n'y a aucune influence sur la conversion. La constante de désactivation est quasiment identique à celle avant l'arrêt du test, seules les sélectivités sont légèrement impactées. Cependant, on ne peut pas vraiment savoir si l'augmentation de la sélectivité pour les dimères est due à l'arrêt de la pression et du chauffage, ou si c'est seulement dû à la diminution progressive de la conversion.

Pour vérifier la reproductibilité des tests catalytiques, nous avons déchargé, puis chargé le réacteur avec le même catalyseur frais pour les tests 8 et 9. En démarrant les tests à basse température (150°C) puis en augmentant à 180°C, on voit, sur la Figure 97, que la conversion ainsi que la constante de désactivation du test 9 sont identiques à celles du test 1, et que l'on gagne encore en sélectivité pour les oligomères C15-C20$^+$ par rapport au test 1 (R_{PL}=85 % au lieu de 77 % pour le test 1). Le démarrage de la réaction à basse température (150°C) puis l'augmentation de la température jusqu'à 180°C permet en effet une mise en régime

progressive et limite la désactivation initiale du catalyseur. La majorité des tests catalytiques suivants seront donc démarrés à 150°C au lieu de 180°C.

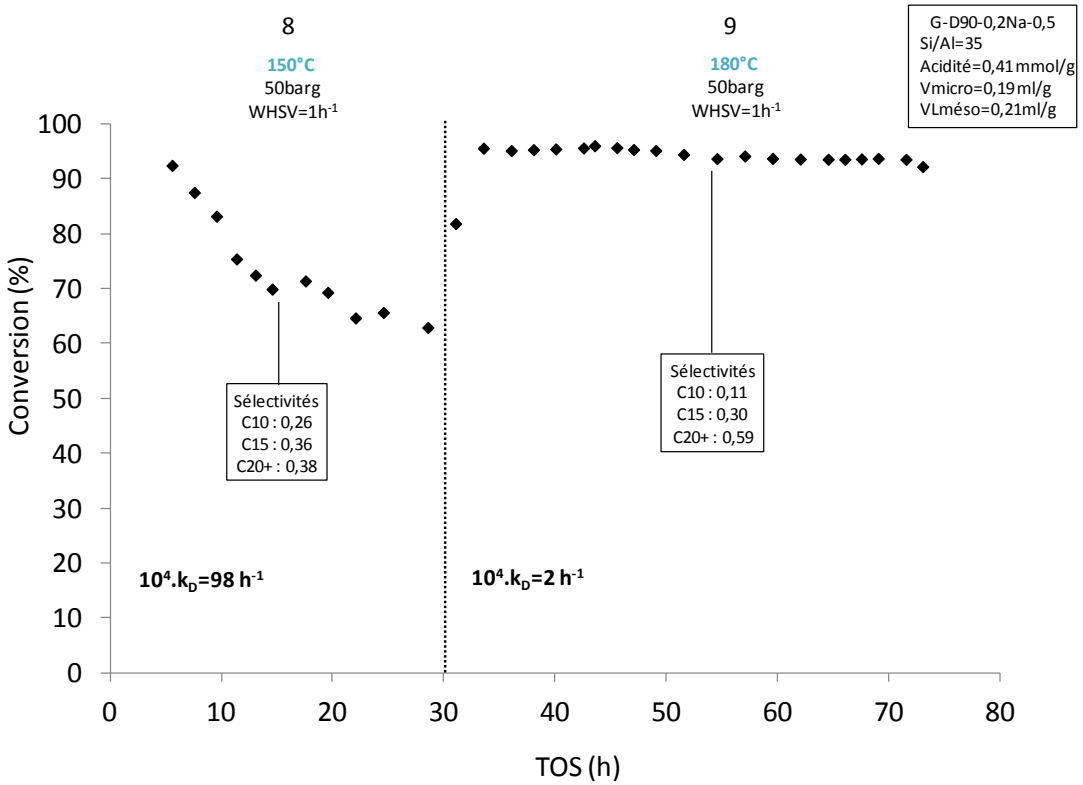


Figure 97 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction avec le catalyseur G-D90-0,2Na-0,5 (catalyseur frais, deuxième charge) à 150 ou 180°C, 50 barg et WHSV=1h^{-1}

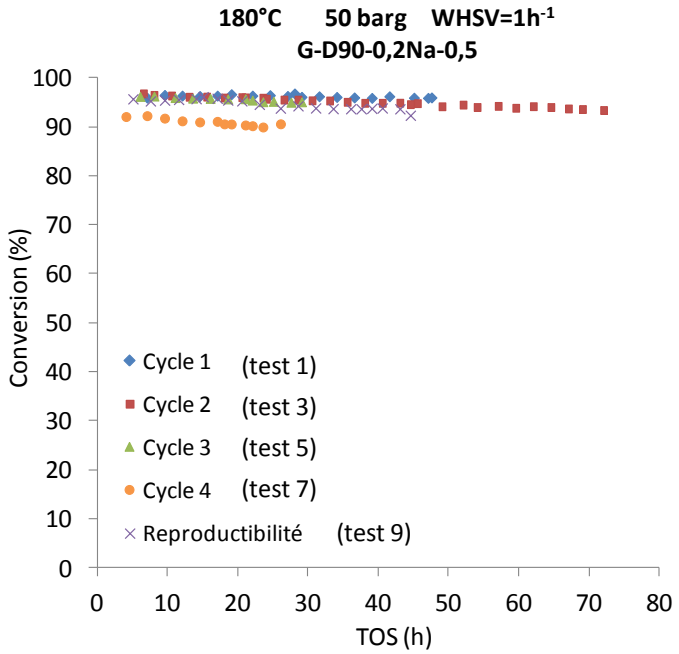


Figure 98 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction après plusieurs régénérations du catalyseur G-D90-0,2Na-0,5 et test de reproductibilité sur catalyseur frais à 180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}

La reproductibilité des tests catalytiques est confirmée Figure 98, par la superposition des conversions en fonction du temps de réaction de plusieurs tests réalisés dans les mêmes conditions opératoires (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}), sur le même catalyseur, frais ou après plusieurs régénérations.

On observe également, sur la Figure 98, que l'évolution de la conversion des cycles 1 à 3 est quasiment identique. C'est seulement au bout du quatrième cycle de régénération qu'il y a une baisse plus importante de la conversion. Il faut tout de même prendre en compte pour les cycles 3 et 4, qui correspondent aux tests 5 et 7, que le catalyseur a subi au préalable un empoisonnement au cours des tests 4 et 6, avant d'être mis dans les conditions opératoires standard (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}), ce qui explique en partie la baisse de conversion du cycle 4. Ce catalyseur est donc très stable et capable de supporter plusieurs cycles de régénération.

D'une manière générale, il existe tout de même au fur et à mesure des cycles de régénération, une légère augmentation de la constante de désactivation et de la sélectivité en dimères. Cela provient peut-être d'une régénération incomplète du catalyseur.

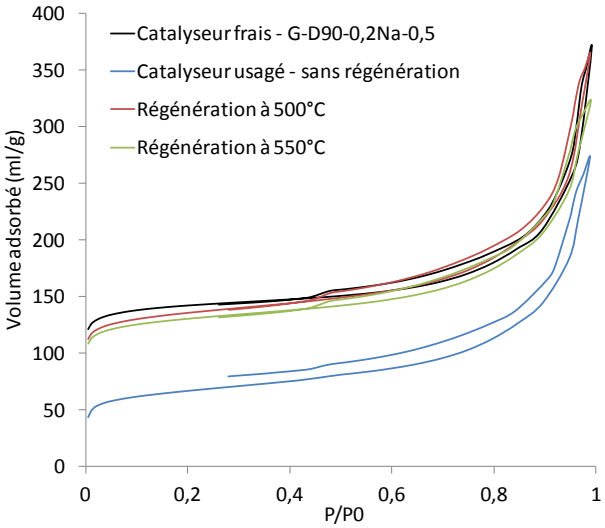


Figure 99 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote du catalyseur G-D90-0,2Na-0,5 frais, après oligomérisation sans régénération et après régénération à 500 ou 550°C

Lorsqu'on regarde les isothermes d'adsorption/désorption d'azote du catalyseur frais ou usagé avant régénération (Figure 99), on voit qu'après catalyse la mésoporosité ne semble pas bouchée, par contre, la quasi-totalité de la microposrosité est bloquée par la présence de coke dans le catalyseur. On remarque également que l'hystérésis d'adsorption/désorption liée à la condensation capillaire dans les mésopores ne se referme pas. Une partie de l'azote adsorbé

reste donc piégée à l'intérieur de la porosité. Ce phénomène est également observé dans les matériaux hybrides silice/matière organique. On pourrait alors faire l'hypothèse que la matière adsorbée sur le catalyseur n'est pas réellement du coke avec un rapport C/H=1, mais plutôt un mélange d'hydrocarbures adsorbés ou de précurseurs de coke.

La régénération du catalyseur à 500 ou 550°C sous air pendant 8 h libère presque complètement la microporosité.

Sur la courbe de perte de masse par ATG (Figure 100) du catalyseur après oligomérisation et sans régénération, on voit en effet qu'à 550°C, tout le coke formé dans le catalyseur n'est pas éliminé. Pour une élimination complète du coke il faudrait monter à une température supérieure à 750°C ou procéder à une régénération en présence de vapeur d'eau.

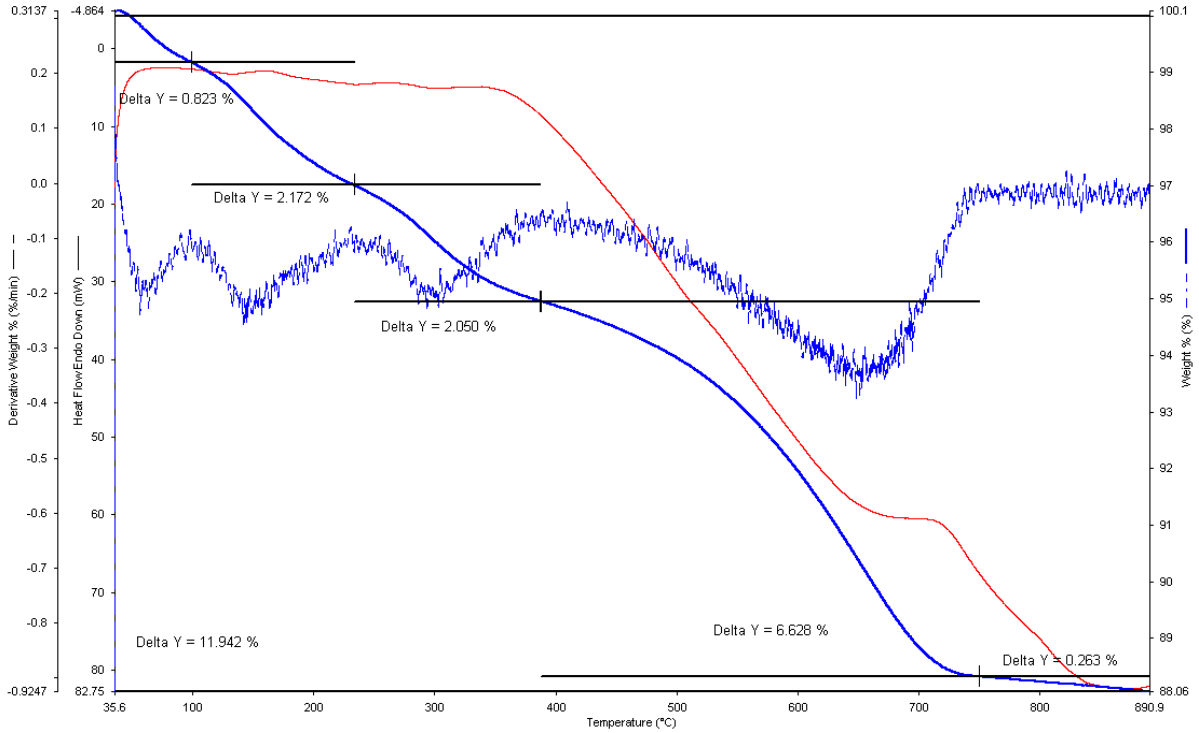


Figure 100 : Résultats des analyses thermogravimétriques (ATG) du catalyseur après oligomérisation, sans régénération. La courbe bleue en trait fin correspond à la perte de masse, la courbe bleue en trait épais correspond à la dérivée de la perte de masse et la courbe rouge correspond à l'énergie libérée

Finalement, malgré une régénération incomplète, ce catalyseur est très stable et est capable de supporter plusieurs cycles de régénération. Comparé à la mordénite de départ, l'introduction des mésopores par dessilication permet l'augmentation de la conversion du pentène de 90 % à 95 %, avec un rendement en produits lourds de 85 % au lieu de 60 %, tout en diminuant la constante de désactivation d'un ordre de grandeur ($10^4.k_D$ = 2 au lieu de 25 h^{-1} avec la

CBV90A). Corma et al. confirment également, dans une étude similaire sur l'oligomérisation du 2-pentène, que l'introduction de mésopores dans la zéolithe ZSM-5 par dessilication, améliore la stabilité, l'activité et la sélectivité vers la fraction diesel [4].

I.2.1.2. Catalyseur G-D21-0,4Na-0,5 (Mordénite CBV21A dessilicatée avec 0,4M de soude pendant 30 mn à 80°C)

Le deuxième catalyseur dessilicaté provient de la mordénite CBV21A. D'après le Chapitre 5-Partie 2, ce catalyseur a une texture poreuse similaire au précédent catalyseur dessilicaté, mais avec un volume de grands mésopores légèrement inférieur (0,15 ml/g pour le catalyseur G-D21-0,4Na-0,5 au lieu de 0,21 ml/g pour le catalyseur G-D90-0,2Na-0,5).

Ce catalyseur dessilicaté possède également deux fois plus de sites acides forts que le précédent (0,77 mmol/g d'acidité forte pour G-D21-0,4Na-0,5 au lieu de 0,33 mmol/g pour G-D90-0,2Na-0,5). Nous avions en effet choisi ce catalyseur pour le comparer au précédent catalyseur dessilicaté et étudier l'influence de l'acidité sur l'activité et la sélectivité à « isotexture ».

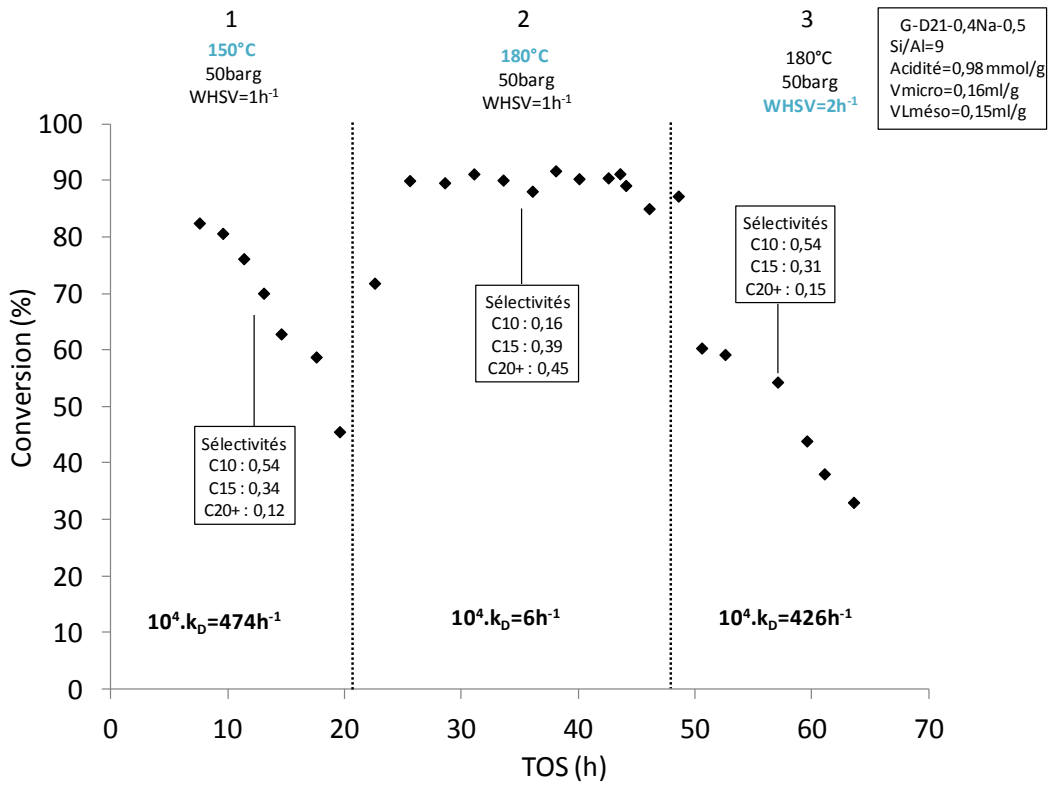


Figure 101 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction avec le catalyseur G-D21-0,4Na-0,5 à 150 ou 180°C, 50 barg et WHSV=1 ou 2h^{-1}

L'évolution des conversions en fonction du temps de réaction, pour trois tests catalytiques avec des conditions opératoires différentes (150 ou 180°C, 50 barg et WHSV=1 ou 2h^{-1}), est représentée Figure 101. Comparé au précédent catalyseur dessilicaté, la désactivation est beaucoup plus rapide à 150°C et pour un WHSV de 2 h^{-1} (constante de désactivation d'un ordre de grandeur plus grand).

Si l'on compare le test 9 du précédent catalyseur G-D90-0,2Na-0,5 et le test 2 de ce deuxième catalyseur dessilicaté G-D21-0,4Na-0,5, dans les conditions opératoires standard (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}), on voit que la conversion est plus faible de 5 % et que les sélectivités en oligomères C15-C20^{+} sont inférieures comparées au cas du premier catalyseur dessilicaté (R_{PL}=76 % pour G-D21-0,4Na-0,5).

L'augmentation de la densité de sites acides entre ces deux catalyseurs de mordénites dessilicatées, pour des volumes poreux proches, n'améliore pas les performances du catalyseur (acidité totale presque 2,5 fois plus élevée dans le catalyseur G-D21-0,4Na-0,5 par rapport au premier G-D90-0,2Na-0,5). Nous sommes probablement déjà en « excès » de sites actifs dans le premier catalyseur dessilicaté G-D90-0,2Na-0,5. Une densité trop importante de sites acides favorise les réactions d'oligomérisation multiples, conduisant à des oligomères lourds qui ne se désorbent pas du catalyseur si la porosité est trop faible.

Nous avons donc montré que l'amélioration de l'accessibilité aux sites actifs, par l'introduction d'un réseau secondaire de mésopores par dessilication, contribuait à l'amélioration de la stabilité du catalyseur, en gagnant un ordre de grandeur sur la constante de désactivation. Nous avons également mis en évidence que les catalyseurs de mordénites dessilicatées avaient des rendements en produits lourds supérieurs à la mordénite microporeuse de départ dans les mêmes conditions opératoires (180°C, 50 barg et WHSV=1 h^{-1}). L'augmentation de l'acidité forte au-delà de 0,3 mmol/g n'améliore pas les performances du catalyseur, nous sommes probablement déjà en excès de sites actifs. C'est l'augmentation du volume mésoporeux d'une mordénite dessilicatée à une autre qui permet l'augmentation de la conversion et du rendement en produits lourds.

L'analyse des performances des catalyseurs recristallisés, dans les paragraphes suivants, nous permettra de déterminer si la distribution de tailles et la répartition/localisation des mésopores dans les cristaux de mordénites jouent également un rôle sur l'activité et les séléctivités des catalyseurs.

I.2.2. Mordénites recristallisées

I.2.2.1. Catalyseur G-R90-0,3TMA-150-5 (Mordénite CBV90A recristallisée avec 0,3M de TMAOH à 150°C pendant 5h)

Le premier catalyseur de mordénite recristallisée qui est évalué, G-R90-0,3TMA-150-5, contient 0,24 ml/g de volume mésoporeux dont 0,16 ml/g de petits mésopores intra-cristallins de 4 nm de diamètre et 0,08 ml/g de grands mésopores inter-particulaires de diamètre supérieur à 7 nm liés à la présence de quelques cristaux de mordénite en aiguilles. Le volume mésoporeux total (0,23 ml/g) ainsi que la proportion d'acidité forte de ce catalyseur (0,28 mmol/g) sont donc comparables à ceux du premier catalyseur dessilicaté G-D90-0,2Na-0,5 (VLméso=0,21 ml/g et acidité forte 0,33 mmol/g) donnant jusqu'à présent les meilleurs résultats en terme de conversion, stabilité et sélectivité.

Les conditions opératoires correspondant aux différents tests sont résumées dans le Tableau 56. Les tests ont été faits sur le même catalyseur, avec trois régénérations *in situ*, à 500°C sous air pendant 8 h, entre les tests 1-2, 2-3 et 4-5. Au cours du test 1, une coupure électrique a engendré l'arrêt du chauffage pendant quelques heures, tandis que la pression et le débit de charge sont restés constants.

Tableau 56 : Conditions opératoires des tests catalytiques réalisés avec le catalyseur G-R90-0,3TMA-150-5

Test	Température (°C)	Pression (barg)	WHSV (h^{-1})
1	180	50	1
	Régénération in situ 500°C sous air 8h		
2	180	50	1
	Régénération in situ 500°C sous air 8h		
3	150	50	1
4	180	50	1
	Régénération in situ 500°C sous air 8h		
5	180	50	1
6	180	50	2

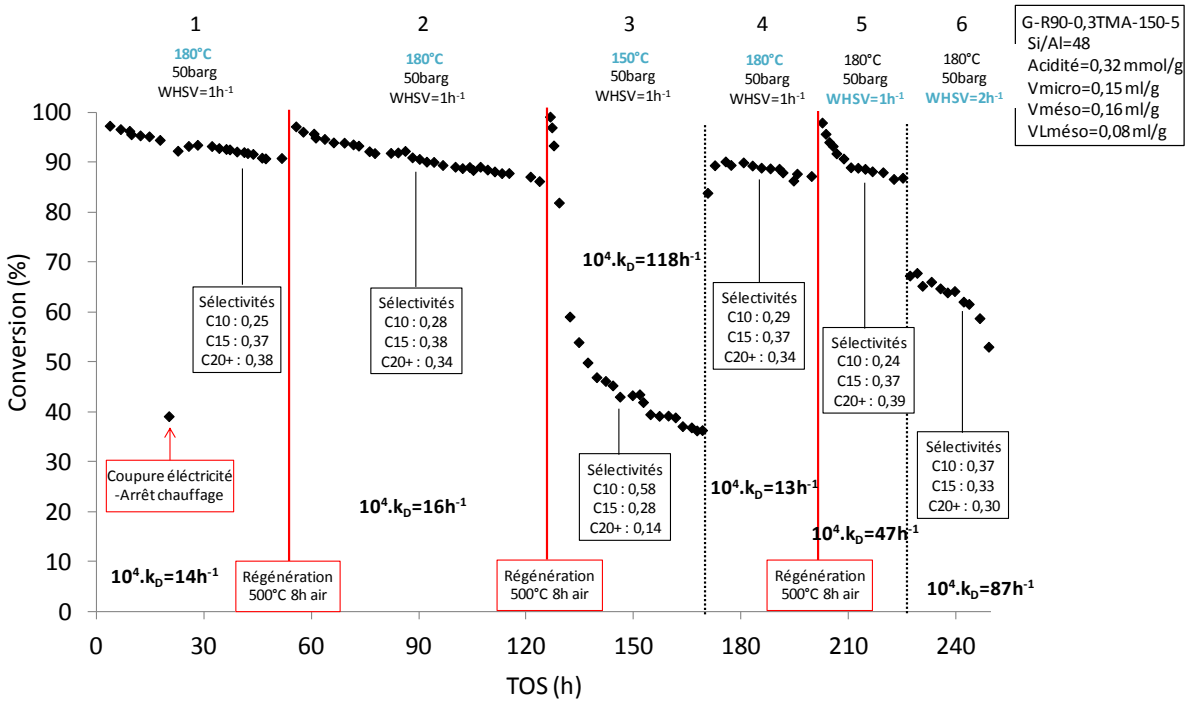


Figure 102 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction avec le catalyseur G-R90-0,3TMA-150-5, pour différentes conditions opératoires (150 ou 180°C, 50 barg, WHSV=1 ou 2 h^{-1})

D'après la Figure 102, représentant l'évolution de la conversion en fonction du temps de réaction pour les différents tests catalytiques, on observe qu'après la coupure du chauffage au cours du test 1, on retrouve la même conversion et vitesse de désactivation. Cet incident n'apporte pas de « désactivation supplémentaire », le catalyseur garde la même stabilité.
Les tests 3 et 6, réalisés à basse température (150°C) ou avec une WHSV plus élevée de 2 h^{-1}, montrent une désactivation rapide et des sélectivités en dimères plus grandes que les tests réalisés dans les conditions opératoires standard (180°C, 50 barg et WHSV=1h^{-1}), en accord avec les résultats obtenus avec les catalyseurs précédents.

Dans les conditions opératoires standard, ce catalyseur de mordénite CBV90A recristallisée se désactive plus rapidement que les deux catalyseurs dessilicatés et perd en activité dès le troisième cycle de régénération d'après la Figure 103. De plus, son rendement en produits lourds maximal pour une conversion de 90 % est de 67 %, donc inférieur également à celui des catalyseurs dessilicatés. On peut alors faire l'hypothèse que, en plus de la quantité de volume mésoporeux présent, la taille des mésopores et leur accessibilité depuis la surface externe sont des paramètres importants qui déterminent les performances du catalyseur. En effet, nous avons vu aux Chapitre 3 et 4 – Partie 2 que les mésopores de dessilication sont répartis dans les trois dimensions du cristal de mordénite et interconnectés à la surface

externe. En revanche, pour les catalyseurs recristallisés étudiés, la mésoporosité organisée se trouve à la périphérie des grains sous la forme d'un film d'épaisseur variable et par zones à l'intérieur du cristal. La totalité de la mésoporosité n'est donc pas reliée à la surface externe des cristaux et aux micropores.

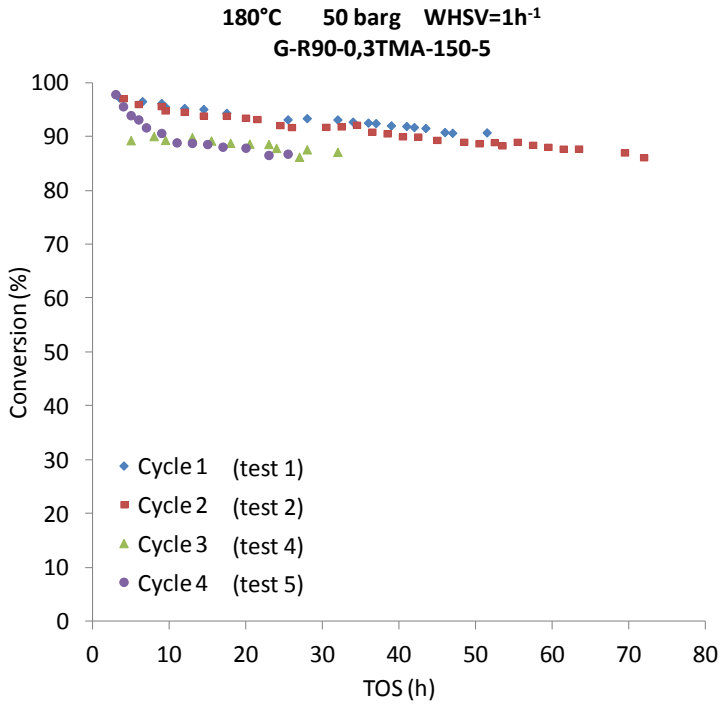


Figure 103 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction après plusieurs régénérations du catalyseur G-R90-0,3TMA-150-5 à 180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}

L'activité de ce catalyseur de mordénite recristallisée (G-R90-0,3TMA-150-5) est proche de celle obtenue avec la mordénite CBV90A de départ (90 % de conversion). La stabilité et le rendement en produits lourds sont cependant supérieurs avec le catalyseur recristallisé comparé à la mordénite de départ (10^4.kd = 16 h^{-1} et R_{PL} = 67 % pour le catalyseur recristallisé ; 10^4.kd = 25 h^{-1} et R_{PL} = 60 % pour la mordénite de départ), révélant l'impact positif de l'introduction des petits mésopores organisés dans la zéolithe.

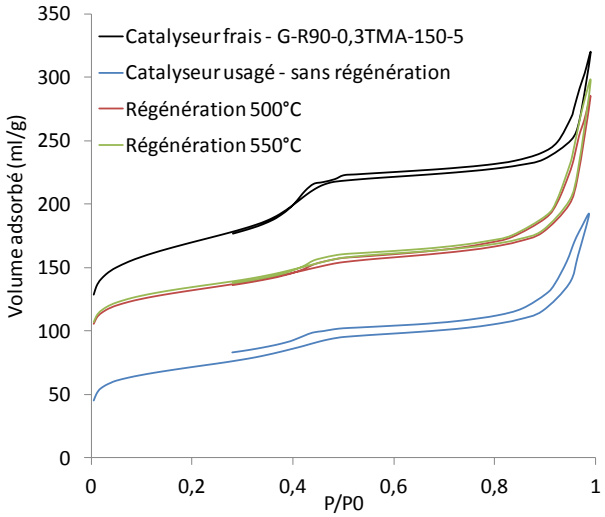


Figure 104 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote du catalyseur G-R90-0,3TMA-150-5 frais, après oligomérisation sans régénération et après régénération à 500 ou 550°C

Au paragraphe précédent nous avons vu qu'une régénération à 500°C des catalyseurs obtenus par dessilication n'était pas suffisante pour l'élimination complète du coke formé au cours de la réaction, ce qui explique en partie la perte d'activité au fur et à mesure des cycles catalytiques. Dans le cas du catalyseur recristallisé G-R90-0,3TMA-150-5, on observe sur les isothermes d'adsorption/désorption d'azote, représentées Figure 104, qu'une majorité de la microporosité reste bloquée dans le catalyseur usagé avant régénération par rapport au catalyseur frais. Comme dans le cas de l'échantillon dessilicaté l'hystérésis d'adsorption/désorption d'azote ne se referme pas indiquant que la matière organique contenue dans l'échantillon ne correspond pas vraiment à du coke mais plutôt des hydrocarbures adsorbés ou des précurseurs de coke.

Après régénération à 500 ou 550°C, une plus grande proportion de la microporosité n'est pas libérée, comparé au catalyseur dessilicaté G-D90-0,2Na-0,5. Ce que l'on remarque surtout, c'est que la mésoporosité organisée présente dans le catalyseur frais reste presque complètement bouchée après régénération. On perd ainsi, au fur et à mesure des cycles catalytiques, le bénéfice des petits mésopores organisés.

On peut également faire l'hypothèse que la mésostructure organisée, créée dans la mordénite par recristallisation, ne soit pas stable à la température et à la pression de réaction et s'effondre. Pour étudier la stabilité de cette phase mésoporeuse, en température et pression, il aurait fallu faire un test dans les mêmes conditions opératoires mais avec une charge sans pentène.

I.2.2.2. Catalyseur G-R90-0,2TMA-130-5 (Mordénite CBV90A recristallisée avec 0,2M de TMAOH à 130°C pendant 5h)

Comparé au précédent catalyseur recristallisé (G-R90-0,3TMA-150-5), le catalyseur G-R90-0,2TMA-130-5 n'a pas de cristaux de mordénite en aiguille. Son volume mésoporeux total (0,13 ml/g) correspond essentiellement aux petits mésopores de 4 nm de diamètre (0,11 ml/g) à l'intérieur et à la périphérie des grains.

Parmi nos catalyseurs micro-mésoporeux optimisés à base de mordénites, c'est le catalyseur qui a le plus petit volume mésoporeux et c'est aussi celui qui a la constante de désactivation la plus élevée dans les conditions opératoires standard de réaction (Figure 105). Dans ces conditions, le rendement en produits lourds de ce catalyseur est de 74%, donc toujours supérieur à la mordénite CBV90A de départ (R_{PL} = 60%). Les mésopores, même en faible quantité, améliorent donc la productivité en oligomères > C10.

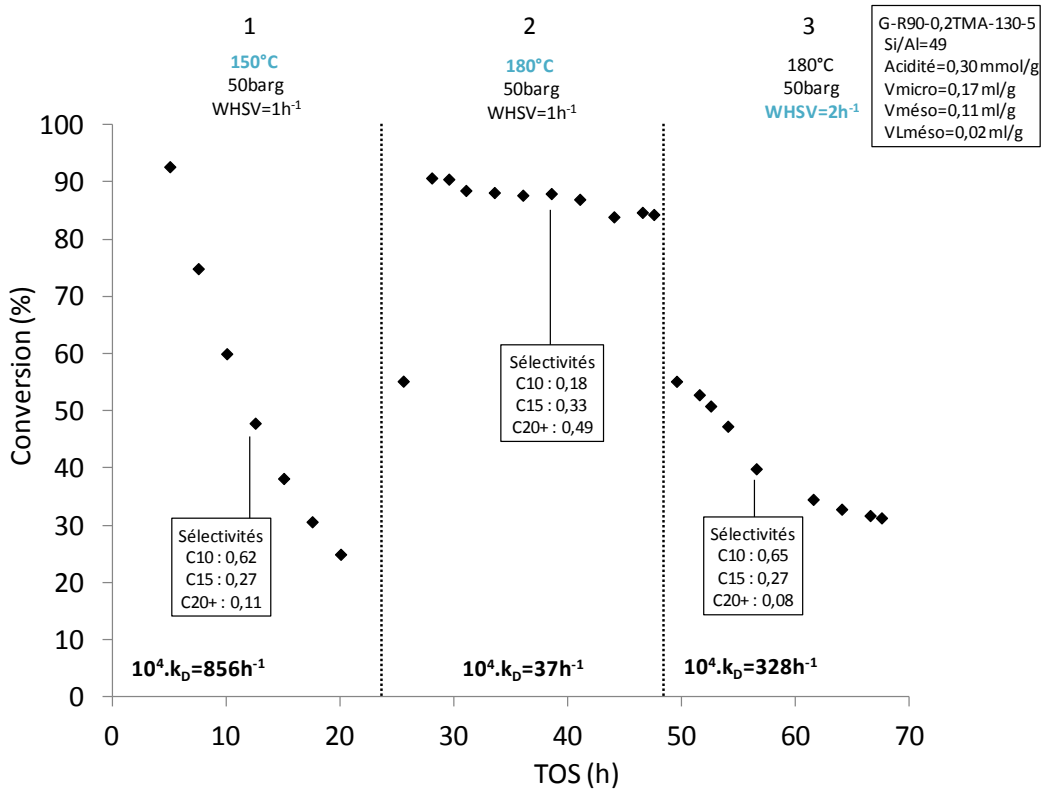


Figure 105 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction avec le catalyseur G-R90-0,2TMA-130-5, pour différentes conditions opératoires (150 ou 180°C, 50 barg, WHSV=1 ou 2 h^{-1})

I.2.2.3. Catalyseur G-R21-2TMA-130-20 (Mordénite CBV21A recristallisée avec 2M de TMAOH à 130°C pendant 20h)

Le dernier catalyseur recristallisé évalué provient de la mordénite CBV21A. C'est le catalyseur micro-mésoporeux optimisé à base de mordénite possédant le plus grand volume mésoporeux total, 0,43 ml/g, dont 0,34 ml/g correspondent aux petits mésopores intra-cristallins de 4 nm de diamètre et 0,09 ml/g correspondent aux grands mésopores inter-cristallins de diamètre supérieur à 7 nm.

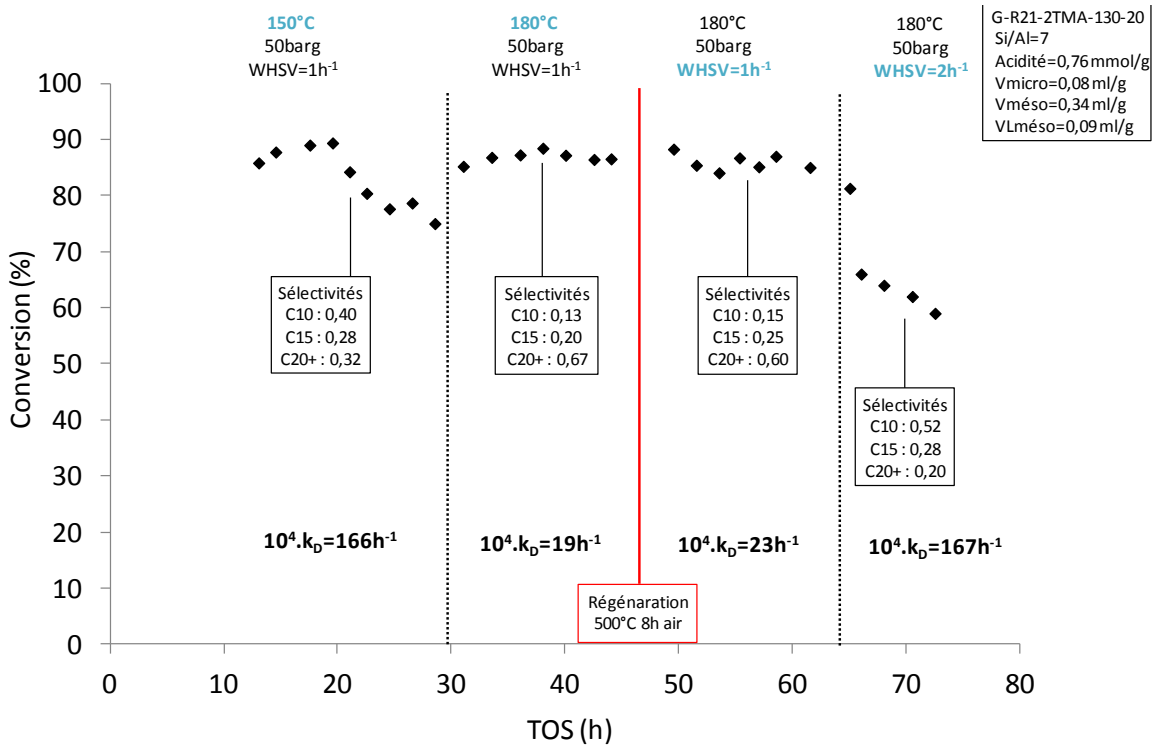


Figure 106 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction avec le catalyseur G-R21-2TMA-130-20, pour différentes conditions opératoires (150 ou 180°C, 50 barg, WHSV=1 ou 2 h^{-1})

D'après la Figure 106 représentant l'évolution de la conversion en fonction du temps de réaction, les constantes de désactivation sont toutes plus grandes que celles du premier catalyseur dessilicaté G-D90-0,2Na-0,5, quelles que soient les conditions opératoires.

Ce catalyseur recristallisé (G-R21-2TMA-130-20) a une acidité totale deux fois plus grande que le catalyseur dessilicaté G-D90-0,2Na-0,5, ce qui favorise les réactions d'oligomérisation multiples et la production d'oligomères lourds. Malgré son plus grand volume mésoporeux, le catalyseur recristallisé se désactive plus vite que le catalyseur dessilicaté (constante de désactivation d'un ordre de grandeur plus grand). Nous avons ainsi la confirmation que ce

n'est pas seulement la quantité de volume mésoporeux créé, mais également leur taille et leur interconnectivité, qui sont les paramètres déterminants permettant d'améliorer la stabilité du catalyseur.

Conclusion

D'après les résultats ci-dessus, l'introduction d'un réseau secondaire de mésopores dans la zéolithe améliore la stabilité et le rendement en produits lourds des catalyseurs, comparés à la mordénite de départ microporeuse, dans les conditions standard de réaction (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}).

Le pourcentage de coke en fin de réaction varie entre 7 et 9 % pour les catalyseurs de mordénites micro-mésoporeux (Tableau 57), il est légèrement supérieur à celui obtenu avec la mordénite de départ (6%). Parmi ces catalyseurs, les deux provenant de la mordénite CBV21A, dessilicaté (G-D21-0,4Na-0,5) et recristallisé (G-R21-2TMA-130-20), sont ceux qui ont le pourcentage de coke le plus élevé en fin de réaction (9%), très certainement en raison de leur plus forte densité de sites acides.

Tableau 57 : Rendement en produits lourds et gamme d'oligomères correspondant, pourcentage de coke en fin de réaction et constante de désactivation pour chaque catalyseur dans les conditions opératoires standard (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1})

Catalyseurs	R_{PL} (%) (90% de conversion)	Oligomères correspondants	Coke (wt % C)	Constante de désactivation $10^4.k_D$
ZSM-5	13 (70% de conversion)	C15	10	86
Siral 40	57	C15-C25	3	33
CBV90A	59	C15-C25	6	25
G-D90-0,2Na-0,5	84	C15-C30	8	2
G-D21-0,4Na-0,5	74	C15-C25	9	6
G-R90-0,3TMA-150-5	66	C15-C25	7	16
G-R90-0,2TMA-130-5	72	C15-C20	7	37
G-R21-2TMA-130-20	76	C15-C30	9	19

Le Tableau 57 résume, pour les catalyseurs de référence et pour les catalyseurs optimisés de mordénites micro-mesoporeuses, le rendement en produits lourds et la gamme d'oligomères correspondants. C'est avec les deux catalyseurs G-D90-0,2Na-0,5 et G-R21-2TMA-130-20, que la réaction d'oligomérisation du pentène produit les oligomères les plus lourds, jusqu'à 30

atomes de carbones. On voit également sur la Figure 107, représentant les sélectivités en oligomères C10, C15, C20$^+$, pour chaque catalyseur dans les conditions standard de réaction, que c'est également pour ces deux catalyseurs que les sélectivités en C20$^+$ sont les plus importantes. Parmi ces deux catalyseurs, c'est le recristallisé G-R21-2TMA-130-20, composé de petits mésopores de 3 à 5 nm, qui est le plus sélectif en oligomères C20$^+$ indiquant qu'il n'est pas nécessaire d'avoir de « grands » mésopores pour être sélectif. Cependant, ce catalyseur est 10 fois moins stable que le catalyseur dessilicaté G-D90-0,2Na-0,5 donnant les deuxièmes meilleures sélectivités en produits lourds, composé de « grands » mésopores (une population autour de 10 nm et une deuxième de 20 à 100 nm). Les grands mésopores sont donc nécessaires à la stabilité du catalyseur.

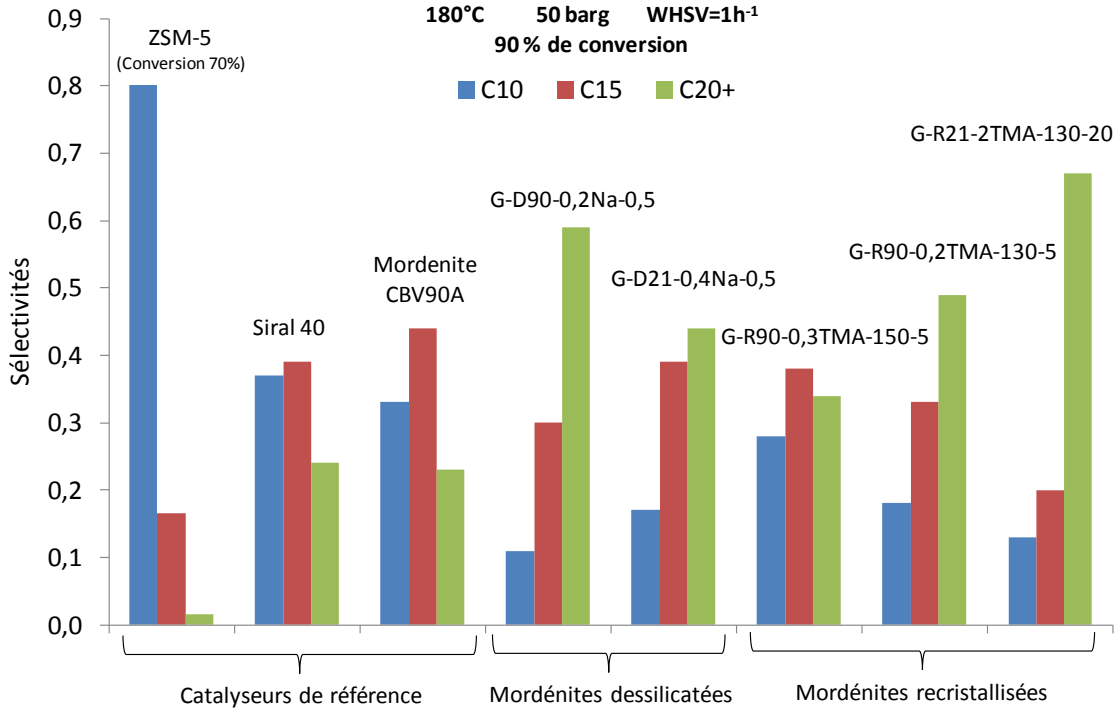


Figure 107 : Sélectivités en oligomères C10, C15, C20+ pour chacun des catalyseurs d'oligomérisation du pentène dans les conditions standard de réaction (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1})

Sur cette figure, on voit clairement l'apport de la création d'un réseau de mésopores dans la mordénite, avec la diminution de la sélectivité en dimères entre la mordénite de départ et les catalyseurs optimisés micro-mésoporeux. Nous avons vu précédemment qu'il n'existe pas de corrélation direct entre le volume mésoporeux et le rendement en oligomères C15-C20$^+$. En effet, parmi tous les catalyseurs de la Figure 107, celui avec le plus grand volume mésoporeux-macroporeux est le Siral 40 (silice-alumine amorphe) mais ce n'est pas celui qui possède les meilleures sélectivités en oligomères C15-C20$^+$.

D'après la littérature, il y aurait en effet davantage d'étapes d'oligomérisation avec les zéolithes qu'avec les matériaux mésoporeux amorphes avant la désorption des produits du fait d'une plus forte force acide, entraînant de meilleurs rendements en oléfines lourdes pour les zéolithes, comparés aux matériaux amorphes [5]. Toutefois, une trop forte densité de sites acides alliée à une porosité trop restreinte contribuent à la dégradation des performances des catalyseurs en termes de rendements en oligomères lourds et de stabilité. Les catalyseurs optimaux résultent donc d'un équilibre entre acidité (densité, force) et porosité.

Finalement, grâce à l'introduction d'un réseau secondaire de mésopores dans les mordénites CBV90A et CBV21A, nous avons rempli à ce stade deux de nos trois objectifs rappelés en début de chapitre à savoir l'amélioration de la stabilité de l'activité catalytique et l'augmentation du rendement en oligomères de la coupe C15-C20^{+}. Nous devons maintenant déterminer le degré de branchement de ces oligomères afin d'évaluer s'ils peuvent être incorporés à la coupe diesel et ainsi valider notre dernier objectif.

II. Analyse des produits de réaction

Le degré de branchement des produits de la réaction d'oligomérisation des oléfines est imposé par le mécanisme de la réaction lui-même et la chimie des carbocations. C'est ensuite en fonction des contraintes stériques liées à la texture et à la porosité du catalyseur que l'on peut faire varier ce degré de branchement. Nous allons donc commencer par décrire le mécanisme de la réaction que nous proposons, puis nous expliquerons la méthodologie que nous avons mise au point pour déterminer le degré de branchement des isomères de C10 oléfiniques. Nous obtiendrons ainsi un degré de branchement des isomères de décène pour chaque catalyseur, quelles que soient les conditions opératoires. Nous essaierons finalement d'identifier les différents isomères de décènes présents dans le mélange d'hydrocarbures issus de la réaction d'oligomérisation du pentène.

II.1. Mécanisme de la réaction

La première étape de la réaction est l'adsorption du 1-pentène sur le site acide du catalyseur pour former un carbocation. La déprotonation de ce carbocation, selon le schéma Figure 108, conduit à la formation du 2-pentène. Nous avons donc un mélange réactionnel composé de 1-pentène et 2-pentène.

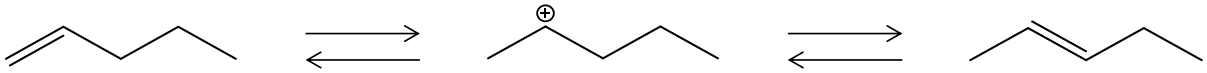


Figure 108 : Protonation du 1-pentène et déprotonation du carbocation pour former le 2-pentène

Si l'on suppose que seuls les carbocations secondaires et tertiaires sont formés du fait de la faible stabilité des carbocations primaires, l'addition d'une molécule de 1-pentène ou 2-pentène sur ces carbocations conduit à la formation des cinq produits primaires représentés sur la Figure 109 (quel que soit le carbone de la double liaison qui d'additionne sur le carbocation).

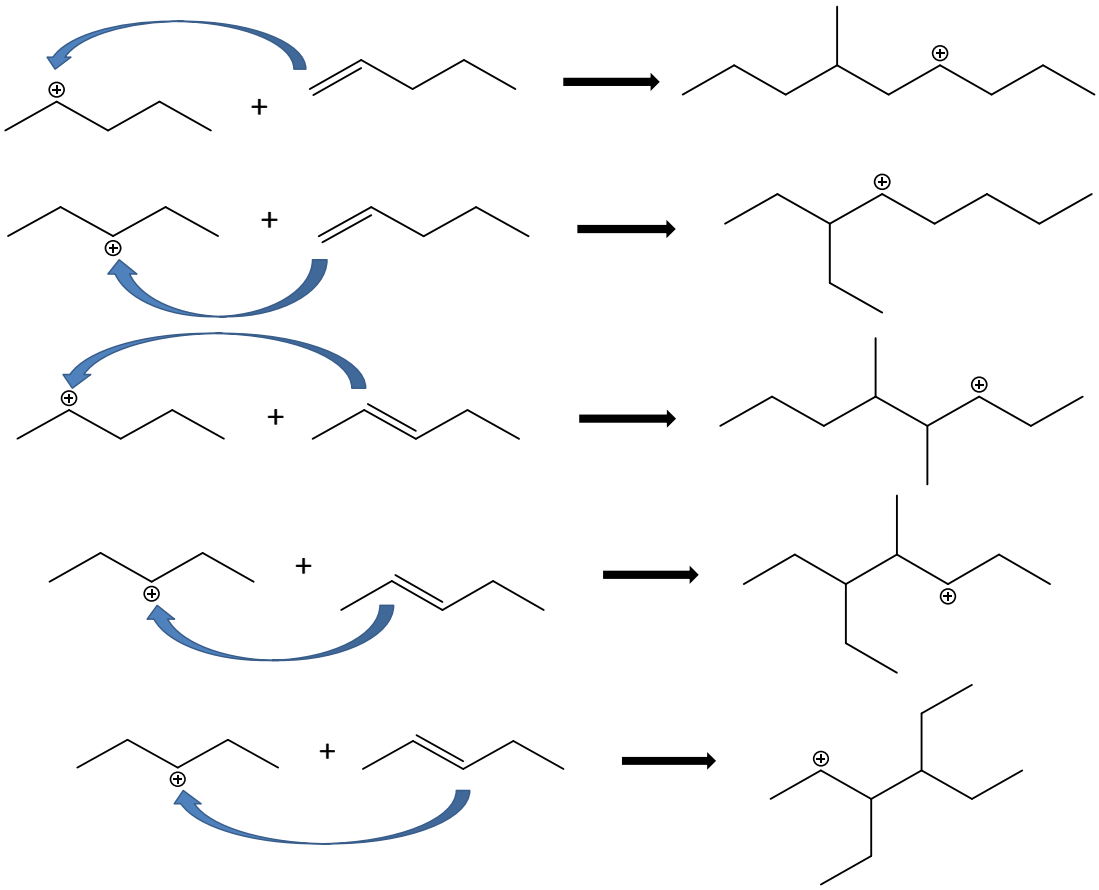


Figure 109 : Schéma du mécanisme de la réaction d'oligomérisation du pentène en produits primaires

D'après cette figure, la dimérisation du pentène ne conduit qu'à des produits primaires mono ou dibranchés. La formation de composés linéaires provient en effet de l'addition d'une molécule de 1-pentène sur un carbocation primaire. Ainsi, de nombreux isomères sont attendus par la réaction d'oligomérisation du pentène : des composés monobranchés de méthylnonène ou éthyloctène et des composés dibranchés de diméthyloctène, éthyl-méthylheptène ou diéthylhéxène.

Afin d'évaluer si la texture et la porosité du catalyseur a un impact sur le degré de branchement des produits, nous avons mis au point la méthodologie présentée dans le paragraphe suivant.

II.2. Evaluation du degré de branchement des produits

Enfin, en plus de la conversion, de la sélectivité induite par le catalyseur pour les différents oligomères et du rendement en produits lourds, nous souhaitons établir une méthode systématique, qui permettrait pour chaque test catalytique de donner un indice de branchement des produits formés par oligomérisation. Etant donné que le nombre d'isomères augmente significativement avec le nombre d'atomes de carbone de l'oléfine, nous allons nous focaliser uniquement sur les isomères de $C10^{=}$. La méthodologie que nous allons mettre au point ici pourra être appliquée aux mélanges d'isomères de décène obtenus avec tous les catalyseurs étant donné que la distribution des isomères reste identique[1].

A l'aide de plusieurs techniques de caractérisation, comme la GC-MS et la résonance magnétique nucléaire (RMN), nous essaierons ensuite d'identifier les différents isomères de décène.

II.2.1. Méthodologie

Afin de simplifier et de rendre possible l'analyse des isomères de décène, nous avons dans un premier temps isolé la fraction $C10^{=}$ des autres constituants du mélange d'effluents. Pour cela, nous avons réalisé une distillation fractionnée sous vide d'un mélange d'hydrocarbures obtenu lors de l'oligomérisation du 1-pentène. Le montage utilisé est représenté Figure 110. Le mélange d'hydrocarbures à séparer est placé dans un ballon plongé dans un bain d'huile, tandis que les ballons collecteurs sont immergés dans un mélange réfrigérant (glace+sel).

[1] Chromatogramme en annexe D

L'ensemble du montage est mis sous vide et la température du bain d'huile progressivement augmentée. Les produits évaporés condensent dans le réfrigérant à eau et sont récupérés dans les ballons collecteurs. On récupère ainsi par palier de température les différents produits contenus dans le mélange : le pentène et l'heptane dans un premier temps, puis les isomères de $C10^{=}$ (entre 50 et 70°C avec une pression réduite d'environ 30 mmHg). La distillation est ensuite arrêtée, les autres oligomères du mélange ($C15\text{-}C20^{+}$) ne sont pas séparés.

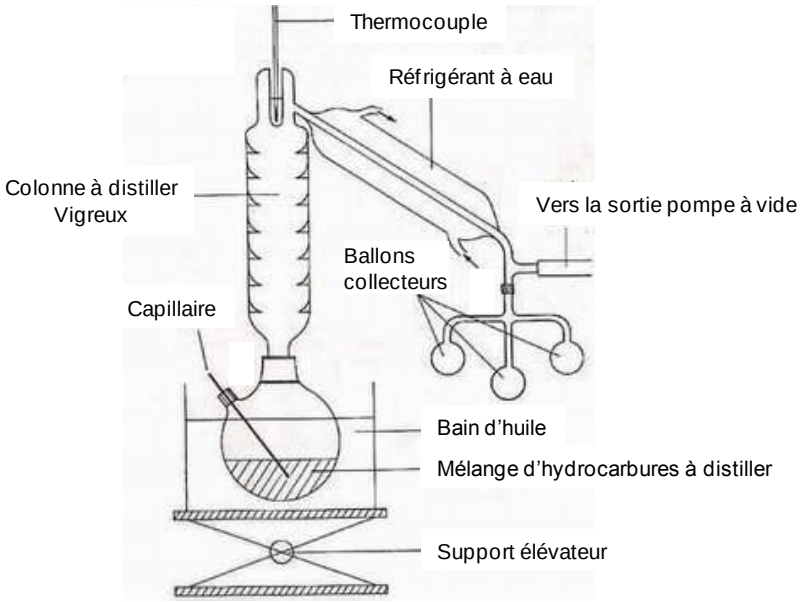


Figure 110 : Montage de distillation fractionnée des effluents liquides obtenus par oligomérisation du 1-pentène

Les mélanges avant et après distillation ont été analysés par GC-MS sur un appareil de chromatographie en phase gazeuse Shimadzu GC-2010, couplé à un spectromètre de masse Shimadzu GCMS-QP2010 Plus, piloté par ordinateur à l'aide du logiciel GCMS Solutions. La colonne capillaire utilisée est une colonne apolaire HP-1 (100% diméthylpolysiloxane, 30m, 0,32 mm, 3µm). Le gaz vecteur est de l'hélium et le débit dans la colonne est de 1,5 ml/mn. L'injection se fait à l'aide d'un passeur automatique (volume injecté = 0,1 µl, mode split, split ratio = 240, température de l'injecteur = 270°C). Le programme de montée en température part de 50 à 260°C à 7°C/mn, avec un palier final de 15 mn.

La détection des produits se fait avec le spectromètre de masse en mode impact électronique (température de la source = 200°C, température de l'interface = 270°C, fragments massiques de 19 à 600 m/z avec une coupure du solvant pour ne pas saturer le détecteur).

Les chromatogrammes présentés Figure 111 prouvent que nous avons réussi à séparer les isomères de $C10^{=}$ du reste du mélange et que nous avons bien récupéré tous les isomères de $C10^{=}$ après distillation.

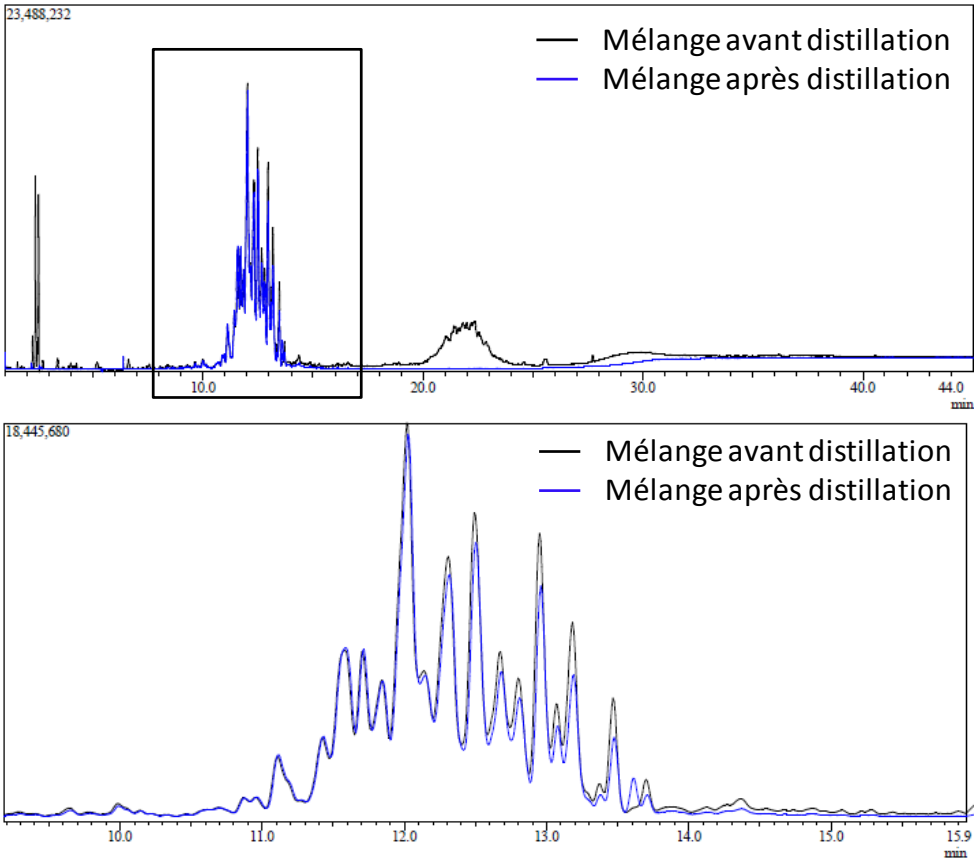


Figure 111 : Chromatogrammes obtenus par analyse GC-MS du mélange d'effluents avant et après distillation

Dans un second temps, afin de mieux identifier les squelettes hydrocarbonés des isomères, une partie du mélange de $C10^{=}$ distillé a été hydrogénée. Le schéma du montage d'hydrogénation est représenté Figure 112.

Le mélange d'isomères de $C10^{=}$ est placé dans un ballon plongé dans un bain d'huile chauffé à 50°C, et surmonté d'un réfrigérant relié à un cryostat. On ajoute à ce mélange un catalyseur au palladium sur charbon actif (Alfa Aesar, 5 wt% Pd) avec un simple bullage d'hydrogène à pression atmosphérique. Le catalyseur a préalablement été activé à 400°C pendant 30 mn, par un mélange composé à 25% d'hydrogène dans de l'argon.

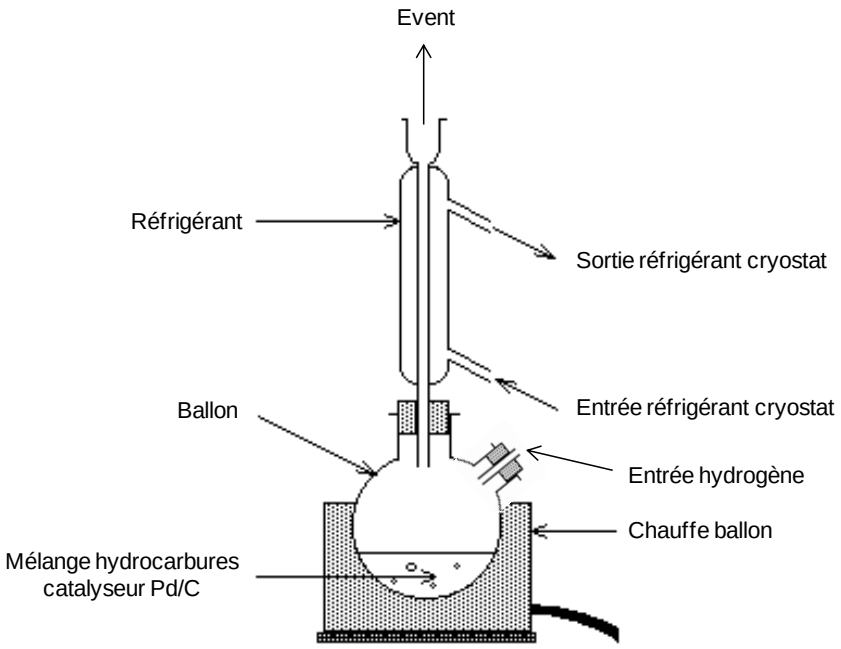


Figure 112 : Montage d'hydrogénation de la coupe $C10^{=}$ obtenue par distillation

Pour vérifier que le mélange d'isomères de $C10^{=}$ a complètement été hydrogéné, nous avons de nouveau procédé à une analyse par GC-MS. La masse molaire des décènes est de 140 g/mol et la masse molaire des décanes est de 142 g/mol. Il est possible grâce au logiciel GCMS Solutions d'isoler ces deux fragments du signal total donné par le GC-MS et de vérifier ainsi que tous les isomères, après hydrogénation, ont une masse molaire de 142 g/mol. Sur la Figure 113, représentant les chromatogrammes du mélange d'isomères avant et après hydrogénation, nous avons tout d'abord mis en évidence, que le mélange avant hydrogénation contient bien uniquement des isomères ayant une double liaison ($C10^{=}$). Ensuite, nous avons montré que l'hydrogénation de ces isomères est bien complète, puisque les différents composés hydrogénés contiennent uniquement le fragment massique 142.

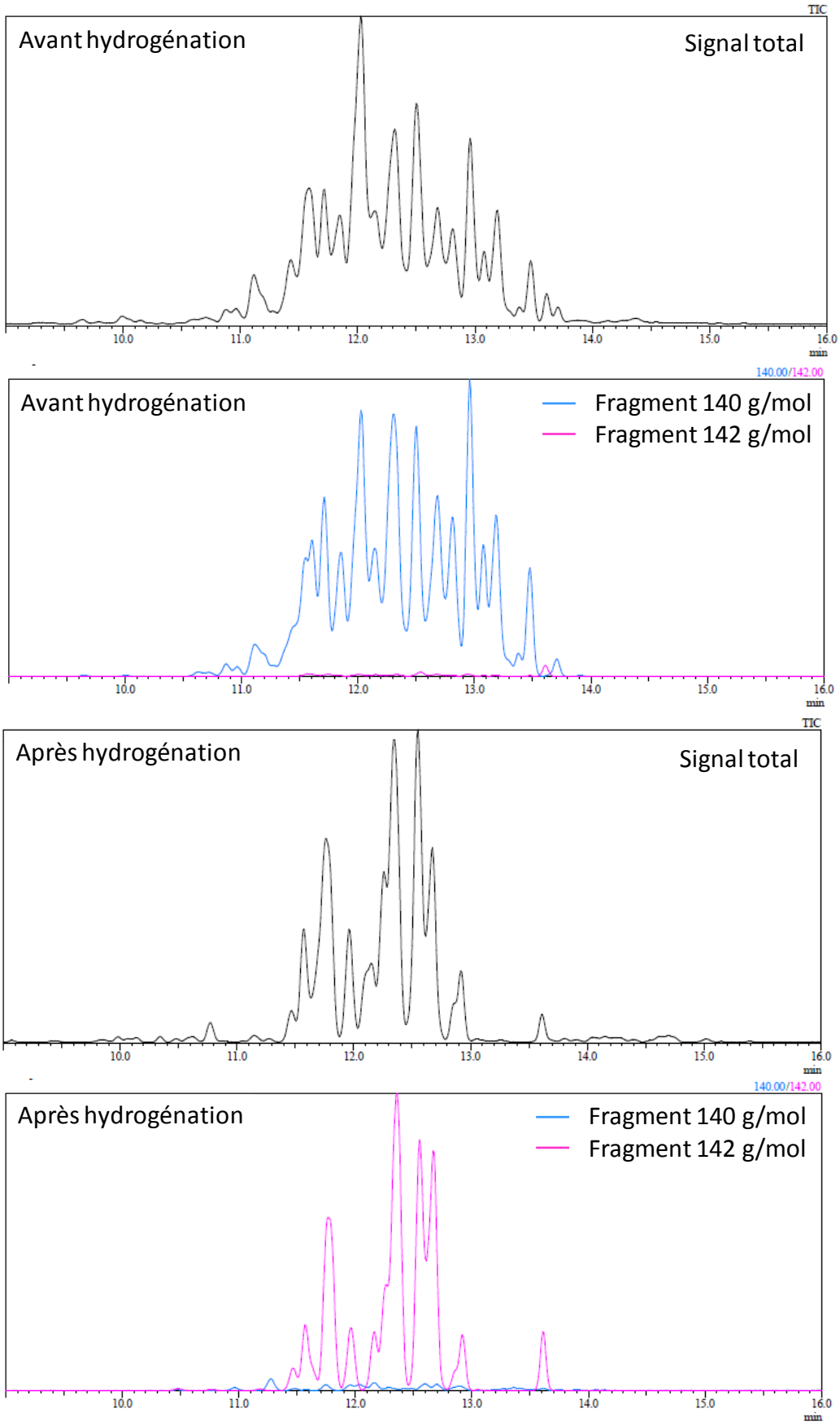


Figure 113 : Chromatogrammes du signal total ou des fragments à 140 et 142 g/mol, obtenus par GC-MS avant et après hydrogénation

Maintenant que nous avons isolé et hydrogéné les isomères de C10, nous allons essayer d'identifier les différentes familles d'isomères linéaires, monobranchés et dibranchés. A l'aide de trois standards que nous avons hydrogénés, (3,7-diméthyl-1-octène, > 97% Sigma Aldrich, 2-méthyl-1-nonène, 97 % Sigma Aldrich et 1-décène 94% Sigma Aldrich), nous avons une première indication de la localisation, sur le chromatogramme, de ces différentes familles les unes par rapport aux autres (Figure 114).

Plusieurs publications proposent un ordre de sortie des isomères de décane ou décène en fonction de leur degré de branchement [6-10]. Dans ces travaux, les différents isomères obtenus par co-oligomérisation de l'éthylène avec différentes oléfines sont hydrogénés et identifiés par chromatographie en phase gazeuse par comparaison avec des échantillons standards. D'après Kissin et al. l'ordre de sortie des isomères en fonction des groupements substitués serait le suivant : propyl < butyl < éthyl-méthyl < diméthyl < éthyl < méthyl < linéaire [6, 10]. L'ordre de sortie des décènes linéaires peut ensuite être déterminé grâce aux travaux de Sojàk et al.[7] et Do et al.[8]. D'après ces deux publications, le 1-décène serait le premier isomère de décène linéaire à sortir. Les autres décènes linéaires sortent ensuite dans l'ordre suivant cis-5-décène < cis-4-décène et trans-4-décène < trans-5-décène < cis et trans-3-décène < cis et trans-2-décène.

D'une manière générale, ce sont donc les composés dibranchés qui sortent les premiers, suivis des composés monobranchés et enfin les composés linéaires. Il existe cependant des recouvrements entre les trois différents domaines des familles de composés di/mono/linéaires, qui rendent la séparation et l'identification exactes délicates.

Sur la base des résultats obtenus par spectrométrie de masse et l'étude des fragments de chaque isomère, nous avons proposé le découpage du chromatogramme suivant :

- de 11 à 12,2 mn ce sont les composés dibranchés
- de 12,2 à 13,3 mn ce sont les composés monobranchés
- de 13,3 à 14 mn ce sont les composés linéaires

Le pourcentage de ces différentes familles est ensuite obtenu par intégration des pics.

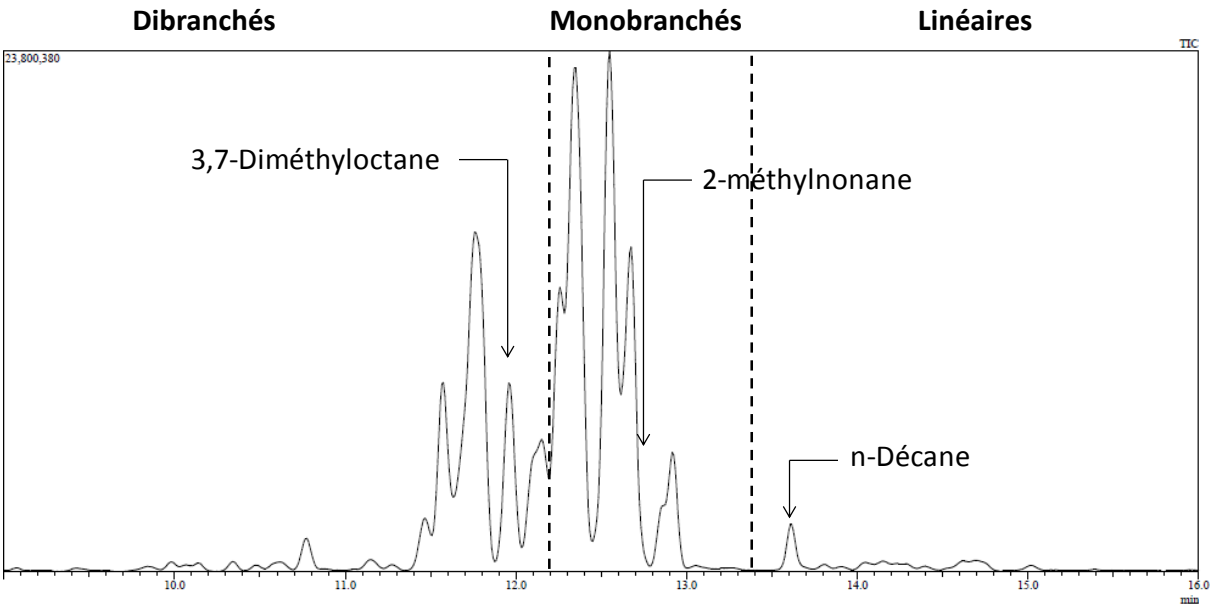


Figure 114 : Chromatogramme obtenu par GC-MS des isomères de C10 séparés par famille, dibranchés, monobranchés et linaires, avec la localisation de trois pics d'hydrocarbures standards hydrogénés

Dans notre exemple, l'intégration des trois domaines nous donne les pourcentages suivants :

- 38 % de composés dibranchés
- 60,5 % de composés monobranchés
- 1,5 % de composés linéaires

Pour valider cette méthode de découpage, nous avons analysé ce mélange par la technique de RMN du carbone 13 en phase liquide. Les mesures ont été faites sur un appareil Bruker 400 MHz. 0,4 ml d'échantillon hydrogéné sont introduits dans un tube RMN de 5 mm de diamètre avec 0,6 ml de chloroforme deutéré ($CDCl_3$) comme solvant.

Tout d'abord, grâce à la superposition d'un spectre APT (Attached-Proton-Test, tous les carbones sont visibles avec les CH_3/CH en signaux positifs et les CH_2-C en signaux négatifs) et d'un spectre DEPT 135 (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer, tous les carbones sont visibles sauf les carbones quaternaires avec les CH_3/CH en signaux positifs et les CH_2 en signaux négatifs) nous pouvons affirmer que les isomères du décane ne possèdent pas de carbone quaternaire (Figure 115).

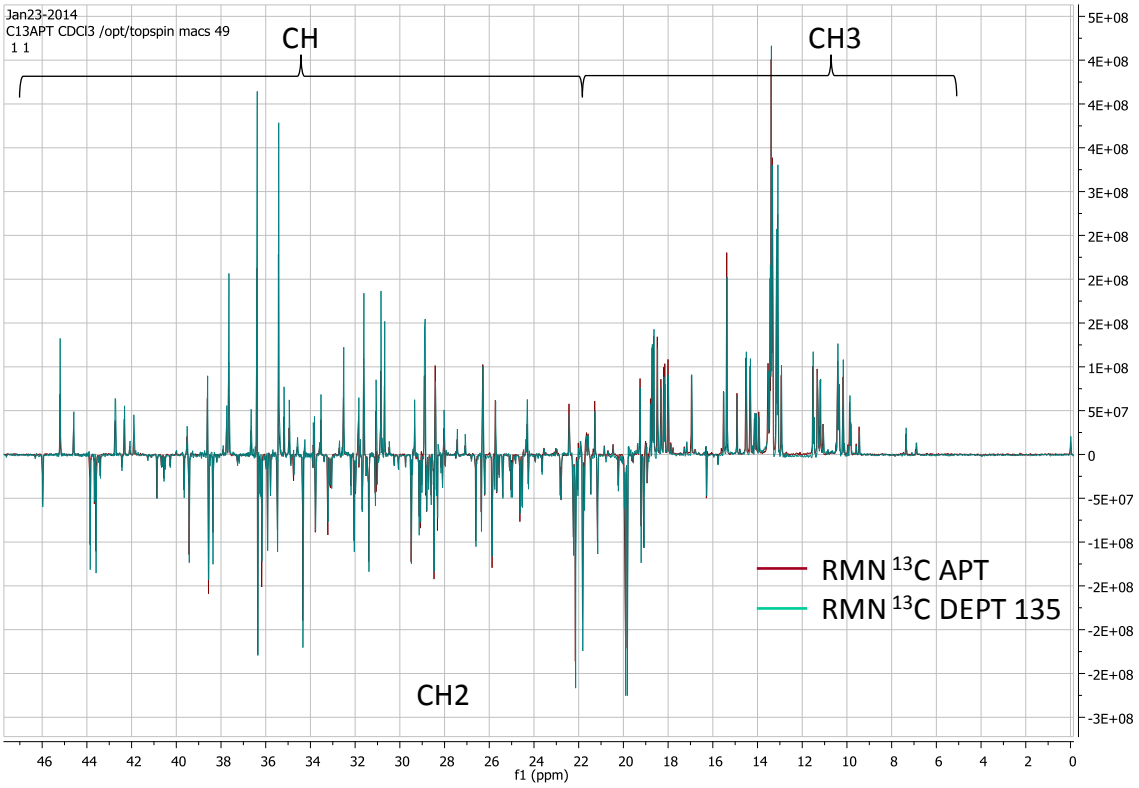


Figure 115 : Superposition d'un spectre RMN ^{13}C APT et DEPT 135 des isomères de décanes (exemple catalyseur G-R90-0,2TMA-130-5, 180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1})

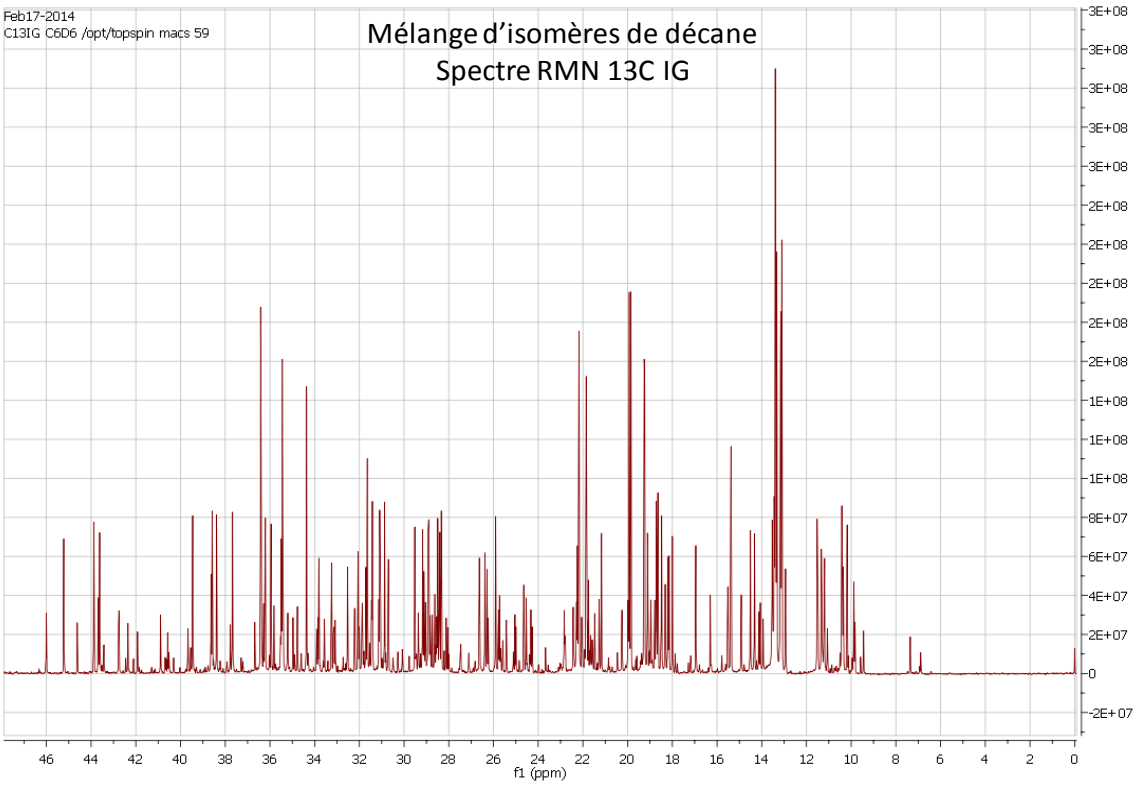


Figure 116 : Spectre RMN ^{13}C IG du mélange d'isomères de décanes (exemple catalyseur G-R90-0,2TMA-130-5, 180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1})

Avec le spectre RMN ^{13}C APT, nous pouvons identifier et relever les déplacements chimiques de tous les carbones de type CH_2, représentés en signaux négatifs sur la Figure 115. D'après la littérature [11] et la superposition du spectre RMN ^{13}C APT avec celui d'un spectre DEPT 90 (seul les groupements CH sont visibles), nous savons que les carbones CH se trouvent entre 50 et 22 ppm et que les autres pics en signaux positifs (δ < 22 ppm) sur la Figure 115 sont dus aux groupements CH_3.

A l'aide d'un spectre RMN ^{13}C IG (Inverse Gated decoupling, Figure 116) quantitatif nous pouvons intégrer les différents pics correspondant aux CH_3, CH_2 et CH et nous obtenons les pourcentages suivants :

- 35 % de CH_3
- 47 % de CH_2
- 18 % de CH

Nous pouvons maintenant vérifier si ces résultats sont en accord avec les résultats de spectrométrie de masse précédents. A partir des proportions de chaque famille de composés (1,5 % de linéaires, 60,5 % de monobranchés et 38 % de dibranchés) identifiés en GC-MS et connaissant le nombre de CH_3, CH_2 et CH qui les composent (linéaire : 2 CH_3, 8 CH_2, monobranchés : 3 CH_3, 6 CH_2, 1 CH, dibranchés : 4 CH_3, 4 CH_2, 2 CH), il suffit de résoudre un système de trois équations à trois inconnues pour déterminer les pourcentages de CH_3, CH_2 et CH issus du découpage réalisé sur le chromatogramme obtenu par GC-MS. On trouve par cette technique :

- 33,5 % de CH_3
- 53 % de CH_2
- 13,5 % de CH

Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par RMN ^{13}C, ce qui permet de valider le découpage du chromatogramme. Nous allons maintenant transposer ce découpage aux isomères non hydrogénés.

De même que précédemment avec les composés hydrogénés, nous nous aidons de trois standards (3,7-diméthyl-1-octène, 2-méthyl-1-nonène et 1-décène) pour avoir un premier indice de la localisation des trois familles d'isomères de $C10^{=}$ di/mono/linéaires (Figure 117).

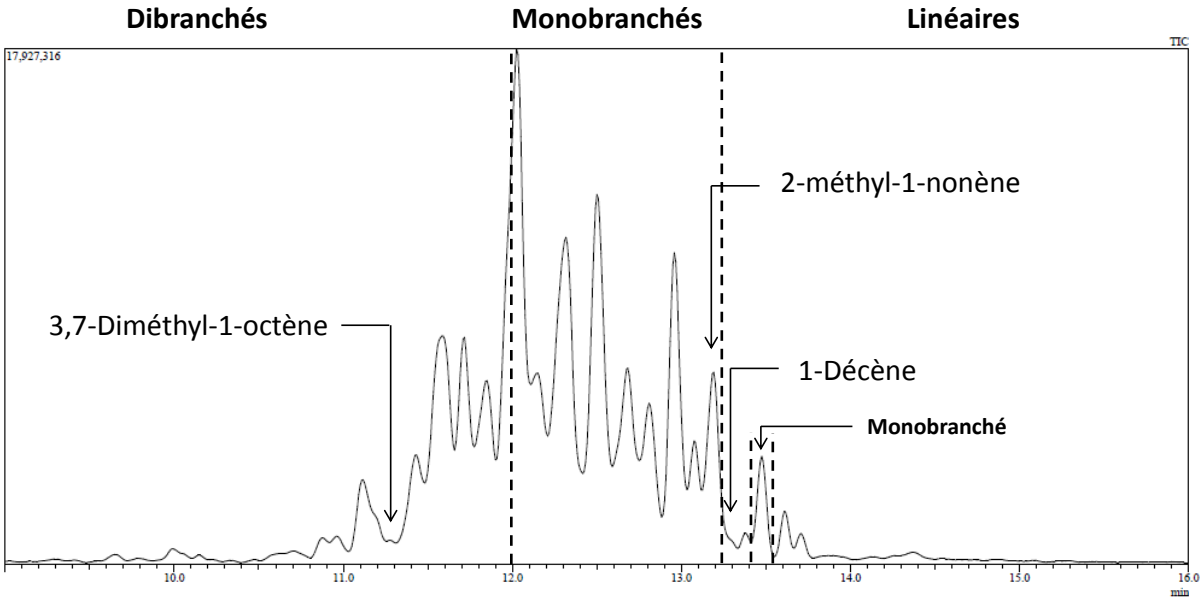


Figure 117 : Chromatogramme obtenu par GCMS des isomères de C10$^{=}$ séparés par famille, dibranchés, monobranchés et linaires, avec la localisation de trois pics d'échantillons standards

Nous nous appuyons ensuite sur l'analyse des fragments massiques de chaque pic pour identifier les trois familles. Le nombre d'isomères de décènes est encore plus important que celui des décanes et leur séparation par chromatographie difficile. Dans le cas par exemple du pic à 12 mn sur la Figure 117, nous nous sommes rendus compte avec les analyses des fragments massiques, que ce pic contenait en fait deux composés, un hydrocarbure dibranché et un hydrocarbure monobranché. Nous avons alors établi la limite composés dibranchés/composés monobranchés à 12 mn.

Ensuite, d'après la littérature [7, 8], le 1-décène est le premier composé linéaire à sortir, suivi des autres isomères linaires. C'est pourquoi nous avons établi la frontière monobranchés/linéaires à 13,25 mn juste avant le 1-décène. L'analyse des fragments massiques met cependant en évidence le recouvrement des domaines mono/linéaire. Pour les composés linéaires, l'intensité des fragments massiques décroît progressivement quand leur masse augmente. Or pour le pic à 13,4 mn le fragment à 83 m/z est plus intense que celui à 69 m/z. Ce pic ne correspond donc pas à un composé linéaire. Ce composé sort parmi les derniers oligomères de C10 ainsi, d'après l'ordre de sortie des différents isomères établi plus haut, nous pouvons faire l'hypothèse que ce pic correspond à un composé monobranché (Figure 117).

L'intégration des trois domaines di/mono/linéaires, comme illustré sur la Figure 117, donne les mêmes pourcentages de familles de composés que ceux obtenus avec les composés hydrogénés ; le découpage proposé est donc considéré comme validé.

C'est par cette méthode que nous allons déterminer l'indice de branchement des produits correspondant à chaque catalyseur et conditions opératoires lors de l'oligomérisation du 1-pentène.

II.2.2. Résultats

Grâce à la méthode mise au point ci-dessus, nous avons déterminé le pourcentage de chaque famille d'oligomères de C10 oléfinique (linéaire, monobranché et dibranché), pour chaque catalyseur, dans les conditions standard de réaction (Tableau 58 et
Tableau 59). Les erreurs d'intégration et d'attributions des pics pour chaque famille conduiraient à une erreur moyenne d'environ 10 % sur les valeurs rapportées dans ces tableaux.

Nous avons également calculé un nombre de branchement moyen par molécule, noté Nb. Pour un composé linaire Nb=0, pour un composé monobranché Nb=1 et pour un composé dibranché Nb=2. Ainsi pour un mélange d'isomères des trois familles de composés linéaires, monobranchés, dibranchés on définit Nb de la manière suivante :

Nb= (0* % composés linéaires + 1* % composés monobranchés + 2* % composés dibranchés) / 100

D'après ces résultats, le nombre moyen de branchement obtenu est plutôt similaire avec les différents catalyseurs (autour de 1,3), avec une minorité de composés linéaires et une majorité de composés monobranchés. Le faible pourcentage de composés linéaires est en accord avec le mécanisme de la réaction proposé précédemment et la texture poreuse, micro, micro-méso, ou macro ne semble pas avoir d'influence forte sur le degré de branchement des produits d'oligomérisation.

De part le mécanisme proposé Figure 109, la dimérisation du 1-pentène conduit à 100 % de produits monobranchés et la dimérisation du 2-pentène à 100 % de produits dibranchés. D'après les résultats rapportés Tableau 58, quel que soit le catalyseur utilisé, nous avons un mélange d'environ 40 % d'hydrocarbures dibranchés et 60 % d'hydrocarbures monobranchés. Nous avons donc bien un mélange de 1-pentène et 2-pentène au départ. Etant donné que les

composés monobranchés sont majoritaires, la réaction semble se faire préférentiellement avec le 1-pentène dans ces conditions opératoires.

Tableau 58 : Pourcentage de chaque famille d'oligomères de C10 oléfiniques et nombre moyen de branchement par molécule pour chacun des catalyseurs à 180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}

Catalyseurs	Dibranché (%)	Monobranché (%)	Linéaire (%)	Nombre moyen de branchement Nb
Siral 40	34	65	1	1,33
CBV90A	36	62	2	1,34
G-D90-0,2Na-0,5	32	65	3	1,29
G-D21-0,4Na-0,5	33	65	2	1,31
G-R90-0,3TMA-150-5	44	54	2	1,42
G-R90-0,2TMA-130-5	38	60	2	1,36
G-R21-2TMA-130-20	24	74	2	1,22

Tableau 59 : Pourcentage de chaque famille d'oligomères de C10 oléfiniques et nombre moyen de branchement par molécule pour chacun des catalyseurs à 150°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}

Catalyseurs	Dibranché (%)	Monobranché (%)	Linéaire (%)	Nombre moyen de branchement Nb
Siral 40	29	70	1	1,28
CBV90A	/	/	/	/
G-D90-0,2Na-0,5	34	64	2	1,32
G-D21-0,4Na-0,5	40	59	1	1,39
G-R90-0,3TMA-150-5	22	76	2	1,20
G-R90-0,2TMA-130-5	18	81	1	1,17
G-R21-2TMA-130-20	32	67	1	1,31

Nous avons fait la même analyse du degré de branchement des oligomères de C10 oléfiniques, sur les produits de réaction issus des tests à 150°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1} (Tableau 59). Il est de nouveau difficile de mettre en évidence des différences de degré de branchement en fonction de la texture des catalyseurs. Par contre, si l'on compare les résultats obtenus à 150°C avec ceux issus des tests à 180°C, on remarque que le pourcentage de composés dibranchés augmente avec la température de réaction ce qui est en accord avec l'isomérisation de la double liaison du 1-pentène à plus haute température.

Le degré de branchement des isomères de décènes déterminé grâce à notre méthode est cohérent avec le mécanisme de la réaction que nous avons proposé. D'après ces résultats, il ne semble pas y avoir de sélectivité de forme imposé par la texture des catalyseurs étant donné que le pourcentage de composés dibranchés/monobranchés/linéaires est proche pour tous les catalyseurs. Ce sont plutôt les conditions opératoires et en particulier la température de réaction, qui semblent influencer le degré de branchement des isomères, en jouant sur les réactions d'isomérisation de la double liaison. Dans tous les cas, nous avons montré que quel que soit le catalyseur évalué dans cette étude, nous avons une minorité de composés linéaires et une majorité de composés monobranchés.

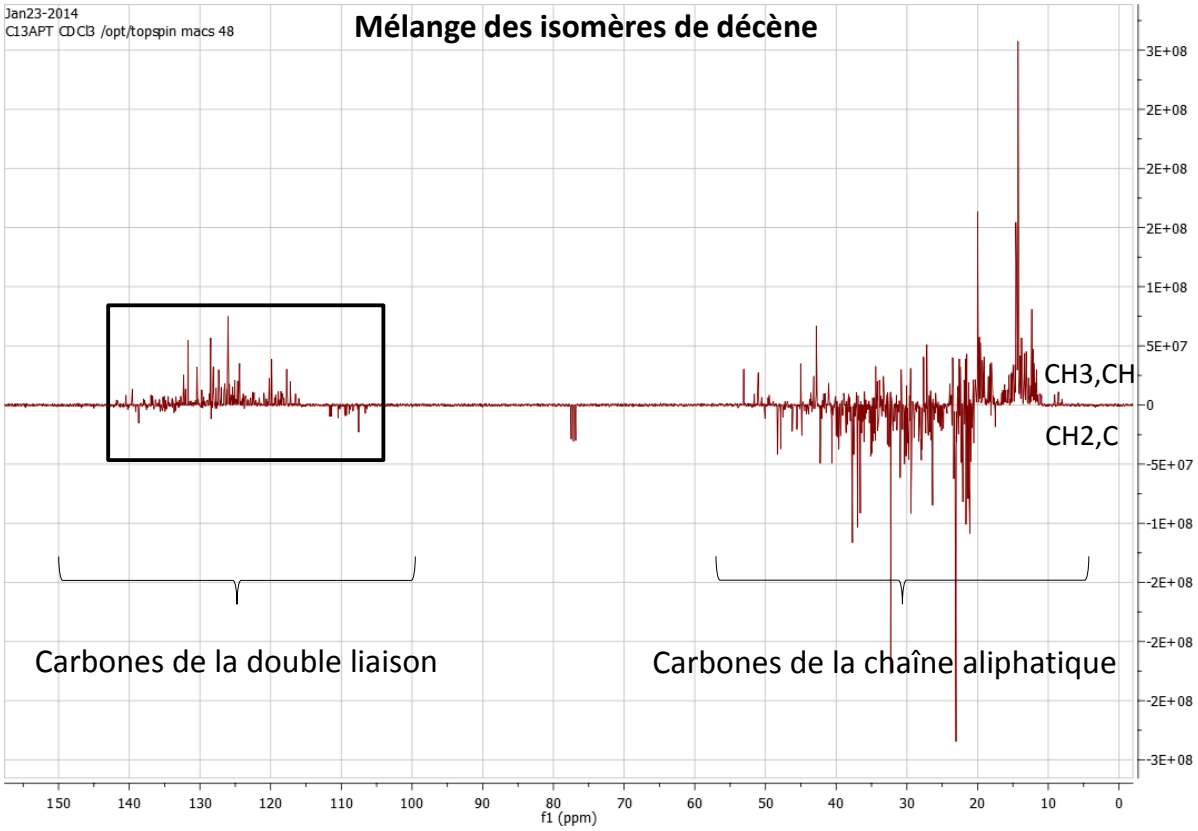
Pour aller un peu plus loin encore dans l'analyse des produits, nous allons essayer d'identifier ces différents isomères par l'analyse des données obtenues par GC-MS et RMN ^{13}C en nous basant sur le mécanisme de la réaction.

II.3. Vers une identification des produits

Tout d'abord, il est important de savoir que les analyses de chromatographie en phase gazeuse en ligne et couplées au spectromètre de masse ne révèlent la présence d'aucun produit de craquage ni de composés aromatiques ou paraffiniques, quelles que soient les conditions opératoires choisies et le type de catalyseur. L'utilisation de températures de réaction basses (< 200°C) et d'une pression élevée favorise donc la réaction d'oligomérisation aux dépens des réactions secondaires de craquage et de transfert d'hydrogène.

L'analyse des fragments massiques des oligomères de décanes ou de décènes par la technique de GC-MS n'a pas permis de différencier les isomères au sein d'une même famille de composés, dibranchés, monobranchés ou linéaires. Les composés issus d'une même famille ont en effet des fragments massiques très similaires, avec une intensité qui varie très légèrement d'un isomère à l'autre. Cette technique de caractérisation n'est donc pas adaptée pour une identification précise des différents isomères.

C'est pourquoi nous avons concentré notre attention sur les résultats de l'analyse RMN ^{13}C des isomères de C10 hydrogénés et non hydrogénés.



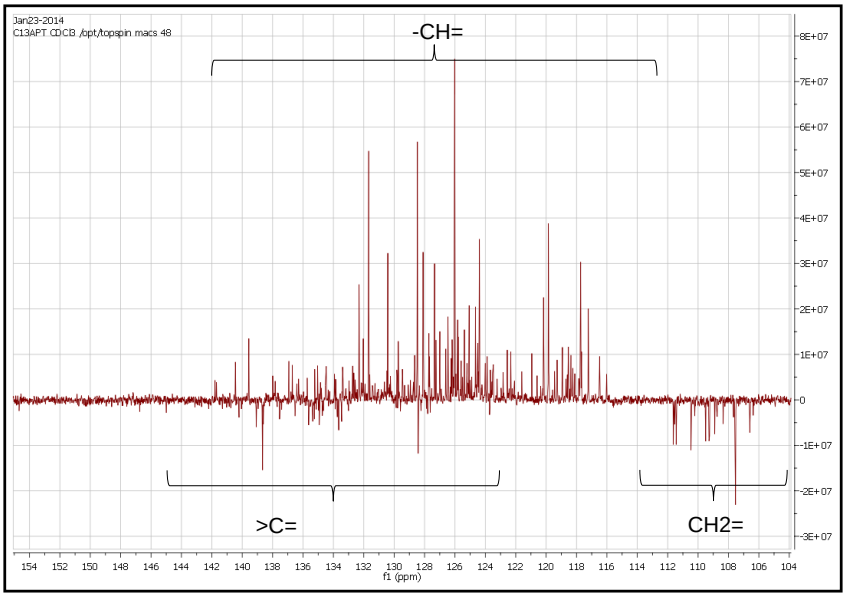


Figure 118 : Spectre RMN ^{13}C APT du mélange d'isomères de décènes obtenus par oligomérisation du pentène

On peut voir sur la Figure 118, qui représente le spectre RMN ^{13}C APT du mélange d'isomères de décène (les signaux positifs représentent les carbones des groupements CH_3 et CH et les signaux négatifs représentent les carbones des groupements CH_2 et C) qu'il existe

un très grand nombre d'isomères dans le mélange puisque chaque pic correspond à un environnement local précis.

Pour avoir une estimation du nombre d'isomères de décène dans le mélange, on peut, en première approximation, compter le nombre de pics présents dans la zone des carbones de la double liaison. Sachant qu'il existe une double liaison par composé il faut diviser le nombre de pics par deux pour avoir le nombre d'isomères. D'après le spectre de la Figure 118, il y aurait au moins une trentaine d'isomères de décène différents. L'identification de chaque pic s'avère donc très complexe. Néanmoins, nous essaierons de donner quelques indications qui nous permettront de nous approcher d'une identification des familles de composés.

Sur un tel spectre des isomères de decène, les signaux caractéristiques des atomes de carbone en position de branchement sont ceux des CH aliphatiques et des >C= quaternaires de la double liaison. On remarque sur la Figure 118 que les signaux de ces carbones sont minoritaires.

L'observation de la partie insaturée du spectre RMN ^{13}C APT du mélange d'isomères de décène (Figure 118) nous renseigne déjà sur le fait qu'il y a une majorité de groupement CH= comparé aux groupements $=CH_2$ et >C=. On peut ainsi faire l'hypothèse qu'une majorité des isomères de décène du mélange possède une double liaison à l'intérieur de la chaîne carbonée, sans substitution sur les carbones de la double liaison.

La superposition du spectre RMN ^{13}C APT avec le spectre RMN ^{13}C DEPT 135 du mélange d'isomères de décène nous indique également que les signaux négatifs des carbones dont le déplacement chimique est inférieur à 115 ppm correspondent aux carbones CH_2=, donc sont caractéristiques d'une double liaison en position 1. Les autres signaux négatifs, de déplacement chimique supérieur à 115 ppm, correspondent aux carbones quaternaires de la double liaison (>C=).

Nous nous sommes appuyés ensuite sur une méthode empirique de calcul des déplacements chimiques des carbones de la double liaison citée dans la littérature [12]. Nous avons vérifié sur les molécules d'hydrocarbures standards dont nous disposions la validité de cette méthode[1]. Nous trouvons les mêmes déplacements chimiques par le calcul et par la mesure sur les spectres expérimentaux, à environ 1 ppm près.

[1] Détails en annexe D

La comparaison des spectres RMN ^{13}C APT des composés standards (1-décène et 3,7-Diméthyl-1-octène) avec celui du mélange d'isomères de décène dans la partie insaturée nous montre qu'il n'y a pas les pics correspondants aux déplacements chimiques du 1-décène et du 3,7-Diméthyl-1-octène dans le mélange. Cela confirme les résultats obtenus par GC-MS où l'on observait seulement des pics de très faibles intensités pour ces deux produits.

Le calcul des déplacements chimiques des carbones de la double liaison des autres isomères de décènes linéaires nous donne les résultats suivants :

- 2-décène : 125,4 et 131,9
- 3-décène : 130 et 131,4
- 4-décène : 130,4 et 131,1
- 5-décène : 131,1 et 131,4

Les déplacements chimiques calculés de ces carbones correspondent tous à des signaux qui sont positifs sur la Figure 121 (-CH=). D'après le spectre RMN ^{13}C APT des isomères de décène, nous pouvons faire l'hypothèse de la présence de ces isomères dans le mélange de produits.

Nous avons également pu identifier les signaux correspondant aux différents groupements CH_3 de la chaîne aliphatique en fonction de leurs positions sur la chaîne et de leurs voisins, grâce à une étude de Hsia Chen et al. [13]. Les résultats sont rapportés Figure 119 pour les groupements CH_3 de la chaîne aliphatique des isomères de décène et Figure 120 pour les groupements CH_3 des isomères de décane.

On observe qu'il y a des déplacements de signaux après hydrogénation indiquant un changement de l'environnement proche du CH_3 (carbone voisin). On peut en déduire qu'il existe dans le mélange des isomères avec une substitution méthyl sur un carbone de la double liaison, de type : $CH_2{=}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_2{-}$ et $-CH_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH-$

De même, on remarque également la présence de signaux supplémentaires dus aux groupements $–CH-CH_2-CH_3$ après hydrogénation. Il existe donc certainement des isomères de décène ayant une substitution éthyl sur l'un des carbones de la double liaison.

La présence de ces substitutions éthyl et méthyl est en accord avec le mécanisme de la réaction et les fragments massiques des composés obtenus par GC-MS.

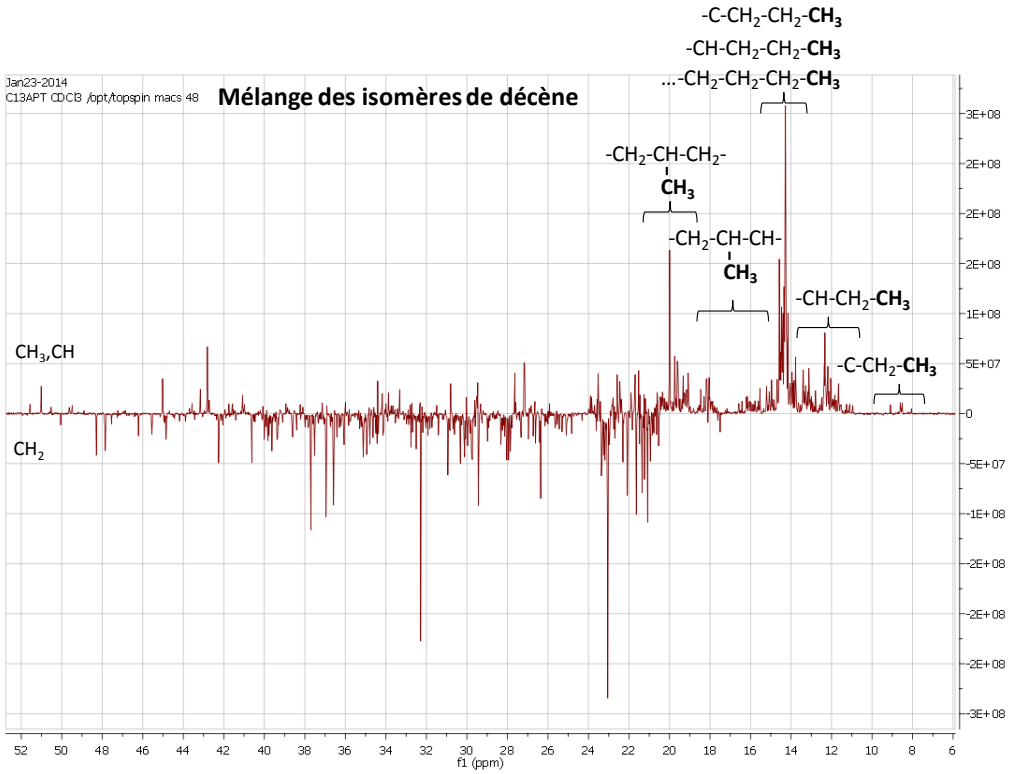


Figure 119 : Identification des groupements CH3 sur le spectre RMN ^{13}C APT de la partie aliphatique du mélange d'isomères de C10 non hydrogéné [13]

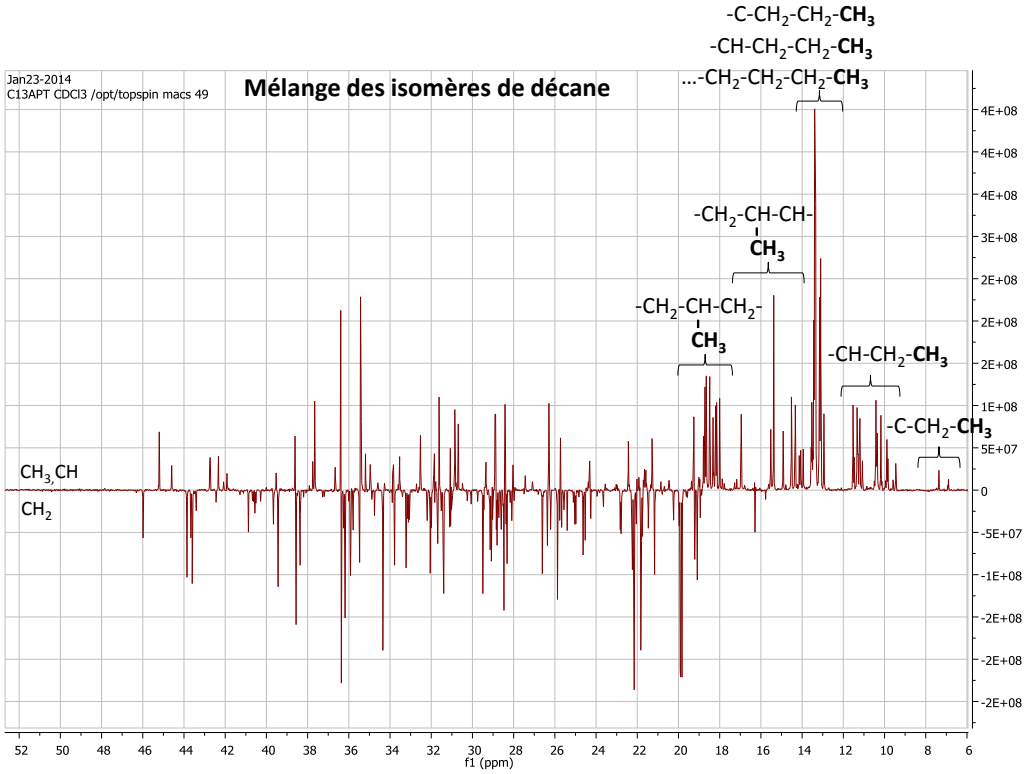
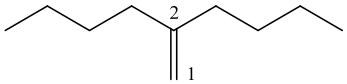


Figure 120 : Identification des groupements CH3 sur le spectre RMN ^{13}C APT du mélange d'isomères de C10 hydrogéné [13]

En partant maintenant du mécanisme de la réaction Figure 109 nous allons donner quelques exemples de calcul des déplacements chimiques correspondant aux différents produits primaires proposés et nous vérifierons leur présence ou non dans le mélange d'isomères de décène :

- 5-méthyl-4-nonène : $\delta_{C(4)}$=124,5 ppm (signal positif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) et $\delta_{C(5)}$=137 ppm (signal négatif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) : présent dans le mélange

- 5-méthylène-nonane : 

c'est l'isomère le plus stable d'après une étude de Harvey et al. sur l'oligomérisation du 1-hexène [14] : $\delta_{C(1)}$=107,9 ppm (signal négatif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) et $\delta_{C(2)}$=147,6 ppm (signal négatif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) : présent dans le mélange

- 3-éthyl-4-octène : $\delta_{C(4)}$=137,2 ppm (signal positif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) et $\delta_{C(5)}$=128,7 ppm (signal positif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) : présent dans le mélange

- 4,5-diméthyl-3-octène : $\delta_{C(3)}$=122,9 ppm (signal positif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) et $\delta_{C(4)}$=143,4 ppm (signal négatif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) : non présent dans le mélange

- 2,6-diméthyl-3-octène : $\delta_{C(3)}$=126,2 ppm (signal positif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) et $\delta_{C(4)}$=139,8 ppm (signal positif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) : présent dans le mélange

- 5-éthyl-4-méthyl-3-heptène : $\delta_{C(3)}$=123,8 ppm (signal positif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) et $\delta_{C(4)}$=141,5 ppm (signal négatif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) : non présent dans le mélange

- 5-éthyl-3-méthyl-3-heptène : $\delta_{C(3)}$=135,8 ppm (signal négatif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) et $\delta_{C(4)}$=128,3 ppm (signal positif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) : présent dans le mélange

- 3,4-diméthyl-3-hexène : $\delta_{C(3)}=\delta_{C(4)}$=134,4 ppm (signal négatif sur le spectre RMN ^{13}C APT des produits non hydrogénés Figure 121) : présent dans le mélange

Ainsi, d'après les calculs précédents, nous pouvons conclure que les produits primaires proposés par le mécanisme de réaction sont présents dans le mélange d'isomères de décène. Mais les calculs des déplacements chimiques des carbones sp2 de nombreuses autres molécules nous permettent de dire que des isomères issus des réactions d'isomérisation de la double liaison et du déplacement des substitutions méthyl et éthyl le long de la chaîne carbonée sont aussi présents dans le mélange.

Les déplacements chimiques des carbones de la double liaison de la molécule standard 2-Méthyl-1-nonène[1] correspondent à des pics du spectre de la Figure 121 et confirment la présence de ce composé dans le mélange. Or ce produit n'est pas un produit primaire d'après le mécanisme, ce qui prouve de nouveau qu'il y a bien des réactions d'isomérisation de la double liaison et des déplacements des groupements méthyl le long de la chaîne carbonée. Les réactions de transfert d'alkyl sont en effet connues pour être facile et rapide d'après la littérature [15].

[1] Détails en annexe D

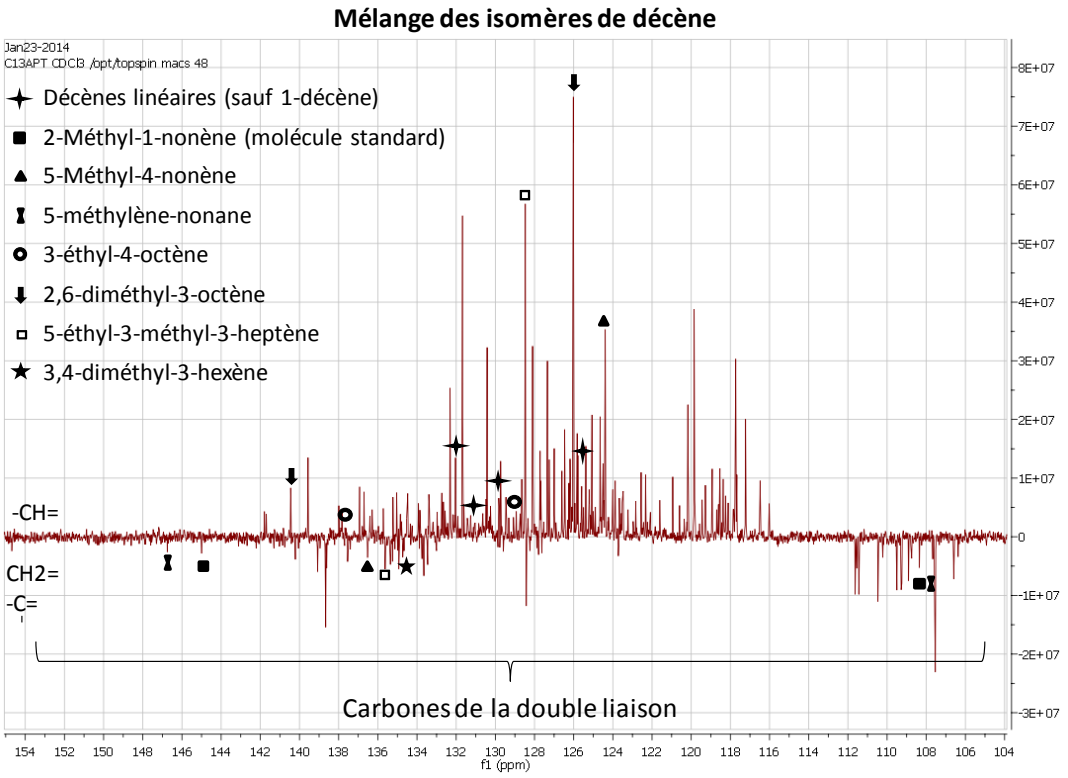


Figure 121 : Zoom sur la partie des carbones insaturés du spectre RMN ^{13}C APT du mélange d'isomères de décène et identification de quelques produits

Nous avons donc fourni plusieurs pistes d'identification des isomères de décène présents dans le mélange d'hydrocarbures, qui sont toutes cohérentes avec le mécanisme de la réaction proposé et en accord avec les analyses effectuées par GC-MC d'autre part. Une identification complète nécessiterait des analyses complémentaires et/ou une deuxième distillation des isomères de décènes, afin de les séparer par familles et rendre leur analyse moins complexe.

Conclusion

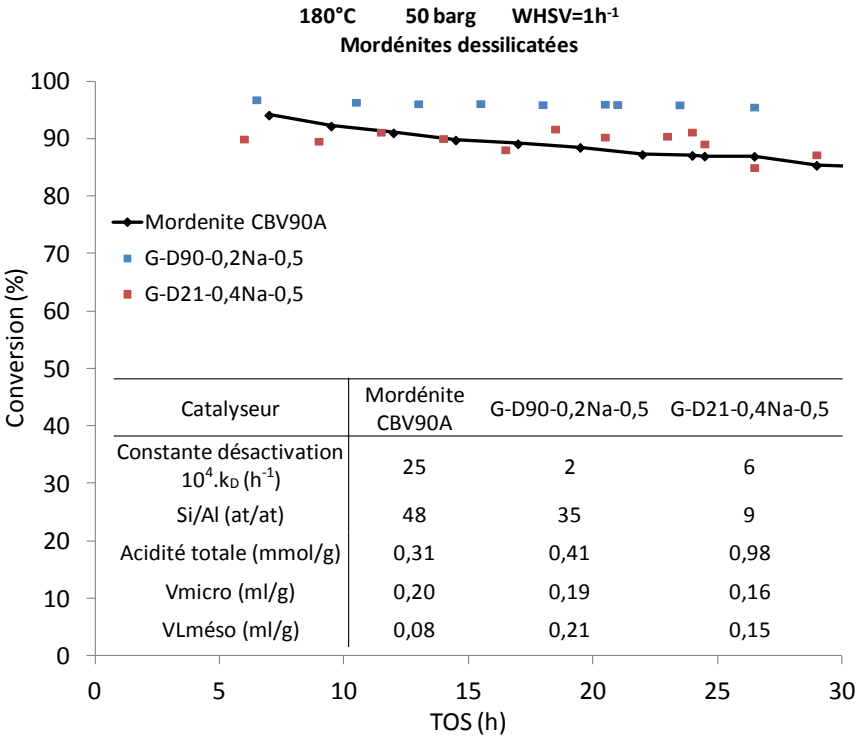
La comparaison des performances des catalyseurs de référence (zéolithes microporeuses : ZSM-5 à moyens pores et mordénite CBV90A à grands pores et silice-alumine amorphe méso-macroporeuse) dans la réaction d'oligomérisation du pentène nous a permis de mettre en évidence que la taille des pores joue directement un rôle sur la stabilité et le rendement en oligomères supérieurs à C10. De plus grands pores permettent l'amélioration de l'accessibilité aux sites actifs et l'évacuation des oligomères formés à l'extérieur du catalyseur. La mordénite CBV90A et la silice-alumine amorphe ont des activités similaires avec une conversion de 90 %, un rendement en produits lourds de 60 % et une constante de

désactivation autour de $10^4.k_D = 30\ h^{-1}$. Le transport des molécules favorisé par les grands pores de la silice-alumine amorphe compense la plus faible proportion de sites acides forts comparée à la mordénite CBV90A. D'après la littérature, il y aurait en effet davantage d'étapes d'oligomérisation avec les zéolithes qu'avec les matériaux mésoporeux amorphes avant la désorption des produits du fait d'une plus forte force acide, entraînant de meilleurs rendements en oléfines lourdes pour les zéolithes, comparés aux matériaux amorphes [5]. Toutefois, une trop forte densité de sites acides alliée à une porosité trop restreinte contribuent à la dégradation des performances des catalyseurs en termes de rendements en oligomères lourds et en termes de stabilité du catalyseur. Les catalyseurs optimaux résultent donc d'un équilibre entre acidité (densité, force) et porosité.

C'est l'introduction d'un réseau secondaire de mésopores dans la mordénite par dessilication ou recristallisation qui améliore le transport des molécules et l'accessibilité aux sites actifs. Les rendements en produits lourds des catalyseurs optimisés micro-mésoporeux sont alors tous supérieurs d'au moins 10 % à celui obtenu avec la mordénite de départ, prouvant l'impact positif de l'introduction des mésopores dans la mordénite.

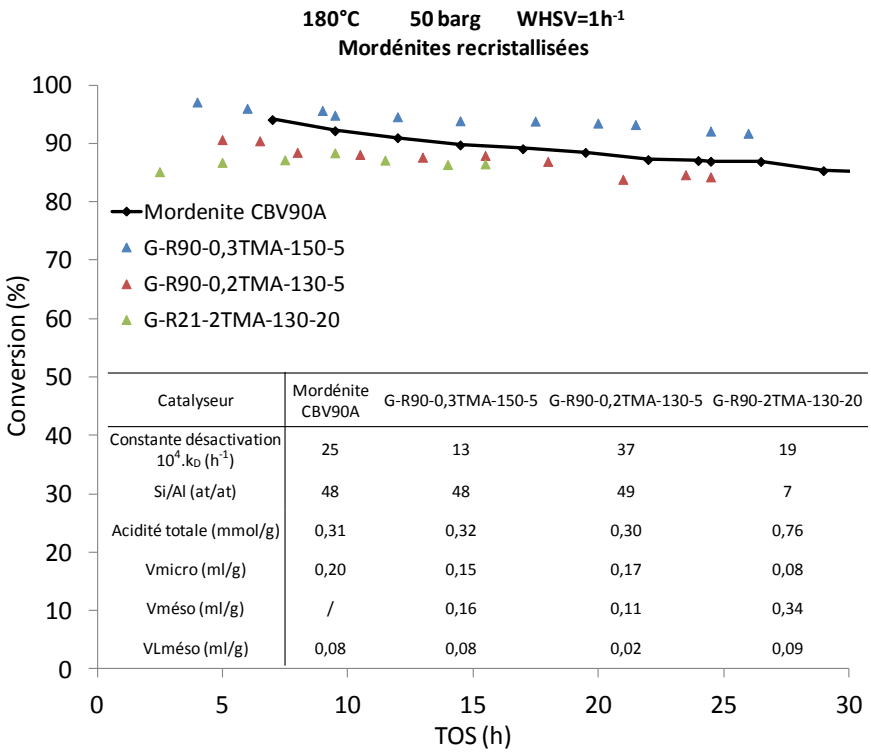
Sur la Figure 122 et sur la Figure 123 sont représentées les évolutions des conversions en fonction du temps de réaction des catalyseurs de mordénites dessilicatées et recristallisées comparés à la mordénite de départ. On voit sur ces figures que ce sont les catalyseurs dessilicatés qui offrent la meilleure stabilité, avec une constante de désactivation d'un ordre de grandeur plus faible que celui de la mordénite de départ et ceux des catalyseurs optimisés recristallisés.

Nous avons également vu qu'en plus de la quantité de volume mésoporeux introduit, la taille moyenne des mésopores et leur interconnectivité avec les micropores et la surface externe sont des paramètres très importants qui déterminent la stabilité du catalyseur.



Catalyseur	Mordénite CBV90A	G-D90-0,2Na-0,5	G-D21-0,4Na-0,5
Constante désactivation $10^4.k_D$ (h^{-1})	25	2	6
Si/Al (at/at)	48	35	9
Acidité totale (mmol/g)	0,31	0,41	0,98
Vmicro (ml/g)	0,20	0,19	0,16
VLméso (ml/g)	0,08	0,21	0,15

Figure 122 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction de la mordénite CBV90A de départ et des deux catalyseurs de mordénites dessilicatés dans les conditions standard de réaction (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1})



Catalyseur	Mordénite CBV90A	G-R90-0,3TMA-150-5	G-R90-0,2TMA-130-5	G-R90-2TMA-130-20
Constante désactivation $10^4.k_D$ (h^{-1})	25	13	37	19
Si/Al (at/at)	48	48	49	7
Acidité totale (mmol/g)	0,31	0,32	0,30	0,76
Vmicro (ml/g)	0,20	0,15	0,17	0,08
Vméso (ml/g)	/	0,16	0,11	0,34
VLméso (ml/g)	0,08	0,08	0,02	0,09

Figure 123 : Evolution de la conversion en fonction du temps de réaction de la mordénite CBV90A de départ et des trois catalyseurs de mordénites recristallisés dans les conditions standard de réaction (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1})

Les conditions opératoires sont également déterminantes. Par exemple, une température de réaction inférieure à 180°C défavorise la désorption des produits et entraîne, quel que soit le catalyseur, une désactivation rapide. L'augmentation de la vitesse spatiale massique (WHSV), augmente la quantité de charge passée sur le catalyseur pour un temps donné et entraîne également la désactivation du catalyseur. C'est dans les conditions opératoires standard que nous avons choisies, 180°C, 50 barg et WHSV=1 h^{-1}, que les catalyseurs sont les plus stables, là où intervient un meilleur équilibre entre les cinétiques d'oligomérisation et de désorption des produits.

Les analyses de degré de branchement des oligomères de C10 oléfiniques, pour tous les catalyseurs, à 150 et 180°C, 50 barg et WHSV=1 h^{-1} révèlent que le degré de branchement des produits semble être déterminé principalement par le mécanisme de la réaction et par les conditions opératoires et dans une moindre mesure par la texture des catalyseurs. D'une manière générale, le pourcentage de produits linéaires est très faible (< 3%) en accord avec le mécanisme de la réaction. En augmentant la température de réaction, on favorise les réactions d'isomérisations, le pourcentage de produits dibranchés est donc plus grand à 180 qu'à 150°C. Dans tous les cas, ce sont les produits monobranchés qui sont majoritaires (> 54 %) dans la fraction C10. L'addition par oligomérisation d'une molécule de pentène sur ces produits déjà branchés, en absence de contraintes stériques, contribue à l'augmentation du degré de branchement du mélange final des produits issus de l'oligomérisation de pentène. Des analyses complémentaires seraient nécessaires pour déterminer l'indice de cétane de ce mélange et mettre en évidence la compatibilité ou non de ces produits avec leur utilisation dans les carburants diesel.

Finalement, nous sommes allés un peu plus loin dans l'analyse des isomères de décènes grâce à l'étude des spectres RMN ^{13}C. L'identification complète de tous les isomères (environ une trentaine) s'avère complexe mais nous avons réussi à proposer plusieurs pistes d'identification des produits de réaction. Nous retrouvons la plupart des produits primaires proposés par le mécanisme réactionnel ainsi que des composés issus des réactions d'isomérisation de la double liaison et de transfert d'alkyl le long de la chaîne carbonée. Enfin, nos hypothèses concernant le mécanisme de la réaction sont cohérentes avec les résultats des différentes techniques de caractérisation (GC-MS, RMN ^{13}C).

Références bibliographiques

[1] P. Bernadi, Oligomerisation des pentènes sur catalyseurs hétérogènes acides, Thèse de Doctorat, Lyon, (1998).
[2] G. Bellussi, F. Mizia, V. Calemma, P. Pollesel, R. Millini, Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel, Microporous and Mesoporous Materials, 164 (2012) 127-134.
[3] R. Schmidt, B.M. Welch, B.B. Randolph, Oligomerization of C5 Olefins in Light Catalytic Naphtha, Energy and Fuels, 22 (2008) 1148-1155.
[4] A. Corma, C. Martínez, E. Doskocil, Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for $C_3^=$ and $C_5^=$ oligomerization to high-quality liquid fuels, Journal of Catalysis, 300 (2013) 183-196.
[5] A. de Klerk, Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts, Industrial & Engineering Chemical Research, 44 (2005) 3887-3893.
[6] Y.V. Kissin, T.E. Nowlin, R.I. Mink, Ethylene oligomerization and chain growth mechanisms with Ziegler-Natta catalysts, Macromolecules, 26 (1993) 2151-2158.
[7] L. Sojak, J. Hrivnak, P. Majer, J. Janak, Capillary gas chromatography of linear alkenes on squalane, Analytical Chemistry, 45 (1973) 293-302.
[8] L.H. Do, J.A. Labinger, J.E. Bercaw, Mechanistic study of ethylene and α–olefin co-oligomerization catalyzed by chronium-PNP complexes, Organometallics, 31 (2012) 5143-5149.
[9] Y.V. Kissin, Gas-Chromatographic Analysis of Branched Olefins, Journal of Chromatographic Science, 24 (1986) 278-284.
[10] Y.V. Kissin, G.P. Feulmer, Gas-Chromatographic Analysis of Alkyl-Substituted Paraffins, Journal of Chromatographic Science, 24 (1986) 53-59.
[11] L.P. Lindeman, J.Q. Adams, Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry, Analytical Chemistry, 43 (1971) 1245-1252.
[12] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988.
[13] C.S. Hsia Chen, R. Bridger, Shape-Selective Oligomerization of Alkenes to Near-Linear Hydrocarbons by Zeolite Catalysis, Journal of Catalysis, 161 (1996) 687-693.
[14] B.G. Harvey, H.A. Meylemans, 1-Hexene: a renewable C6 platform for full-performance jet and diesel fuels, Green Chemistry, 16 (2014) 770-776.
[15] F. Fajula, Mechanisms Of The Acid-Catalyzed Isomerization Of Paraffins, Studies in Surface Science and Catalysis, 20 (1985) 361-369.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le pétrole demeure aujourd'hui la principale source d'énergie utilisée dans le monde. Le raffinage du pétrole brut permet de séparer les différentes coupes de produits hydrocarbonés en fonction de leur nombre de carbone. Les raffineries produisent alors, dans des proportions peu variables, les coupes suivantes : Gaz (C_1 à C_4), Essences (C_5 à C_{10}), Kérosène (C_{10} à C_{13}), Gazoles (C_{13} à C_{20}/C_{25}) et Résidus (C_{20} à C_{25+}). Depuis quelques années, le déséquilibre s'accentue entre la production et la consommation de carburant en Europe et la demande en gazole dépasse de plus en plus la production des raffineries européennes et inversement pour les essences.

L'objectif de cette thèse était de valoriser cet excédent d'essences et satisfaire la demande en diesel, en transformant une partie des essences provenant de l'unité de craquage catalytique (FCC), en diesel par le procédé d'oligomérisation des oléfines. Nous avons choisi de nous intéresser à l'oligomérisation du pentène qui, au contact d'un catalyseur solide acide, s'oligomérise en molécules plus lourdes de 10 à 25/30 atomes de carbone. Pour pouvoir être incorporés dans la coupe diesel, les oligomères formés doivent avoir un indice de cétane supérieur à 50 et pour cela être le plus linéaire possible. Le deuxième objectif de cette étude était donc de mettre au point le catalyseur donnant les meilleures activité et stabilité, ainsi que le meilleur rendement en oligomères de la fraction gazole, avec si possible, le plus faible degré de branchement.

Il existe différents types de matériaux capables d'oligomériser le pentène, dont les zéolithes qui sont des matériaux poreux possédant des propriétés catalytiques uniques (acidité, grande surface spécifique, sélectivité de forme capable de réduire la formation des molécules précurseurs de coke, stabilité). Leur structure microporeuse particulière limite cependant l'accessibilité des molécules vers les sites actifs.

Ainsi, dans le but d'améliorer cette accessibilité, nous avons modifié la texture des zéolithes par la création d'un réseau secondaire de mésopores au sein de leurs cristaux. Deux stratégies différentes ont été utilisées, une technique de démétallation, appelée dessilication, qui crée des mésopores par dissolution partielle de la zéolithe ; et une seconde, appelée recristallisation, qui permet la création d'une mésoporosité contrôlée à l'aide d'un agent structurant.

Parmi les zéolithes, nous avons choisi la mordénite pour catalyser la réaction d'oligomérisation du pentène car c'est une zéolithe à grands pores monodimensionnels, déjà utilisée dans l'industrie du raffinage et qui est modifiable.

La dessilication est la première méthode que nous avons utilisée pour la création d'un réseau secondaire de mésopores dans la mordénite. C'est l'élimination sélective de la silice du réseau, par un traitement en solution basique, qui génère un réseau de mésopores inter ou intra cristallin, répartis selon une distribution de tailles très large de deux populations, une centrée à environ 10 nm et une seconde de 20 à 100 nm. En accord avec la littérature, nous avons montré avec les mordénites CBV90A et CBV21A, que la valeur du rapport Si/Al de la mordénite de départ, la nature de la base (alcaline ou organique) ainsi que sa concentration, étaient les paramètres clés de la dessilication.

D'après nos résultats, c'est la solution alcaline de soude qui est la plus efficace pour la dissolution de silice comparée à une solution de TMAOH. La concentration de la solution de soude conditionne le degré de dissolution de la zéolithe et donc la création de mésoporosité. L'élimination sélective de la silice entraîne une diminution, de plus en plus prononcée en fonction de l'alcalinité de la solution, du rapport Si/Al des échantillons dessilicatés par rapport à celui de la mordénite de départ. Le changement de composition des échantillons dessilicatés conduit à une augmentation de l'acidité totale et une modification de la densité de sites acides par rapport à celles de la zéolithe de départ. Le rendement massique de dessilication est également fortement impacté par l'alcalinité de la solution. Il se situe entre 60 et 20 % pour des concentrations de soude entre 0,2 et 0,4M.

Enfin, avec un rapport Si/Al de départ de 13 (CBV21A) au lieu de 48 (CBV90A), il est nécessaire de doubler la concentration de soude pour obtenir le même volume mésoporeux créé. Le rapport Si/Al de la mordénite CBV21A est en effet en dessous de la gamme de rapport optimal de Si/Al revendiqué dans la littérature pour la dessilication et nécessite des conditions de traitement plus sévères.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons également étudié dans le détail les mécanismes de dessilication. Nous avons mis en évidence les changements texturaux et poreux créés au cours du traitement par microscopie électronique et adsorption/désorption d'azote. La représentation des volumes poreux en fonction de la masse de matériaux, généralement utilisée dans la littérature, ne donne pas une vision réaliste des mécanismes de dessilication. C'est grâce à l'analyse quantitative des sites acides d'une part, et du volume mésoporeux d'autre part, en tenant compte des rendements massiques et donc rapporté à la masse de matériau initial, que nous avons pu avancer dans la description des mécanismes de dessilication.

La dissolution des cristaux de mordénite par dessilication génère de la mésoporosité intra-cristalline mais également de la rugosité de surface. Ainsi le volume mésoporeux créé ne

correspond pas entièrement à du volume intra-cristallin mais également inter-cristallin. L'augmentation de l'alcalinité génère de plus en plus de rugosité de surface jusqu'à la fragmentation des cristaux. Quand la taille de ces fragments approche celles des mésopores intra-cristallins, on ne crée plus de mésopores intra-cristallins mais uniquement des mésopores inter-cristallins. En conditions sévères de dessilication, la perte de masse de matériau par dissolution externe des cristaux (et diminution conséquente de leur taille) est tellement grande qu'elle ne permet pas de créer du volume mésoporeux de façon proportionnelle à la perte de masse engendrée.

Nous avons ensuite utilisé une deuxième technique pour préparer des mordénites micro-mésoporeuses : la recristallisation. Cette méthode permet, après une première étape de dissolution partielle de la zéolithe, de la recristalliser en présence d'un agent structurant de mésopores (tensio-actif)sous conditions hydrothermiques. La mésoporosité ainsi générée est organisée et monodispersée en taille (petits mésopores de 4 nm), contrairement à celle obtenue par dessilication.

Jusqu'à aujourd'hui, aucune étude ne rapportait l'obtention par recristallisation de mordénites à micro et mésoporositées co-localisées au sein des cristaux de zéolithes, sans phase secondaire purement mésoporeuse. C'est pourquoi nous avons procédé à une étude systématique des conditions opératoires de recristallisation.

Nous avons ainsi réussi à identifier les conditions opératoires permettant de créer des mordénites micro-mésoporeuses, pour lesquelles micro et mésopores sont présents dans un même grain. Contrairement à ce qui est rapporté jusqu'à présent dans la littérature pour les mordénites micro-mésoporeuses, nous avons montré que la présence de la phase mésoporeuse organisée à grande distance dans nos matériaux recristallisés est caractérisée en DRX par la présence d'un pic de diffraction aux petits angles. Grâce à la tomographie 3D nous avons pu localiser avec précision cette mésostructure dans le volume du cristal de mordénite. La phase mésostructurée croît à la périphérie du cristal en un film plus ou moins épais en fonction des conditions de recristallisation, et à l'intérieur du cristal, en remplissant les anciens grands mésopores de désalumination ou/et ceux formés au cours de l'étape de dissolution partielle de la zéolithe. Cette mésoporosité de type vermiculaire donne lieu à une distribution de tailles de pores monodisperse à 4 nm reliés ou non à la surface externe. Enfin, contrairement aux échantillons dessilicatés, les échantillons de mordénite recristallisée conservent la composition et l'acidité totale de la mordénite de départ. Les rendements massiques de

recristallisation sont également supérieurs à ceux de dessilication, et sont en général supérieurs à 80%.

Pour obtenir de tels matériaux il est nécessaire d'ajuster les conditions opératoires. Ainsi, nous avons mis en évidence l'existence d'un rapport optimal de CTAB/Si, indépendant des conditions opératoires, qui se situe entre 0,07 et 0,08, et permet l'obtention d'un volume mésoporeux maximal. La basicité et la température de recristallisation sont également des paramètres clés de la recristallisation. Une basicité trop élevée (supérieures à 0,3M pour la CBV90A, 2M pour la CBV21A), couplée à des températures de recristallisation basses (110°C pour la CBV90A et 130°C pour la CBV1A) engendre la formation d'une phase secondaire mésoporeuse de type MCM-41. Cette phase externe est identifiée par microscopie électronique à balayage ou transmission, mais également par les distributions de tailles de mésopores. Nous avons en effet mis en évidence dans cette étude que les matériaux composites possèdent une double distribution de tailles de mésopores centrée à 3 et 4 nm, correspondant respectivement aux mésopores de la phase mésoporeuse de type MCM-41 et aux mésopores intra-cristallins des zéolithes.

Avec des températures de recristallisation élevées (130°C avec 0,3M TMAOH, 20h et 150°C), il se produit un changement de morphologie des cristaux de mordénite, sous la forme d'aiguilles non mésoporeuses, proche de la morphologie de la mordénite naturelle. La formation de ces aiguilles est caractéristique d'une cristallisation sous faible saturation. On crée alors une forme de mordénite très stable.

Nous avons vu dans cette étude qu'il était possible d'obtenir des mordénites micro-mésoporeuses de texture, porosité et acidité différentes à partir du même matériau de départ, en fonction du traitement post-synthèse appliqué. Plusieurs matériaux ont été reproduits à grande échelle (8g pour la dessilication et 6g pour la recristallisation) afin d'être évalués en catalyse dans la réaction d'oligomérisation du pentène.

L'étude bibliographique sur la réaction d'oligomérisation des oléfines, et du pentène en particulier, nous avait montré que c'était un processus simple à mette en œuvre sur catalyseurs solides acides, mais avec plusieurs inconvénients : la présence de réactions secondaires (isomérisation, crackage, transfert d'hydrogène), le faible rendement en oligomères de la fraction gazole, la désactivation rapide du catalyseur et le fort degré de branchement des produits obtenus. Ainsi aucune étude jusqu'à présent n'a rapporté l'utilisation d'un catalyseur

actif et stable pour la réaction d'oligomérisation du pentène avec une sélectivité élevée pour la coupe C15-C20$^+$. Ces travaux avaient toutefois permis de mettre en évidence plusieurs paramètres clés comme l'acidité du catalyseur (sites acides forts nécessaires pour favoriser l'oligomérisation), la pression (activité plus élevée pour les hautes pressions), la température (oligomérisation thermodynamiquement favorisée à basse température) et le temps de contact (meilleure stabilité avec un temps de contact élevé).

L'étape qui a suivi l'état de l'art a donc été l'élaboration du micro-pilote expérimental en continu, et la mise au point de la méthode d'analyse en ligne des produits de réaction par chromatographie en phase gazeuse. La comparaison des performances des catalyseurs de référence (zéolithes microporeuses : ZSM-5 à moyens pores et mordénite CBV90A à grands pores et silice-alumine amorphe méso-macroporeuse Siral 40) dans les conditions opératoires standard que nous avons choisies (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}) nous a permis de mettre en évidence l'influence de la taille des pores sur la stabilité et le rendement en oligomères supérieurs à C10. De plus grands pores permettent l'amélioration de l'accessibilité aux sites actifs et l'évacuation des oligomères formés vers l'extérieur du catalyseur. La mordénite CBV90A et la silice-alumine amorphe ont des activités similaires avec une conversion de 90%, un rendement en produits lourds de 60% (oligomères de C15 à C20$^+$) et une constante de désactivation autour de $10^4.k_D = 30\ h^{-1}$.

L'introduction d'un réseau secondaire de mésopores dans la mordénite par dessilication ou recristallisation améliore davantage le transport des molécules et l'accessibilité des sites actifs. Les rendements en produits lourds des catalyseurs optimisés micro-mésoporeux sont tous supérieurs d'au moins 10% à celui obtenu avec la mordénite de départ, prouvant l'impact positif de l'introduction des mésopores dans la mordénite.

Ce sont les catalyseurs dessilicatés qui offrent la meilleure stabilité, avec une constante de désactivation d'un ordre de grandeur plus petit que celui de la mordénite de départ ($10^4.k_D = 2\ h^{-1}$ au lieu de $30\ h^{-1}$). Ainsi en plus de la quantité de volume mésoporeux introduit, la taille des mésopores et leur interconnectivité avec les micropores et la surface externe sont des paramètres très importants qui déterminent la stabilité du catalyseur.

La densité de sites actifs est le troisième paramètre relié au catalyseur qui influence les performances du matériau. Le catalyseur doit contenir une densité de sites acides minimum pour pouvoir catalyser la réaction et augmenter les sélectivités en oligomères C15-C20$^+$, mais une densité trop importante de sites acides favorise les réactions d'oligomérisation multiples, conduisant à des oligomères lourds qui ne se désorbent pas du catalyseur si sa porosité est

trop faible. Il faut donc trouver un juste milieu entre la porosité et l'acidité du catalyseur pour ajuster au mieux l'activité, la stabilité et les sélectivités.

Finalement, nous avons mis au point une méthode de détermination du nombre de branchement des oligomères de C10 oléfiniques, pour tous les catalyseurs. Dans nos conditions opératoires, le degré de branchement des produits, en particulier celui des isomères de décène, est conditionné par le mécanisme de la réaction et dépendent davantage des conditions opératoires plutôt que de la texture et de la porosité des catalyseurs. Le pourcentage de produits linéaires est très faible (< 3%) en accord avec le mécanisme de la réaction et l'instabilité des carbocations primaires ; ce sont les produits monobranchés qui sont majoritaires (> 54 %). En moyenne, et dans les conditions standard de fonctionnement (180°C, 50 barg, WHSV=1h^{-1}), le nombre moyen de branchement par molécule de décène est d'environ 1,3. Des analyses supplémentaires seraient nécessaires pour évaluer l'indice de cétane du mélange d'hydrocarbures de C15-C20^{+} et évaluer leur compatibilité avec une utilisation en tant que carburant diesel.

L'identification de l'ensemble des isomères de décène (environ une trentaine) est complexe mais nous avons réussi à proposer quelques pistes en s'appuyant sur les résultats de spectrométrie de masse et de résonance magnétique nucléaire du carbone. Il existe dans le mélange la plupart des produits primaires proposés par le mécanisme réactionnel mais également des composés issus des réactions d'isomérisation de la double liaison et des réactions de transfert d'alkyl le long de la chaîne carbonée.

La réalisation de quelques études complémentaires serait envisageable pour compléter les travaux effectués au cours de cette thèse.

Il serait par exemple intéressant d'ajouter un lavage acide des matériaux dessilicatés afin d'éliminer la phase amorphe riche en aluminium déposée à la surface au cours de la dessilication.

Pour compléter l'étude systématique des mordénites micro-mésoporeuses obtenues par recristallisation nous pourrions analyser davantage la nature de la phase mésoporeuse créée dans les cristaux de mordénites par les techniques de tomographie 3D et micro-diffraction et ainsi déterminer le caractère amorphe ou cristallin de cette phase.

Enfin, de nombreuses études sont envisageables pour étoffer l'évaluation catalytique des performances des catalyseurs d'oligomérisation du pentène, comme des essais sur charge réelle ou encore l'évaluation des performances d'un catalyseur de type silice-alumine

amorphe mais avec plus d'acidité forte que le Siral 40. Finalement, pour affiner l'analyse des produits de réaction, nous pourrions réaliser une distillation supplémentaire des isomères de décène afin de séparer les différentes familles et approfondir leur identification. Il serait également nécessaire de mesurer l'indice de cétane du mélange final afin de déterminer s'il peut être incorporé à la coupe diesel.

Annexes

Annexe A : Complément bibliographique

I. Définitions

I.1. Indice de cétane

L'indice de cétane est un nombre qui caractérise la capacité du gazole à s'enflammer rapidement, après avoir atteint la température d'auto-inflammation, sur une échelle de 0 à 100. L'une des propriétés les plus importantes des carburants diesel est leur aptitude d'auto-inflammation dans les conditions de pression et de température régnant à l'intérieur de la chambre de combustion des moteurs. Une combustion de bonne qualité commence par une inflammation rapide suivie d'une combustion complète du carburant.

Comme il n'existe pas d'unité dans laquelle exprimer cette caractéristique, on procède par analogie en comparant le comportement du carburant en test, à celui d'un mélange de cétane (n-hexadécane : $C_{16}H_{34}$) et d'heptaméthylnonane, dans un moteur particulier, appelé moteur CFR (Cooperative Fuel Research), dont le taux de compression est variable en fonction de la fraction de cétane. On obtient ainsi une échelle allant de 0 à 100 % de cétane contenu dans le mélange. Plus l'indice de cétane est haut, plus le délai d'inflammation est court et meilleure est la qualité de la combustion. Inversement, les carburants de faible indice de cétane sont plus lents à s'enflammer et brûlent incomplètement.

Ainsi, un indice de cétane élevé entraîne :

- Une diminution des émissions de fumées noires
- Des performances moteur améliorées
- Une diminution significative des contraintes exercées sur le moteur

Traditionnellement, l'indice de cétane requis pour les carburants diesel doit être supérieur à 50.

I.2. Indice d'octane

L'indice d'octane sert à apprécier la qualité de résistance à la détonation d'une essence. De même que l'indice de cétane, il se détermine dans un moteur CFR. On alimente le moteur avec un mélange binaire d'iso-octane (résistant à l'auto-inflammation, d'indice 100) et de n-

heptane (s'auto-enflamme facilement, d'indice 0), dont on fait varier la composition en iso-octane jusqu'à apparition du cliquetis.

L'indice d'octane est défini comme le taux d'iso-octane du mélange binaire qui provoque l'apparition du cliquetis. On peut choisir deux conditions de fonctionnement du moteur, qui correspondent à deux indices d'octane.

L'indice d'octane recherche (RON, pour Research Octane Number) mesuré à 600 tours/min, déterminé dans des conditions d'essais assez éloignées de la réalité de fonctionnement des moteurs thermiques. Puis, l''indice d'octane moteur (MON, pour Motor Octane Number) à 900 tours/min, plus sévère car il est déterminé dans des conditions plus proches de la réalité de fonctionnement des moteurs. L'indice d'octane moteur est inférieur d'environ 10 points à l'indice d'octane recherche.

Par exemple, dans le cas de l'essence sans plomb, l'indice d'octane RON 95 ou 98 correspond à un carburant ayant les mêmes caractéristiques qu'un mélange contenant 95 ou 98% d'iso-octane et 5 ou 2% de n-heptane.

Finalement :

- Indice d'octane élevé => Combustion contrôlée ;
- Indice d'octane faible => Risque de combustions incontrôlées « Cliquetis ».

I.3. Vélocité spatiale massique : WHSV

La vitesse spatiale massique correspond au rapport du débit massique d'alimentation de la charge sur la masse de catalyseur.

$$WHSV\ (h^{-1}) = \frac{Débit\ massique\ d'alimentationde\ la\ charge\ (g/h)}{Masse\ de\ catalyseur\ (g)}$$

L'inverse de cette vélocité spatiale est appelé temps de contact (τc).

I.4. Acidité des catalyseurs

I.4.1. Site de Brønsted

Dans une zéolithe, les sites de Brønsted sont représentés par les groupements hydroxyles (OH) pontant un atome d'aluminium et un atome de silicium ou un autre atome d'aluminium terminal (Figure 124).

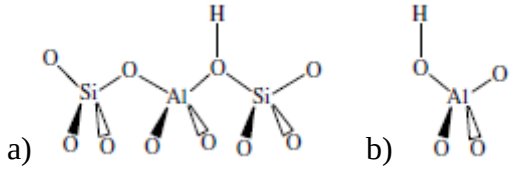


Figure 124 : Sites acides de Brønsted, a) Al-OH-Si, b) Al-OH

Ces sites n'ont pas tous la même acidité et donc activité catalytique. Ceux de type Al-OH-Si sont souvent les plus acides et peuvent dans certains cas être les seuls à avoir une activité catalytique suffisante. Les groupements Al-OH sont des sites de plus faible acidité [1].

I.4.2. Site de Lewis

Les sites susceptibles d'être de Lewis sont les suivants :

- Les atomes d'aluminium tri-coordinnés du réseau provenant de la déshydratation de certains sites de Brønsted pendant la calcination ou par échange ionique
- Les oxydes d'aluminium (AlO^+) à l'extérieur du réseau, formés par désalumination et/ou dessilication [2, 3]

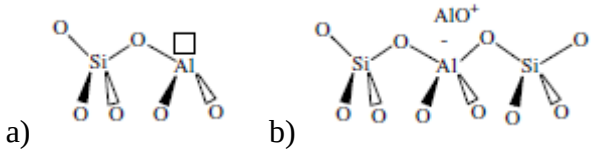
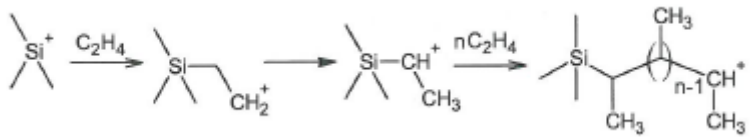


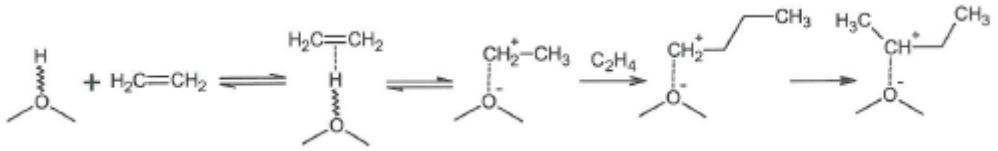
Figure 125 : Sites acides de Lewis a) Al tri-coordiné dans le réseau, b) oxyde d'Al à l'extérieur du réseau

II. Schémas des mécanismes proposés pour la réaction d'oligomérisation

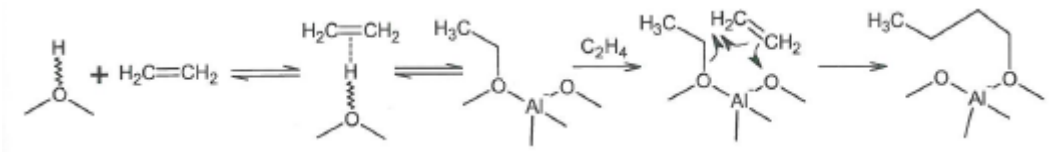
II.1. Mécanisme cationique sur les sites acides de Lewis



II.2. Mécanisme passant par un carbocation sur les sites acides de Brönsted



II.3. Mécanisme passant par un groupe ethoxy sur les sites acides de Brönsted



III. Les différentes techniques de désalumination

III.1. Désalumination par traitement hydrothermique (steaming)

Cette méthode consiste à mettre la zéolithe en présence de vapeur d'eau, à haute température, généralement supérieure à 500°C, pendant des temps de réaction allant de quelques dizaines de minutes à quelques heures [4-6].

Suivant la provenance de la vapeur d'eau, on parle de self-steaming ou de steaming. Dans le premier cas, la vapeur d'eau provient de la déshydratation progressive de la zéolithe au cours du chauffage. Dans le deuxième cas, l'eau est ajoutée de manière continue dans le milieu réactionnel.

L'inconvénient de ce traitement est que l'on assiste à un enrichissement progressif de la surface en aluminium, ce qui entraine l'augmentation du nombre de sites acides de Lewis ainsi que l'éventuel blocage des pores.

III.2. Désalumination par traitement acide

De nombreux acides sont utilisés pour la désalumination de zéolithes. Les plus utilisés sont cependant les suivants : oxalique [7], chlorhydrique [6, 8], nitrique [7, 9] et acétique [10]. Ces traitements sont généralement réalisés entre 50 et 100°C pendant plusieurs heures.

La nature des acides employés va bien sûr influencer la réaction de désalumination et donc la formation de mésopores dans le matériau.

Par exemple, il a été prouvé que l'acide oxalique est plus efficace que l'acide nitrique pour l'élimination de l'aluminium du réseau et donc la formation de mésopores. Par contre, l'acide nitrique dissout préférentiellement l'aluminium extra-réseau, ainsi qu'une petite quantité de silicium, ce qui donne lieu à la création d'une porosité secondaire.

L'acide acétique quant à lui, contribue à la formation de mésopores sans que l'augmentation du volume poreux soit significative.

D'après ces études, l'utilisation d'acides pour la désalumination peut donc avoir deux objectifs :

- Eliminer les atomes d'aluminium extra-réseau formés pendant le steaming
- Former un réseau de mésopores

IV. Les matériaux plus difficiles à dessilicater

IV.1. La ferrierite

Selon le bilan établi par Verboekend et al. [11] la dessilication est montrée comme une méthode simple pour la génération de mésoporosité intra-cristalline pour les zéolithes de type structurale MFI, MTW, MOR et FAU. Cependant, pour obtenir les mêmes résultats avec la ferrierite, des conditions de traitement beaucoup plus dures sont requises. En effet, les conditions optimales de dessilication (0,2M NaOH, 60°C, 30min) pour la plupart des zéolithes ont été testées sur la FER ayant un même rapport Si/Al et aucun changement dans la porosité n'a été constaté [12].

L'inconvénient de l'utilisation de conditions de traitement extrêmes est qu'en parallèle de l'augmentation de la mésoporosité, il y a une diminution excessive du volume microporeux due à l'extraction du silicium [12].

La plus grande stabilité de la ferrierite envers la dessilication peut être liée à la grande stabilité du réseau puisque tous les sites tétraédriques sont reliés à cinq canaux.

D'autres facteurs comme la flexibilité du réseau et la présence de défauts dans la structure peuvent contribuer aux différentes stabilités qui existent entre les zéolithes face au traitement alcalin.

C'est Bonilla et al. qui ont essayé quelques années plus tard d'optimiser les conditions de traitement pour la ferrierite [13]. Ils ont constaté qu'une augmentation de la température et du temps de réaction permet d'augmenter la surface mésoporeuse. Cependant, c'est l'augmentation de la concentration en NaOH qui montre les résultats les plus remarquables (de 0,2 à 1M). La surface mésoporeuse passe par un maximum avec la concentration de NaOH (107 m^2/g pour 0,5M NaOH) tandis que le volume microporeux diminue progressivement (de 12 à 0,01 cm^3/g).
Il faut donc faire un compromis entre l'augmentation de la surface mésoporeuse et la perte de la microporosité intrinsèque. Le même type de comportement peut être rapporté pour les autres paramètres de la réaction (temps et température).
Les ferrierites dessilicatées ne possèdent pas de taille de mésoporosité bien définie, comparées aux autres zéolithes qui ont une mésoporosité intra-cristalline entre 3 et 10 nm, mais une large distribution de mésopores de 10 à 100 nm.
Ceci est certainement lié à la structure particulière de la ferrierite constituée de cristaux très fins et à une mésoporosité inter-cristalline.
Concernant la morphologie des cristaux, les mêmes constats sont faits sur la ferrierite que sur les autres zéolithes. Par contre, tandis que chez les MFI, MTW et MOR la dessilication engendre en majorité de la mésoporosité intra-cristalline, il semble que pour la FER il y ait également de la mésoporosité inter-cristalline. Ceci serait dû aux mécanismes de désagrégation et d'exfoliation des grains de la ferrierite.

Très récemment, une autre technique de dessilication a été mise en place sur la ferrierite [14]. Elle se déroule en trois étapes successives. Tout d'abord la zéolithe subit un traitement avec une solution d'aluminate de sodium ($NaAlO_2$) pour l'élimination du silicium. Ceci entraine la création d'une mésoporosité intra-cristalline. Cependant, la plupart du silicium extrait reste bloqué dans le solide à cause de la formation de nanocristaux de $Al(OH)_3$ qui précipitent au sein des micropores. Un lavage acide est ensuite appliqué au solide, avec une solution de HCl, afin d'enlever les dépôts d'aluminium du composé formé précédemment. La microporosité est

en partie retrouvée et un réseau de mésopores intra-cristallin est alors obtenu, composé des cristaux de ferrierite dessilicatée et des nanocristaux riches en silicium.

Finalement, un traitement à la soude est appliqué à la zéolithe pour dissoudre ces nanocristaux de silicium et ne laisser que la zéolithe mésoporeuse intra-cristalline.

Le schéma suivant résume la séquence des traitements post-synthèse appliqués à la ferrierite.

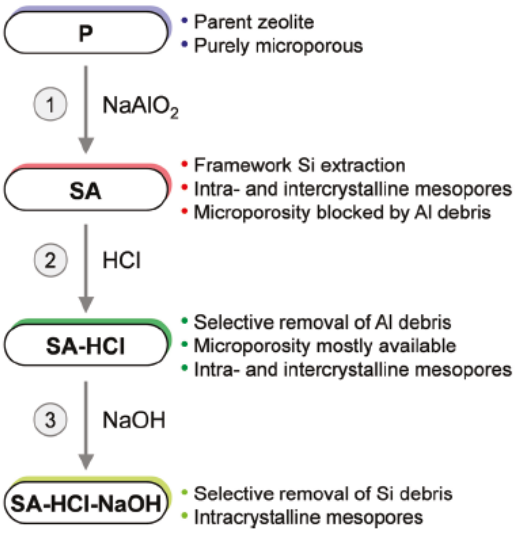


Figure 126 : Succession des traitements appliqués à la ferrierite pour l'obtention d'un système de porosité hiérarchisée *[14]*

Globalement, la porosité obtenue après cette succession de traitements est la même que celle formée après le traitement classique à la soude. La différence réside dans le rapport Si/Al qui reste pratiquement inchangé tandis qu'il subit une forte diminution avec la soude seule.

IV.2. La ZSM-22

L'équipe de Verboekend est la première à transformer la ZSM-22 en zéolithe à porosité hiérarchisée [11]. De même que la ferrierite, la ZSM-22 subit une baisse du volume microporeux lors du traitement classique de dessilication à la soude. Ceci serait attribué au blocage des pores par une re-déposition d'aluminium. Un traitement ultérieur à l'acide permet la restauration presque complète de la microporosité d'origine.

Cependant, à cause de la distribution inégale de l'aluminium dans la structure de départ (majoritairement en surface), seulement une partie des sites acides de Brønsted est restaurée après le traitement acide.

Cette équipe a établi une corrélation entre la taille et la forme des cristaux et leur quantification avec le nouveau paramètre « d'efficacité de dessilication ». La surface mésoporeuse créée a été tracée en fonction de la perte de masse de la zéolithe au cours du traitement. Pour chaque zéolithe, la relation est linéaire mais avec des pentes différentes. C'est la valeur de cette pente qui va participer à la détermination de ce facteur d'efficacité.

Références bibliographiques

[1] R.J. Gorte, in: F. Schuth, K. Sing, J. Weitkamp (Eds.) Handbook of porous solids, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 437-439.
[2] R. Szostak, Modified zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis, 58 (1991) 153-199.
[3] M.H.W. Sonnemans, C. Den Heijer, M. Crocker, Studies on the acidity of mordenite and ZSM 5. 2. Loss of Broensted acidity by dehydroxylation and dealumination, Journal of Physical Chemistry, 97 (1993) 440-445.
[4] G.T. Kerr, The Intracrystalline Rearrangement of Constitutive Water in Hydrogen Zeolite Y, Journal of Physical Chemistry, 71 (1967) 4155.
[5] S.M. Campbell, D.M. Bibby, J.M. Coddington, R.F. Howe, R.H. Meinhold, Desalumination of HZSM-5 Zeolite, Journal of Catalysis, 161 (1996) 338-349.
[6] M. Boveri, C. Márquez-Álvarez, M.Á. Laborde, E. Sastre, Steam and acid dealumination of mordenite, Catalysis Today, 114 (2006) 217-225.
[7] R. Giudici, H.W. Kouwenhoven, R. Prins, Comparaison of nitric and oxalic acid in the desalumination of mordenite, Applied Catalysis A: General, 203 (2000) 101-110.
[8] J. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. Bordado, J. Lopes, F. Ribeiro, M. Guisnet, Dealumination of HBEA zeolite by steaming and acid leaching: distribution of the various aluminic species and identification of the hydroxyl groups, Comptes Rendus Chimie, 8 (2005) 399-410.
[9] S.K. Saxena, R. Kamble, M. Singh, M.O. Garg, N. Viswanadham, Effect of acid treatments on physico-chemical properties and isomerization activity of mordenite, Catalysis Today, 141 (2009) 215-219.
[10] K.-H. Chung, Dealumination of mordenites with acetic acid and their catalytic activity in the alkylation of cumene, Microporous and Mesoporous Materials, 111 (2008) 544-550.
[11] D. Verboekend, A.M. Chabaneix, K. Thomas, J.-P. Gilson, J. Pérez-Ramírez, Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution, Crystal Engineering Community, 13 (2011) 3408-3416.
[12] J.C. Groen, L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium Microporous and Mesoporous Materials, 69 (2004) 29-34.
[13] A. Bonilla, D. Baudouin, J. Pérez-Ramírez, Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis, Journal of Catalysis, 265 (2009) 170-180.
[14] D. Verboekend, R. Caicedo-Realpe, A. Bonilla, M. Santiago, J. Pérez-Ramírez, Properties and Functions of Hierarchical Ferrierite Zeolites Obtained by Sequential Post-Synthesis Treatments, Chemistry of Materials, 22 (2010) 4679-4689.

Annexe B : Scale-up

Dans cette annexe nous allons détailler les protocoles de synthèse des échantillons en grande échelle, par les deux traitements de dessilication et recristallisation. Nous ferons également une comparaison des caractéristiques texturales, poreuses et acides des échantillons obtenus en petite et grande échelle pour prouver la reproductibilité des résultats.

Rappel de la nomenclature des échantillons :

Les matériaux **dessilicatés** ont été identifiés selon la nomenclature suivante :

Dw-xy-z ou G-Dw-xy-z pour ceux obtenus en grande échelle

w : rapport SiO_2/Al_2O_3 de la mordénite de départ donné par le fournisseur : 90 pour la CBV90A et 21 pour la CBV21A

x : concentration de la solution basique utilisée en mol/L

y : nature de la solution basique : Na pour la soude et TMA pour le TMAOH

z : temps de traitement en h

Les matériaux **recristallisés** ont été identifiés selon la nomenclature suivante : **Rv-wx-y-z ou G-Rv-wx-y-z** pour ceux obtenus en grande échelle

v : rapport SiO_2/Al_2O_3 de la mordénite de départ donné par le fournisseur : 90 pour la CBV90A et 21 pour la CBV21A

w : concentration de la solution basique utilisée en mol/L

x : nature de la solution basique : Na pour la soude et TMA pour le TMAOH

y : température du traitement hydrothermique en °C

z : temps du traitement hydrothermique en h

I. Protocole de dessilication

Le protocole de dessilication en grande échelle se déroule suivant les mêmes étapes qu'en petite échelle, seules les proportions de zéolithe et de solution basique sont changées.

Ainsi, 8g de zéolithe sont mis en suspension dans un erlenmeyer avec 200 ml d'une solution de soude. Cette erlenmeyer est plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 80°C. Le mélange est mis sous agitation pendant 30 min.

L'erlenmeyer est ensuite plongé dans un bain de glace pour stopper la réaction. La solution est filtrée puis rincée à l'eau déminéralisée par centrifugation jusqu'à l'obtention d'un pH=7. Le produit est finalement mis à sécher une nuit à 80°C.

Un échange ionique est ensuite nécessaire pour obtenir la zéolithe sous forme acide. 6g de zéolithe sont alors mélangés à 630 ml d'une solution de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) à 0,2M pendant 2h à température ambiante. Le mélange est ensuite filtré et rincé à l'eau déminéralisée par centrifugation. Cette opération est répétée deux fois avant que le produit soit mis de nouveau à sécher une nuit à 80°C.

Finalement, la zéolithe est calcinée sous air à 550°C pendant 8h avec une rampe de 2°C/min.

II. Protocole de recristallisation

De même que pour la dessilication, la recristallisation en grande échelle suit les mêmes étapes qu'en petite échelle. Le taux de remplissage de l'autoclave doit rester identique entre les deux échelles (30%) pour être sûr d'être dans les mêmes conditions de pression autogène.

Dans un autoclave en acier inoxydable doublée d'une chemise en téflon de 120 ml sont placés 3g d'agent structurant (CTAB) dans une solution de TMAOH de 33 ml. Après 30 minutes sous agitation à température ambiante, 6g de zéolithe sont ajoutés à la suspension. Le mélange est de nouveau laissé sous agitation pendant 30 minutes.

L'autoclave est finalement placé dans une étuve à une température de 130 ou 150°C pour le traitement hydrothermique sous pression autogène pendant 5 ou 20h. L'autoclave est ensuite plongé dans un bain de glace après traitement pour stopper la réaction. Le mélange est filtré et rincé à l'eau déminéralisée par centrifugation jusqu'à pH=7 et finalement séché à 80°C pendant une nuit.

Afin d'éliminer le tensio-actif des pores de la zéolithe et de retrouver la forme protonique, le solide récupéré est calciné sous air à 550°C pendant 8h, avec une rampe de 2°C/min.

III. Catalyseurs obtenus par dessilication

Tableau 60 : Conditions opératoires des traitements de dessilication réalisés en scale-up

Catalyseur	G-D90-0,2Na-0,5	G-D21-0,4Na-0,5
Si/Al de départ (at/at)	48	13
Temps de traitement	30 min	30 min
Nature de la base	NaOH	NaOH
Concentration de la base (mol/L)	0,2	0,4
Température du traitement (°C)	80	80

Tableau 61 : Compositions et rendements massiques des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons dessilicatés en petite et grande échelle

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al Par EDX (at/at)
CBV90A	/	48
D90-0,2Na-0,5	57	35
G-D90-0,2Na-0,5	55	35
CBV21A	/	13
D21-0,4Na-0,5	80	10
G-D21-0,4Na-0,5	83	9

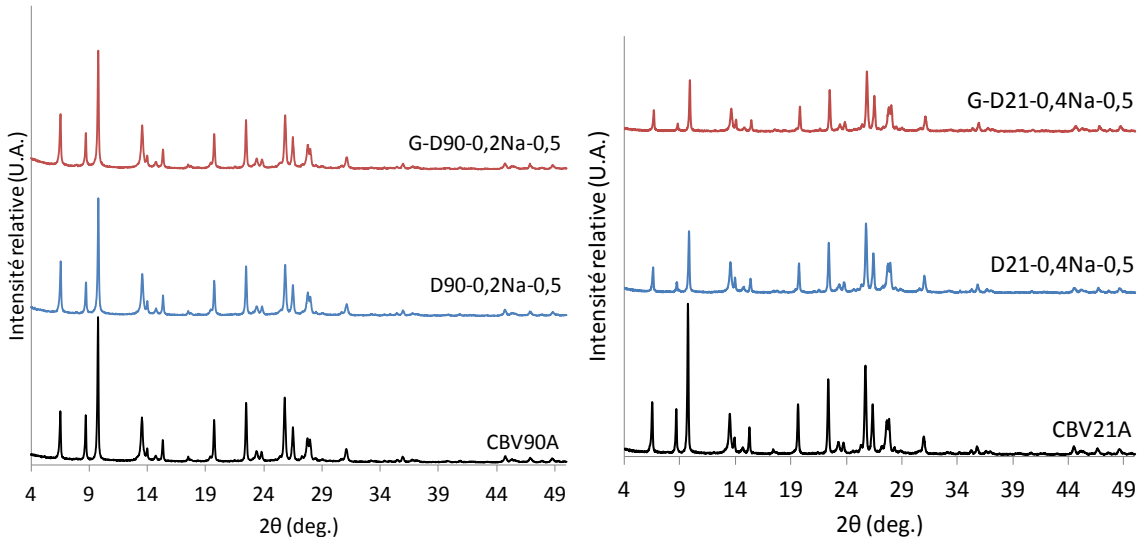
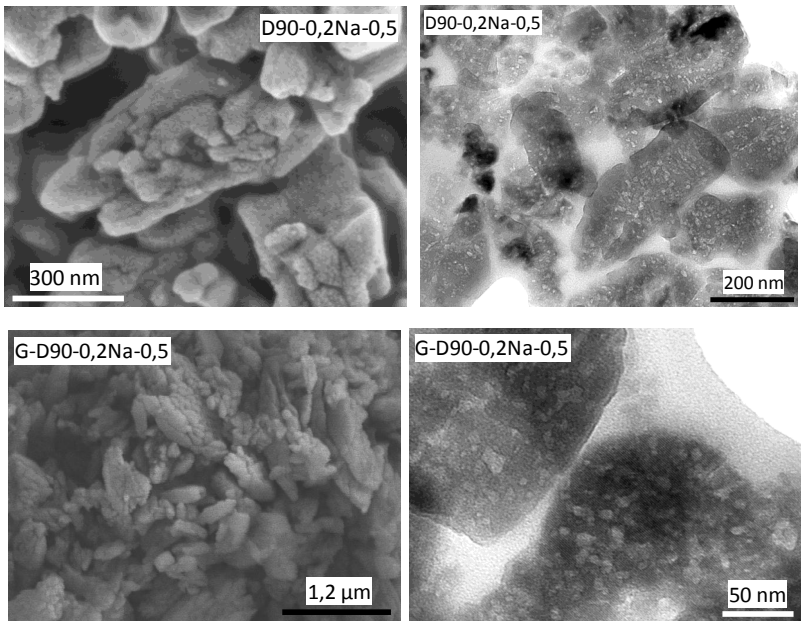


Figure 127 : Diffractogrammes aux grands angles des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons dessilicatés en petite et grande échelle



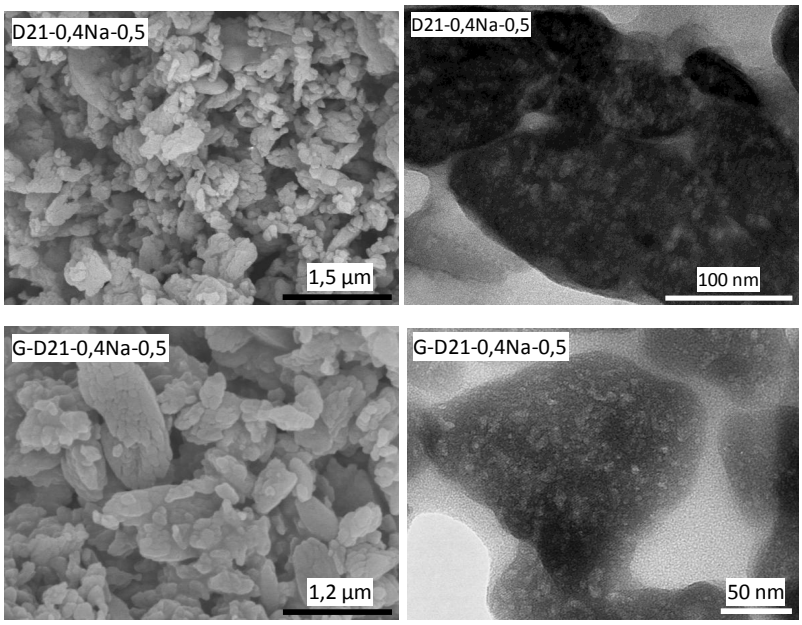


Figure 128 : Images de MEB et MET des échantillons dessilicatés en petite et grande échelle

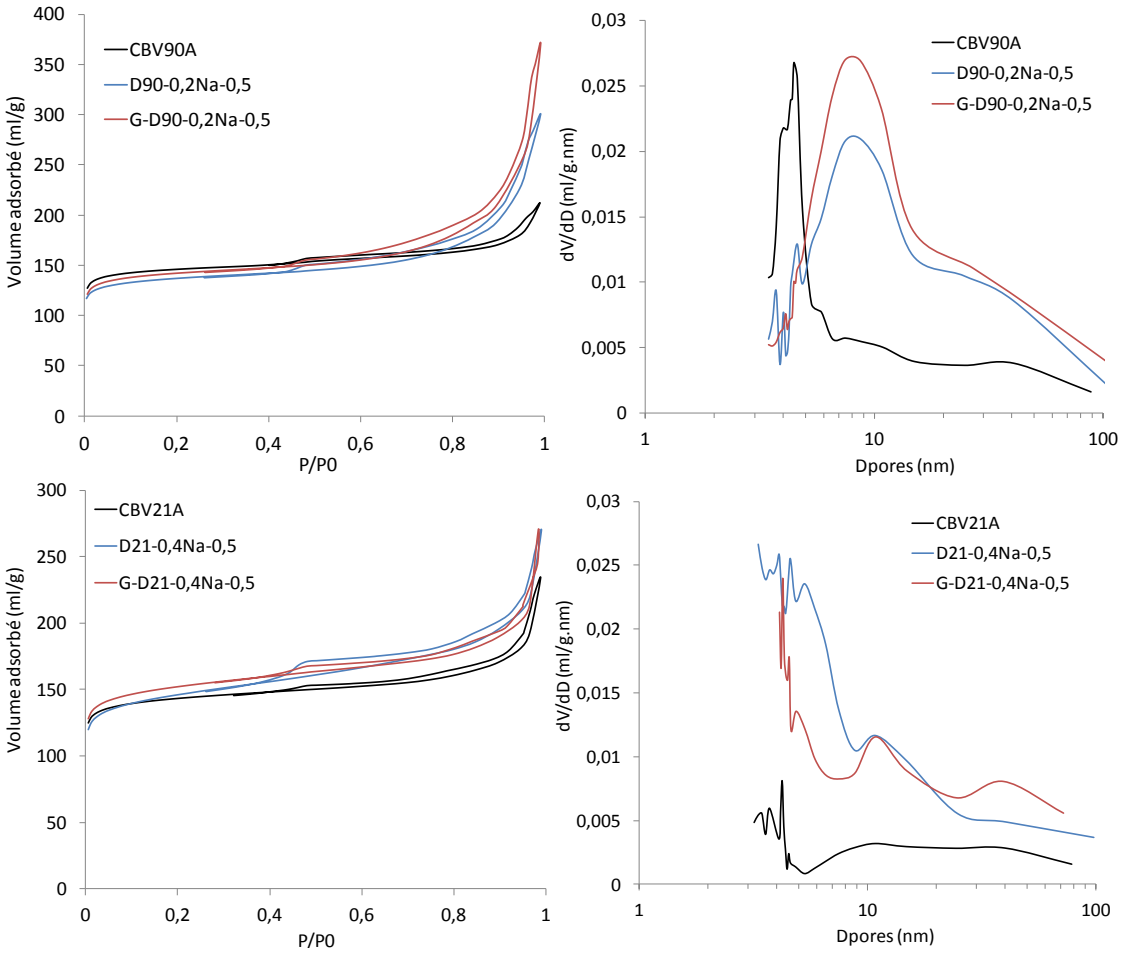


Figure 129 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons dessilicatés en petite et grande échelle et leurs distributions de tailles de mésopores correspondantes

Tableau 62 : Caractéristiques poreuses des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons dessilicatés en petite et grande échelle obtenus par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	0,08	0,28
D90-0,2Na-0,5	543	0,18	0,17	0,35
G-D90-0,2Na-0,5	563	0,19	0,21	0,40
CBV21A	587	0,21	0,04	0,25
D21-0,4Na-0,5	567	0,16	0,16	0,32
G-D21-0,4Na-0,5	584	0,16	0,15	0,31

[a] SBET calculé par la méthode BET ; [b] Vmicro déterminé par la méthode αs ; [c] VLméso calculé par la différence entre le Vtot et le Vmicro; [d] Vtot déterminé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

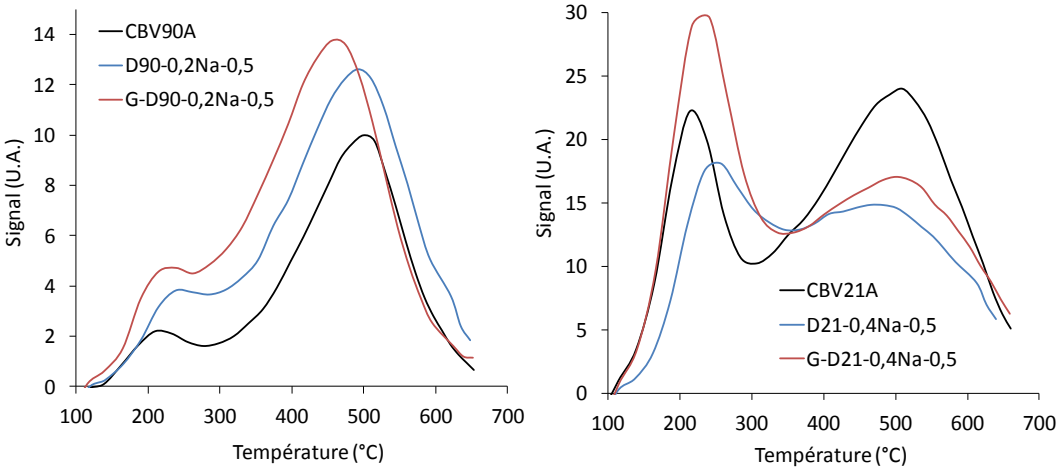


Figure 130 : Distributions des sites acides forts et faibles des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons dessilicatés en petite et grande échelle

Tableau 63 : Acidités totales et pourcentages de sites acides forts et faibles des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons dessilicatés en petite et grande échelle

Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (%)	Acidité forte (%)
CBV90A	48	0,31	20	80
D90-0,2Na-0,5	35	0,39	19	81
G-D90-0,2Na-0,5	35	0,41	20	80
CBV21A	13	0,98	26	74
D21-0,4Na-0,5	10	0,77	19	81
G-D21-0,4Na-0,5	9	0,98	29	71

IV. Catalyseurs obtenus par recristallisation

Tableau 64 : Conditions opératoires des traitements de recristallisation réalisés en scale-up

Catalyseur	G-R90-0,3TMA-150-5	G-R90-0,2TMA-130-5	G-R21-2TMA-130-20
Si/Al de départ (at/at)	48	48	13
CTAB/Si (at/at)	0,082	0,082	0,082
Temps de traitement	5 h	5h	20h
Nature de la base	TMAOH	TMAOH	TMAOH
Concentration de la base (mol/L)	0,3	0,2	2
Température du traitement (°C)	150	130	130

Tableau 65 : Compositions et rendements massiques des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons recristallisés en grande et petite échelle

Nom de l'échantillon	Rendement massique (%)	Si/Al Par EDX (at/at)
CBV90A	/	48
R90-0,3TMA-150-5	88	44
G-R90-0,3TMA-150-5	88	48
R90-0,2TMA-130-20	90	41
G-R90-0,2TMA-130-5	89	49
CBV21A	/	13
R21-2TMA-130-20	48	6
G-R21-2TMA-130-20	49	7

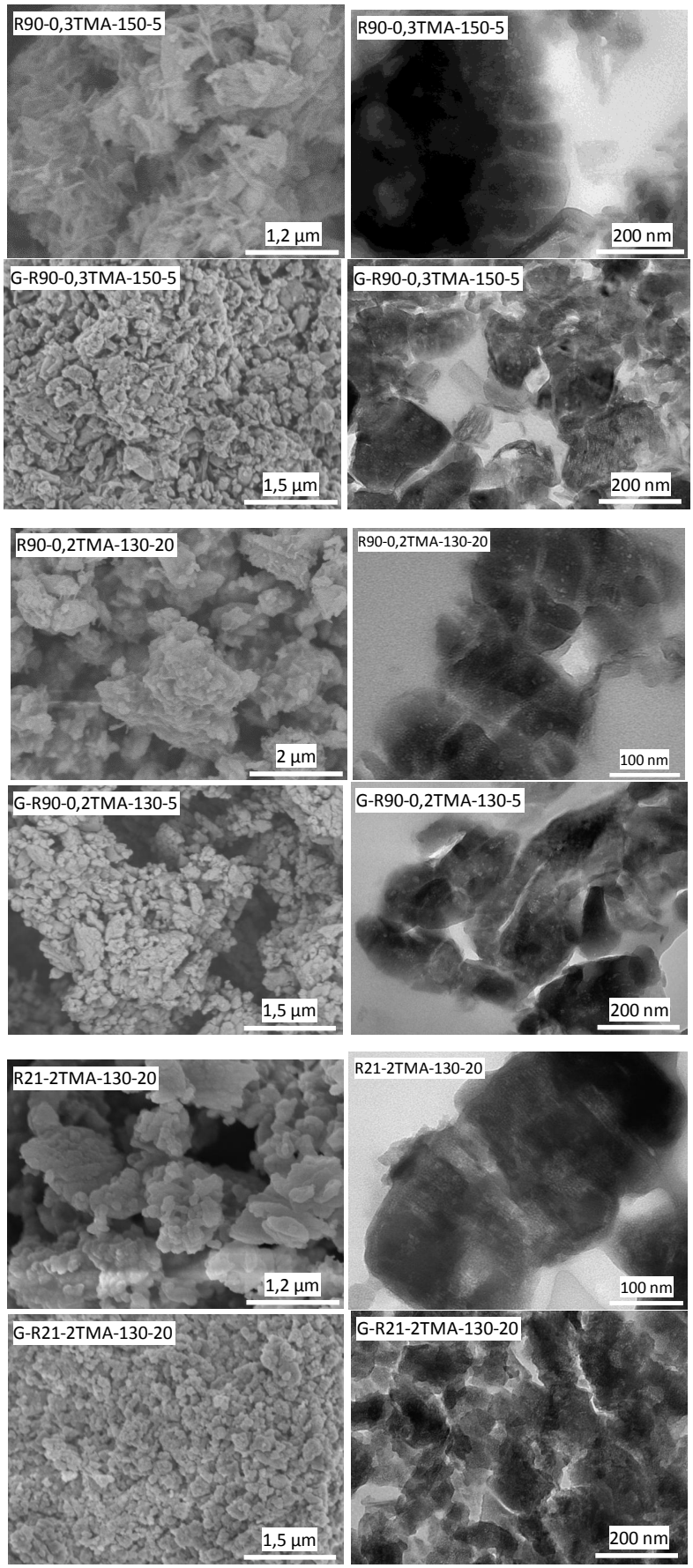


Figure 131 : Images de MEB et MET des échantillons recristallisés en petite et grande échele

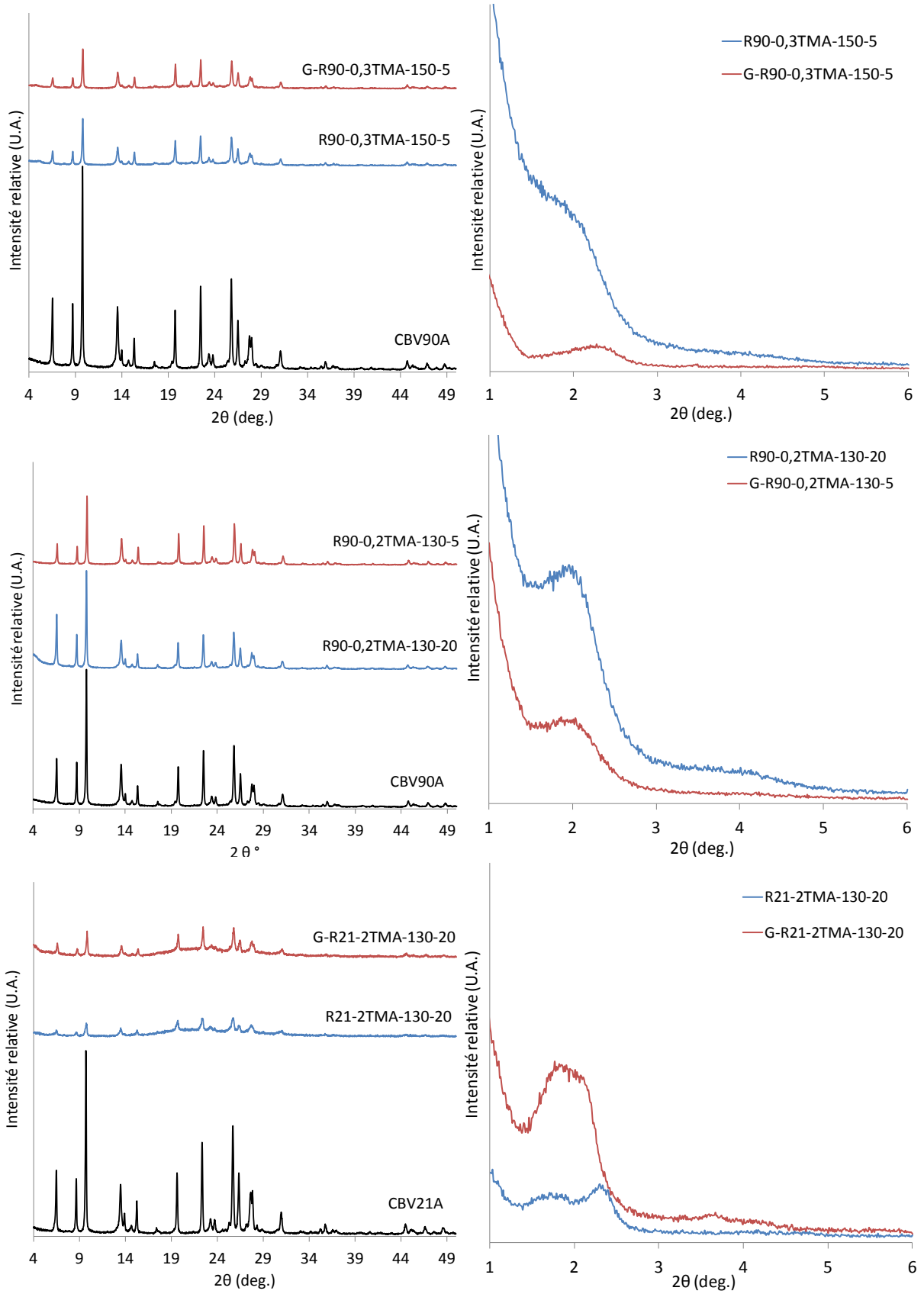


Figure 132 : Diffractogrammes aux grands et petits angles des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons recristallisés en grande et petite échelle

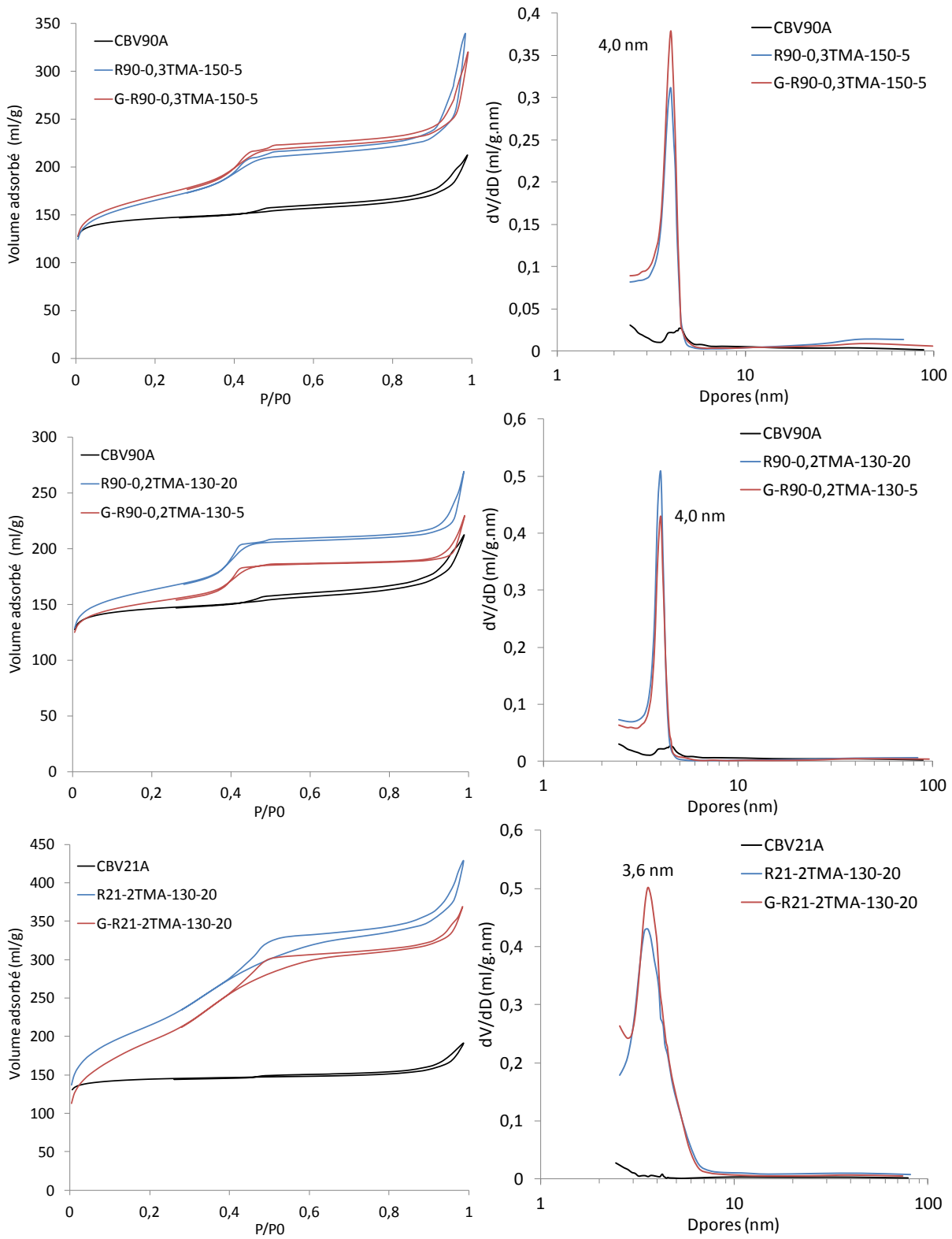


Figure 133 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons recristallisés en grande et petite échelle et leurs distributions de tailles de mésopores correspondantes

Tableau 66 : Caractéristiques poreuses des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons recristallisés en grande et petite échelle obtenues par manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	Vméso [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	/	0,08	0,28
R90-0,3TMA-150-5	620	0,14	0,16	0,09	0,39
G-R90-0,3TMA-150-5	637	0,15	0,16	0,08	0,39
R90-0,2TMA-130-20	625	0,16	0,15	0,03	0,34
G-R90-0,2TMA-130-5	591	0,17	0,11	0,02	0,30
CBV21A	587	0,21	/	0,04	0,25
R21-2TMA-130-20	776	0,11	0,34	0,12	0,57
G-R21-2TMA-130-20	682	0,08	0,34	0,09	0,51

[a] méthode BET ; [b] méthode αs ; [c] VLméso calculé par la différence entre le Vtot et le Vmicro; [d] Vtot déterminé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption

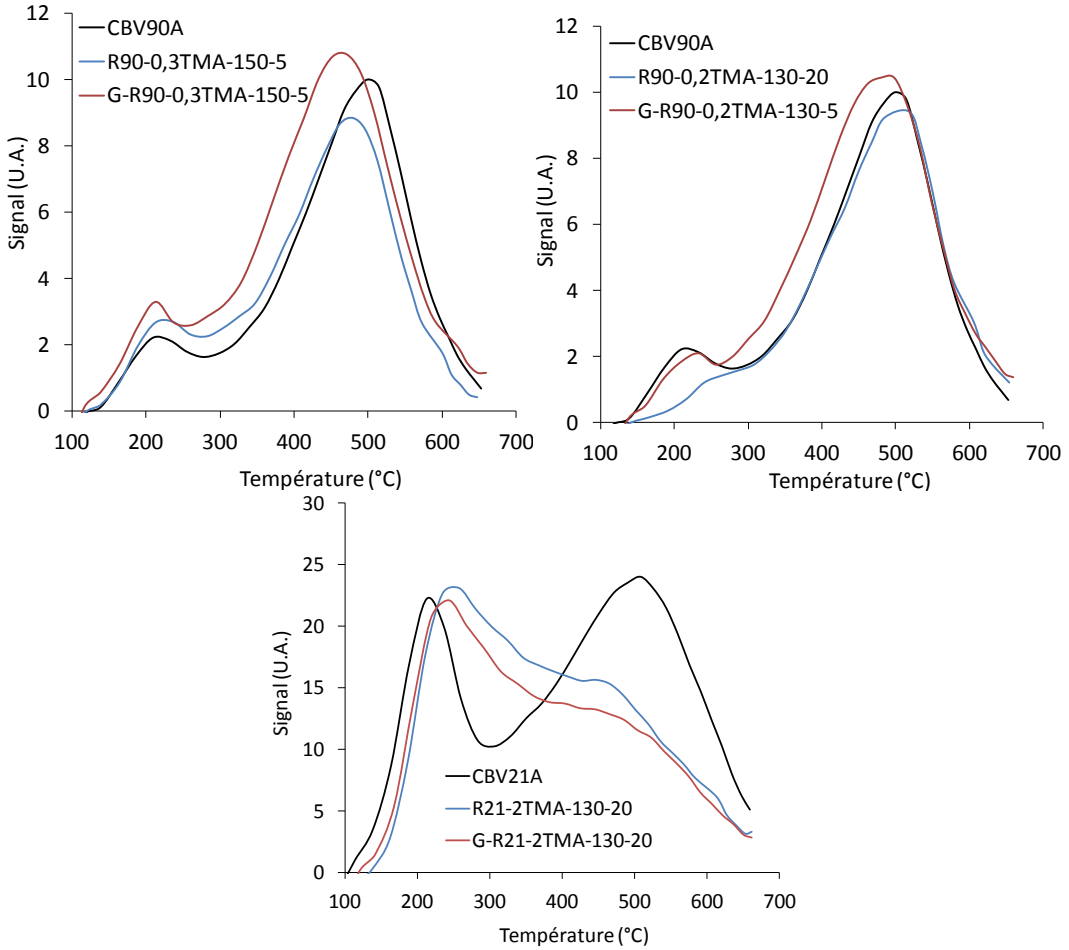


Figure 134 : Distributions des sites acides forts et faibles des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons recristallisés en grande et petite échelle obtenues par TPD de NH_3

Tableau 67 : Acidités totales et pourcentages de sites acides forts et faibles des mordénites CBV90A et CBV21A et des échantillons recristallisés en grande et petite échelle

Nom de l'échantillon	Si/Al (at/at)	Acidité totale (mmol/g)	Acidité faible (%)	Acidité forte (%)
CBV90A	48	0,31	20	80
R90-0,3TMA-150-5	44	0,30	23	77
G-R90-0,3TMA-150-5	48	0,32	14	86
R90-0,2TMA-130-20	41	0,31	20	80
G-R90-0,2TMA-130-5	49	0,30	12	88
CBV21A	13	0,98	26	74
R21-2TMA-130-20	6	0,81	16	84
G-R21-2TMA-130-20	7	0,76	12	88

Conclusion

Que ce soit pour la dessilication ou la recristallisation, nous avons montré qu'il était possible de reproduire en grande échelle les échantillons obtenus en petite échelle, avec les mêmes compositions et acidités, et des textures et porosités similaires.

Seule une adaptation du protocole d'un échantillon recristallisé a été nécessaire, le temps de traitement hydrothermique a dû être réduit à 5h en grande échelle au lieu de 20h en petite échelle (0,2M TMAOH, 130°C).

Annexe C : Recristallisation

I. Recristallisation en présence de TMAOH à 100°C

I.1. Variation de la concentration

I.1.1. Désorption programmée en température d'ammoniac (TPD de NH_3)

Les mesures de TPD d'ammoniac montrent que lorsque la concentration en TMAOH augmente de 0,5M à 2M et que la zéolithe disparaît au profit de MCM-41, l'acidité totale augmente de 0,35 à 0,46 mmol/g. On observe également une inversion de la distribution des sites acides forts et faibles (Figure 135). On ne retrouve plus l'acidité forte caractéristique de la zéolithe, preuve de sa dissolution quasi-totale dans des conditions sévères de traitement.

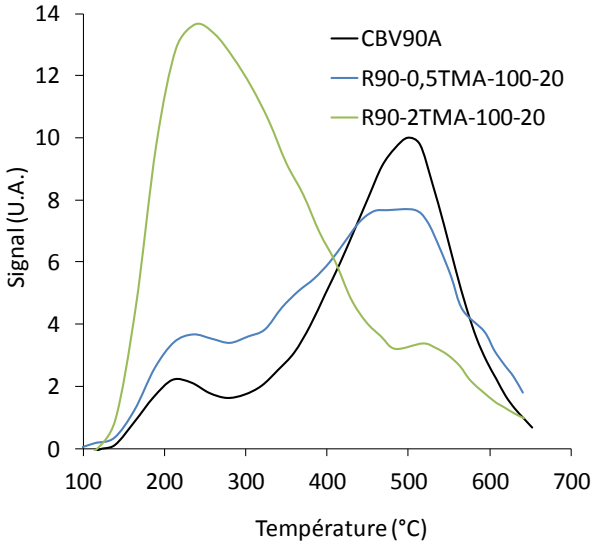


Figure 135 : Distributions des sites acides forts et faibles obtenues par TPD de NH_3 après recristallisation de la mordénite CBV90A à 100°C avec différentes concentrations de TMAOH

I.1.2. Variation du temps de traitement

Tableau 68 : Distances de corrélation et les angles correspondants après recristallisation à 100°C, 0,5M de TMAOH et différents temps de traitement

R90-0,5TMA-100-5	d100	d110	d200	d210
Distance de corrélation (Å)	38,0	22,2	19,2	/
Angle (° 2θ)	2,32	3,97	4,61	/
Rapport des distances de corrélation	**d100/d100=1**	**d100/d110=1,71**	**d100/d200=1,8**	**/**
R90-0,5TMA-100-15	d100	d110	d200	d210
Distance de corrélation (Å)	38,4	22,4	21,2	/
Angle (° 2θ)	2,30	3,94	4,16	/
Rapport des distances de corrélation	**d100/d100=1**	**d100/d110=1,71**	**d100/d200=1,8**	**/**
R90-0,5TMA-100-20	d100	d110	d200	d210
Distance de corrélation (Å)	39,6	22,8	20,4	/
Angle (° 2θ)	2,23	3,87	4,33	/
Rapport des distances de corrélation	**d100/d100=1**	**d100/d110=1,74**	**d100/d200=1,9**	**/**
R90-0,5TMA-100-25	d100	d110	d200	d210
Distance de corrélation (Å)	39,5	22,8	19,9	/
Angle (° 2θ)	2,23	3,86	4,43	/
Rapport des distances de corrélation	**d100/d100=1**	**d100/d110=1,73**	**d100/d200=2**	**/**
R90-0,5TMA-100-40	d100	d110	d200	d210
Distance de corrélation (Å)	39,5	22,8	19,7	14,9
Angle (° 2θ)	2,24	3,87	4,47	5,89
Rapport des distances de corrélation	**d100/d100=1**	**d100/d110=1,73**	**d100/d200=2**	**d100/d210=2,63**
R90-0,5TMA-100-72	d100	d110	d200	d210
Distance de corrélation (Å)	40,5	23,4	20,5	15,3
Angle (° 2θ)	2,18	3,77	4,30	5,77
Rapport des distances de corrélation	**d100/d100=1**	**d100/d110=1,73**	**d100/d200=2**	**d100/d210=2,65**

II. Variation du rapport CTAB/Si : 0,3M TMAOH, 150°C, 5h

II.1. Structure cristalline

Tableau 69 : Distances de corrélation et les angles correspondants pour l'échantillon recristallisé avec un rapport CTAB/Si=0,041 (0,3M TMAOH, 150°C, 5h)

R90-0,3TMA-150-5-CTAB-0,041	d100	d110	d200
Distance de corrélation (Å)	41,0	23,8	20,6
Angle (° 2θ)	2,15	3,71	4,29
Rapport des distances de corrélation	**d100/d100=1**	**d100/d110=1,72**	**d100/d200=2**

II.2. Thermodésorption quasi-equilibrée d'alcanes (QE-TPDA)

Ce travail a été réalisé en collaboration avec M. Manko de l'Université de Jagiellonian en Pologne [1, 2].

II.2.1. Technique experimentale

La thermodésorption de *n*-hexane et de *n*-nonane se déroule à 10 et 2 °C/min respectivement, jusqu'à 500°C. Environ 10 mg d'échantillons sont activés sous un flux d'hélium pur, à 10°C/min jusqu'à 500°C puis refroidis à la température ambiante. Le n-hexane et le n-nonane de diamètre cinétique 0,43 nm, sont des molécules adéquates pour l'étude de la porosité des zéolithes. La structure de la mordénite est monodimensionnelle avec des canaux principaux à 12 atomes (0,70 x 0,65 nm) et des poches latérales (0,26 x 0,57 nm).

II.2.2. Résultats

D'après la Figure 137, le profil QE-TPDA du *n*-hexane présente un pic large autour de 170°C typique de la désorption dans les micropores (fenêtre à 12 atomes de la structure cristalline). Le deuxième pic à basse température (45°C) peut être attribué à la désorption des grands micropores ou des sites à la surface externe. Aucun pic à basse température n'a été enregistré pour la mordénite de départ CBV90A. Les trois échantillons recristallisés ont le même profil

de thermodésorption et la même intensité du signal TCD. Ces trois échantillons ont donc des volumes microporeux similaires.

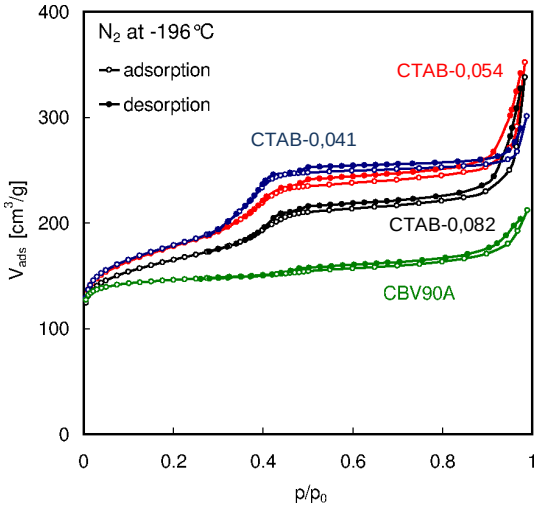


Figure 136 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la mordénite CBV90A et de 3 échantillons recristallisés à 0,3M TMAOH, 150°C, 5h et différents rapports CTAB/Si

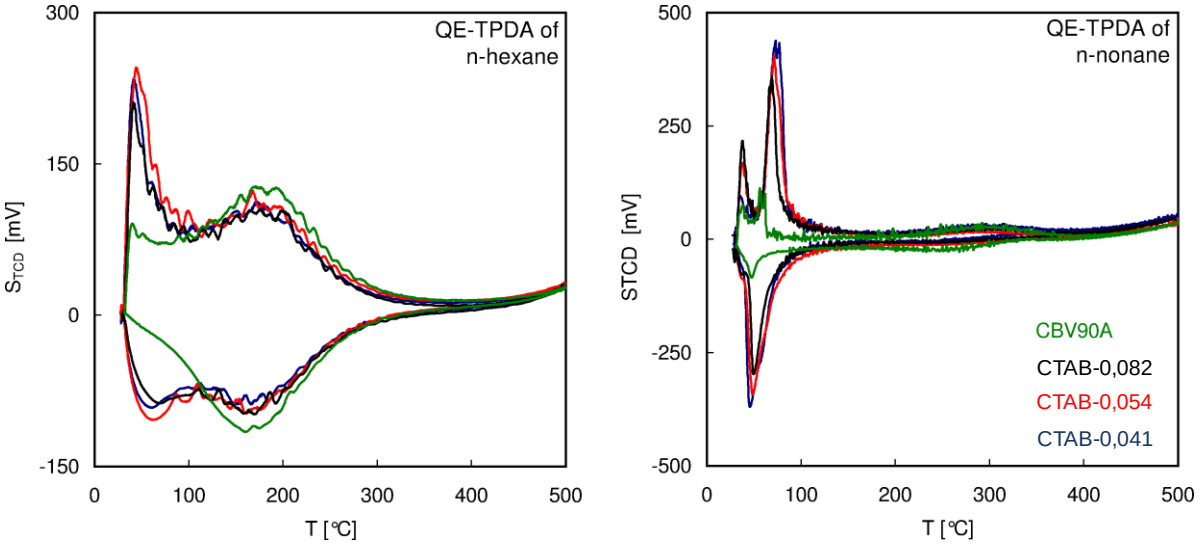


Figure 137 : QE-TPDA du n-hexane, 10°C/min jusqu'à 500°C (à gauche) et du n-nonane, 2°C/min jusqu'à 500°C (à droite) sur la mordénite CBV90A et 3 échantillons recristallisés à 0,3M TMAOH, 150°C, 5h et différents rapports CTAB/Si, après activation à l'hélium pur à 10°C/min à 500°C

Le profil QE-TPDA du *n*-nonane est constitué de deux pics fins à basse température (38°C et 70°C) et d'un troisième pic de plus faible intensité à 280°C (Figure 137). La désorption à haute température, présente dans tous les échantillons, reflète la présence des micropores. Le premier pic à basse température (45°C) correspond à la désorption de la surface externe mais ne donne pas de pic distinct dans la distribution de tailles de mésopores (Figure 138 et Figure

139). Le deuxième pic à 70°C et sa réflexion observée à l'adsorption, mais décalée à une température inférieure (vers le bas sur la figure), est caractéristique du phénomène de condensation capillaire dans les mésopores (Figure 137). Ce pic est de plus forte intensité pour les échantillons CTAB-0,041 et CTAB-0,054 et légèrement décalé vers les plus hautes températures, indiquant la présence de mésopores de plus faibles diamètres. Ce phénomène est davantage visible sur les distributions de tailles de mésopores Figure 138 et Figure 139 où l'on distingue la présence d'une double distribution à 2,7-2,8 nm et 3,2-3,3 nm.

La technique de QE-TPDA, permet de calculer de manière plus précise les distributions de tailles de mésopores que par la technique d'adsorption/désorption d'azote, grâce à un nombre de points expérimentaux beaucoup plus important. Cette technique a confirmé la présence d'une double population de mésopores, déjà observée par adsorption/désorption d'azote, dans les échantillons identifiés comme composites par microscopie (CTAB-0,041 et CTAB-0,054). On en déduit que les distributions de tailles de mésopores peuvent être considérées comme des outils d'identification des matériaux composites mordénite/MCM-41 formés par recristallisation, en complément de la microscopie électronique qui est une méthode locale de caractérisation.

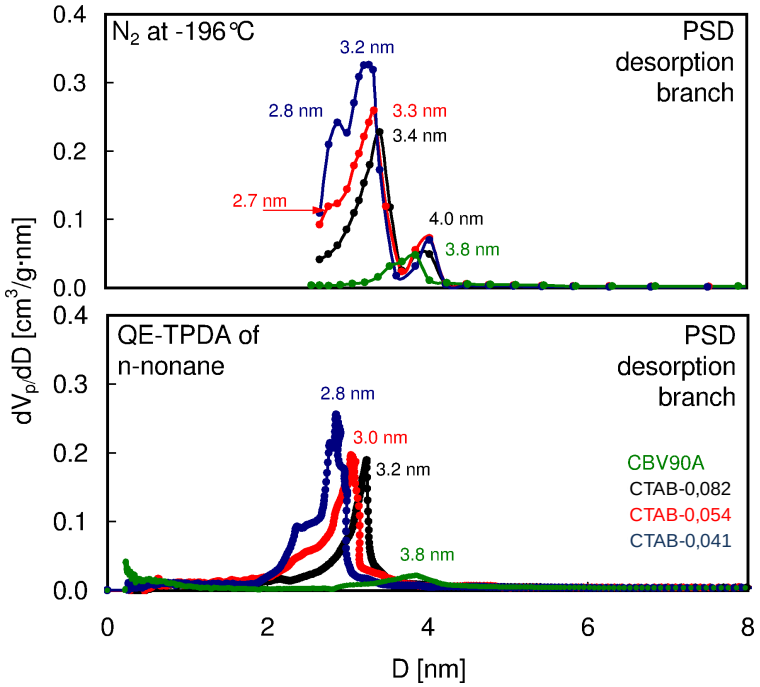


Figure 138 : Distributions de tailles de mésopores déterminées par adsorption/désorption d'azote sur la branche de désorption et par QE-TPDA du n-nonane de la mordénite CBV90A et de 3 échantillons recristallisés à 0,3M TMAOH, 150°C, 5h et différents rapports CTAB/Si

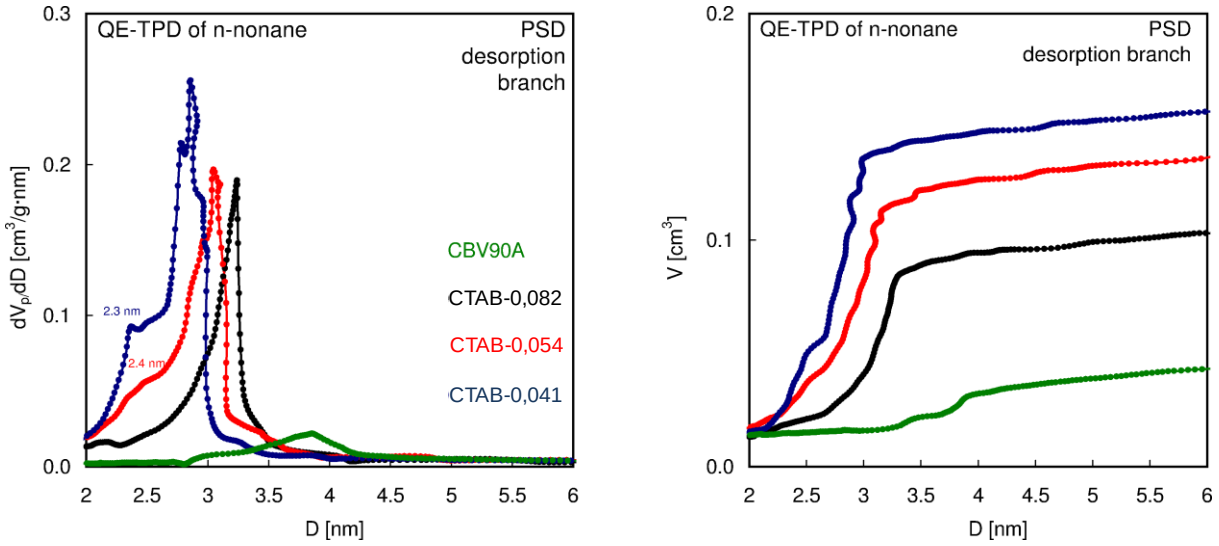


Figure 139 : Distributions de tailles de mésopores déterminées par QE-TPDA du n-nonane de la mordénite CBV90A et de 3 échantillons recristallisés à 0,3M TMAOH, 150°C, 5h et différents rapports CTAB/Si (zoom)

III. Variation du rapport CTAB/Si : 0,3M TMAOH, 130°C, 20h

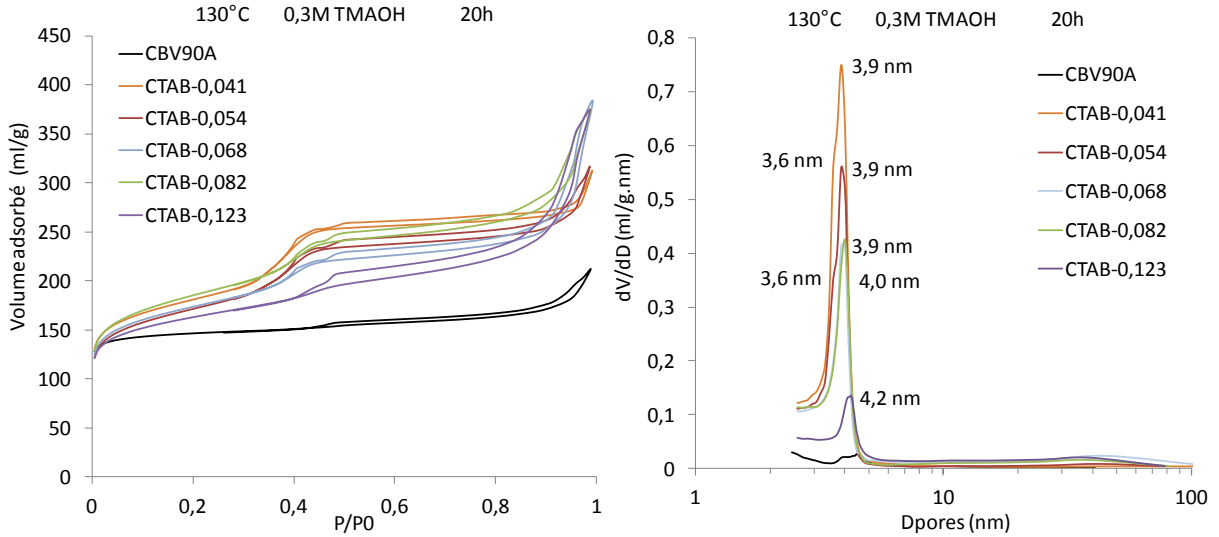


Figure 140 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons recristallisés de mordénite CBV90A, à 0,3M de TMAOH, 130°C, 20h avec différents rapports CTAB/Si (à gauche) et leurs distributions de tailles de mésopores correspondantes (à droite)

Tableau 70 : Caractéristiques poreuses de la mordénite CBV90A et des échantillons recristallisés avec différents rapports CTAB/Si (0,3M TMAOH, 130°C, 20h) obtenues par adsorption/désorption d'azote

Nom de l'échantillon	SBET [a] (m²/g)	Vmicro [b] (ml/g)	Vméso [b] (ml/g)	VLméso [c] (ml/g)	Vtot [d] (ml/g)
CBV90A	588	0,20	/	0,08	0,28
R90-0,3TMA-130-20-CTAB-0,041*	669	0,14	0,23	0,05	0,42
R90-0,3TMA-130-20-CTAB-0,054*	659	0,13	0,20	0,08	0,42
R90-0,3TMA-130-20-CTAB-0,068	631	0,13	0,18	0,13	0,43
R90-0,3TMA-130-20-CTAB-0,082	620	0,14	0,19	0,14	0,47
R90-0,3TMA-130-20-CTAB-0,123	611	0,14	0,10	0,21	0,45

[a] méthode BET, [b] méthode αs, [c] différence entre Vtot et (Vmicro+Vméso), [d], Volume adsorbé à P/P0=0,95 sur la branche d'adsorption, * composite mordénite/MCM-41

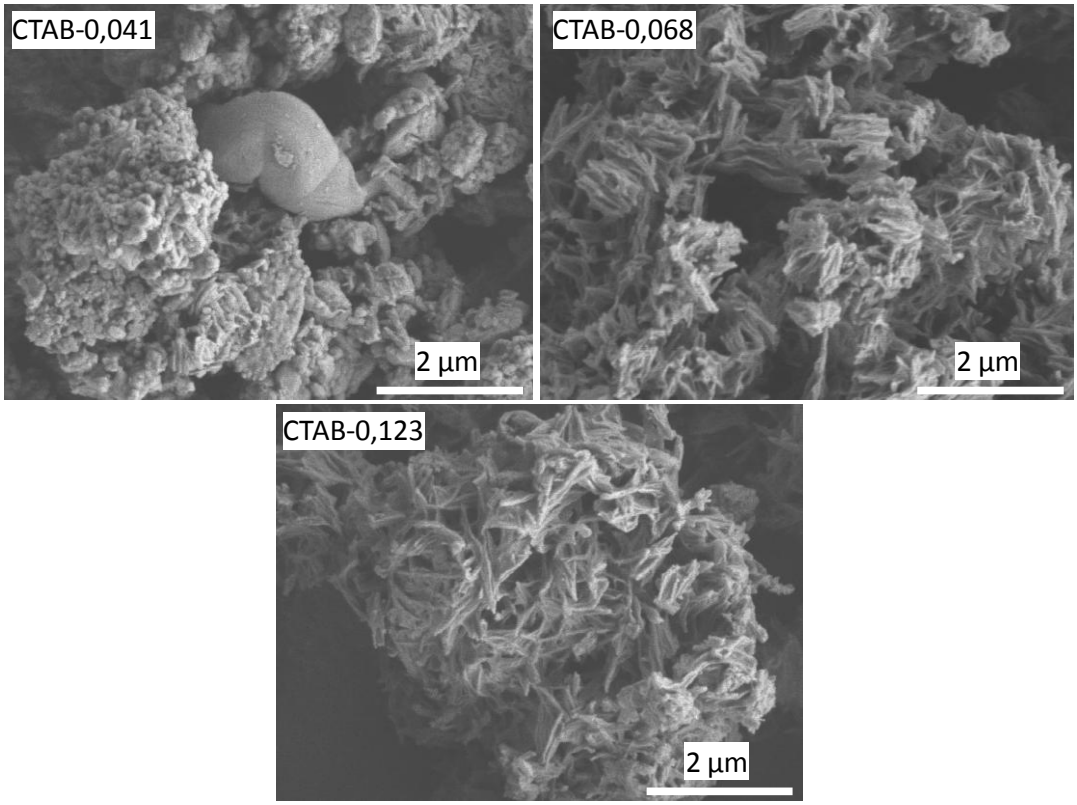


Figure 141 : Images de MEB des échantillons recristallisés de mordénite CBV90A avec différents rapport CTAB/Si (0,3M TMAOH, 130°C, 20h)

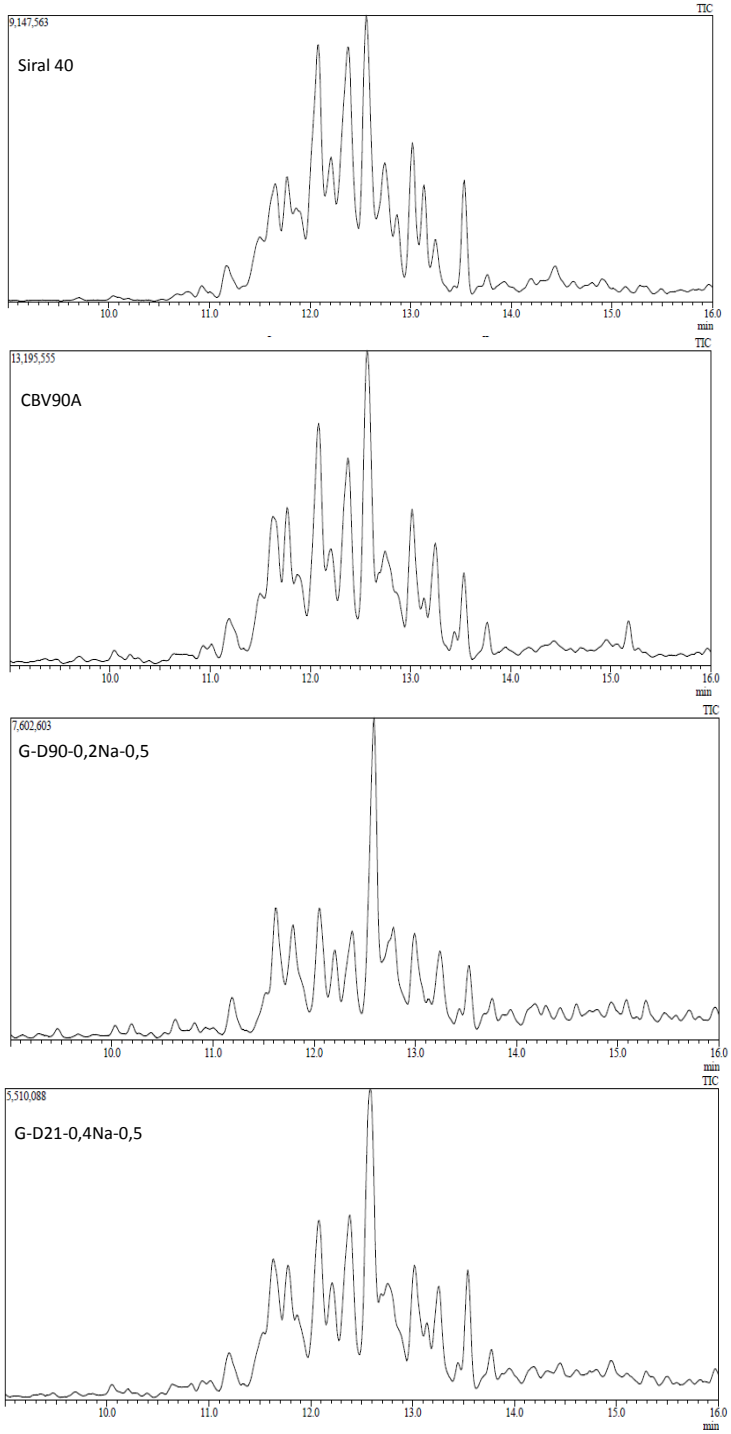
Références bibliographiques

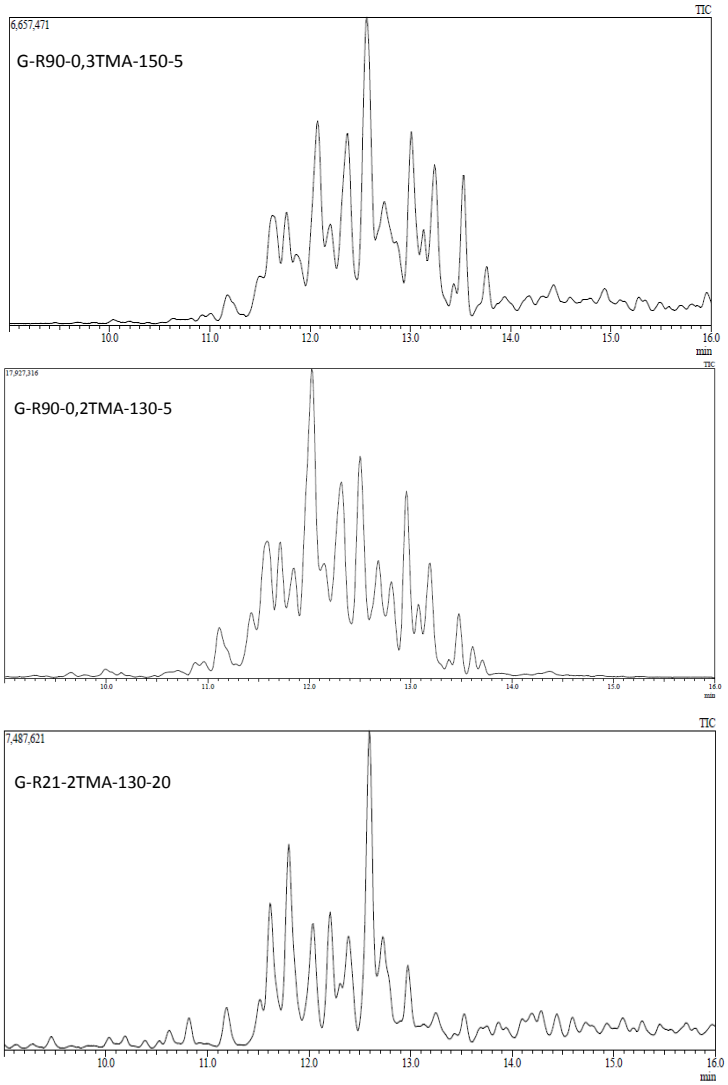
[1] W. Makowski, M. Lezanska, M. Manko, J. Wloch, Porosity and surface properties of mesoporous silicas and their carbon replicas investigated with quasi-equlibrated thermodesorption of n-hexane and n-nonane, Journal of Porous Materials, 17 (2010) 737-745.

[2] M. Manko, R. Chal, P. Trens, D. Minoux, C. Gerardin, W. Makowski, Porosity of micro-mesoporous zeolites prepared via pseudomorphic transformation of zeolite Y crystals: A combined isothermal sorption and thermodesorption investigation, Microporous and Mesoporous Materials, 170 (2013) 243-250.

Annexe D : Analyse des produits d'oligomérisation

Chromatogrammes des isomères de décène obtenus avec chaque catalyseur





Méthode de calcul empirique du déplacement chimique des atomes de carbone de la double liaison [1]

Nous allons utiliser la méthode de calcul empirique décrite dans la littérature pour calculer les déplacements chimiques des carbones de la double liaison des différents isomères de décène. Le détail de cette méthode est résumé figure ci-dessous :

Table 3.19 Empirical parameters for calculating the shifts of the olefinic carbon nuclei[a,b] in alkenes (after Brouwer and Stothers[100])

$\delta_{C(k)} = 122.1 + \sum A_l n_{kl} + S$

Shift parameters for carbons at position *l* relative to observed carbon		Steric correction terms for *cis* or multiple substitution	
l	A_l	Substitution	*S*
α^{σ}	11.0	*cis* (*Z*)	−1.2
β^{π}	−7.1	gem^{α}	−4.9
β^{σ}	+6.0	gem^{β}	1.2
γ^{π}	−1.9	$mult^{\sigma}$	1.3
γ^{σ}	−1.0	$mult^{\pi}$	−0.7
δ^{π}	1.1		
δ^{σ}	0.7		
ε	0.2		

gem = geminal substitution at the double bond
mult = branched at C-α
$n_{k,l}$ = no. of carbon atoms at position *l* relative to C(*k*)

[a] For estimation of shifts for saturated carbons, see Table 3.10. [b] An alternative empirically based increment system has been proposed by Dorman *et al.*[101]

Pour vérifier la validité de cette méthode, nous avons commencé par déterminer le déplacement chimique des hydrocarbures standards que nous possédons : 1-décène, 2-Méthyl-1-nonène et 3,7-Diméthyl-1-octène. Voici le détail de la méthode de calcul de chaque hydrocarbure standard :

- 1-décène : $\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$\delta_{C(1)}$ = 122,1 - 7,1 - 1,9 + 1,1 + 0,2 = 114,4 ppm / 114,23 ppm d'après le spectre Figure 142

$\delta_{C(2)}$ = 122,1 + 11 + 6 – 1 + 0,7 + 0,2 = 139 ppm / 139,33 ppm d'après le spectre Figure 142

- 2-Méthyl-1-nonène : $\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{C}(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

$\delta_{C(1)}$ = 122,1 - 7,1*2 - 1,9 + 1,1 + 0,2 + 1,2 = 108,5 ppm / 109,75 ppm d'après le spectre Figure 143

$\delta_{C(2)}$ = 122,1 + 11*2 + 6 – 1 + 0,7 + 0,2 – 4,9 = 145,1 ppm / 146,19 ppm d'après le spectre Figure 143

- 3,7-Diméthyl-1-octène : $\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

$\delta_{C(1)}$ = 122,1 - 7,1 - 1,9*2 + 1,1 + 0,2 + 1,2 = 112,5 ppm / 112,47 ppm d'après le spectre Figure 144

$\delta_{C(2)}$ = 122,1 + 11 + 6*2 – 1 + 0,7 + 0,2 + 1,3 = 146,3 ppm / 145,09 ppm d'après le spectre Figure 144

Cette méthode de calcul empirique nous donne donc des résultats fiables à environ 1 ppm près.

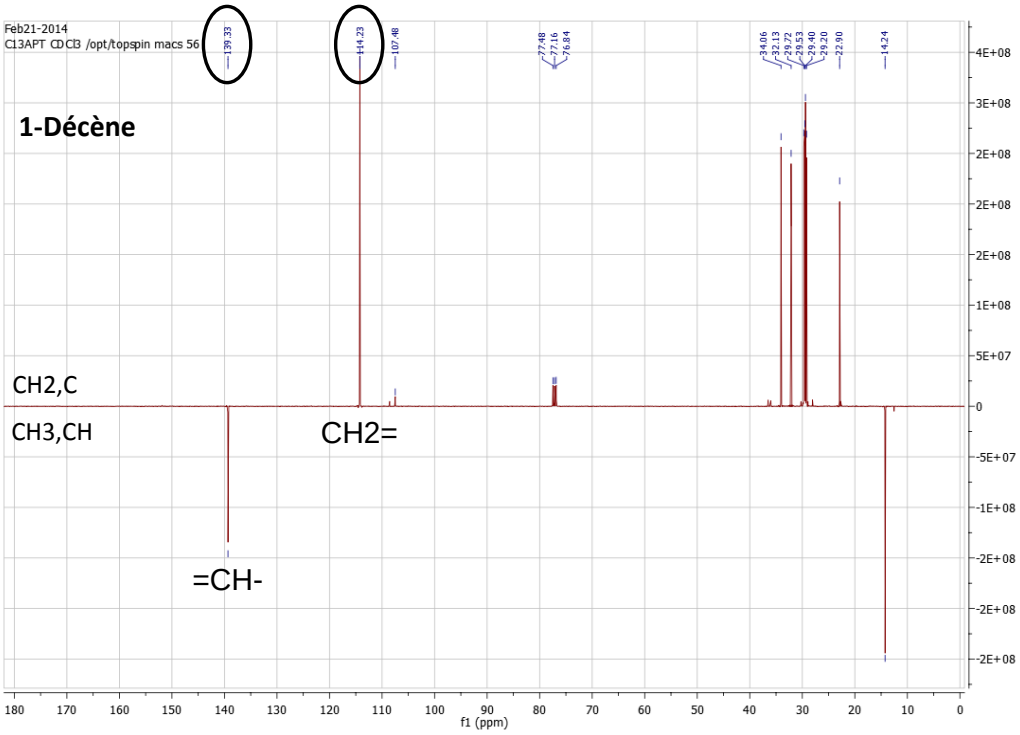


Figure 142 : Spectre RMN ^{13}C APT du 1-décène (molécule standard)

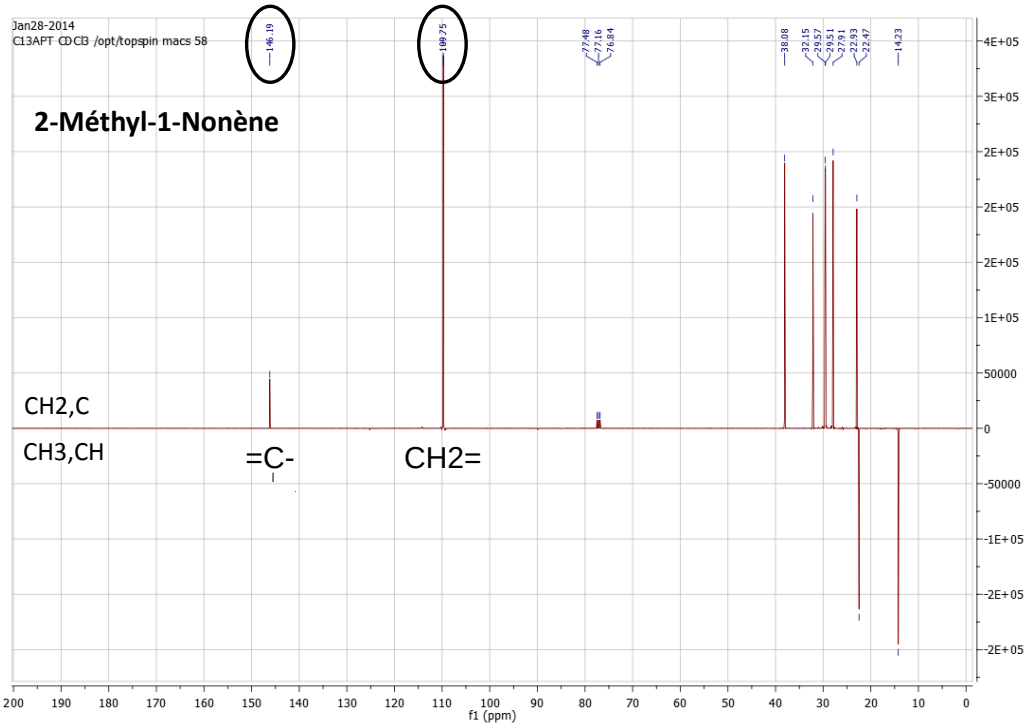


Figure 143 : Spectre RMN ^{13}C APT du 2-Méthyl-1-nonène (molécule standard)

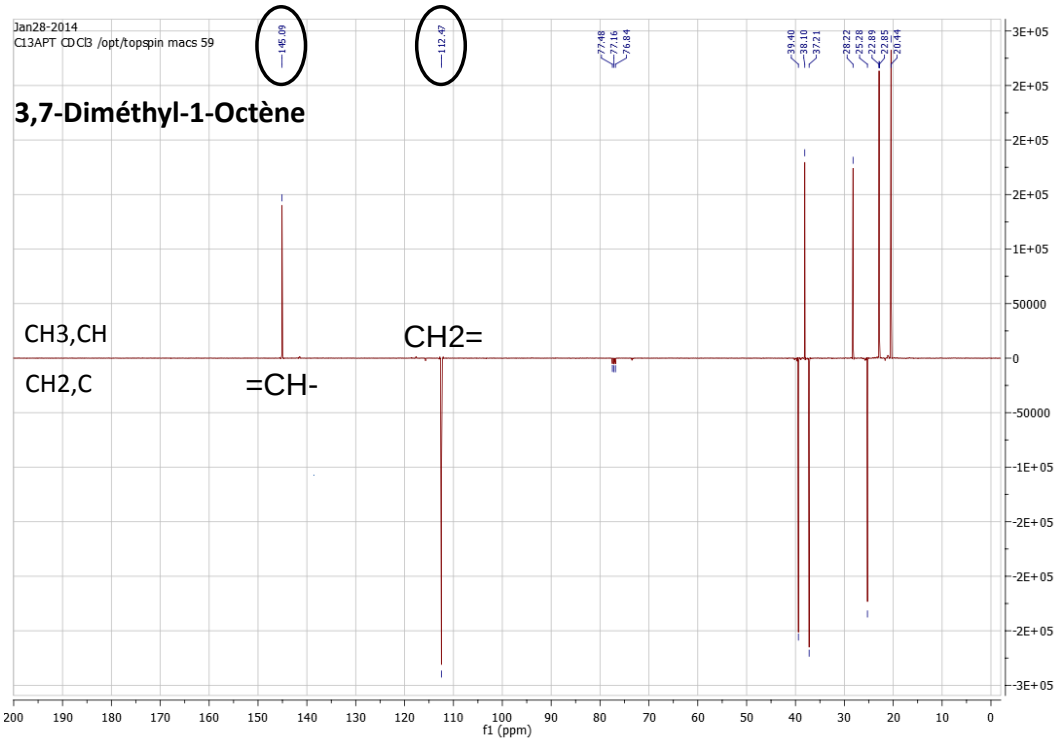


Figure 144 : Spectre RMN ^{13}C APT du 3,7-Diméthyl-1-octène (molécule standard)

Référence bibliographique

[1] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, Carbon-13 NMR Spectroscopy, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 1988.

Optimisation de la texture de catalyseurs zéolithiques pour l'oligomérisation des oléfines

Depuis quelques années la demande en gazole dépasse la production des raffineries européennes et inversement pour les essences. L'objectif de cette thèse est de valoriser l'excédent d'essences et de satisfaire la demande en diesel en utilisant le procédé d'oligomérisation des oléfines. Nous nous sommes intéressés à l'oligomérisation du pentène qui, au contact d'un catalyseur solide acide, s'oligomérise en molécules plus lourdes de 10 à 25/30 atomes de carbone. Nous avons choisi les zéolithes et la mordénite en particulier comme catalyseur de la réaction. Afin d'améliorer le transport des molécules aux sites actifs nous avons modifié la texture des mordénites par la création d'un réseau secondaire de mésopores au sein de leurs cristaux, en utilisant deux traitements post-synthèse différents : la dessilication et la recristallisation. La dessilication génère des mésopores intra et inter-cristallins (de 10 nm à 100 nm de diamètre) par dissolution partielle de la zéolithe en présence d'une solution basique. La recristallisation conduit à une mésoporosité organisée et monodispersée en taille (petits mésopores de 4 nm) grâce à l'utilisation d'un agent structurant sous conditions hydrothermiques. Nous avons ainsi obtenu des mordénites micro-mésoporeuses de texture, porosité et acidité différentes en fonction du traitement appliqué. Finalement, après l'élaboration du micro-pilote expérimental, nous avons comparé les performances de nos catalyseurs optimisés de mordénites micro-mésoporeuses à celles des catalyseurs de référence (conversion, stabilité, sélectivité, rendement en oligomères C15-C20$^+$, degré de branchement des produits) afin d'établir les relations structure-acidité-performances catalytiques. Nous avons mis en évidence l'impact positif de l'insertion de mésopores dans le catalyseur sur la conversion, la stabilité et le rendement en oligomères C15-C20$^+$. Une méthodologie de caractérisation du degré de branchement des produits de réaction a également été mise au point pour compléter l'analyse des performances catalytiques.

Mots clés : Mordénite, recristallisation, dessilication, mésoporosité, oligomérisation, oléfines

---

Optimization of the texture of zeolite catalysts for olefin oligomerization

Recently the demand in diesel has been exceeding the production of European refineries and, inversely for gasoline. The objective of this thesis is to increase the value of the gasoline excess and meet the demand in diesel using the olefin oligomerization process. We focused on the oligomerization of pentene, which can transform into heavier molecules from 10 to 25/30 carbon atoms in contact with a solid acid catalyst . We chose zeolites as catalysts and more specifically mordenite. To improve the molecular transport to the active sites we have modified the mordenite texture by creating a secondary mesoporous framework inside the crystals, using two different post-synthesis treatments: desilication and recrystallization. Desilication treatment generates intra and inter-crystalline mesopores (from 10 nm to 100 nm diameter) by partial dissolution of the zeolite in the presence of a basic solution. Recrystallization creates a well-organized mesoporosity with a uniform diameter (small mesopores of 4 nm) due to the use of an organic template of mesopores under hydrothermal conditions. Starting from the same parent mordenite we obtained micro-mesoporous mordenites with different textures, porosity and acidity properties depending on the treatment. Finally, after the development of the experimental pilot, we compared the performance (conversion, stability, selectivity, yield in oligomers C15-C20$^+$, branching degree of the products) of our optimized catalysts of micro-mesoporous mordenite with some reference catalysts in order to establish relations between structure-acidity and catalytic performance. We highlighted the positive impact of the introduction of mesopores in the catalyst on the conversion, stability and yield in oligomers C15-C20$^+$. A methodology to characterize the branching degree of the products has also been developed for completing the analysis of catalytic performances.

Keywords: Mordenite, recrystallization, desilication, mesoporosity, oligomerization, olefins

---

INSTITUT CHARLES GERHARDT DE MONTPELLIER
UMR 5253, CNRS-ENSCM-UM2-UM1
Equipe Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé
8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5 FRANCE