THESE

Pour l'obtention du Grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale : Chimie Ecologie Géosciences Agrosciences « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :

Aurélien Bonnin

****

Aromatisation de l'éthylène sur catalyseurs bifonctionnels Zn/MFI : nature, quantification et stabilité du (ou des) site(s) actif(s)

****

Directeurs de Thèse :

Yannick Pouilloux et Ludovic Pinard

****

Soutenue le 16 octobre 2019 devant la Commission d'Examen

****

JURY

Rapporteur	Stéphane Loridant, Directeur de Recherche CNRS, IRCELYON
Rapporteur	Benoit Louis, Directeur de Recherche CNRS, Université de Strasbourg - ECPM
Examinateur	Nikolai Nesterenko, Docteur, Total, Feluy
Examinateur	Denis Uzio, Docteur, IFPEN, Lyon
Examinateur	Vincent Coupard, Docteur, IFPEN, Lyon
Examinateur	Yannick Pouilloux, Professeur, Université de Poitiers, IC2MP
Examinateur	Ludovic Pinard, Docteur - HDR, Université de Poitiers, IC2MP
Examinateur	Florence Epron, Directrice de Recherche CNRS, Université de Poitiers, IC2MP

Sommaire générale

Introduction générale 1

Chapitre I : Bibliographie

Introduction du chapitre 3

1 L'impact de l'essor du gaz de schiste 3

1.1 Contexte géo-économique 3

1.2 La production de l'éthylène 5

1.2.1 Production conventionnelle 5

1.2.2 Exploitation du gaz de schiste 6

1.2.3 Quelques chiffres… 7

2 Valorisation de l'éthylène 8

2.1 Transformation de l'éthylène en propylène 8

2.2 Oligomérisation de l'éthylène 10

2.3 Production de BTXs 12

2.3.1 Quelques chiffres… 12

2.3.2 Les procédés de production de BTXs 13

3 Généralités sur les zéolithes 19

3.1 250 ans d'histoire 19

3.2 Structures des principales zéolithes 20

3.3 Acidité d'une zéolithe 22

3.4 La zéolithe ZSM-5 : 22

4 Le zinc 23

4.1 Production de zinc 23

4.2 Utilisation 23

4.3 Propriétés physiques 24

4.4 Propriétés catalytiques 24

5 Aromatisation de l'éthylène sur zéolithe (modifiée) 28

5.1 Sur support acide 28

5.2 Sur zéolithe modifiée 29
5.2.1 Par du Ga 29
5.2.2 Par du Mo ou Ag 30
5.2.3 Par du Zn 31
5.3 Conclusion 32
Conclusion du chapitre 32
Références bibliographiques 33

Chapitre II : Partie expérimentale

1 Préparation des catalyseurs 41
1.1 Méthodes d'imprégnation 41
1.1.1 Imprégnation par voie humide 41
1.1.2 Imprégnation par voie séche 41
1.1.3 Par échange ionique 41
1.2 Traitement thermique 42
2 Caractérisations des catalyseurs 42
2.1 Propriétés texturales 42
2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) 42
2.1.2 Adsorption/désorption d'azote à -196,15°C 42
2.1.3 Microscopie électronique à transmission (MET) 45
2.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB) 45
2.1.5 Résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 (RMN MAS) ..46
2.2 Propriétés acides 46
2.2.1 Thermodésorption d'ammoniac programmée (TPD-NH_3) 46
2.2.2 Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF) : détermination et quantification des sites acides de Brönsted et de Lewis. 47
2.3 Identification des espèces de zinc sur les catalyseurs bifonctionnels Zn/H-ZSM5 ...49
2.3.1 ICP-OES 49
2.3.2 Spectrométrie ultraviolet-visible (UV-VIS) 50
2.3.3 Spectroscopie Raman 50

2.3.4 Réduction en température programmée (TPR–H_2) 50

3 Test catalytique 51

3.1 Réaction en réacteur continu de type piston 51

3.1.1 Calcul des paramètres des tests 51

3.1.2 Conditions expérimentales 52

3.2 Exploitation des résultats 54

3.2.1 Calcul de la conversion molaire et du rendement molaire en produits gazeux 54

3.2.2 Calcul de l'activité 56

4 Etude de la désactivation 56

4.1 ATD/ATG : Détermination du pourcentage de coke après réaction 56

4.2 Extraction et identification des molécules de cokes 57

4.2.1 Protocole d'extraction 57

4.2.2 Analyse GC-MS 57

5 Réjuvénation et régénération 57

5.1 Test de réjuvénation 57

5.2 Test de régénération 58

Chapitre III : Choix du catalyseur et des conditions opératoires

Introduction du chapitre 59

1 Choix du catalyseur pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène 59

1.1 Influence de la structure 59

1.1.1 Caractérisation des catalyseurs 59

1.1.2 Activité des catalyseurs 61

1.2 Influence du sel présurseur 62

1.2.1 Caractérisation des catalyseurs 62

1.2.2 Activité des catalyseurs 64

1.3 Influence de la méthode de préparation 65

1.3.1 Caractérisation des catalyseurs 67

1.3.2 Activité des catalyseurs 69

1.4 Influence du prétraitement 69

1.4.1 Activité des catalyseurs 70
1.4.2 Chimisorption de pyridine à 150°C 70
1.5 Conclusion 71
2 Choix des conditions opératoires pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène 71
2.1 Influence du temps de contact sur les performances catalytiques 71
2.2 Influence de la température 73
2.2.1 Activité des catalyseurs 73
2.2.2 Energie d'activation 75
2.3 Influence de la pression partielle d'éthylène 76
2.3.1 Activité des catalyseurs 76
2.3.2 Détermination de l'ordre de réaction et de la constante de vitesse 76
2.4 Conclusion 77
Conclusion du chapitre 78
Références bibliographiques 80

Chapitre IV : Site(s) actif(s), mécanisme réactionnel et désactivation

Introduction du chapitre 81
1 Identification des espèces de zinc 82
1.1 Rappel bibliographique 82
1.2 Caractérisation des catalyseurs frais 83
1.2.1 HZSM-5 83
1.2.2 Zn/HZSM-5 87
1.2.3 Discussions sur les résultats d'acidité 90
1.3 Formation des espèces de zinc 91
1.4 Conclusion 95
2 Activité des catalyseurs 96
2.1 Mécanisme de réaction 96
2.1.1 Transformation de l'éthylène 96
2.1.2 Transformation des possibles intermédiaires de réaction 102
2.2 Identification du site actif 108

2.3 Rôle du zinc en position d'échange....111
2.4 Conclusion....119
3 La désactivation....114
3.1 Introduction....114
3.2 Stabilité des catalyseurs et sélectivité en fin de réaction....114
3.2.1 Cinétique de désactivation....114
3.2.2 Produits en fin de réaction....115
3.3 Stabilité du zinc....117
3.4 Nature et origine du coke....118
3.4.1 Origine du coke....118
3.4.2 Structure moléculaire du coke....119
3.5 Influence du coke sur :....122
3.5.1 Le volume microporeux....122
3.5.2 Les propriétés acides....123
3.5.3 La toxicité....124
3.6 La balance $(ZnOH)^+$ / H^+, un descripteur de la stabilité....125
3.7 Conclusion....127
4 Réjuvénation et régénération....127
4.1 Test de réjuvénation....128
4.2 Test de régénération....130
4.3 Conclusion....132
Conclusion du chapitre....132
Références bibliographiques....134
Conclusion générale....137
Perspectives....141

Annexes

Annexe 1 : Caractérisation des catalyseurs frais I

Annexe 2 : Caractérisation des catalyseurs après test catalytique III

Annexe 3 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des zéolithes parentes (modifiées)..... V

Annexe 4 : Résultats RMN MAS de l'^{27}Al.....VI

Annexe 5 : Spectres infrarouge après adsorption de pyridine à 150°C VII

Liste des figures

Chapitre I : Bibliographie

Figure 1 : Situation des gisements de pétrole et de gaz.....3
Figure 2 : Réserve mondiale de gaz de schiste en 2013 selon EIA.....4
Figure 3 : Evolution de l'approvisionnement en gaz de schiste des Etats-Unis.....4
Figure 4 : Principales réserves de gaz de schiste en Europe techniquement exploitables 5
Figure 5 : Evolution du prix de gaz en Europe et aux États-Unis entre 2005 à 2012 5
Figure 6 : Principales voies de production de l'éthylène 6
Figure 7 : Produits issus du vapocraqueur selon la charge.....7
Figure 8 : Evolution (a) du prix de l'éthylène et (b), du Naphta et de l'éthane 7
Figure 9 : Principales voies d'utilisation de l'éthylène 8
Figure 10 : Mécanisme réactionnel pour la formation de propylène à partir de l'éthylène par métathèse sur un catalyseur Ni/MCM41 9
Figure 11 : Mécanisme réactionnel pour la formation de propylène à partir de l'éthylène par catalyse acide sur zéolithe 9
Figure 12 : Formation de propylène par désalkylation de coke 10
Figure 13 : Mécanisme bifonctionnel de l'oligomérisation de l'éthylène sur Ni/zéolithe.....12
Figure 14 : (a) Evolution du prix du benzène, du toluène, des xylènes et du stryrène et (b) prix de l'éthylène, du benzène, du toluène et du styrène au troisième trimestre 2018.....13
Figure 15 : Procédé Cyclar pour l'aromatisation des gaz de pétrole liquifiés (GPL) 14
Figure 16 : Procédé RZ-Platforming pour la production de benzène, toluène et d'hydrogène.....15
Figure 17 : Procédé Z-forming pour la production d'aromatiques 15
Figure 18 : Procédé Aromax® pour la production de benzène.....16
Figure 19 : Procédé Aroforming pour la production d'aromatiques.....17
Figure 20 : Principales structures zéolitiques (Big 5) et leurs applications 21
Figure 21 : Représentation des sites de Brønsted et de Lewis d'une zéolithe.....22
Figure 22 : Structure de la zéolithe ZSM-5.....22
Figure 23 : Evolution de la production de concentré de zinc entre 2006 et 2018.....23
Figure 24 : Mécanisme d'hydrogénation de l'éthylène sur ZnO.....25
Figure 25 : Mécanisme bifonctionnel pour la formation d'hydrogène, de méthane et d'intermédiaires oléfiniques pour la transformation de l'isobutane sur Zn/H-ZSM5.....26
Figure 26 : Possibles espèces de zinc présentes sur une zéolithe après modification.....27

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure 1 : Représentation schématique d'un faisceau de RX diffracté par un réseau cristallin 43
Figure 2 : Schéma du montage pour l'analyse d'adsorption/désorption d'azote à -196,15°C.....44
Figure 3 : Exemple d'isotherme d'adsorption. 45
Figure 4 : Schéma du montage pour la TPD d'ammoniac 47
Figure 5 : Coordination de la pyridine entre un site acide de Brønsted ou de Lewis.....47
Figure 6 : Schéma du montage pour analyse infrarouge. 48
Figure 7 : Schéma du phénomène d'émission de photons 49
Figure 8 : Protocole de la réduction à température programmée. 51
Figure 9 : Méthode de prétraitement du catalyseur avant chaque test catalytique. 53
Figure 10 : Schéma du montage pour les tests catalytiques 53
Figure 11 : Transformation de l'éthylène en benzène 55
Figure 12 : Transformation du *n*-octane en xylène 56
Figure 13 : Conditions du traitement thermique pour l'analyse du pourcentage massique de coke. 56
Figure 14 : Programmation du four de la chromatographie pour l'analyse GC-MS.....57
Figure 15 : Protocole expérimental pour le test de réjuvénation. 58
Figure 16 : Protocole expérimental pour le test de régénération. 58

Chapitre III : Choix du catalyseur et des conditions opératoires

Figure 1 : Conversion initiale et rapport du nombre de sites de Lewis créés sur le nombre de sites de Brønsted neutralisés après ajout de zinc pour les différents catalyseurs bifonctionnels. 62
Figure 2 : (a) Spectres infrarouges des catalyseurs dans la région de vibration des OH et (b) profils de TPD-NH_3 en fonction du sel précurseur. 63
Figure 3 : Spectres infrarouge des catalyseurs dans la région de vibration des OH 68
Figure 4 : Evolution de la conversion d'éthylène en fonction du temps de réaction selon le prétraitement. 70
Figure 5 : Evolution de (a) la conversion initiale d'éthylène, (b) les rendements molaires initiaux des produits gazeux de C_1 à C_4 et (c) les rendements molaires initiaux des principaux aromatiques et de l'hydrogène en fonction du temps de contact 72
Figure 6 : Schéma réactionnel apparent de la réaction d'aromatisation de l'éthylène.....73
Figure 7 : (a) Evolution de la conversion d'éthylène en fonction du temps pour différentes températures de réaction, (b) perte d'activité en fonction de la température de réaction et (c) teneur en coke après réaction en fonction de la température de réaction 74
Figure 8 : Evolution de la conversion et des rendements molaires en produits gazeux en fonction de la température. 74

Figure 9 : Modélisation de la loi d'Arrhénius entre 350 et 600°C 75
Figure 10 : (a) Conversion d'éthylène en fonction du temps de réaction pour différentes pressions partielles et (b) évolution de la conversion et des rendements molaires en produits gazeux en fonction de la pression partielle 76
Figure 11 : Modélisation de la loi de vitesse. 77

Chapitre IV : Site(s) actif(s), mécanisme réactionnel et désactivation

Figure 1 : Positions d'échanges favorables d'une zéolithe HZSM-5 82
Figure 2 : Isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement pour la zéolithe HZ40. 83
Figure 3 : Clichés obtenus en MEB et en MET des zéolithes HZ15, HZ40 et HZ75 84
Figure 4 : Profils TPD-NH_3 des zéolithes HZ151, HZ25, HZ40 et HZ75 86
Figure 5 : Spectres infrarouges des zéolithes (a) dans la région de vibration des OH et (b) dans la région C=C aromatiques après chimisorption de pyridine à 150°C. 86
Figure 6 : Représentation d'un ion iminium 87
Figure 7 : Spectres infrarouge des catalyseurs dans la région de vibration des OH en fonction de la teneur en zinc 88
Figure 8 : Profils de TPD-NH_3 en fonction de la teneur en zinc 89
Figure 9 : (a) Nombre de sites de Brønsted et (b) nombre de sites de Lewis, en fonction de la teneur totale en zinc des catalyseurs bifonctionnels. 90
Figure 10 : (a) Nombre de LAS créées en fonction du rapport molaire Zn/Al et (b) nombre de LAS créés en fonction du nombre de BAS neutralisés après imprégnation de zinc. 90
Figure 11 : Représentation de l'espèce de zinc en position d'échange sur la zéolithe ZSM-5 91
Figure 12 : Formation de l'espèce de zinc en position d'échange 91
Figure 13 : Formation de l'espèce de zinc dans les nids hydroxyles 92
Figure 14 : Profils DRX de HZ40, 2Zn40 et 4Zn40 92
Figure 15 : Profils UV-vis des catalyseurs 0,5Zn40, 0,8Zn40, 1,4Zn40 et 2,1Zn40 93
Figure 16 : Profils Raman de HZ40, 2,1Zn40 et 3,6Zn40 93
Figure 17 : Clichés MET des catalyseurs (a) 2,0Zn15 (b) 4,1Zn15 (c) 2,1Zn40 (d) 3,6Zn40 (e) 0,3Zn75 (f) 2,7Zn75 94
Figure 18 : Nature et quantification des espèces de zinc présentes sur les catalyseurs. 95
Figure 19 : Schéma réactionnel de l'aromatisation de l'éthylène sur Zn/HZSM-5 ou Ga/HZSM- 5 d'après la littérature 96
Figure 20 : Rendement molaire en H_2, CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C sur HZSM-5 97
Figure 21 : Proposition de schéma réactionnel apparent de la transformation de l'éthylène à 500°C sur la zéolithe HZSM-5 98

Figure 22 : Rendement molaire en H_2, CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C sur Zn/HZSM-5 99
Figure 23 : Rendement molaire en benzène, toluène, xylènes, styrène, éthylbenzène et le rapport molaire toluène / benzène en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C 101
Figure 24 : Proposition de schéma réactionnel apparent de la transformation de l'éthylène à 500°C sur catalyseur Zn/HZSM-5 102
Figure 25 : Rendement molaire en produits (a) d'aromatisation, (b) d'oligo-craquage et (c) d'hydrogénation en fonction du temps de contact pour la transformation de l'éthylène, du propylène, de l'isobutène, du 1-héxène, du n-hexane, du cyclohexane et de l'octane à 500°C et avec une pression partielle en réactif de 0,05 MPa 106
Figure 26 : Rapport de la vitesse initiale de l'oléfine de départ sur celle de l'éthylène en fonction du nombre de carbone de l'oléfine de départ 107
Figure 27 : Conversion d'éthylène à 500°C en fonction (a) de l'acidité de Brønsted résiduelle et (b) de la quantité de $(ZnOH)^+$ 108
Figure 28 : Rendement molaire en H_2, CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la quantité de $(ZnOH)^+$ des catalyseurs bifonctionnels Zn/HZSM-5 110
Figure 29 : Conversion d'éthylène et rendement molaire en CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la quantité de $(ZnOH)^+$ en présence d'hydrogène. 111
Figure 30 : Proposition d'un mécanisme réactionnel pour l'aromatisation de l'éthylène sur des catalyseurs bifonctionnels Zn/HZSM-5 112
Figure 31 : Proposition de formation des dienes intermédiaires pour la formation des BTXs. 113
Figure 32 : Principales causes de désactivation d'une zéolithe 114
Figure 33 : (a), (b) et (c) Evolution de la conversion d'éthylène en fonction du temps de réaction pour chaque série de catalyseur 115
Figure 34 : Rendement molaire en H_2, CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C à t = 10 et à t = 280 minutes de réaction. 116
Figure 35 : Pourcentage massique de coke en fonction de la conversion 117
Figure 36 : Analyse thermique des catalyseurs HZ15 et 8,1Zn15 118
Figure 37 : Pourcentage massique de coke en fonction du rendement molaire initiale en aromatiques 118
Figure 38 : Spectres infrarouge des catalyseurs dans la région de vibration des C=C aromatiques en fonction de la teneur en zinc 119
Figure 39 : Spectres infrarouge des catalyseurs dans la région de vibration des alkyles en fonction de la teneur en zinc 120
Figure 40 : Alkylation d'une molécule précurseur de coke 120

Figure 41 : Perte du volume microporeux après test en fonction du pourcentage massique de coke 122
Figure 42 : Perte d'activité en fonction de la perte de volume microporeux 123
Figure 43 : (a) La différence entre l'acidité de Brønsted finale et initiale, et (b) La différence entre l'acidité de Lewis finale et initiale en fonction du pourcentage massique de coke 124
Figure 44 : Perte d'activité en fonction de la teneur massique en coke après 280 minutes de réaction. 125
Figure 45 : Stabilité des catalyseurs en fonction de (a) la quantité de sites de Brønsted résiduelle et (b) la quantité de $(ZnOH)^+$.....125
Figure 46 : Stabilité des catalyseurs en fonction de la balance entre le nombre de $(ZnOH)^+$ et le nombre de H^+.....126
Figure 47 : Conversion d'éthylène en fonction du temps pour le test de réjuvénation. 128
Figure 48 : Rendement molaire en CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C sur les catalyseurs des séries 15, 40 et 75, et sur le 3,6Zn40 après les traitements de réjuvénation 129
Figure 49 : Conversion d'éthylène en fonction du temps pour le test de régénération. 130
Figure 50 : Rendement molaire en CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C sur les catalyseurs des séries 15, 40 et 75, et sur le 3,6Zn40 après le premier traitement sous air 131

Liste des tableaux

Chapitre I : Bibliographie

Tableau 1 : Références de la littérature sur l'oligomérisation de l'éthylène selon le type de catalyseurs 9
Tableau 2 : Récapitulatif des principaux procédés de formation de BTX 18
Tableau 3 : Dates marquantes de l'histoire des zéolithes 19
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du zinc.....24

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau 1 : Liste des supports utilisés.....41
Tableau 2 : Liste des réactifs et de leur débit volumique pendant un test catalytique. 52
Tableau 3 : Méthodes d'analyses des produits de réaction. 54

Chapitre III : Choix du catalyseur et des conditions opératoires

Tableau 1 : Propriétés texturales et acides des zéolithes parentes. 60
Tableau 2 : Quantité de sites de Lewis et de Brønsted et teneur massique en zinc des catalyseurs modifiés par du zinc 60
Tableau 3 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux des zéolithes modifiées par du zinc 61
Tableau 4 : Propriétés texturales et teneur massique en zinc des catalyseurs selon le sel précurseur utilisé 63
Tableau 5 : Quantification des sites de Brønsted et de Lewis selon le sel précurseur utilisé. 64
Tableau 6 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux selon le sel précurseur 64
Tableau 7 : Conditions de préparation des catalyseurs selon la méthode utilisée 66
Tableau 8 : Propriétés texturales et teneur massique en zinc des catalyseurs selon la méthode de préparation utilisée 67
Tableau 9 : Teneur massique en zinc selon le nombre d'échanges pour le catalyseur 0,8ZnH (EC) 67
Tableau 10 : Quantification des sites de Brønsted et de Lewis selon la méthode de préparation 68
Tableau 11 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux selon la méthode de préparation. 69
Tableau 12 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux selon le prétraitement avant réaction 70

Tableau 13 : Quantification des sites de Brønsted et de Lewis selon le prétraitement avant chimisorption de pyridine.....71

Chapitre IV : Site(s) actif(s), mécanisme réactionnel et désactivation

Tableau 1 : Capacité théorique en zinc de la zéolithe HZSM-5 selon le rapport Si/Al 81
Tableau 2 : Propriétés texturales des zéolithes parentes 84
Tableau 3 : Propriétés acides des zéolithes HZ15, HZ25, HZ40 et HZ75. 85
Tableau 4 : Taille des particules de ZnO pour les catalyseurs 4,1Zn15, 3,6ZSn40 et 2,7Zn75 94
Tableau 5 : Propriétés acides des catalyseurs 2,1Zn40, NaZSM-5 (EI) et 2ZnNa (IM).....102
Tableau 6 : Distributions molaires des produits majoritaires à iso-conversion issu de la transformation du propylène, de l'isobutène, du n-hexane et du cyclohexane sur 2,1Zn40, HZ40 et 2ZnNa (IM).....104
Tableau 7 : Vitesse initiale de formation des produits d'aromatisation, d'oligo-craquage et de déshydogénation en fonction du réactif.....107
Tableau 8 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux des catalyseurs 2,1Zn40, NaZSM-5 et 2ZnNa (IVH).....109
Tableau 9 : Teneur initiale et après 5h de réaction 117
Tableau 10 : Molécules de coke identifiées par GC-MS sur 2,1Zn40 et 5,6Zn40.....121
Tableau 11 : Caractérisation par adsorption de pyridine à 150°C et par ICP-OES du catalyseur 3,6Zn40 frais, après le premier traitement sous air et après le deuxième traitement sous air.....130

Introduction générale

De nos jours, les ressources fossiles sont très exploitées pour l'industrie pétrochimique avec la production de combustible, de produits cosmétiques et autres. Cependant ces ressources tendent à s'amenuiser voire à disparaitre dans un futur proche provoquant une possible crise énergétique.

D'autres sources énergétiques sont actuellement en recherche ou en début d'exploitation. La plus connue est le gaz de schiste extrait principalement aux États-Unis. Cependant la technique d'extraction de ce gaz est très polluante limitant ainsi son exploitation dans divers pays comme la France. La forte extraction de ce gaz aux États-Unis entraine un accroissement en Europe de la quantité d'éthane importée conduisant à un changement des charges dans les vapocraqueurs passant ainsi du naphta à l'éthane. Ceci provoque un surplus de production d'éthylène au détriment de celle en BTX (Benzène, Toluène, Xylènes). Il serait donc intéressant de transformer par déshydroaromatisation le surplus d'éthylène en BTX. Dans la littérature, il existe peu de publications sur l'aromatisation de l'éthylène en phase gazeuse dans un réacteur continu. En effet, la plupart des recherches se portent sur l'aromatisation des alcanes légers issus du gaz de schiste tels que le méthane, l'éthane ou encore le propane.

Les publications sur l'aromatisation de l'éthylène en phase gazeuse portent essentiellement sur des catalyseurs bifonctionnels de type zéolithe HZSM-5 sur laquelle soit du zinc soit du gallium a été imprégné.

Récemment, Coquelin *et al.*[1] ont réalisé un « screening » de catalyseurs bifonctionnels 2%métal/HZSM-5 (métal = Ni, Mo, Zn, Ga) avec un rapport Si/Al de 40 préparés par imprégnation par voie humide pour l'aromatisation de l'éthylène à 500°C. Ils ont mis en évidence que la modification de la zéolithe parente par un métal apporte de l'acidité de Lewis et en parallèle, diminue celle de Brønsted. Le catalyseur au zinc en est ressorti comme le plus attractif. Une étude de l'effet de la teneur en zinc a conclu qu'une plus grande teneur en zinc améliore l'activité du catalyseur mais favorise la désactivation. Le catalyseur avec 2% massique de zinc a montré le meilleur compromis entre l'activité catalytique, le rendement en aromatiques et le phénomène de désactivation.

Dans la continuité de ces recherches, des travaux ont été poursuivis afin de mieux comprendre le mode de fonctionnement de ces catalyseurs.

[1] Catalysis Today 289 (2017) 62-69

Les objectifs de ces recherches ont été d'apporter des réponses fondamentales sur :

- La nature des espèces actives : quel est le site responsable de l'activité du catalyseur ?
- Le mécanisme de la réaction : est-ce que le mécanisme de réaction est mono ou bifonctionnel ?
- Les origines de la désactivation : quelle est la contribution des sites protoniques et des sites métalliques ?

Pour mener à bien ces travaux, divers catalyseurs bifonctionnels microporeux de type Zn/MFI ont été préparés et caractérisés. Ce support possède l'avantage d'avoir des tailles de pores intermédiaires d'environ 4,5-6 Å correspondant au diamètre d'une molécule de benzène. De plus, l'intérêt de l'utilisation de support zéolitique (surtout la zéolithe de type MFI) est avant tout de pouvoir moduler l'acidité du catalyseur en faisant varier le rapport Si/Al. De ce fait, plusieurs catalyseurs ont été préparés en modifiant le rapport Si/Al de la zéolithe et la teneur en zinc.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres de taille variable :

- Le premier fait l'objet d'une synthèse des données économiques relatif au réactif et aux produits de la réaction étudiée, des procédés de production de BTX ainsi qu'une présentation des zéolithes et un résumé de la littérature traitant de l'aromatisation de l'éthylène et des propriétés catalytiques du zinc.

- Le deuxième chapitre est relatif aux techniques de préparations et de caractérisations des catalyseurs et aux protocoles des différents tests catalytiques.

- Le troisième chapitre est focalisé sur l'influence des modifications liées à la préparation des catalyseurs (imprégnation par voie sèche, échange ionique, empoisonnement de sites spécifiques, prétraitement) et aux conditions opératoires (pression partielle d'éthylène, température de réaction, temps de contact) sur les performances catalytiques en termes d'activité, de rendement en BTXs. L'objectif de cette partie est de définir le système catalytique (zéolithe + zinc) qui sera utilisé pour la suite ainsi que les conditions opératoires.

- Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats des caractérisations et des tests catalytiques obtenus sur des catalyseurs bifonctionnels Zn/HZSM-5 afin d'identifier le rôle de chaque site (protonique ou métallique) et de proposer un mécanisme de réaction. De plus, ce chapitre fait aussi l'objet d'une discussion approfondie sur le/les mécanisme(s) de désactivation des catalyseurs en question.

Chapitre I :
Bibliographie

Introduction du chapitre

Ce chapitre de bibliographie présentera le contexte général de l'étude focalisé sur les données économiques concernant l'éthylène et les BTXs (benzène, toluène et xylènes). Ensuite, une partie un peu plus fondamentale sur les zéolithes sera présentée. Puis, une partie générale sur le zinc fera l'objet d'une discussion. Enfin, un résumé de la littérature scientifique sur l'aromatisation de l'éthylène sera fait.

1. L'impact de l'essor du gaz de schiste

1.1 Contexte géo-économique

De nos jours, les ressources fossiles représentent la source d'énergie la plus exploitée dans le monde. Elle voit notamment son utilisation pour la production d'hydrocarbures (éthane, propane…), pour la pétrochimie (carburants, plastiques, cosmétiques…). Cependant, ces ressources non renouvelables tendent à s'amenuiser voire à disparaitre dans un futur proche, provoquant une possible crise mondiale énergétique et économique.

Le développement de la technologie de fracturation hydraulique depuis les années 1980 a permis aux Etats-Unis d'extraire des ressources de gaz et de pétrole comme les gaz de schistes dans les milieux dits « non conventionnels » ce qui a profondément modifié le paysage énergétique et économique mondial. La Figure **1** 1 illustre la localisation des différents types de gisement. Les gaz de schistes sont composés d'un mélange de gaz naturel méthane, C_2, C_3, CO_2, N_2, H_2S et quelques traces d'hydrocarbures avec un plus grand nombre de carbones. Le méthane compose en grande partie les gaz de schistes avec une part allant de 49 à 84% environ [1].

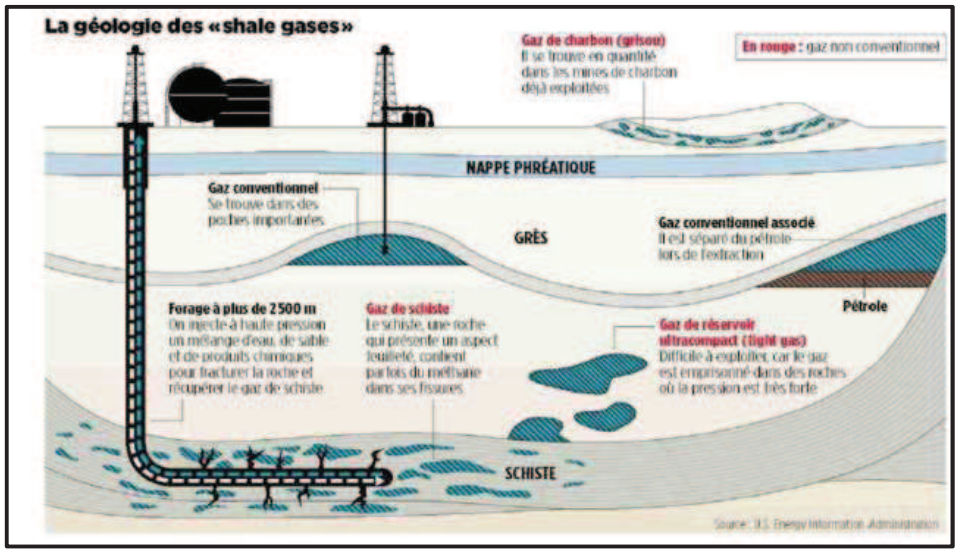


Figure 1 : Situation des gisements de pétrole et de gaz.

Selon l'Agence Américaine d'Informations sur l'Energie (EIA), la réserve en gaz de schistes techniquement récupérable dans le monde était de 204372 Gm^3 en 2013 dont la répartition mondiale est représentée sur la Figure 2 [2].

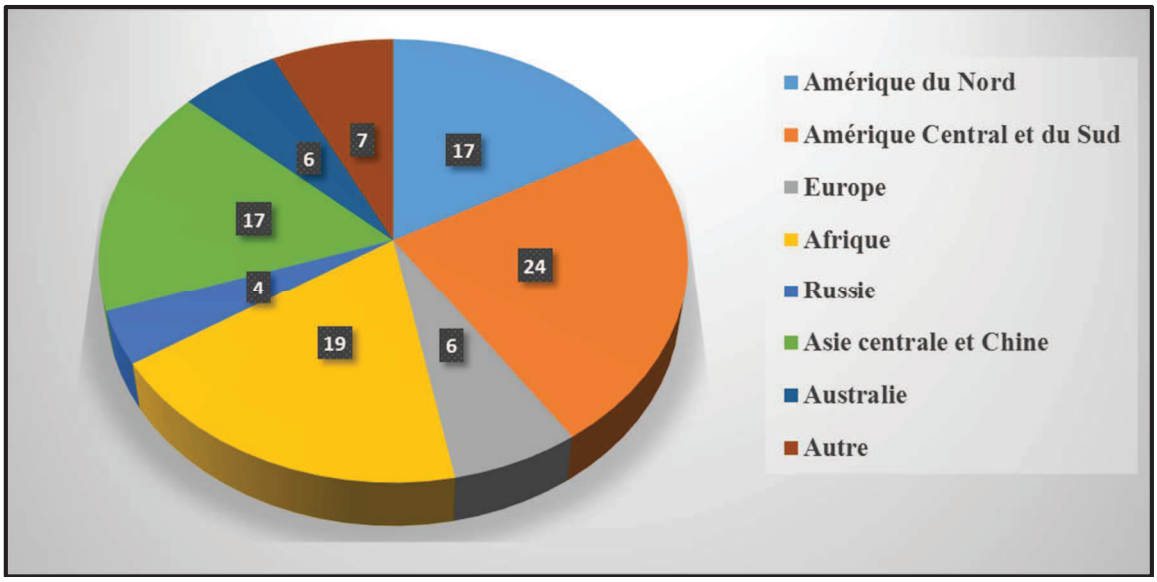


Figure 2 : Réserve mondiale de gaz de schiste en 2013 selon EIA [2].

Aux Etats-Unis, entre 2000 et 2010, la production de gaz de schiste est passée de 1% à 20% et pourrait atteindre 35% d'ici 2035 [3-4]. L'exploitation de cette ressource a permis aux Etats–Unis de devenir le leader mondial en terme de production de gaz avec une autosuffisance gazière à bas coût assurée comme en témoigne les chiffres de leur approvisionnement total en gaz reportés sur la Figure 3 [5].

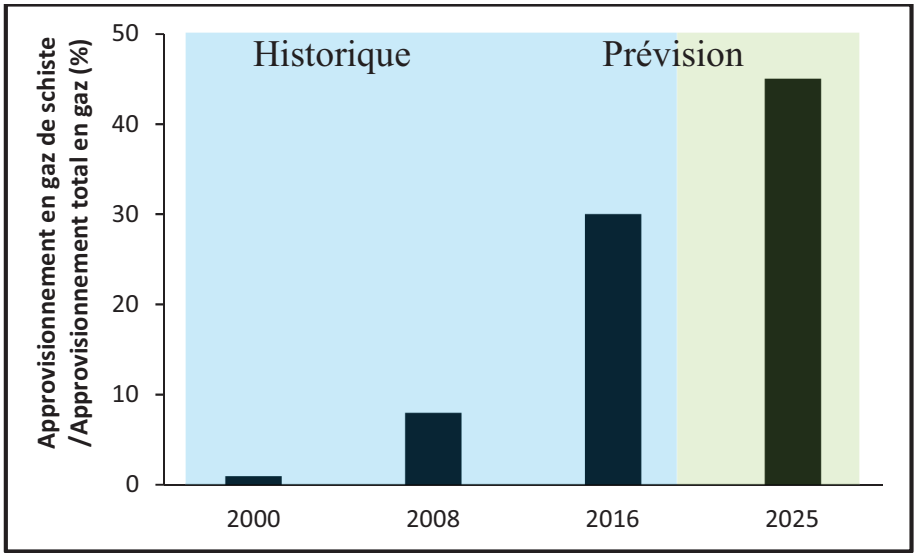


Figure 3 : Evolution de l'approvisionnement en gaz de schiste des Etats-Unis [5].

L'Europe possédait quant à elle environ 6% de la réserve mondiale en 2013. Ces gisements sont répartis sur plusieurs bassins. La France, la Russie, la Pologne et l'Ukraine seraient les plus grands bassins de réserve en gaz de schiste techniquement exploitables [6].

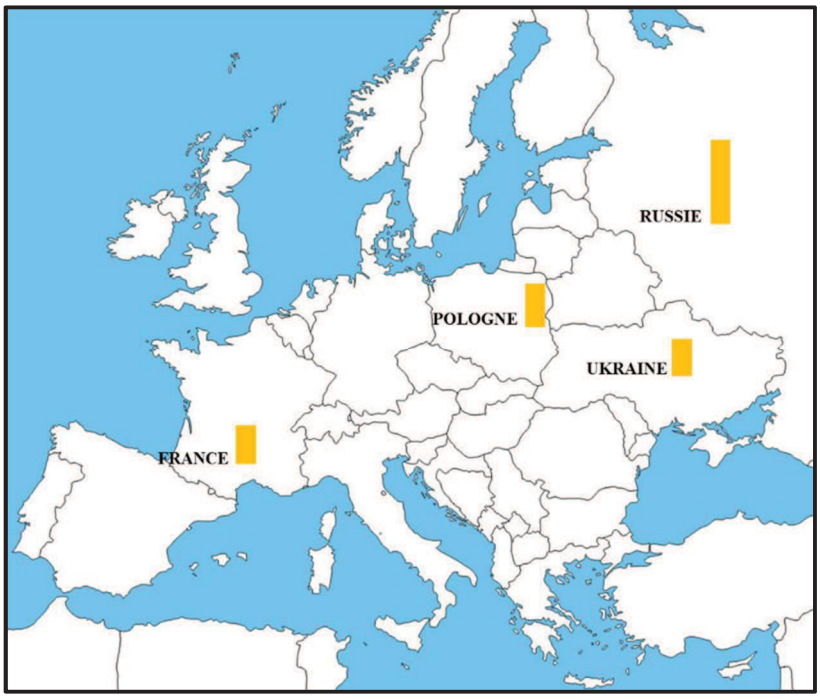


Figure 4 : Principales réserves de gaz de schiste en Europe techniquement exploitables [6].

Cependant la situation des gisements entre ces pays est différente. En effet, si la Pologne apparaît comme un acteur d'exploitation pro-schiste faisant de l'exploitation de son bassin une priorité dans ses enjeux énergétiques et économiques, le forage en France est interdit [7].

La différence de situation entre l'Europe et les Etats-Unis s'est traduite par une variation de prix du gaz. Aux Etats-Unis, il a été divisé par deux alors qu'en Europe il a quasiment doublé en 8 ans comme le montre la Figure 5 [5].

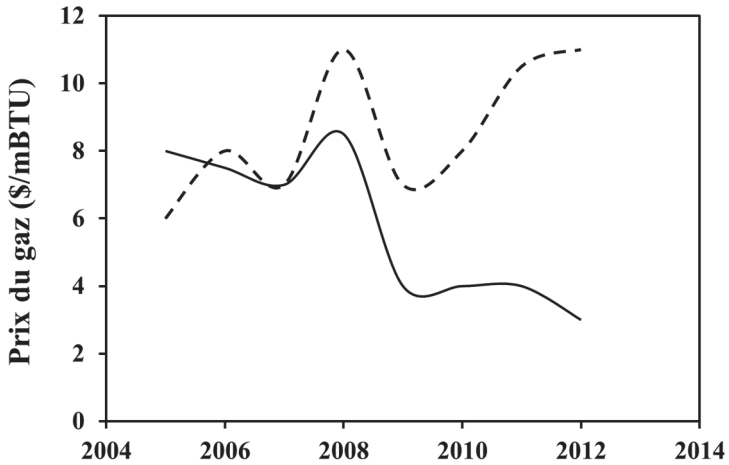


Figure 5 : Evolution du prix de gaz en Europe (trait en pointillé) et aux États-Unis (trait plein) entre 2005 à 2012 [5].

1.2 La production de l'éthylène

1.2.1 Production conventionnelle

Deux procédés de craquage de l'industrie de raffinage du pétrole (Craquage catalytique (FCC) et vapocraquage) produisent une quantité importante d'oléfines légères (de 2 à 6 carbones)

respectivement pour la fabrication de l'essence par le procédé FCC et la production d'éthylène et de propylène par le vapocraquage de la coupe Naphta [8]. Cette dernière se fait sans catalyseur, mais en présence de vapeur d'eau, à une température avoisinant les 800 °C et sous une pression d'environ 1 bar.

D'autres alternatives comme le gaz naturel, le charbon ou encore la biomasse montrent un potentiel intéressant comme matières premières pour la production d'éthylène résumé par la Figure 6 [9].

Le procédé Fischer-Tropsch regroupe un ensemble de réactions chimiques catalysées permettant à partir du gaz de synthèse (un mélange de monoxyde de carbone et de dihydrogène) d'obtenir une large gamme de molécules intermédiaires hydrocarbonées comme des alcools (éthanol) pour ensuite être transformées en éthylène [10].

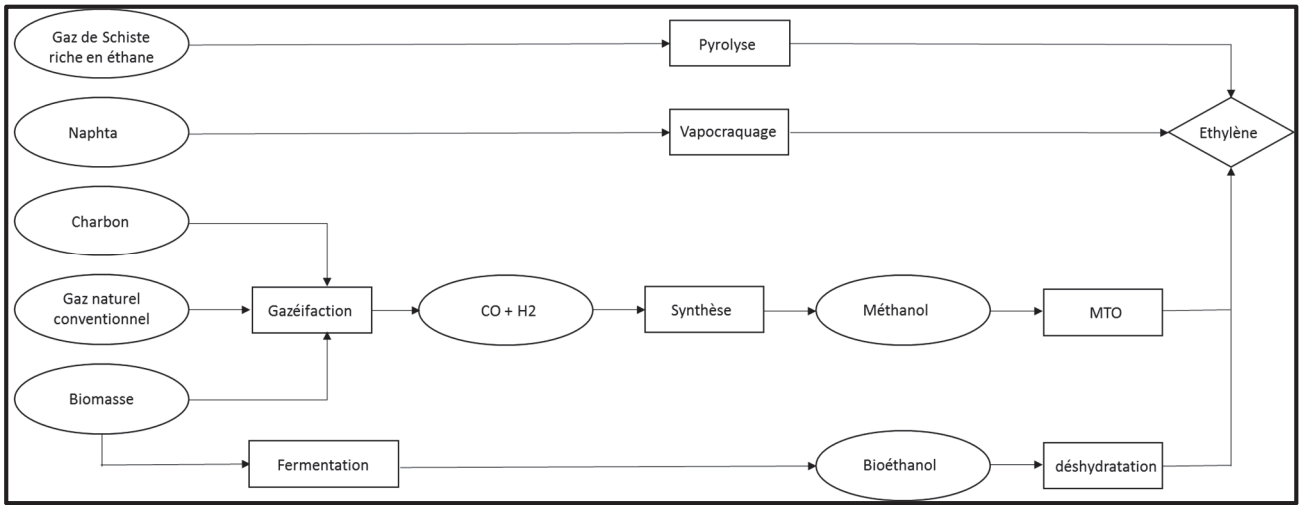


Figure 6 : Principales voies de production de l'éthylène [9-11].

1.2.2 Exploitation du gaz de schiste

Les liquides de gaz naturel (LGN) comme l'éthane issu de l'extraction du gaz de schiste sont utilisés presque exclusivement par l'industrie pétrochimique américaine pour la production d'éthylène. Ce produit est obtenu par transformation de l'éthane dans les vapocraqueurs usuellement alimentés par la coupe Naphta du pétrole. Cette différence de charge a pour conséquence directe une production accrue d'éthylène (Figure 7), qui devient un sous-produit, au détriment des BTXs (Benzène, Toluène, Xylènes) [12].

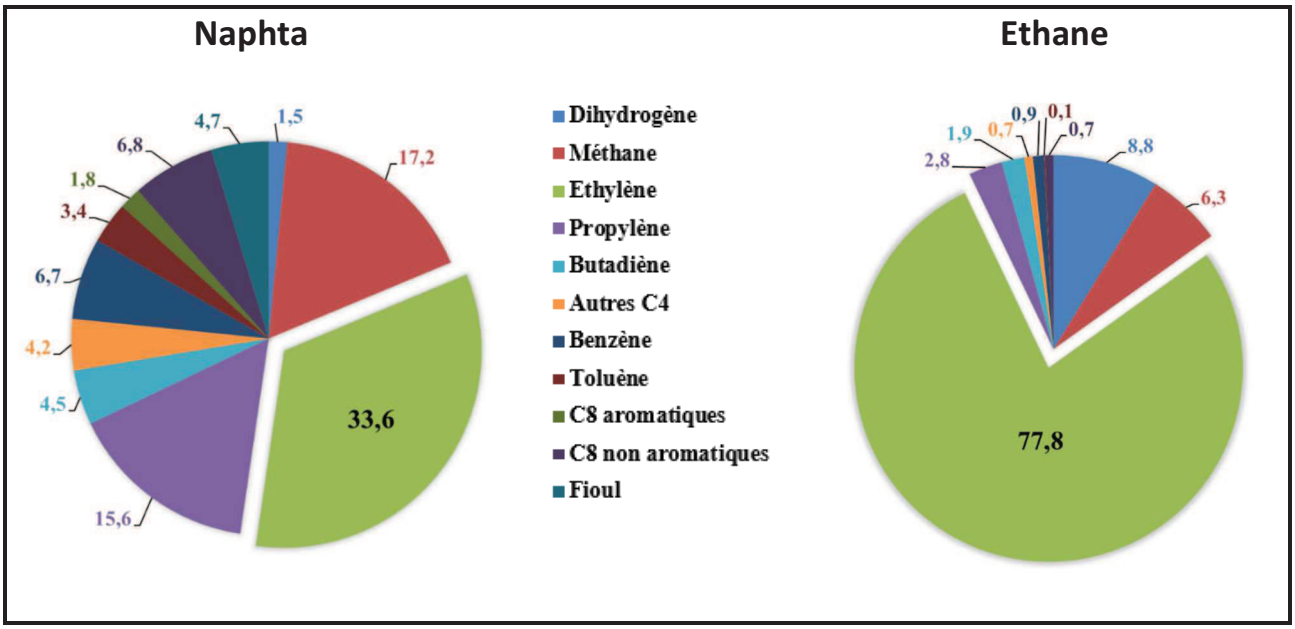


Figure 7 : Produits issus du vapocraqueur selon la charge [12].

Il est évident que cet excès d'éthylène doit être valorisé en produit à valeur ajoutée comme par exemple les aromatiques. Dans la littérature, il existe peu de références sur l'aromatisation de l'éthylène en BTX en phase gazeuse et en réacteur continu. La plupart des recherches précédentes ont porté sur l'aromatisation d'alcanes légers comme le méthane, l'éthane ou encore le propane.

1.2.3 Quelques chiffres….

Entre 2011 et 2015, la production annuelle mondiale d'éthylène est passée de 120 à 140 Mt environ. Son large panel d'applications et d'utilisations (industrie de l'emballage, automobile, utilisation comme intermédiaire de synthèse…) fait de l'éthylène le produit phare de la pétrochimie. Les Etats-Unis arrivent en tête de production d'éthylène avec 28 Mt suivi par la Chine et l'Arabie Saoudite avec 13 Mt chacune.

Malgré une augmentation de la production mondiale d'éthylène, le prix par tonne n'a pas évolué entre 2012 et 2018 (Figure 8) [14].

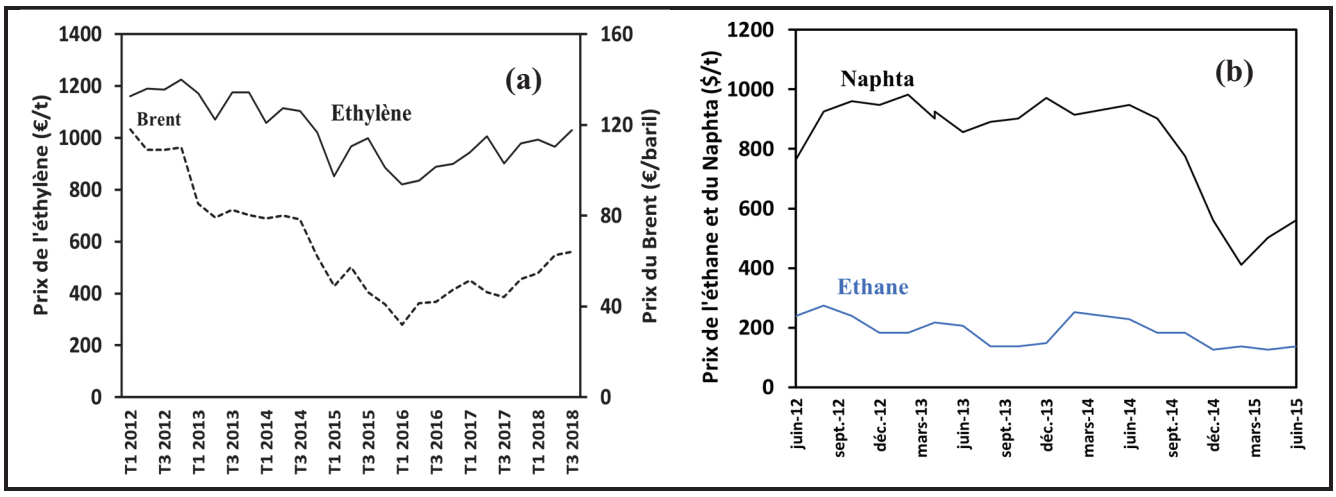


Figure 8 : Evolution (a) du prix de l'éthylène et (b), du Naphta et de l'éthane [13-14].

Cependant la différence de prix entre l'éthane américain et le naphta européen permet aux Etats-Unis de produire de l'éthylène à moindre coût comparé aux pays européens pouvant ainsi contrôler le marché mondial de l'éthylène. Entre 2005 et 2012, le coût de production de l'éthylène aux Etats-Unis a été divisé par deux.

2 Valorisation de l'éthylène

L'éthylène est un produit très recherché dans l'industrie chimique pour ces nombreuses applications comme en témoigne la Figure 9 [9,15]. Les paragraphes suivants feront l'objet d'une discussion concernant la valorisation de l'éthylène en propylène, en oligomères et en BTX.

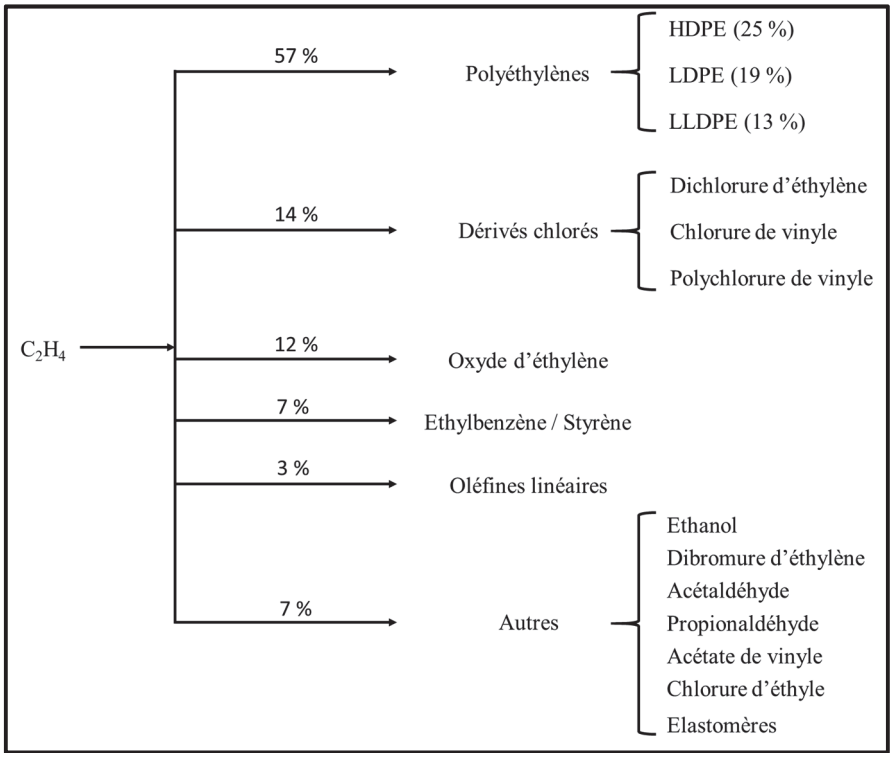


Figure 9 : Principales voies d'utilisation de l'éthylène [9,15].

2.1 Transformation de l'éthylène en propylène

Le propylène comme l'éthylène sont des produits phares pour la pétrochimie, issus principalement du vapocraquage. Cependant la demande croissante de ce produit impose à la communauté scientifique de développer d'autres procédés de production [16]. Une des méthodes attractives pour la production de propylène est la conversion de l'éthylène en propylène (ETP). Le principal avantage de la réaction ETP est l'utilisation de l'éthylène, ce dernier étant une source de réactif en sur-production comme discuté dans le paragraphe 1.2.2.

Deux grandes familles de catalyseurs ressortent des divers travaux scientifiques : des catalyseurs contenant du nickel supporté et les zéolithes comme catalyseurs purement acides. Le tableau suivant regroupe les résultats les plus prometteurs avec ces types de catalyseurs.

Tableau 1 : Références de la littérature sur l'oligomérisation de l'éthylène selon le type de catalyseurs.

Catalyseur	Temp. (°C)	P C_2H_4 (kPa)	Conversion (%m)	Sélectivité (%m)					Réf.
				C_1-C_4	$C_3^=$	$C_4^=$	C_5^+	BTX	
Ni/MCM-41	400	10	68	0	48	43	< 5	0	[17]
Ni/silice-alumine	375	10	80	0	32	56	0	0	[18]
BEA	450	10	5	28	48	14	10	0	[19]
MOR	400	50	2	26	39	21	15	0	[20]
ZSM-5	450	10	58	16	42	21	12	10	[19]
SAPO-34	450	10	4	8	85	8	0	0	[19]

Selon le catalyseur, le mécanisme de formation du propylène est différent. Sur un catalyseur Ni/zéolithe, le schéma réactionnel serait le suivant (Figure 10) :

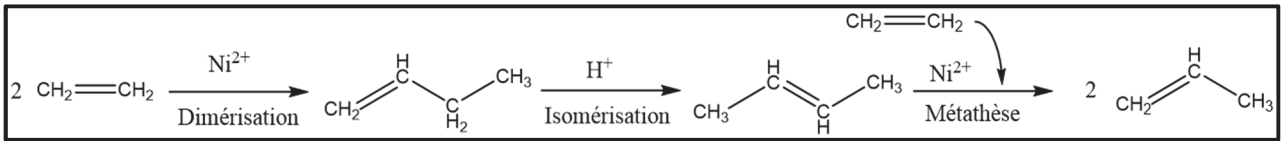


Figure 10 : Mécanisme réactionnel pour la formation de propylène à partir de l'éthylène par métathèse sur un catalyseur Ni/MCM41 [17].

Alors que sur catalyseur acide, le mécanisme serait le suivant :

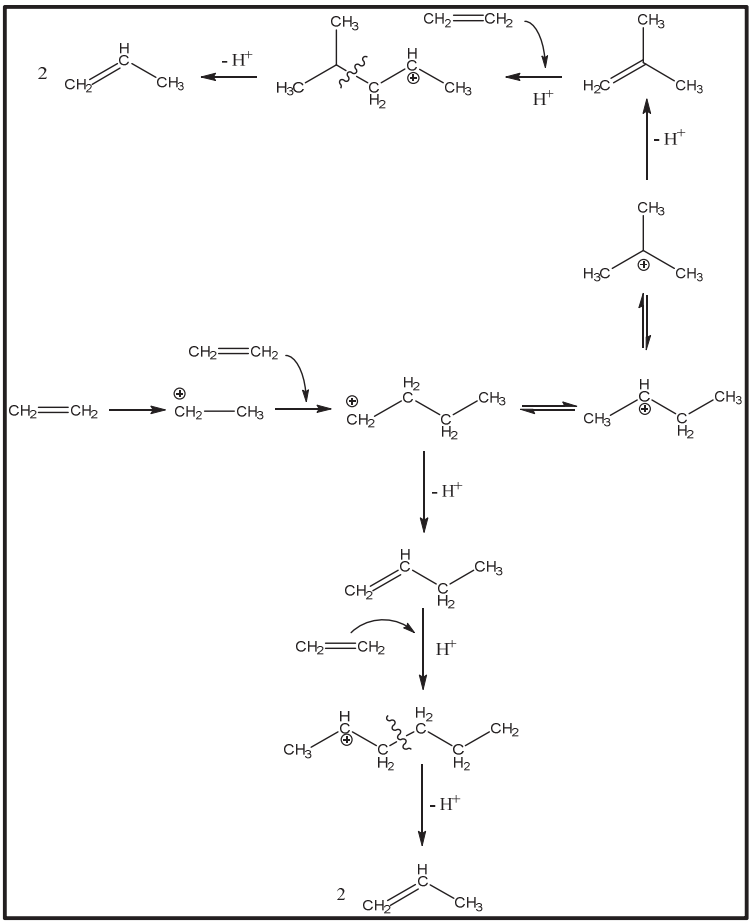


Figure 11 : Mécanisme réactionnel pour la formation de propylène à partir de l'éthylène par catalyse acide sur zéolithe [20].

Dans le cas de réaction utilisant des zéolithes comme catalyseur, il est possible d'observer une désactivation de ce dernier par un blocage des pores par des polyaromatiques (coke). Ces produits,

généralement formés sur des sites acides de Brønsted, sont la résultante de réaction d'oligomèrisation et de cyclisation d'oléfines, donnant dans un premier temps des ions polyaromatiques alkylés qui ensuite se désalkylent afin de donner des polyaromatiques et des oléfines. Cette transformation peut donner lieu à la formation de propylène comme le montre la Figure 12.

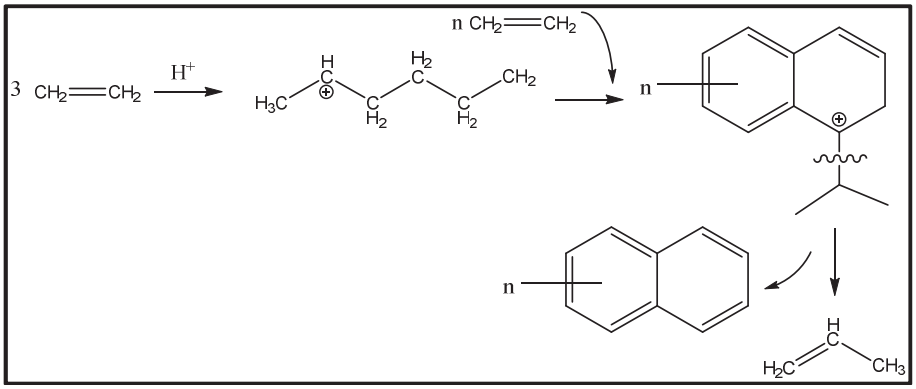


Figure 12 : Formation de propylène par désalkylation de coke [20].

2.2 Oligomérisation de l'éthylène

L'oligomérisation est la répétition n fois d'une molécule (ex : CH_2=CH_2) pour n compris entre 2 et 100. Cette réaction se réalise seulement en présence d'un catalyseur (métallique ou acide) et comprend deux étapes :

(1) La propagation : R-Catalyseur + H_2C=CH_2 → Catalyseur-CH_2-CH_2-R

Cette étape consiste à un allongement de la chaine carbonée.

(2) La β-élimination d'hydrogène : Catalyseur-CH_2CH_2-R → Catalyseur-H + H_2C=CHR

Cette étape a pour but de reformer une liaison métal-hydrogène ou un proton dans le cas d'un site acide. Elle dépend aussi fortement du catalyseur utilisé.

En 1991, Jadwiga Skupinska est la première à rédiger une revue concernant l'oligomérisation de l'éthylène [21]. Elle aborde notamment les types de catalyseurs utilisés qui sont les métaux de transition (Titane, Zirconium, Nickel…), l'aluminium et des matériaux inorganiques hétérogènes comme la zéolithe H-ZSM5 ou encore des matériaux de type silice-alumine Al_2O_3-SiO_2 modifiés ou non. De plus, elle met en avant que la réactivité pour la réaction d'oligomérisation est dépendante de la longueur de la chaine carbonée de l'α-oléfine (éthylène > propylène > 1-butène > 1-hexène > 1-octène > 1-décène). Enfin, il en ressort que les complexes au nickel sont les plus sélectifs et actifs pour la réaction d'oligomérisation de l'éthylène.

Par la suite, nombreuses ont été les recherches effectuées sur la réaction d'oligomérisation de l'éthylène donnant lieu à plusieurs revues [22–29].

En 1992, Al-Jarallah *et al.* ont résumé les résultats obtenus jusqu'à présent sur la dimérisation sélective de l'éthylène en 1-butène par catalyse homogène sur un système catalytique $Ti(OR)_4$-AlR_3

où R représente un groupement alkyle linéaire C_1-C_6. Les paramètres importants à contrôler sont la température, la pression, le solvant, le rapport Ti/Al et l'effet de la modification du catalyseur par l'ajout d'esters organiques ou d'acide orthophosphorique. Le système $Ti(OBu)_4$-$AlEt_3$ est le plus sélectif pour la transformation de l'éthylène en 1-butène à température ambiante et pression atmosphérique.

L'utilisation de complexe à base de nickel, de chrome, de cobalt ou de fer a montré des résultats catalytiques différents selon la longueur de chaine de l'oligomère désiré.

En catalyse homogène, les catalyseurs à base de nickel sont reconnus comme étant les plus actifs. A partir de ces études sur la réaction d'oligomérisation, des travaux ont été menés pour développer des procédés de catalyse hétérogène.

Finiels *et al.* se sont focalisés sur le comportement catalytique de catalyseurs poreux inorganiques à base de nickel comme le NiO et $NiSO_4$ supportés sur des oxydes minéraux, des zéolithes et des silice-alumines avec du nickel échangé [27]. Les premières conclusions de leurs travaux bibliographiques ont été les suivantes :

- En général, les catalyseurs à base d'oxyde de nickel (NiO) sont moins actifs que les matériaux poreux modifiés par échange au nickel.
- Les espèces actives les plus probables sont le Ni^+ et Ni^{2+} isolés et déshydratés.
- La stabilité du catalyseur dépend de la topologie et de la taille des pores. Un matériau microporeux se désactive rapidement par blocage des pores par des produits lourds.

D'autres recherches scientifiques ont été synthétisées par Zhang *et al.* concernant l'oligomérisation de l'éthylène sur des zéolithes (Faujasite (HY), Bêta, MFI (ZSM-5)…) modifiées avec du nickel [24]. La conclusion est que l'utilisation de zéolithe à large pores facilite la diffusion des oligomères et donc améliore l'activité du catalyseur. Cependant, la structure de la zéolithe influe aussi sur la sélectivité des produits. Lallemand *et al.* ont proposé un mécanisme d'oligomérisation de l'éthylène sur ce type de catalyseur présenté par la Figure 13 [30].

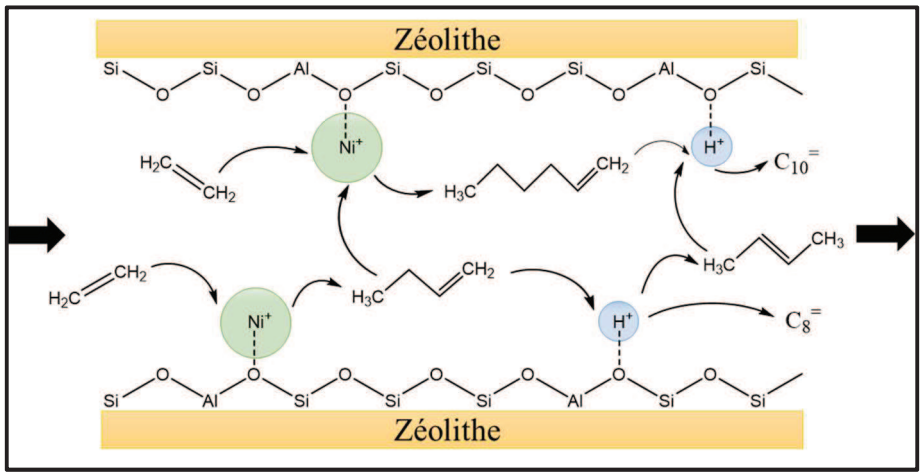


Figure 13 : Mécanisme bifonctionnel de l'oligomérisation de l'éthylène sur Ni/zéolithe [30].

Le procédé d'oligomérisation est ajustable puisque suivant le dimère ou l'oligomère voulu, il suffit de « jouer » sur les caractéristiques du catalyseur comme la balance métal / acidité de Brønsted par exemple. Avec des catalyseurs à base de nickel, les conditions qui semblent optimales pour la réaction d'oligomérisation de l'éthylène sont une température comprise entre 100 et 150°C pour une pression de 30-40 bars.

De plus d'autres travaux se sont attachés à développer des catalyseurs de type métal/zéolithe (métal = Nickel, Rhénium, Molybdène, Tungtène) pour la réaction d'oligomérisation dont les résultats ont été synthétisés par Mohammed Ghashghaee [26]. Ces catalyseurs bifonctionnels sont plus actifs comparés à une zéolithe utilisée à basse température. La fonction métallique permet l'activation et la dimérisation de l'éthylène alors que la fonction acide apportée par la zéolithe permet la croissance de chaîne et les réactions d'isomérisation.

2.3 Production de BTXs

Les BTXs (benzène, toluène et xylènes) sont des aromatiques à haute valeur commerciale. Ces molécules sont utilisées dans la préparation des essences car elles possèdent un fort indice d'octane. De plus, ce sont des molécules plateformes utilisées comme matières premières pour l'industrie du plastique, du caoutchouc. L'obtention de BTXs à partir de gaz de synthèse ou Schistes, de fractions pétrolières ou encore d'un mélange d'hydrocarbures issu de la pyrolyse a fait l'objet de brevets plus ou moins récents [31–36].

2.3.1 Quelques chiffres…

Le prix de l'éthylène à la tonne est supérieur à ceux du benzène et du styrène ces dernières années (Figure 14-a). Cependant, au troisième trimestre de 2018, le prix de l'éthylène est comparable à celui du styrène (Figure 14-b). L'aromatisation de l'éthylène serait une première étape pour la formation d'aromatiques en C_8 pour ensuite être transformés en p-xylène, cette molécule étant très recherchée dans l'industrie des polymères.

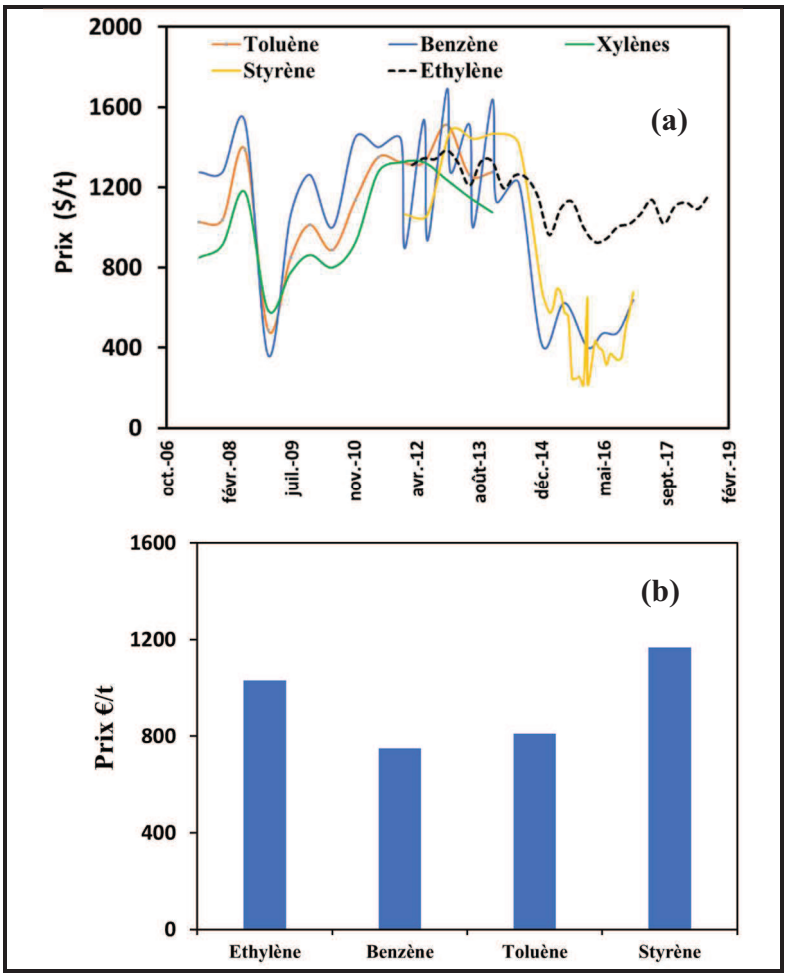


Figure 14 : (a) Evolution du prix du benzène, du toluène, des xylènes et du stryrène et (b) prix de l'éthylène, du benzène, du toluène et du styrène au troisième trimestre 2018 [13-14].

2.3.2 Les procédés de production de BTXs

Il existe plusieurs procédés commerciaux ou non pour produire des BTXs à partir d'alcanes légers, de la coupe Naphta du pétrole ou encore des gaz de pétrole liquifié (GPL) [37]. Les paragraphes suivant feront références aux procédés les plus populaires pour la production de BTXs.

M-forming

Le procédé M-forming a été développé par N. Chen, W. Garwood et R. Heck de la compagnie Mobil en 1987 [38]. La coupe Naphta alimente un réacteur en acier inoxydable à écoulement descendant sous atmosphère réductrice en présence de la zéolithe ZSM-5 (70) pour des températures allant de 315 à 482°C. Ce procédé implique (1) le craquage sélectif de paraffines linéaires ou mono-branchées, (2) la formation d'aromatiques alkylés par alkylation du benzène et du toluène avec des oléfines, (3) la formation d'aromatiques par cyclisation et le transfert d'hydrogène.

M2-forming

N. Chen accompagné de T. Yan a développé le procédé M2-forming qui permet d'obtenir des aromatiques à partir de différentes matières premières tels que les gaz insaturés issus du craquage

catalytique, les paraffines de la coupe Naphta ou encore les GPL [39]. La réaction d'aromatisation est effectuée dans un microréacteur à pression atmosphérique en présence de la zéolithe ZSM-5 (70) pour des températures de 425 à 575°C. Selon la charge de départ, la distribution des produits est différente. Pour exemple, le rendement en aromatiques est de 54% quand le réacteur est alimenté en produits de FCC alors qu'il est de 44% quand il est chargé par du Naphta. Les réactions impliquées dans ce procédé sont des réactions de catalyse acide c'est-à-dire craquage, transfert d'hydrogène, oligomérisation, isomérisation…

Cyclar

Les sociétés British petroleum (BP) et Universal Oil Products (UOP) ont conjointement développé le procédé Cyclar en 1981 [40–46]. Le but de ce procédé est de cycliser des hydrocarbures légers (C_3-C_{12}) en aromatiques, et en particulier en benzène et toluène et de produire de l'hydrogène. L'unité Cyclar se compose d'une combinaison d'un réacteur et d'un système de régénération du catalyseur (réacteur CCR) (Figure 15). La réaction se produit en présence d'un catalyseur bifonctionnel Ga/H-ZSM5 pour des températures allant de 500 à 600°C, en atmosphère inerte pour des pressions comprises entre 1 et 5 atmosphères. Le principal avantage de ce procédé est de pouvoir effectuer les réactions de déshydrogénation, de dimérisation et d'aromatisation sur le même catalyseur.

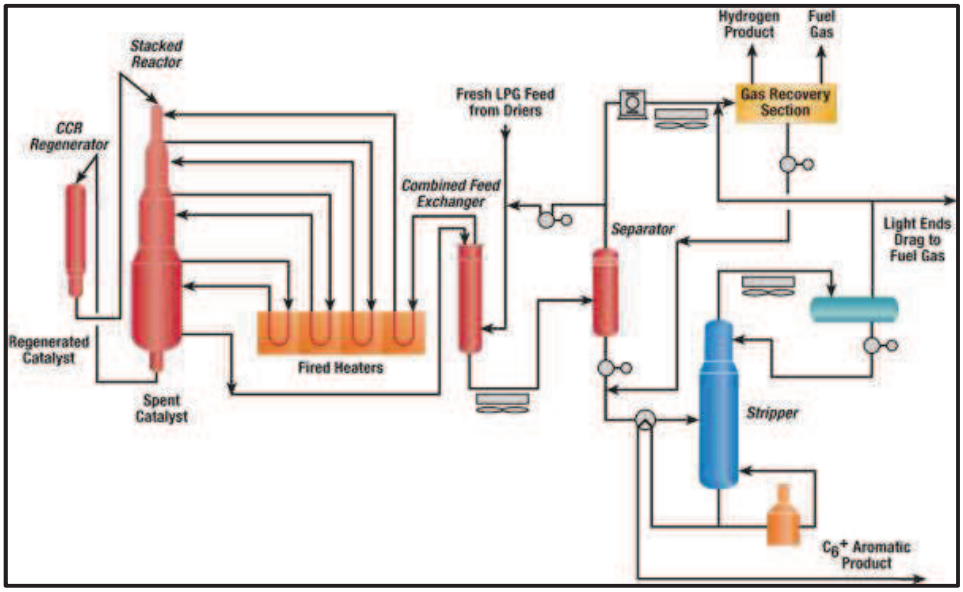


Figure 15 : Procédé Cyclar pour l'aromatisation des gaz de pétrole liquifiés (GPL) [46].

RZ Platforming –UOP

La société UOP a également développé le procédé RZ Platforming pour produire du benzène, du toluène et de l'hydrogène à partir de Naphta ou de paraffines en C_6-C_7 [47–49]. Ce procédé utilise une série de réacteurs à lit-fixe chargés avec une zéolithe activée au platine (Figure 16).

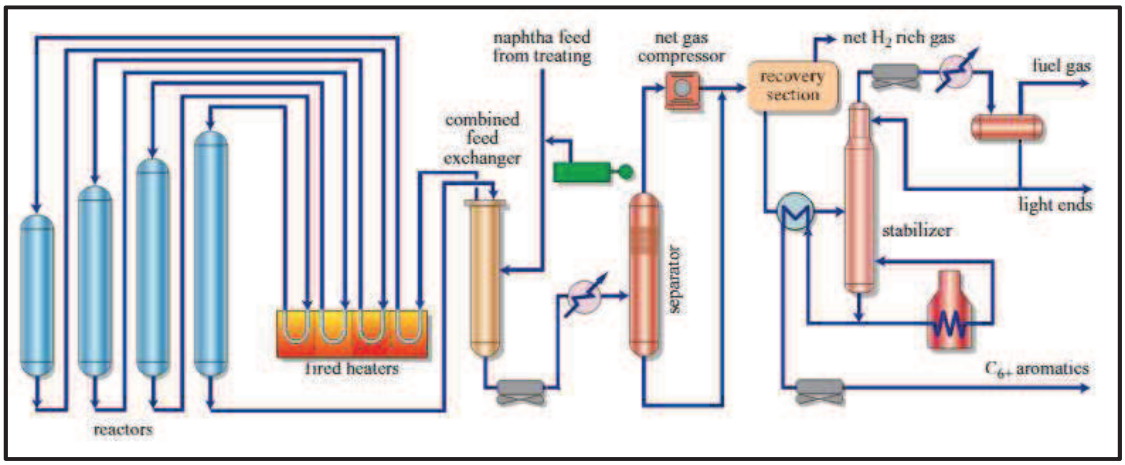


Figure 16 : Procédé RZ-Platforming pour la production de benzène, toluène et d'hydrogène [49].

Par rapport au procédé Cyclar utilisant la technologie CCR, ce système industriel permet une production sélective constante d'aromatiques supérieure à 80%.

Z-forming

Ce procédé a vu le jour suite aux recherches effectuées par Mitsubishi Oil and Chiyoda [50-51]. Il est composé d'un système à lit fixe de quatre réacteurs à commutation à plusieurs étages permettant des cycles de réaction et de régénération de dé-cokage. Le réacteur, alimenté par des GPL ou du Naphta léger, s'effectue sur une zéolithe métallo-silicate pour des températures de travail comprise entre 500 et 600°C. Ce procédé implique une première étape de déshydrogénation des paraffines en oléfines, suivit des réactions d'oligomérisation et de déshydrocyclisation pour former des aromatiques (Figure 17).

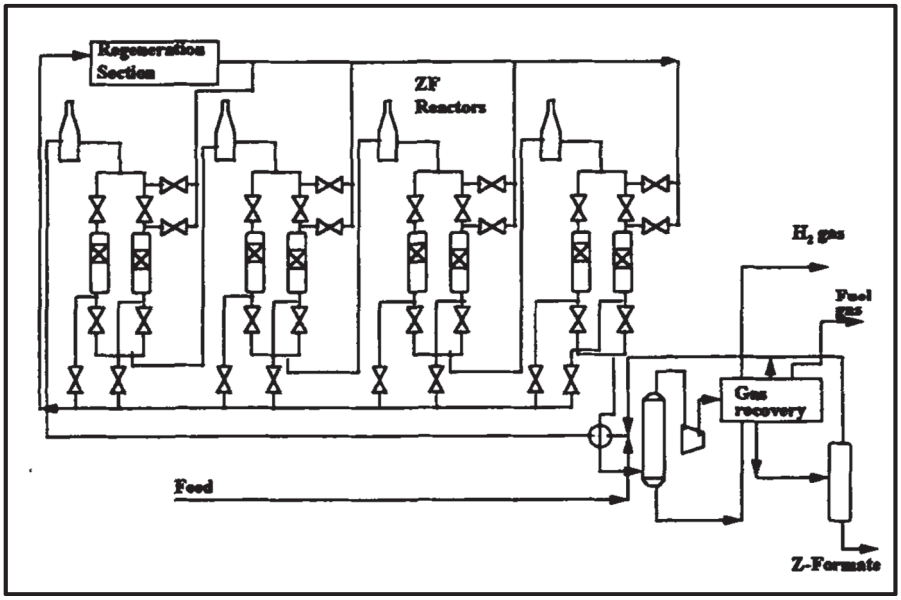


Figure 17 : Procédé Z-forming pour la production d'aromatiques [50].

Procédé Alfa

Le procédé Alpha développé en 1994 par Asahi Chemical et Sanyo Petrochemical utilise des oléfines en C_3-C_7 comme matière première pour être transformés en aromatiques [52]. La réaction se déroule en présence d'un catalyseur zéolithique bifonctionnel Zn/H-ZSM5 dans des réacteurs à lit fixe. En 1998, Nagamori et Kawase ont développé une alternative à ce procédé pour rendre plus flexible le type de charge [53]. Leurs recherches ont mis en évidence la possibilité d'alimenter l'unité de production d'aromatiques par des hydrocarbures légers C_4-C_5 à faible coût avec une part importante d'oléfines issue du craquage catalytique de la coupe Naphta tout en conservant un rendement en aromatiques élevé.

Aromax®

Cette technologie permettant de produire du benzène et de l'hydrogène à partir de paraffines légères ou de naphthènes a été développée par Chevron Phillips Chemical en 1980 (Figure 18) [54–56]. Le procédé est composé d'une unité de fractionnement de la charge, suivi par un hydrotraitement de désulfuration puis du réacteur à lit fixe Aromax® et enfin d'un système d'extraction des aromatiques. Le catalyseur utilisé est un Pt/KBaL (zéolithe de type LTL modifiée par du platine). Les deux principaux avantages de cette technologie sont d'obtenir un haut rendement en benzène, toluène et hydrogène à partir d'une charge de naphta en C_6-C_7 et la possibilité d'utiliser des paraffines issues de la coupe Naphta à bas prix.

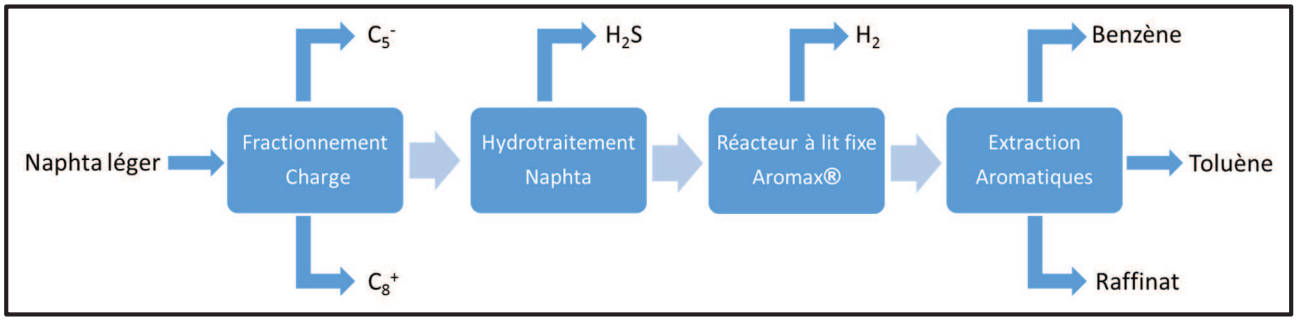


Figure 18 : Procédé Aromax® pour la production de benzène [56].

Aroforming

En septembre 1988, le procédé Aroforming a été développé par l'IFP et SALUTEC pour produire des aromatiques à partir d'une large gamme d'hydrocarbure aliphatique que ce soit des GPL ou des composés légers de la coupe Naphta du pétrole (Figure 19) [57–59]. Le catalyseur utilisé est une zéolithe dopée par un métal (Zn ou Ga) qui est sélective pour la formation d'aromatique. La technologie repose sur un système de réacteurs isothermiques tubulaires à lit fixe, dont certains fonctionnent pour la réaction d'aromatisation pendant que d'autres sont en fonctionnement de

régénération du catalyseur. Ce procédé est pratique non seulement pour les unités de grande capacité mais aussi pour les plus petites.

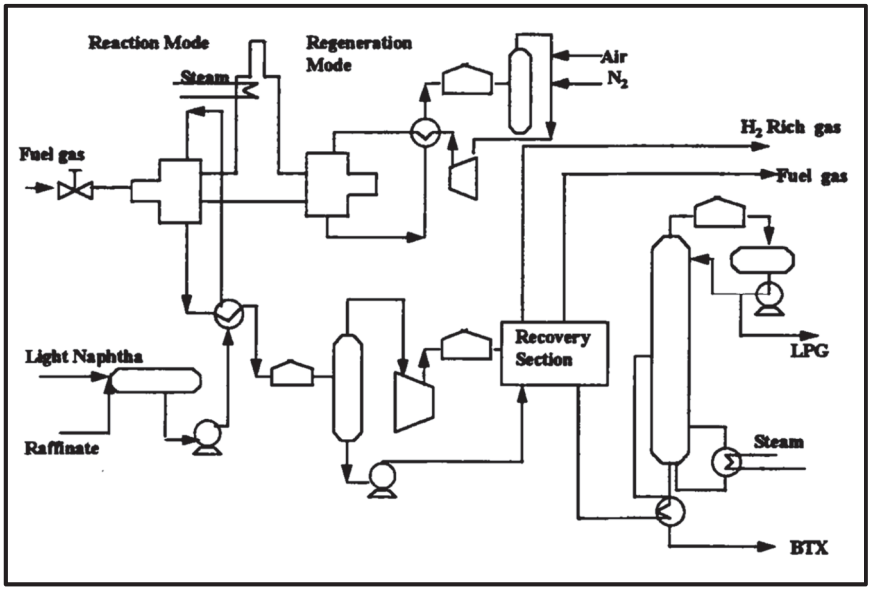


Figure 19 : Procédé Aroforming pour la production d'aromatiques [57].

Conclusion

Plusieurs systèmes de réacteurs ont été mis au point pour produire des aromatiques selon la charge initiale. Les catalyseurs les plus utilisés sont des systèmes bifonctionnels composés d'une zéolithe (ZSM-5) modifiée par du zinc ou du gallium. Le Tableau 2 résume le type de catalyseur, la charge, le système de réacteur et le nom des développeurs de tous les procédés évoqués précédemment.

Tableau 2 : Récapitulatif des principaux procédés de formation de BTX.

Procédé	Développeur	Charge	Réacteur	Catalyseur	Références
M-forming	Mobil	Coupe Naphta	Micro-réacteur à lit-fixe	HZSM-5	38
M2-forming	Mobil	Hydrocarbures légers, paraffines du Naphta ou insaturés du FCC	Micro-réacteur à lit-fixe	H-ZSM5	39
Cyclar	BP/UOP	Hydrocarbures légers	Pile de quatre réacteurs, écoulement radial	Ga/ZSM5	40-46
RZ-Platforming	UOP	Parrafines C_6-C_7, Naphta	Série de réacteurs à lit-fixe	Pt/zéolithe	47-49
Z-forming	Mitsubishi Oil /Chiyoda	GPL, Naphta léger	Réacteurs en série, écoulement radial	métallo-silicate	50-51
Alpha	Sanyo/Ashahi	Oléfines C_3-C_7	Réacteur à lit-fixe	Zn/ZSM5	52-53
Aromax	CP Chemical	Naphta en C_6-C_8	Réacteur à lit-fixe	Pt/KBaL	54-56
Aroforming	IFP/Salutec	Naphta léger (alcanes C_5-C_6)	Réacteur tubulaire à lit-fixe	Ga ou Zn/ZSM5	57-59

Les deux prochaines parties feront l'objet d'une synthèse des généralités sur les zéolithes et sur le zinc.

3 Généralités sur les zéolithes

3.1 250 ans d'histoire

Le terme zéolithe fut donné à une nouvelle famille de minéraux (aluminosilicate hydratés) par le minéraliste suédois Cronstedt il y a 250 ans [60-61]. Depuis cette découverte, la famille des zéolithes s'est agrandie et compte parmi les minéraux les plus abondants sur la Terre. Actuellement près de deux cents zéolithes sont connues dont une quarantaine naturelle et référencées sur le site web de l'International Zeolite Association (IZA).

Tableau 3 : Dates marquantes de l'histoire des zéolithes [62–64].

1930-1940	Travaux pionniers de Barrer en synthèse et adsorption
1949-1954	Découverte de zéolithes commerciales (X, Y, A) par Milton et Breck
1954	Commercialisation des zéolithes X, Y et A par Union Carbide pour la séparation et la purification
1967-1969	Synthèse des zéolithes de type MFI et BEA riche en silice par la société Mobil
1980 (années)	Développement majeur en synthèse secondaire et modification de la chimie des zéolithes
1982-1986	Synthèse d'aluminophosphates, SAPO MeAPO…par Union Carbide
1992	Synthèse de tamis moléculaire mésoporeux MCM-41 par Mobil
1994, 1998	Zéolithes nanocristallines, désalumination par Corma
Depuis 2000	Synthèse de « nanosheet »

Durant 200 ans, les zéolithes furent essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux. Mais depuis l'avènement de zéolithes synthétiques, leur domaine d'application s'est grandement élargi. Le Tableau 3 montre les étapes clés de leur développement. Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y et A) trouvent des applications dans trois grands domaines :

- L'adsorption
- La catalyse
- L'échange ionique

3.2 Structures des principales zéolithes

Les zéolithes sont des polymères cristallins et microporeux basés sur un agencement tridimensionnel d'unités tétraédriques TO_4, où T représente un atome d'aluminium ou de silicium. Ces groupements tétraédriques sont reliés entre eux par les atomes d'oxygène situés à leurs sommets. Les zéolithes sont des matériaux très aérés, constituées d'un réseau très régulier de canaux et de cages d'ouverture inférieures à 10 Å. La formule générale d'une zéolithe s'écrit sous la forme :

$$M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$$

Où n est la valence du cation M, x+y le nombre total de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- par maille élémentaire et y/x le rapport atomique Si/Al variant d'une valeur minimale à l'infini.

Les aluminiums de la zéolithe sont compensés par un cation qui communément est un ion sodium (Na^+), ammonium (NH_4^+) ou encore un proton (H^+).

Les zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atome T (8, 10 et 12 atomes) dans l'ouverture de pores les plus larges :

- Les zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T, diamètres libres compris entre 3 et 4,5 Å.
- Les zéolithes à taille de pores intermédiaires avec des ouvertures à 10 atomes T, diamètres libres compris entre 4,5 et 6 Å.
- Les zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres compris entre 6 et 8 Å.

Ici sont représentées les cinq principales structures zéolitiques les plus utilisées, aussi appelées le « Big 5 » avec la ZSM-5 et la Ferrierite ayant des tailles de pore intermédiaire, et la Faujasite, la Mordenite et la Bêta ayant des larges pores (Figure 20).

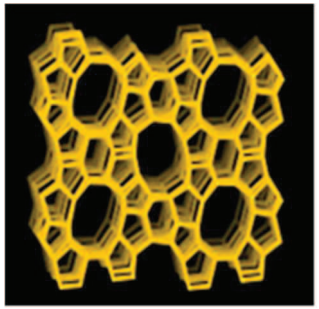
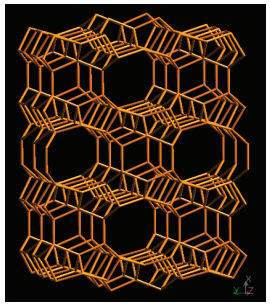
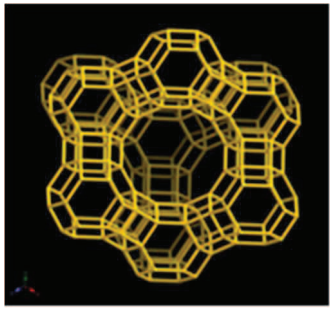
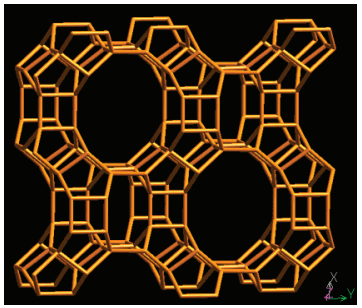
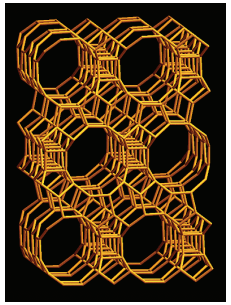
Code IZA	MFI (ZSM-5)	FER (Ferrierite)	FAU (X,Y) (Faujasite)	MOR (Mordenite)	BEA (Bêta)
Structure					
Application	Catalyse (MTO, MTG, FCC, Aromatiques…)	isomérisation $C_4^=$	X → Séchage, purification, séparation (p-xylène) Y → Séparation, catalyse (FCC, Hydrocraquage)	Isomérisation alcanes C_5-C_6, aromatisation C_8	Catalyse (cumène, acétylation anisol)

Figure 20 : Principales structures zéolitiques (Big 5) et leurs applications.

3.3 Acidité d'une zéolithe

Une zéolithe est principalement caractérisée par sa surface spécifique et son volume poreux selon le type de structure mais surtout par son acidité dépendant du rapport silice sur alumine (SiO_2/Al_2O_3). Il existe deux types d'acidités, celle de Brønsted (donneur de protons) et celle de Lewis (accepteur d'électrons), toutes deux portées par les aluminiums de la zéolithe (Figure 21).

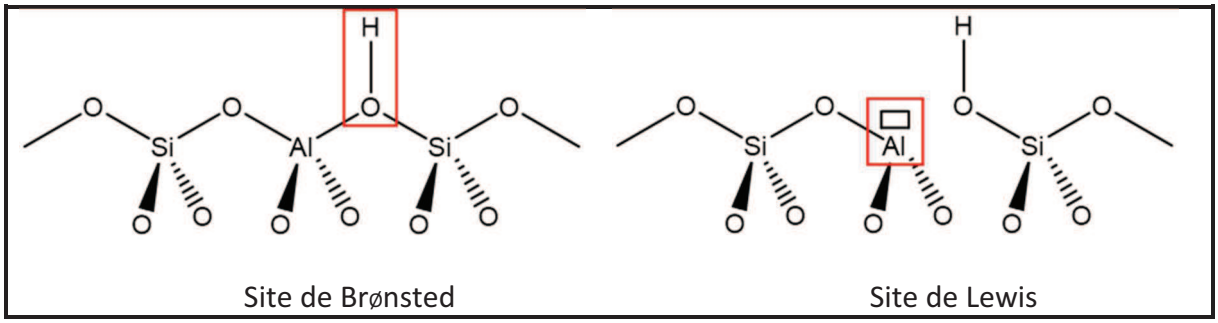


Figure 21 : Représentation des sites de Brønsted et de Lewis d'une zéolithe.

L'acidité de Brønsted est proportionnelle à la quantité d'aluminium de la structure. Plus le rapport SiO_2/Al_2O_3 est petit, plus la zéolithe possède une acidité de Brønsted élevée. Concernant l'acidité de Lewis, elle résulte des défauts de la zéolithe, souvent assimilée à des aluminiums dits extra-réseaux (AlER). Le nombre d'aluminium dans la structure correspond au nombre de sites acides de Brønsted et définit aussi les positions d'échange de la zéolithe.

3.4 La zéolithe ZSM-5 :

Dans ce travail de thèse, nous avons décidé d'étudier principalement la zéolithe ZSM-5.

La zéolithe ZSM-5 (de type MFI), composée de canaux droit et en zig-zag se distingue par une taille de pore intermédiaire (10 MR) avec un diamètre de pores compris entre 5,1 et 5,5 Å comme le montre la Figure 22 [65].

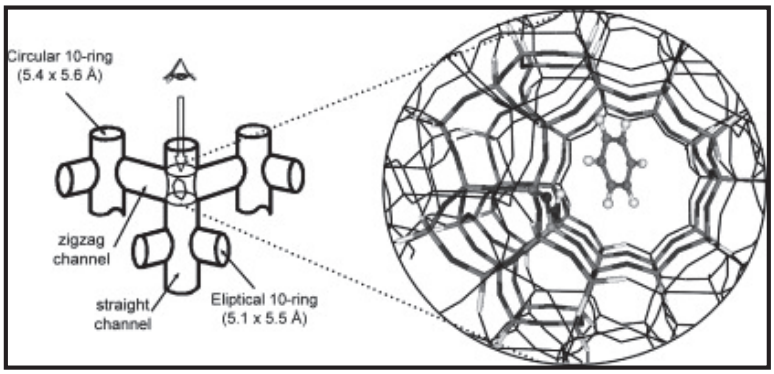


Figure 22 : Structure de la zéolithe ZSM-5 [66].

La zeolithe ZSM-5 est largement utilisée dans l'industrie pétrochimique et la chimie fine comme catalyseur solide acide pour la conversion de divers hydrocarbures du fait de ses propriétés structurales et de son acidité [67]. Elle est la plus utilisée pour la production des BTXs (benzène, toluène et xylènes).

4 Le zinc

Le zinc est un métal de transition blanc-bleuté, dont les principaux minerais sont sous la forme sulfure tels que la sphalérite et la wurtzite (ZnS cubique et hexagonal) et de la willémite (Zn_2SiO_4) [68].

4.1 Production de zinc

Les trois principaux pays exploitant les mines de zinc sont la Chine, l'Australie et le Perou et représentent 50% de la production mondiale à eux trois [69]. Entre 2006 et 2015, la production de concentré de zinc a augmenté régulièrement puis a chuté en 2016 suite à la fermeture de deux mines, Century en Australie et Lisheen en Irlande (Figure 23) [70].

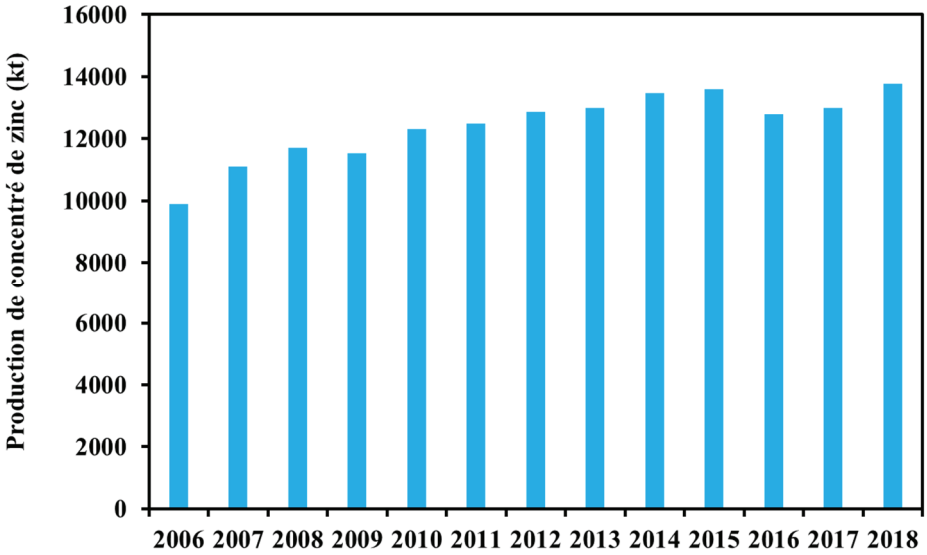


Figure 23 : Evolution de la production de concentré de zinc entre 2006 et 2018.

4.2 Utilisation

La principale utilisation est la galvanisation des matériaux ferreux par du zinc pour les protéger de la corrosion. Il est aussi largement utilisé pour la fabrication du laiton, du bronze ou encore d'alliages d'aluminium. Les produits chimiques à base de zinc comme les sels de zinc ($ZnCl_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Zn(CH_3COO)_2$…) représentent qu'une petite partie de son utilisation.

4.3 Propriétés physiques

Le Tableau 4 regroupe les propriétés physico-chimiques du zinc.

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du zinc [71-72].

Point de fusion	°C	419,5
Point d'ébullition	°C	907
Densité à 25°C	g/cm^3	7,14
Rayon ionique (Zn^{2+})	nm	0,074
Rayon covalent	nm	0,131
Rayon métallique	nm	0,138
Poids moléculaire	g/mol	65,38
Energie de vaporisation	kJ/mol	115,3
Energie de fusion	kJ/mol	7,3
Chaleur massique	J/kg/K	390
Conductivité électrique	S/m	16,6 x 10^6
Conductivité thermique	W/m/K	116

La configuration électronique du zinc métallique (Zn) est [Ar] $3d^{10}$ $4s^2$. Celle du cation zinc (Zn^{2+}) est [Ar] $3d^{10}$.

4.4 Propriétés catalytiques

La réaction d'hydrogénation de l'éthylène sur oxyde de zinc a fait l'objet de recherche depuis très longtemps.

$$C_2H_4\ (g) + H_2\ (g) \rightarrow C_2H_6\ (g)$$

En effet, l'oxyde de zinc est connu pour ses propriétés d'hydrogénation. John F. Woodman et Hugh S. Taylor ont mis en évidence dans leurs travaux en 1940 que l'éthylène à 200°C en présence d'hydrogène est transformé en éthane à hauteur de 77,2 % [73]. Dans les années 60, Aigueperse et Teichner ont affirmé que l'oxyde de zinc peut être actif pour l'hydrogénation de l'éthylène à 150°C à condition que le catalyseur soit activé à 250°C sous vide pendant 12 heures [74]. Pour Dent et Kokesque, le zinc serait le site actif pour la réaction d'hydrogénation de l'éthylène et le mécanisme de réaction serait le suivant (Figure 24) [75-76].

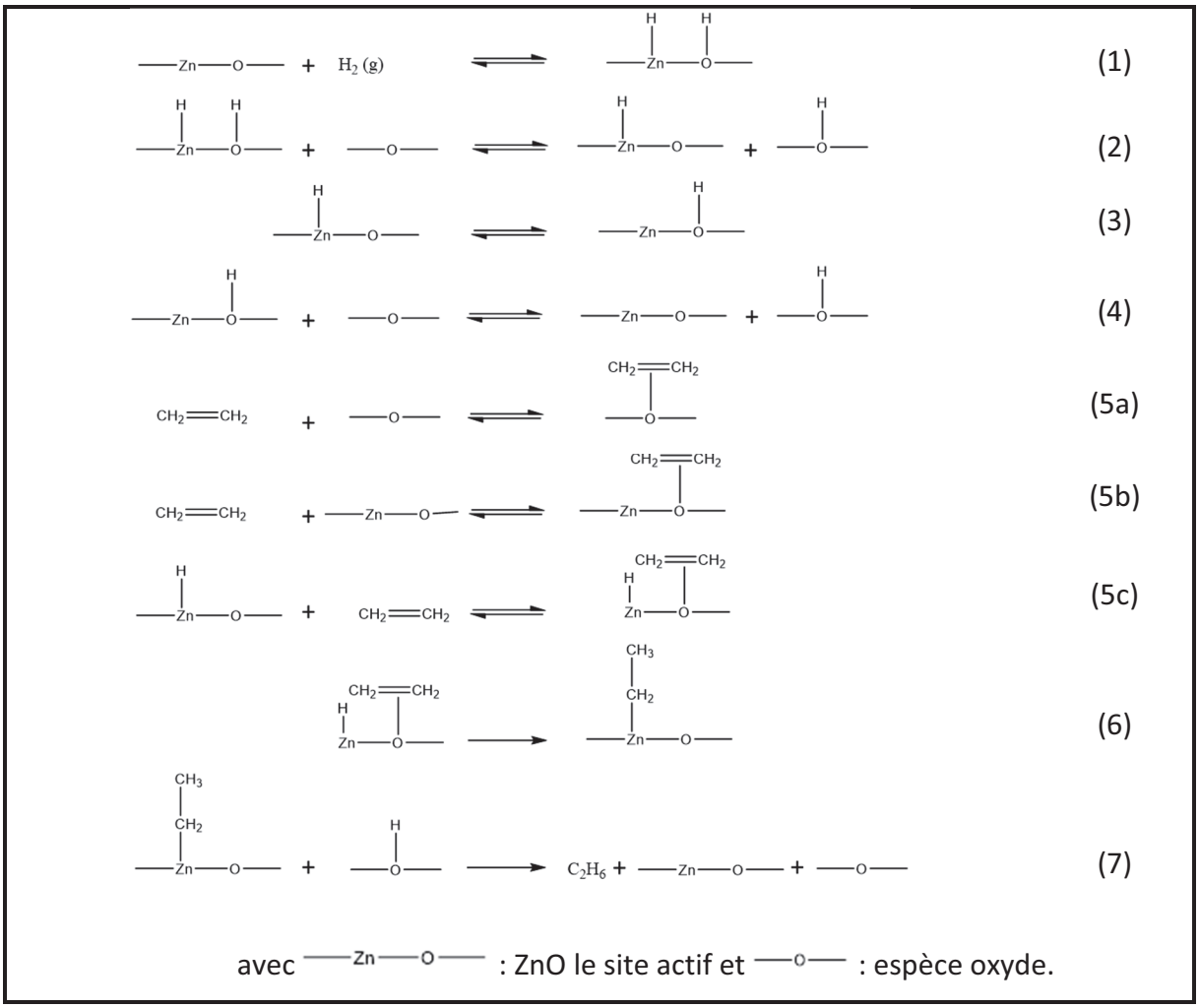


Figure 24 : Mécanisme d'hydrogénation de l'éthylène sur ZnO [75-76].

Mais le vrai intérêt du zinc pour la catalyse hétérogène est son activité catalytique pour la déshydrogénation d'alcanes légers et la transformation d'olefines légères dont Y.Ono est reconnu comme référence. En effet, il a travaillé sur l'aromatisation du propane et des butanes sur H-ZSM5 et Zn/HZSM-5 [77-82]. Deux propriétés du zinc sont mises en avant, basées sur les travaux de Mole *et al.* [83]. La première est la capacité à déshydrogéner un alcane pour former l'oléfine correspondante, du méthane et de l'hydrogène illustrée par la Figure 25 et la deuxième serait de coupler des intermédiaires oléfiniques issus de la déshydrogénation d'alcanes légers pour la production d'aromatiques.

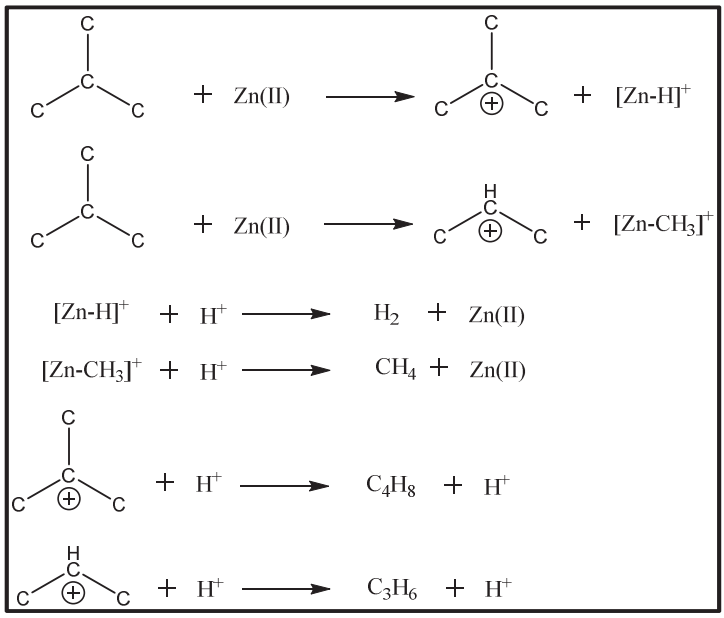


Figure 25 : Mécanisme bifonctionnel pour la formation d'hydrogène, de méthane et d'intermédiaires oléfiniques pour la transformation de l'isobutane sur Zn/H-ZSM5 [83].

Ce mécanisme bifonctionnel implique une proximité entre les sites acides de Brønsted et les sites métalliques et a été confirmé dans d'autres travaux [84-85]. De même, Kanai et Kawata ont étudié l'aromatisation du n-hexane sur des catalyseurs ZnO/HZSM-5 préparés par mélange mécanique. Ils ont conclu que le mécanisme était aussi bifonctionnel avec le ZnO comme espèce responsable de la déshydrogénation de l'hexane en hexène et de la cyclisation des oligomères en aromatiques, et que les protons étaient responsables des réactions de craquage, d'oligomérisation et de transfert d'hydrogène [86]. En accord avec ces conclusions et des résultats d'acidité des catalyseurs Zn/HZSM-5, Kazansky *et al*. émettent l'hypothèse que le zinc sous forme Zn^{2+} remplace des protons de la zéolithe, ce qui diminue le caractère craquant de la zéolithe [87]. De plus le zinc en position d'échange crée de l'acidité de Lewis et serait donc responsable de l'activité hydrogénante du catalyseur et donc des réactions d'aromatisation [88-90]. Hagen et Roessner ont étudié la conversion de l'éthane en aromatique sur ZnO/NaZSM-5 et ZnO/HZSM-5 [91]. Ils mettent en avant que le zinc sous forme cationique est un centre actif pour la déshydrogénation de l'éthane en éthylène. De plus, même en l'absence d'acidité de Brønsted, la transformation de l'éthane en aromatiques reste possible mais limitée. Cela prouve que le zinc permet des réactions d'oligo-cyclisation et que l'acidité de Brønsted améliore l'activité du catalyseur. Récemment, Liu *et al.* ont étudié l'effet de la teneur en zinc sur un catalyseur Zn/HZSM-5 pour la réaction d'aromatisation de l'isobutane par une étude spectroscopique infrarouge *operando* combinée avec des calculs DFT [92]. Ils en concluent que l'ajout de zinc sur la zéolithe augmente le rendement en aromatiques car de fortes interactions existent entre le catalyseur modifié et les intermédiaires oléfiniques en C_2-C_4.

Gabrienko *et al.* se sont intéressés à l'aromatisation du propane sur des catalyseurs de type zéolithe Bêta modifiés par du zinc, et ont caractérisé le catalyseur par analyse RMN du solide *in situ*

[93]. Ils ont démontré que le zinc sous forme ZnO combiné avec des sites acides de Brønsted de la zéolithe est capable de catalyser des réactions de déshydrogénation et d'hydrogénolyse, pouvant ainsi produire du méthane, de l'éthane et du propylène. Kolyagin *et al.* ont confirmé ces résultats [94].

E. Iglesia, J. Biscardi et leurs collaborateurs ont largement étudié la transformation du propane notamment sur le système bifonctionnel Zn/HZSM-5 [95–99]. Pour résumer leurs travaux, différentes espèces de zinc pourraient se former sur la zéolithe comme décrit sur la Figure 26.

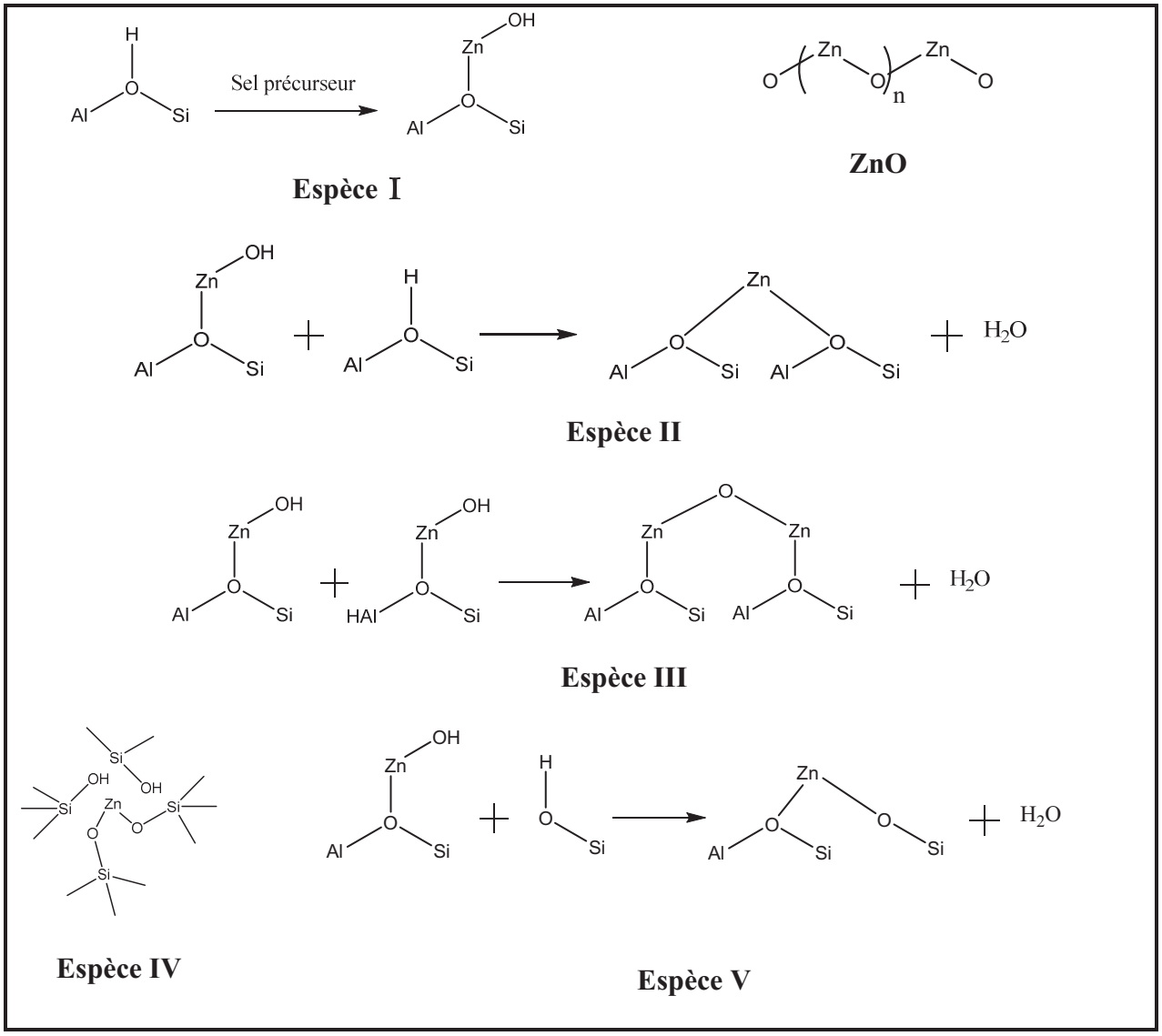


Figure 26 : Possibles espèces de zinc présentes sur une zéolithe après modification.

L'espèce I a été montrée comme probable d'après les travaux de Berndt *et al.* [100-101]. Une fois le sel de zinc dissous dans une solution aqueuse, un complexe $[Zn(H_2O)_x]^{2+}$ se formerait puis s'hydrolyserait. Cependant cette espèce n'est pas stable à haute température et subit une déshydratation d'après Biscardi *et al.*. L'espèce II est la résultante de la réaction entre un cation zinc hydroxylé et un proton acide de la zéolithe proche. Cette réaction s'accompagne de la formation d'eau. L'espèce III se formerait par couplage de deux cations zinc hydroxylés avec formation d'eau. Il faut noter que la formation des espèces II et III est favorable seulement pour un rapport Si/Al de la

zéolithe faible. Ils ont montré que le zinc est capable de désorber de l'hydrogène (H_2) et de catalyser la déshydrogénation d'alcanes légers. Cependant, le zinc est aussi capable d'oligomériser et de cycliser des oléfines.

El-Malki *et al.* ajoutent que le zinc peut aussi se trouver dans des nids hydroxyles de la zéolithe (espèce IV) et que l'espèce I peut aussi réagir avec un groupement silanol et ainsi formé une espèce zinc pontée avec un oxygène de la structure zéolithique et un oxygène d'un groupe silanol (espèce V) (Figure 26) [102]. Récemment Lin *et al.* ont discuté de la réactivité du zinc dans des nids hydroxyles par étude *operando* IRTF sur des zéolithes HZSM-5 modifiées par du zinc [103]. Ils ont démontré que le zinc dans les nids hydroxyles est plus déshydrogénant que le zinc en position d'échange.

Asaftei *et al*. ont quant à eux étudié l'aromatisation de butane et du n-heptane sur Zn/HZSM-5 à 450°C [104-105]. D'après leurs résultats, le zinc est responsable de la déhydrogénation des paraffines en oléfines, qui sont des intermédiaires pour l'aromatisation. De plus, ils proposent que les particules de zinc peuvent jouer le rôle de catalyseur pour déshydrogéner une paraffine par le phénomène de *spillover* inverse. Inversement, en présence d'hydrogène, le zinc peut catalyser la dissociation de l'hydrogène, qui à son tour pourrait migrer vers un site acide de la zéolithe pour hydrogéner une oléfine adsorbée. Cela implique une proximité entre le site acide de la zéolithe et les particules de zinc [106-107].

5 Aromatisation de l'éthylène sur zéolithe (modifiée)

L'aromatisation de l'éthylène n'a pas été beaucoup étudiée. Comme pour l'oligomérisation de l'éthylène, les systèmes catalytiques les plus performants sont les zéolithes modifiées ou non par un métal comme le nickel, le gallium ou encore le zinc.

5.1 Sur support acide

Derouane *et al.* se sont intéressés à la conversion de l'éthylène sur la zéolithe HZSM-5 [108]. Ils mentionnent que la polymérisation de l'éthylène se fait sur les sites acides de Brønsted forts alors que le craquage de grosses molécules aliphatiques et aromatiques est favorisé par une action combinée entre les sites acides forts de Brønsted et de ceux de Lewis.

L'aromatisation directe de l'éthylène en benzène a été rapportée par Bragin *et al.* [109-110]. Cette réaction a été effectuée sur des catalyseurs M/Al_2O_3 (M= Pt, Ru et Rh). Ils ont observé que l'étape de déshydrogénation est une étape clé dans le processus d'aromatisation de l'éthylène.

Romanikov et Ione ont étudié l'aromatisation de l'éthylène sur une zéolithe hautement silicée de composition $0{,}12NaO.Al_2O_3.39SiO_2$ en faisant varier plusieurs paramètres tels que la température et le temps de contact [111]. A 370°C, une augmentation du temps de contact diminue le rendement

d'oléfines C_3-C_4 et augmente simultanément la formation de paraffines et d'aromatiques. A cette température, la fraction d'oléfines obtenues en majorité est du propylène. La concentration en oléfine C_4 et C_4^+ est très faible. Par conséquent la formation d'oléfines C_3-C_4 résulte d'une étape rapide de transformation de l'éthylène en oligomères puis de la rupture de liaisons de ces derniers.

$$C_2H_4 \rightleftharpoons C_{2n}H_{4n}$$
$$C_6H_{12} \rightleftharpoons C_3H_6$$
$$C_8H_{16} \rightleftharpoons C_4H_8$$

Lukyanov *et al.* ont établi un modèle cinétique pour la transformation de l'éthylène en aromatiques sur HZSM-5 à 530°C en faisant varier le temps de contact [112]. L'éthylène s'oligomérise et/ou se craque sur les sites acides de la zéolithe suivi par la formation de dienes par transfert d'hydrogène qui se cyclisent et s'aromatisent. La réaction de transfert d'hydrogène serait l'étape limitante de la réaction d'aromatisation de l'éthylène. Cependant si une élévation du temps de contact augmente la conversion et le rendement en aromatiques, on atteint une valeur limite due au blocage des pores de la zéolithe à haute conversion par les aromatiques.

Récemment, Zhang *et al.* ont étudié la conversion de l'éthylène en BTX à 500°C, avec un rapport molaire Ar/C_2H_4 de 4 et un VVH de 1200 $mL.g^{-1}_{cata}.h^{-1}$. Les catalyseurs utilisés sont des zéolithes HZSM-5 hiérarchisées de rapport Si/Al de 15, 25 et 40, en modifiant les conditions du prétraitement alcalin [113]. Le traitement alcalin sur les zéolithes a permis la création de mésopores et ainsi d'augmenter la conversion d'éthylène et le rendement en BTXs ainsi que la stabilité du catalyseur.

5.2 Sur zéolithe modifiée

5.2.1 Par du Ga

Qiu *et al.* ont étudié la réaction d'aromatisation de l'éthylène dilué sur des catalyseurs bifonctionnels Ga/ZSM-5 en faisant varier la teneur en gallium et pour des températures allant de 300 à 650°C [114]. Une augmentation de la température a peu d'impact sur la conversion mais permet une augmentation du rendement en aromatiques avec un maximum de 75% à 520°C sur un catalyseur contenant 5% de gallium. Les principaux aromatiques formés sont le benzène et le toluène dans les mêmes quantités. De plus, leurs résultats montrent que le mécanisme de réaction est bifonctionnel avec comme étape initiale l'oligomérisation de l'éthylène en C_4-C_6 sur les sites de Brønsted suivi de réactions d'isomérisation et de cyclisation. Le gallium a pour rôle de déshydrogéner les intermédiaires cycliques en aromatiques. Ce rôle déshydrogénant du gallium a aussi été mis en évidence dans une étude précédente [112].

Les travaux de Choudhary *et al.* se sont orientés vers l'étude de la conversion de l'éthylène sous flux molaire d'un mélange éthylène/azote (5%/95%) à pression atmosphérique sur la zéolithe HZSM-5 modifiée par du gallium, soit par imprégnation du métal, soit par incorporation du gallium dans la structure ou par remplacement de l'aluminium par le métal [115–117]. Tout d'abord, ils ont étudié l'influence de la température et ont montré que l'aromatisation de l'éthylène est favorisée à haute température. Ce paramètre a une influence sur la distribution des produits gazeux notamment celle des C_4, du propène et des aromatiques. La formation de propène résulterait de la scission symétrique des oligomères en C_6 et celle du propane d'une réaction de transfert d'hydrogène entre le propylène et les oligo/naphthènes. La formation de C_4 s'expliquerait par la dimérisation de l'éthylène suivit d'une réaction de transfert d'hydrogène entre ces C_4 (butènes) et les oligomères/naphtènes. Notons qu'à haute température, la formation de méthane proviendrait d'une désalkylation des aromatiques ou du craquage d'oligomères d'éthylène. Ensuite, ils ont étudié l'impact de la VVH variant de 3100 à 24 600 $mL.g^{-1}.h^{-1}$ à 400°C toujours sur la même série de catalyseurs. Pour tous les catalyseurs, la conversion totale d'éthylène ainsi que la sélectivité en aromatique diminuent avec la VVH alors que la sélectivité du propylène augmente remarquablement. De plus la température joue un rôle clé dans la production d'aromatiques car à 500°C, le toluène est l'aromatique majoritaire alors qu'à 300°C, ce sont les aromatiques en C_8. Ils ont noté que la concentration en éthylbenzène reste faible (< 10%). Concernant la distribution des xylènes, la concentration en p-xylène et en o-xylène augmentent alors que la concentration en m-xylène diminue. De plus, la conversion de l'éthylène augmente avec la quantité d'acide fort de la zéolithe mettant en évidence une importante dépendance de l'activité des catalyseurs sur ces sites.

5.2.2 Par du Mo ou Ag

Solymosi et Szöke se sont penchés sur l'étude de l'aromatisation de l'éthylène sur des catalyseurs Mo_2C, ZSM5 et Mo_2C/ZSM-5 [118]. La conversion de l'éthylène est de 5% en présence de Mo_2C pour une température de réaction de 700°C. La plus grande sélectivité (environ 30%) est obtenue pour l'éthane et le butane. Celle du benzène est de 10%. Ils attribuent cette faible conversion à la faible surface spécifique du catalyseur. En ce qui concerne la zéolithe ZSM5 seule, la conversion de l'éthylène à 700°C est de 80% avec une sélectivité en benzène de 60% et en toluène de 20%. Après dépôt de Mo_2C sur la zéolithe ZSM-5, une conversion totale de l'éthylène est observée à 700°C. Si le rendement en benzène n'a pas changé par rapport à la zéolithe seule, le rendement en toluène et en propane a diminué alors que celui en méthane est significativement plus important. De ce fait, ils ont tiré comme conclusion que le dépôt de Mo_2C influe légèrement sur l'acidité initiale de la zéolithe pour l'aromatisation de l'éthylène. Une baisse de la sélectivité en aromatiques peut être attribuée à une diminution des sites acides de la zéolithe.

L'aromatisation de l'éthylène a été étudiée sur des catalyseurs Ag/HZSM-5 à 400°C avec une VVH de 2000 $mL.g^{-1}.h^{-1}$ par Hsieh *et al*. [119]. L'ajout d'argent sur la zéolithe conduit à une augmentation de l'acidité de Lewis responsable de la formation d'aromatiques. Cependant une trop forte teneur en argent ne favorise pas la formation de BTX. Des calculs DFT ont aussi été effectués et montrent qu'initialement l'éthylène est activé sur les sites de Brønsted.

5.2.3 Par du Zn

La zéolithe Zn/HZSM-5 est largement utilisée pour des réactions d'aromatisation du fait de ces propriétés déshydrogénantes induites par la présence du zinc et une grande sélectivité en aromatiques due à l'acidité et à la structure de la zéolithe. Chen *et al.* ont étudié l'influence du zinc pour l'aromatisation de l'éthylène sur une zéolithe HZSM-5 [120]. Ils ont rapporté que la présence de zinc favorise la formation d'aromatiques et de méthane. Cependant le rendement en aromatiques atteint un maximum pour des catalyseurs avec une teneur massique en zinc comprise entre 0,4 et 0,7% selon la méthode de préparation des catalyseurs. Pour des teneurs en métal supérieures, la production d'éthane augmente.

En 2017, Cross *et al.* ont breveté un procédé permettant d'aromatiser des oléfines légères comme l'éthylène dilué dans l'azote sur un catalyseur bifonctionnel Zn/ZSM-5 avec une teneur massique inférieure à 3% [121-122].

Le Van Mao *et al.* ont étudié l'effet de la nature du coke sur l'activité et la stabilité d'une zéolithe ZSM-5 et un catalyseur hydride, c'est-à-dire la zéolithe H-ZSM5 de rapport Si/Al = 43 modifiée avec du zinc et de l'aluminium obtenu par co-précipitation, sur la réaction d'aromatisation de l'éthylène [123]. La réaction est effectuée à 540°C sur 0,5 g de catalyseur pendant 3 heures avec une pression partielle en éthylène de 0,08 atm pour un débit total de 50 $mL.min^{-1}$. La conversion totale de l'éthylène est de 54,7% pour la zéolithe contenant du zinc au lieu de 38,7 % pour la zéolithe seule sous forme protonique. De plus, la sélectivité en aromatiques est deux fois plus importante sur le catalyseur au zinc et la sélectivité en oléfines (C_3-C_4) est six fois moins importante. La sélectivité en paraffines (C_2-C_4) est d'environ 25% pour le catalyseur modifié avec du zinc et de 2% pour la zéolithe seule.

Zhang *et al.* ont eux étudié l'effet de la hiérarchisation de zéolithe Zn/HZSM-5 avec un rapport Si/Al de 25 sur l'aromatisation de l'éthylène à 500°C avec un mélange 20%C_2H_4/Ar pour un débit total de 50 $mL.min^{-1}$ [124]. Un traitement alcalin a permis de créer des connexions entre les micropores et les mésopores de la zéolithe. En accord avec les travaux de *Chen et al.*, l'augmentation de la quantité de zinc a permis une augmentation du rendement en aromatiques. De plus, la modification des catalyseurs bifonctionnels par traitement alcalin a quant elle améliorée la stabilité

du catalyseur.

Arishtirova *et al.* ont modifié la zéolithe avec du cuivre et du zinc. Afin d'étudier l'effet des métaux déposés sur la zéolithe, ils ont travaillé à différentes températures (300-500°C) et à différentes VVH (60-480 h^{-1}) [125]. Il apparait que le cuivre est directement impliqué dans l'aromatisation de l'éthylène puisque le système catalytique bimétallique cuivre-zinc est plus performant que celui avec du zinc. De plus, ils ont prouvé que l'effet primaire du zinc est d'augmenter le dépôt de coke et de diminuer l'activité. D'après leurs résultats, l'aromatisation de l'éthylène inclut des étapes d'oligomérisation, de craquage d'oligomères, de co-oligomérisation et de formation d'alcanes par transfert d'hydrogène.

Liang *et al.* se sont intéressés à l'effet de la température pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène sur la zéolithe NH_4^+-ZSM-5 avec un rapport Si/Al de 30, modifiée par du zinc par échange ionique [126]. La réaction se produit avec une VVH d'environ 8000 h^{-1} dans un mélange gazeux C_2H_4/Ar à 10% en éthylène à des températures allant de 525 à 600°C. Ils ont conclu qu'une plus haute température favorise la formation d'aromatiques. Les énergies de formation du benzène, du toluène et des xylènes seraient respectivement de 53, 44 et 35 $kJ.mol^{-1}$.

Conclusion

D'après la littérature, l'utilisation de la catalyse bifonctionnelle apparait comme la plus efficace. Les catalyseurs les plus communs sont de type zéolithe HZSM-5 dopés avec du gallium ou du zinc. Cependant, peu d'études sont actuellement publiées.

Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons fait un état des lieux géo-économique de l'éthylène afin de clarifier le contexte de l'étude et montré ensuite que l'éthylène peut être valorisé en propylène, en oligomère d'éthylène et en BTXs (benzène, toluène, xylènes). Puis la description des procédés les plus connus pour la production d'aromatiques qui sont par exemple le procédé Cyclar ou Aromax a mis en évidence que les catalyseurs les plus utilisés étaient la zéolithe HZSM-5 dopée au gallium ou au zinc. Sachant que les catalyseurs Zn/HZSM-5 ont été largement utilisés pour l'aromatisation d'alcanes légers, un état de l'art sur les propriétés des zéolithes et du zinc a été effectué. Enfin, une synthèse concernant la littérature sur l'aromatisation de l'éthylène a confirmé que le gallium ou le zinc étaient les métaux les plus performants dans la réaction d'aromatisation de l'éthylène en présence de zéolithe MFI. La température et la quantité de zinc améliore le rendement en aromatique. Cependant le nombre de publications relatif à cette réaction est limité. C'est une des raisons qui nous a poussé à étudier la réaction d'aromatisation de l'éthylène en présence de Zn/HZSM5.

Références bibliographiques

[1] S. R. Kanitkar et J. J. Spivey, « Light Alkane Aromatization: Efficient use of Natural Gas », *Natural Gas Processing from Midstream to Downstream*, 2018, page 379

[2] Shale gas handbook, 2nd édition, 2015

[3] K. Aruga, « The U.S. shale gas revolution and its effect on international gas markets », *J. Unconv. Oil Gas Resour.*, 14 (2016) 1-5

[4] B. Horsfield et H.-M. Schulz, « Shale gas exploration and exploitation », *Mar. Pet. Geol.*, 31 (2012) 1-2

[5] http://www.energie.sia-partners.com/20160121 « Le bas prix du gaz américain met-il en péril la pétrochimie européenne ? » [Consulté le: 04-juin-2019]

[6] U.S. Energy Information Administration, « Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources », 2013

[7] https://stopgazdeschiste.org « En Europe, le gaz de schiste : situation par pays » [Consulté le: 04-juin-2019]

[8] K. Weissermel et H.-J. Arpe, *Industrial organic chemistry*, 3ème édition, a Wiley company, 1997

[9] B. Martel, *Aide-mémoire à la chimie organique industrielle*, Dunod, 2009, page 9

[10] A. Yu. Krylova, « Products of the Fischer-Tropsch synthesis (A Review) », *Solid Fuel Chem.*, 48 (2014) 22-35

[11] T. Ren, M. Patel, et K. Blok, « Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes », *Energy*, 31 (2006) 425-451

[12] http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/orga/vapo/texvapo.htm [Consulté le: 04-juin-2019]

[13] https://commoprices.com/fr [Consulté le: 04-juin-2019]

[14] https://www.icis.com/explore/ [Consulté le: 04-juin-2019]

[15] ETHYLENE - Product Stewardship Guidance Manual, 2004

[16] A. V. Lavrenov, L. F. Saifulina, E. A. Buluchevskii, E. N. Bogdanets, « Propylene production technology: Today and tomorrow », *Catal. Ind.*, 7 (2015) 75-187

[17] M. Iwamoto, « Conversion of Ethene to Propene on Nickel Ion-loaded Mesoporous Silica Prepared by the Template Ion Exchange Method », Catal. Surv. Asia, 12 (2008) 28-37

[18] M. Stoyanova, M. Schneider, M.-M. Pohl, U. Rodemerck, « Direct conversion of ethylene to propene over Ni impregnated by incipient wetness on silica-alumina », *Catal. Commun.*, 92 (2017)65-69

[19] B. Lin, Q. Zhang, et Y. Wang, « Catalytic Conversion of Ethylene to Propylene and Butenes over H−ZSM-5 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 10788-10795

[20] W. Dai, X. Sun, B. Tang, G. Wu, L. Li, N. Guan, M. Hunger, « Verifying the mechanism of the ethene-to-propene conversion on zeolite H-SSZ-13 », *J. Catal.*, 314 (2014) 10-20

[21] J. Skupinska, « Oligomerization of α-Olefins to Higher Oligomers », *Chem. Rev.*, 91 (1991) 613-648

[22] J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan, « Advances in selective ethylene trimerisation – a critical overview », *J. Organomet. Chem.*, 689 (2004) 3641-3668

[23] K. A. Alferov, G. P. Belov, Y. Meng, « Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results », *Appl. Catal. Gen.*, 542 (2017) 71-124

[24] H. Zhang, X. Li, Y. Zhang, S. Lin, G. Li, L. Chen, Y. Fang, H. Xin, X. Li., « Ethylene Oligomerization Over Heterogeneous Catalysts », Energy Environ. Focus, 3 (2014) 246-256

[25] 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 », *Coord. Chem. Rev*., 250 (2006) 1391-1418

[26] M. Ghashghaee, « Heterogeneous catalysts for gas-phase conversion of ethylene to higher olefins », *Rev. Chem. Eng.*, 34 (2018) 595-655

[27] A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, « Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization – a review », *Catal. Sci. Technol*., 4 (2014) 2412-2426

[28] C. Carlini, M. Marchionna, A. M. R. Galletti, et G. Sbrana, « Novel α-nitroketonate nickel(II) complexes as homogeneous catalysts for ethylene oligomerization », *Appl. Catal. A Gen*., 206 (2001) 1-12

[29] A.M. Al-Jarallah, J. A. Siddiqui, A. M. Aitini, A. W. Al-Sa'doun, « Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear α-olefins: A review of catalytic systems and processes ». *Catal. Today*, 14 (1992) 1-124

[30] M. Lallemand, O. A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, et V. Hulea, « NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio », *Appl. Catal. Gen.*, 338 (2008) 37-43

[31] S. Sivasanker et P. Ratnasamy, Council of scientific & Industrial Research, « US4950385 - Reforming process for the catalytic conversion of petroleum fractions to a mixture of hydrocarbons rich in aromatics », 1990

[32] T. M. Al-Qahtani, K. Karim, M. A. Bashir, A. Al-Hammad, L. C. Ahmed, S. Al-Khudeer, A. T. Al-Jaloud, SABIC Global Technologies B.V.« US 20180118639 A1 - System and method rrelated to syngas to olefin process »,2018

[33] R. V. Pelaez, R. Narayanaswamy, V. Rajagopalan, A. J. M. Oprins, A. M. Ward, E. J. M. Schaerlaeckens, J. Van Willigenburg, SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION, « US 20180371338 A1 - Process for producing btx from a mixed hydrocarbon source using pyrolisis», 2018

[34] N. Soultanidis, M. Shekhar, J. S. Coleman, ExxonMobil Chemical Patents Inc.,« US10196325 B2 - Process for converting syngas to aromatics and catalyst system suitable therefor ». 2019

[35] A. Kh. Mamedov, SABIC Global Technologies B.V., « US20190031578A1 - Conversion of shale gas to aromatics ». 2019.

[36] H. Ito, S. S. Malwadkar, Q. Zhnag, S. Miyazoe, Mitsui Chemicals Inc., « US10195595 B2 - Catalyst composition and process for producing aromatics hydrocarbon using catalyst compostion ». 2019

[37] G. Giannetto, R. Monque, R. Galiasso, « Transformation of LPG into Aromatic Hydrocarbons and Hydrogen over Zeolite Catalysts », *Catal. Rev.*, 36 (1994) 271-304

[38] N. Y. Chen, W. E. Garwood, R. H. Heck, « M-Forming Process », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 706-711

[39] N. Y. Chen et T. Y. Yan, « M2 Forming - A Process for Aromatization of Light Hydrocarbons », 25 (1986) 151-155

[40] J. R. Mowry, R. F. Anderson, J. A. Johnson, « Process makes aromativs from LPG », Oil & Gas Journal, 83 (1985) 128-131

[41] R. Gregory et A. J. Kolombos, The British Petyrolleum Company Limited, « US4056575 - Chemical process making aromatic hydrocarbons over gallium catalyst », 1977

[42] S. N. Bulford et E. E. Davies, The British Petyrolleum Company Limited, « US4157356 - Procédé de déshydrocyclo-dimérisation d'une charge d'hydrocarbures en C_3 à C_8, pour la fabrication d'hydrocarbures aromatiques, en particulier de xylènes », 1977

[43] P. C. Doolan, « Cyclar - LPG to valuable aromatics », *Petrochemical review*, Mars 28-30, Houston, Texas, US, 1989

[44] J. Johnson et G. K. Hilder, « Dehydrocyclodimerization, converting LPG to aromatics », NPRA Annual Meeting, Mars 25-27, San Antonio, Texas, US, 1984

[45] E. E. Davies et A. J. Kolombos, The British Petyrolleum Company Limited, « US4180689A - Process for converting C_3-C_{12} hydrocarbons to aromatics over gallia-activited zeolite », 1979

[46] https://www.uop.com/cyclar-process-produces-high-quality-aromatic-products/ [Consulté le: 05-juin-2019]

[47] J. D. Swift, M. D. Moser, M. B. Russ, R. S. Haizmann, « The RZ Platforming process: something new in aromatics technolohy », Petrochemicals an gas processing (1995) 86-89

[48] D. S. J. Jones et P. R. Pujadó, *Handbook of petroleum processing,* Édition Springer, 2006

[49] M. Beccari et U. Romano, Encyclopaedia of hydrocarbons, Volume II, Refining and petrochemicals, 2006

[50] T. Wakai, K. Hirabayashi, T. Kondoh, S. Inoue, « Aromatization of light hydrocarbons by Z-forming process », *Science and Technology in Catalysis* (1995) 449-452

[51] S. Saito, K. Hirabayashi, S. Shibata, T. Kondo, K. Adachi, S. Inoue, « Z-forming process: conversion of LPG and light naphtha to aromatics », NPRA Annual Meeting, Mars 22-24, Marriott/Sheraton, Nouvelle-Orléans, Louisiane, US, 1992

[52] https://www.icis.com/explore/resources/news/1994/01/04/35293/towards-a-new-aromatics-era [Consulté le: 05-juin-2019]

[53] Y. Nagamori et M. Kawase, « Converting light hydrocarbons containing olefins to aromatics (Alpha Process) », *Microporous Mesoporous Mater.*, 21 (1998) mai 1998

[54] J. R. Bernard, « hydrocarbons aromatization on platinium alkaline zeolites », Peoceeding of the fifth international conference on zeolites, Londres (1980) 686-695

[55] P. W. Tamm, D. H. Mohr, et C. R. Wilson, « Octane Enhancement By Selective Reforming of Light Paraffins », *Studies in Surface Science and Catalysis*, 38 (1988) 335-353

[56] http://www.cpchem.com/en-us/rnt/licensing/aromaxtech/pages/process.aspx. [Consulté le: 05-juin-2019]

[57] G. N. Roosen, A. Orieux, J. Andrews, « A new approach to aromatics production », Petrochemical review, Mars 28-30, Houston, Texas, US, 1989

[58] L. Mank, A Minkkinen, R. Shaddick« Aroforming - a new versatile approach to aromatics production », *Hydrocarbon Technology International* (1992) 69-73

[59] M. Guisnet, N. S. Gnep, F. Alario, « Aromatization of short chain alkanes on zeolite catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, 89 (1992) 1-30

[60] M. Guisnet et F. Ramôa Ribeiro, « Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse » EDP Sciences, 2006, préface

[61] M. Guisnet et J. P. Gilson, « Zeolites for Cleaner Technologies », Imperial College Press, 2005, page 1

[62] E. M. Flanigen, R. W. Broach, S. T. Wilson « Zeolites in industrial separation and catalysis », Edition Wiley-VCH, 2010

[63] K. Na, C. Jo, J. Kim, H. Cho, J. Jung, Y. Seo, R. J. Messinger, B. F. Chmelka, R. Ryoo, « Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures », *Science*, 333 (2011) 328-332

[64] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, « Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles », *Nature*, 412 (2001) 169-172

[65] E. M. Flanigen, J. M. Benett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, J. V. Smith, « Silicate, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve ». *Nature,* 271 (1978) 512-516

[66] C. Raksakoon et J. Limtrakul, « Adsorption of aromatic hydrocarbon onto H-ZSM-5 zeolite investigated by ONIOM study », *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 631 (2003) 147-156

[67] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, et W. M. Meier, « Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5 », *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 2238-2243

[68] M. Jakubowski, « Zinc and Cadmium Compounds », *Patty's Toxixicology*, 6ème édition, 1 (2012) 167

[69] L. Lander et R. Reuther, « Metals in Society and in the Environment», *Environmental Pollution*, 8 (2004) 24

[70] http://www.mineralinfo.fr/ecomine/marche-zinc-en-deficit-premiere-fois-2006, « Le marché du zinc en déficit pour la première fois depuis 2006 » [Consulté le: 05-juin-2019]

[71] Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 4ème édition, 25 (2001) 398-401

[72] http://www.ilzsg.org/static/backgroundinfo.aspx?from=7, [Consulté le: 05-juin-2019]

[73] J. F. Woodman et H. S. Taylor, « The Hydrogenation of Ethylene at Surfaces of Certain Oxides. I. Zinc Oxide and Zinc Chromite », *J. Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1393-1396

[74] J. Aigueperse et S. J. Teichner, « The hydrogenation of ethylene on zinc oxide catalysts », *J. Catal.*, 2 (1963) 359-365

[75] A. L. Dent et R. J. Kokes, « Hydrogenation of ethylene by zinc oxide. I. Role of slow hydrogen chemisorption », *J. Phys. Chem.*, 73, (1969) 3772-3780

[76] A. L. Dent et R. J. Kokes, « Hydrogenation of Ethylene by Zinc Oxide. II. Mechanism and Active Sites », *J. Phys. Chem.,* 73 (1969) 3781-3790

[77] Y. Ono, « Transformation of Lower Alkanes into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites », *Catal. Rev.*, 34 (1992) 179-226

[78] H. Kitagawa, Y. Sendoda, T. Ono, « Transformation of propane into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites », *J. Catal.*, 101 (1986) p. 12-18

[79] Y. Ono et K. Kanae, « Transformation of butanes over ZSM-5 zeolites. Part 2.—Formation of aromatic hydrocarbons over Zn-ZSM-5 and Ga-ZSM-5 », *J. Chem Soc Faraday Trans*, 87 (1991) 669-675

[80] K. Osako, Katsmi Nakashiro, Y. Ono, « The Role of Zinc Cations in the Conversion of Isobutane », Bull. Chem. Soc. Jpn., 66 (1993) 755-759

[81] Y. Ono, H. Kitagawa, Y. Sendoda, « Transformation of Lower Alkanes into Aromatic Hydrocarbons over ZSM-5 Zeolites », *Sekiyu Gakkaishi*, 30 (1987) 77-88

[82] Y. Ono, H. Kitagawa, Y. Sendoda, « Transformation of but-1-ene into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites », *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, 83 (1987) 2913-2923

[83] T. Mole, J. R. Anderson, G. Creer, « The reaction of propane over ZSM-5-H and ZSM-5-Zn zeolite catalysts », *Appl. Catal.*, 17 (1985) 141-154

[84] T. Inui, Y. Makino, F. Okazumi, A. Miyamoto, « Effective Conversion of Paraffins to Aromatics on Pt Ion-Exchanged Ga- and Zn-Silicates », *Studies in Surface Science and Catalysis*, 37 (1988) 487-494

[85] A. Smiešková, E. Rojasová, P. Hudec, L. Šabo, Z. ĺidek, « Influence of the amount and the type of Zn species in ZSM-5 on the aromatisation of n-hexane », *Studies in Surface Science and Catalysis*, 142 (2002) 855-862

[86] J. Kanai et N. Kawata, « Aromatization of n-hexane over ZnO/H-ZSM-5 catalysts », *J. Catal.*, 114 (1988) 84-290

[87] V. B. Kazansky, L. M. Kust, A. Y. Khodaroy, « On the nature of active sites for dehydrogenation of satured hydrocarbons in HZSM-5 zeolites modified by zinc and gallium oxides », *Zeolites: Facts, Figures, Future* (1989) 1173-1182

[88] O. V. Chetina, T. V. Vasina, V. V. Lunin, « Aromatization of ethane over Pt,Ga/HZSM-5 catalyst and the effect of intermetallic hydrogen acceptor on the reaction », *Appl. Catal. Gen.*, 131 (1995) 7-14

[89] N. M. Al-Otaibi et G. Hutchings, « Aromatization of Isobutene Using H-ZSM-5/Oxide Composite Catalysts », *Catal. Lett.*, 134 (2010) 191-195

[90] M. Tian, T. Q. Zhao, P. L. Chin, B. S. Liu, et A. S.-C. Cheung, « Methane and propane co-conversion study over zinc, molybdenum and gallium modified HZSM-5 catalysts using time-of-flight mass-spectrometry », *Chem. Phys. Lett.*, 592 (2014) 36-40

[91] A. Hagen et F. Roessner, « Conversion of ethane into aromatic hydrocarbons on zinc containing ZSM-5 zeolites — role of active centers », *Studies in Surface Science and Catalysis*, 98 (1995) 182-183

[92] J. Liu, N. He, W. Zhou, M. Shu, L. Lin, J. Wang, R. Si, G. Xiong, Q. Xin, H. Guo « *Operando* dual beam FTIR spectroscopy unravels the promotional effect of Zn on HZSM-5 in iso-butane aromatization », *Catal. Sci. Technol.*, 9 (2019) 1609-1620

[93] A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, D. Freude, A. G. Stepanov, « Propane Aromatization on Zn-Modified Zeolite BEA Studied by Solid-State NMR in Situ », *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 12681-12688

[94] Y. Kolyagin, V. Ordomsky, Y. Khimyak, A. Rebrov, F. Fajula, I. Ivanova, « Initial stages of propane activation over Zn/MFI catalyst studied by in situ NMR and IR spectroscopic techniques », *J. Catal.*, 238 (2006) 122-133

[95] E. Iglesia et J. E. Baumgartner, « Hydrogen transfer and activation of propane and methane on ZSM5-based catalysts », *Catal. Lett.*, 21(1993) 1993

[96] J. A. Biscardi et E. Iglesia, « Structure and function of metal cations in light alkane reactions catalyzed by modified H-ZSM5 », *Catal. Today*, 31 (1996) 207-231

[97] J. A. Biscardi, G. D. Meitzner, E. Iglesia, « Structure and Density of Active Zn Species in Zn/H-ZSM5 Propane Aromatization Catalysts », *J. Catal.*, 179 (1998) 192-202

[98] J. A. Biscardi et E. Iglesia, « Reaction Pathways and Rate-Determining Steps in Reactions of Alkanes on H-ZSM5 and Zn/H-ZSM5 Catalysts », *J. Catal.*, 182 (1999) 117-128

[99] J. A. Biscardi et E. Iglesia, « Non-oxidative reactions of propane on Zn/Na-ZSM5 », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 5753-5759

[100] H. Berndt, G. Lietz, B. Lücke, J. Völter, « Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics I. Acidity and activity », *Appl. Catal. Gen.*, 146 (1996) 351-363

[101] H. Berndt, G. Lietz, J. Völter, « Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics II. Nature of the active sites and their activation », *Appl. Catal. Gen.*, 146 (1996) 365-379

[102] E. M. El-Malki, R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler, « Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 Cavities by Sublimation: Identification of Acid Sites », *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4611-4622

[103] L. Lin, X. Zhang, N. He, J. Liu, Q. Xin, H. Guo, « Operando Dual Beam FTIR Study of Hydroxyl Groups and Zn Species over Defective HZSM-5 Zeolite Supported Zinc Catalysts », *Catalysts*, 9 (2019) 100-116

[104] I. V. Asaftei, N. C. Lungu, M. L. Birsa, L. G. Sarbu, M. Ignat, I. G. Sandu, « Conversion of Light Hydrocarbons From Petroleum Refining Processes Over Zn-HZSM-5 (Nitrate) and Zn-HZSM-5 (Acetate) Catalyst », *Rev. Chim (Bucharest)*, 67 (2016) 1523-1528

[105] I. V. Asaftei, N. C. Lungu, I. G. Sandu, A. F. Spac, M. Ignat, « Performance of MFI Zeolite Catalysts in n-heptane Conversion Reaction Test », *Rev. Chim (Bucharest)*, 69 (2018) 2420-2424

[106] V. B. Kazansky, « State and properties of ion-exchanged cations in zeolites: 1. IR spectra and chemical activation of adsorbed molecular hydrogen », *Kinet. Catal.*, 55 (2014) 492-501

[107] S. Triwahyono, A. A. Jalil, R. R. Mukti, M. Musthofa, N. A. M. Razali, M. A. A. Aziz, « Hydrogen spillover behavior of Zn/HZSM-5 showing catalytically active protonic acid sites in the isomerization of n-pentane », *Appl. Catal. Gen.*, 407 (2011) 91-99

[108] E. G. Derouane, J. P. Gilson, J. B. Nagy, «Adsoprtion and conversion of ethylene on H-ZSM-5 zeolite studied by ^{13}C NMR spectroscopy », *Journal of molecular Catalysis*, 10 (1981) 331-340

[109] O. V. Bragin, A. V. Preobrazhenskii, A. L. Liberman, « Catalytic cyclotrimerization of ethylene to benzene », *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 23 (1974) 2654-2659

[110] O. V. Bragin, T. V. Vasina, A. V. Preobrazhenskii, « Catalytic aromatization of ethylene and ethane », *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 33 (1984) 56-63

[111] V. N. Romannikov et K. G. Ione, « Sequence of stages in the aromatization of ethylene on high-silicon zeolites », *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, 35 (1986) 352-1356

[112] D. B. Lukyanov, N. S. Gnep, M. R. Guisnet, « Kinetic modeling of ethene and propene aromatization over HZSM-5 and GaHZSM-5 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 223-234

[113] C. Zhang, G. Kwak, Y. J. Lee, K. W. Jun, R. Gao, H. G. Park, S. Kim, J. E. Min, S. C. Kang, G. Guan, « Light hydrocarbons to BTEX aromatics over hierarchical HZSM-5: Effects of alkali treatment on catalytic performance », *Microporous Mesoporous Mater.*, 276 (2019) 292-301

[114] P. Qiu, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, « Characterization of Ga/ZSM-5 for the catalytic aromatization of dilute ethylene streams », *Catal. Lett.,* 52 (1998) 37-42

[115] V. R. Choudhary, S. Banerjee, D. Panjala, « Influence of Temperature on the Product Selectivity and Distribution of Aromatics and C8 Aromatic Isomers in the Conversion of Dilute Ethene over H-Galloaluminosilicate (ZSM-5 type) Zeolite », *J. Catal.*, 205 (2002) 398-403

[116] V. R. Choudhary, S. Banerjee, D. Panjala, « Product distribution in the aromatization of dilute ethene over H-GaAlMFI zeolite: effect of space velocity », *Microporous Mesoporous Mater.*, 51 (2002) 203-210

[117] V. R. Choudhary, P. Devadas, S. Banerjee, et A. K. Kinage, « Aromatization of dilute ethylene over Ga-modified ZSM-5 type zeolite catalysts », *Microporous Mesoporous Mater.*, 47 (2001) 253-267

[118] F. Solymosi et A. Szöke, « Study of the reactions of ethylene on supported Mo2C/ZSM-5 catalyst in relation to the aromatization of methane », *Studies in Surface Science and Catalysis*, 119 (1998) 355-360

[119] M. Hsieh, Y. Zhou, H. Thirumalai, L. C. Grabow, J. D. Rimer, « Silver-Promoted Dehydroaromatization of Ethylene over ZSM-5 Catalysts », *ChemCatChem*, 9 (2017) 1675-1682

[120] X. Chen, M. Dong, X. Niu, K. Wang, G. Chen, W. Fan, J. Wang, Z. Qin, « Influence of Zn species in HZSM-5 on ethylene aromatization », *Chin. J. Catal.*, 36 (2015) 880-888

[121] W. M. Cross Jr, D. T. Shay, R. C. Zhang, F. Zhang, Invista North America S.A.R.L., « US20180258352 A1 - Process for the aromatization of dilute ethylene », 2018

[122] W. M. Cross Jr, D. T. Shay, R. C. Zhang, F. Zhang, Invista North America S.A.R.L., « US20170044446 A1 - Process for the aromatization of dilute ethylene », 2017

[123] R. Le Van Mao, L. A. Dufresne, J. Yao, Y. Yu, « Effects of the nature of coke on the activity and stability of the hybrid catalyst used in the aromatization of ethylene and n-butane », *Appl. Catal. Gen.*, 164 (1997) 81-89

[124] C. Zhang, G. Kwak, Y. J. Lee, K. W. Jun, R. Gao, H. G. Park, S. Kim, J. E. Min, S. C. Kang, G. Guan,., « Light hydrocarbons to BTEX aromatics over Zn-modified hierarchical ZSM-5 combined with enhanced catalytic activity and stability », *Microporous Mesoporous Mater.*, 284 (2019) 316-326

[125] K. Arishtirova, Chr. Dimitrov, K. Dyrek, K.-Hz. Hallmeier, Z. Popova, S. Witkowski, « Influences of copper on physico-chemical and catalytic properties of ZSM-5 zeolites in the reaction of ethene aromatization », *Appl. Catal. Gen.*, 81 (1992) 15-26

[126] T. Liang, H. Toghiani, Y. Xiang, « Transient Kinetic Study of Ethane and Ethylene Aromatization over Zinc-Exchanged HZSM-5 Catalyst », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57 (2018) 15301-15309

Chapitre II :
Partie expérimentale

1 Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs (x%mM/HZSM-5) sont préparés soit à partir de zéolithe soit à partir d'une silice-alumine (Tableau 1). Les supports sont calcinés à 500°C sous 60 mL.min^{-1} d'air pendant 12 heures dans un four à moufle avant d'être modifiés.

Tableau 1 : Liste des supports utilisés.

Code IZA	Référence commerciale	Si/Al	Cation
MFI	CBV 8014	40	NH_4^+
MFI	CBV 3042E	15	NH_4^+
MFI	CBV 1502	75	H^+
MFI nano	HCZP90	45	H^+
FAU	CVB500	2,5	NH_4^+
MOR	-	21	H^+
BEA	CP814E	12	NH_4^+
Silice-Alumine	SIRAL 40	0,3	-

1.1 Méthodes d'imprégnation

1.1.1 Imprégnation par voie humide

Le métal est introduit sur le support par imprégnation voie humide c'est-à-dire en excès de solvant. Le support est humidifié avec 50 mL d'eau ultra pure. Dans un même temps le sel précurseur du métal est dissous dans 10 mL d'eau ultra-pure et cette solution est mélangée au support sous agitation à 60°C durant 30 minutes. Le mélange est placé dans un évaporateur rotatif afin d'éliminer l'eau. Cette évaporation est effectuée sous vide à 45-50°C. Le solide est alors séché à 120°C dans une étuve pendant une nuit. La teneur en métal varie entre 0,5 et 8% massique. Un autre catalyseur a été préparés dans les même conditions avec comme support la zéolithe ZSM-5 (40) sous forme sodique.

1.1.2 Imprégnation par voie séche

Le catalyseur est préparé par imprégnation d'une quantité de zinc désirée par voie sèche à température ambiante avec un rapport masse zéolithe/volume de la solution de 1.

1.1.3 Par échange ionique

Préparation de la zéolithe NaZSM-5 (40)

La zéolithe NaZSM-5 est préparée par échange ionique à partir de la forme ammonium de la zéolithe ZSM-5. Une quantité de zéolithe commerciale est introduite dans un ballon avec une solution de nitrate de sodium de concentration 10 fois supérieure à la capacité d'échange de la zéolithe. Le rapport masse zéolithe/volume de la solution est de 0,02 g.mL^{-1}. Le mélange est vivement agité

pendant 12 heures à température ambiante. Ensuite, le mélange est filtré sur un fritté de porosité N°3 puis lavé à l'eau UP. L'échange est réalisé plusieurs fois pour avoir un taux d'échange maximum.

Echange cationique de zinc avec la zéolithe parent ZSM-5 de référence CBV 8014 sous forme sodique

Le catalyseur Zn/NaZSM-5 (40) (EC) est préparé par échange cationique entre une solution de sel précurseur de nitrate de zinc de concentration de 0,015 M et la zéolithe ZSM-5 sous forme sodique préalablement préparée (confère ci-dessus) à 80°C pendant 12 h. Le rapport masse zéolithe/volume de la solution est de 0,05 $g.mL^{-1}$.

Echange cationique de zinc avec la zéolithe parent ZSM-5 de référence CBV 8014 sous forme ammonium

Le catalyseur Zn-ZSM5 (40) (EC) est préparé par échange cationique entre une solution de sel précurseur de nitrate de zinc de concentration de 0,024 M avec la zéolithe ZSM-5 sous forme ammonium à 80°C pendant 2 h. Ensuite, le mélange est filtré sur un fritté de porosité N°3 puis lavé à l'eau UP. L'échange est réalisé trois fois. Le rapport masse zéolithe/volume de la solution est de 0,02 $g.mL^{-1}$.

1.2 Traitement thermique

Tous les catalyseurs préparés sont séchés à l'étuve à 120°C pendant 12 h. Tous les supports et tous les catalyseurs modifiés sont calcinés à 500°C (5°C/min) sous air avec un débit de 60 mL/min pendant 12 heures.

2 Caractérisations des catalyseurs

2.1 Propriétés texturales

2.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Elle permet d'identifier la nature, la structure et la pureté des matériaux synthétisés.

2.1.1.1 Principe

Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance inter-réticulaire d_{hkl}. Du fait de la périodicité de leur

structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans hkl sous un certain angle d'incidence θ_{hkl}, il y a diffraction du faisceau (Figure 1).

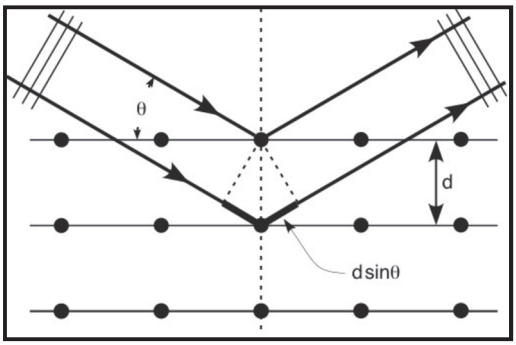


Figure 1 : Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.

Le principe est basé sur la loi de Bragg (Equation 1) qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence.

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \qquad \text{(Equation 1)}$$

avec

d_{hkl} = distance inter-réticulaire (Å) $\quad$ θ_{hkl} = angle d'incidence (°)

n = ordre de diffraction $\quad$ λ = longueur d'onde des rayons X (Å)

2.1.1.2 Mode opératoire

L'analyse du solide s'effectue avec un diffractomètre Emperian Panalytical utilisant la radiation CuKα (λ = 1,5406 Å) comme rayon incident, obtenue en appliquant un voltage de 45 kV et une intensité de 40 mA sur une anode en cuivre. Dans le but d'éliminer la radiation CuKβ et d'éventuels phénomènes de fluorescence, un monochromateur en graphite est utilisé.

L'acquisition des données s'effectue pour un 2θ compris entre 5° et 70° avec un pas de 0,016°. La durée d'acquisition d'un pas est de 300 secondes. Les diffractogrammes sont ensuite exploités avec le logiciel SCORE Plus. L'identification des phases se fait à partir de la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

2.1.2 Adsorption/désorption d'azote à -196,15°C

Cette technique permet d'accéder aux propriétés texturales du catalyseur. Il est possible de comparer différentes caractéristiques telles que les volumes poreux, total et microporeux, ainsi que les surfaces externes et BET.

2.1.2.1 Appareillage

Ces analyses sont réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2000 piloté par un microordinateur schématisé par la Figure 2.

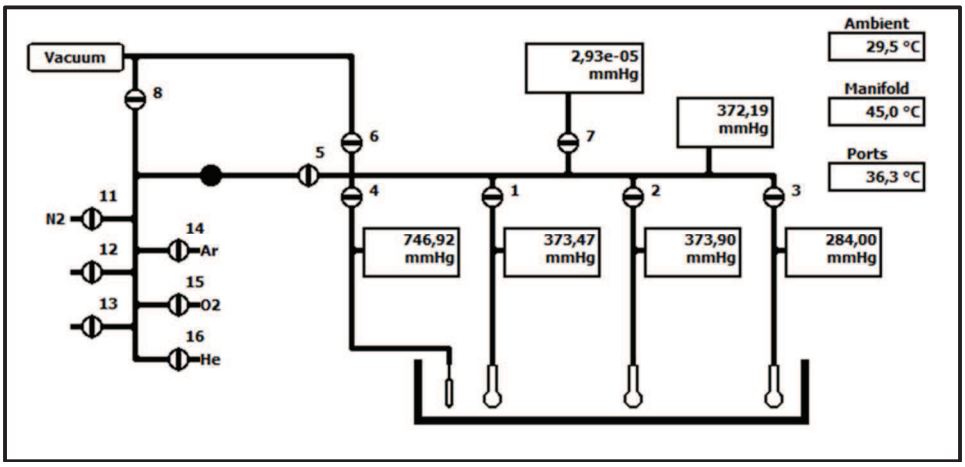


Figure 2 : Schéma du montage pour l'analyse d'adsorption/désorption d'azote à -196,15°C.

2.1.2.2 Principe

L'échantillon est dégazé sous vide secondaire (10^{-3} mmHg) pendant une heure à 90°C puis pendant 4h à 350°C afin d'éliminer les espèces physisorbées. Ensuite l'échantillon est placé dans un bain d'azote liquide (-196,15°C), puis des incréments de doses de N_2 (8 cm^3) sont injectés sur le matériau. A chaque dose injectée, la pression à l'équilibre est mesurée, correspondant alors à un point de l'isotherme d'adsorption. L'adsorption s'effectue jusqu'à une pression partielle en N_2 égale à 0,99. Concernant la désorption, une pression partielle est fixée, puis le volume de N_2 désorbé est mesuré à l'équilibre. Cette opération est réalisée pour des pressions partielles décroissantes de 0,99 à 0,15.

Pour les échantillons cokés, le vide se fait à 150°C pendant 1 heure minimum.

2.1.2.3 Exploitations des résultats

Le volume poreux total est calculé pour une pression partielle P/P_0 égale à 0,98 d'après l'Equation 2.

$$V_{total}(cm^3.g^{-1}) = \frac{M \times V_a max}{V_{molaire} \times \rho_{N_2}} \qquad \text{(Equation 2)}$$

avec

M ($g.mol^{-1}$) = masse molaire de N_2 — $V_{molaire}$ ($cm^3.g^{-1}$) = Volume molaire d'un gaz

ρ_{N2} ($g.cm^{-3}$) = masse volumique de N_2 — V_a max ($cm^3.g^{-1}$) = Volume maximum d'azote adsorbé

V^a représente le volume adsorbé mesuré et V_m^a le volume adsorbé à la monocouche exprimé en $cm^3.g^{-1}$ déterminé à partir de la théorie BRUNAUER, EMMETT et TELLER pour des pressions relatives (P/P_0) comprises entre 0,03 et 0,16 modélisée par l'Equation 3.

$$\frac{P/P_0}{V^a(1-P/P_0)} = \frac{C-1}{C \times V_m^a} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{C \times V_m^a} \qquad \text{(Equation 3)}$$

Ainsi, il est possible de déterminer la surface spécifique (surface BET) correspondant à 4,35 fois le volume adsorbé de la monocouche V_m^a exprimé en mètre carré par gramme ($m^2.g^{-1}$).

La surface externe ($m^2.g^{-1}$) et le volume microporeux ($m^3.g^{-1}$) sont déterminés par l'exploitation de la méthode t-plot (Figure 3).

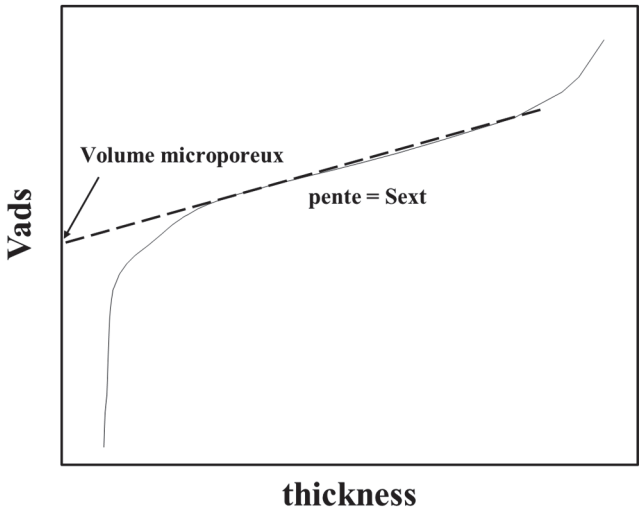


Figure 3 : Exemple d'isotherme d'adsorption.

2.1.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission (MET) permet d'observer les caractéristiques structurales et micro-texturales des catalyseurs avec une résolution de l'ordre de l'angström.

Un faisceau d'électrons extrait d'un filament par chauffage est accéléré par une forte tension de l'ordre de 200 kV. Ce dernier est focalisé par un système de lentilles magnétiques en série puis interagit avec l'échantillon formant ainsi une image observable par un détecteur spécifique. Dans notre cas, l'appareil d'analyse est un JEOL 2100 utilisant un filament LaB_6.

Un pointe de spatule de catalyseur est dispersée dans de l'éthanol absolu sous ultrasons. Ensuite une goutte de cette solution est déposée sur une grille en cuivre recouverte préalablement d'une membrane carbone et est séchée à l'air ambiant. L'échantillon est ensuite placé dans le microscope pour analyse.

2.1.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de produire des images tridimensionnelles de la surface d'un échantillon avec une résolution de l'ordre du nanomètre.

Cette technique repose principalement sur la détection d'électrons secondaires émergeant de la surface d'un matériau sous l'effet d'un faisceau d'électrons primaire balayant la surface de l'échantillon. Comme pour le MET, le faisceau d'électrons est créé par chauffage d'un filament. L'appareil utilisé est un JEOL 7900F équipé d'un filament en tungstène.

L'échantillon est déposé directement sur un plot en aluminium, fixé avec de l'adhésif en carbone puis placé dans le microscope pour analyse.

2.1.5 Résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 (RMN MAS)

L'objectif de cette analyse est de savoir si l'imprégnation de zinc sur la zéolithe HZSM-5 a modifié l'environnement de l'aluminium c'est-à-dire s'il est tétra ou hexacoordoné.

Les échantillons sont analysés par RMN MAS de l'aluminium 27, en sonde CPMAS 4 mm sur le spectromètre Avance 400 (v = 12 kHz). Les spectres sont obtenus dans des conditions sélectives et quantitatives (angle d'impulsion $\pi/12$) avec un champ radio-fréquence de 2 W. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à $Al(NO_3)_3$, δ = 0 ppm. Le temps de recyclage est de 0.5 s permettant des analyses quantitatives.

Les analyses RMN ont été réalisés au service d'analyse de l'IFPEN.

2.2 Propriétés acides

2.2.1 Thermodésorption d'ammoniac programmée (TPD-NH_3)

Cette technique permet de déterminer l'acidité totale ainsi que la force des sites d'un catalyseur solide mais sans différencier les types de sites acides.

2.2.1.1 Principe

Il s'agit de fournir de l'énergie thermique à un matériau solide dans le but de désorber les molécules d'ammoniac présentes à sa surface. La température à laquelle chaque molécule se désorbe est caractéristique de son énergie de liaison avec le solide et donc de sa force acide.

2.2.1.2 Mode opératoire

400 mg de catalyseur sont chargés dans un microréacteur U en quartz à flux continu, placé dans un four comme le montre la Figure 4. Préalablement, les échantillons sont prétraités à 100°C pendant 1 heure sous He (30 $mL.min^{-1}$), puis sous air (30 $mL.min^{-1}$) à 500°C pendant 1 heure. Après refroidissement à 50°C, les échantillons sont saturés avec de l'ammoniac pendant 45 min puis chauffés sous hélium (30 $mL.min^{-1}$) jusqu'à 550°C (5°$C.min^{-1}$) en respectant un palier à 100°C pendant 2 heures afin d'éliminer l'ammoniac physisorbé. La quantité d'ammoniac désorbée est suivie grâce à un détecteur TCD. Les mesures sont faites entre 50 et 550°C.

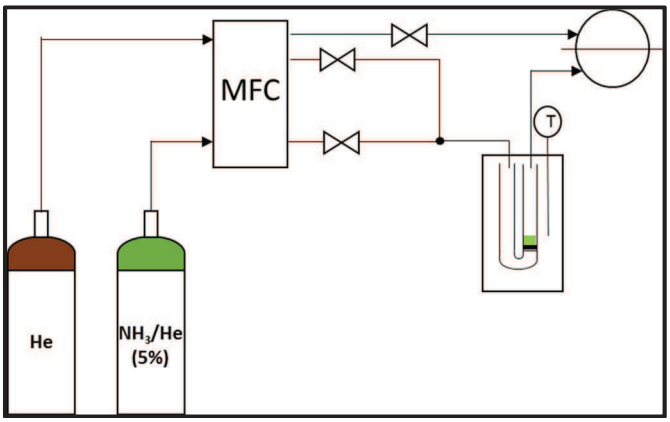


Figure 4 : Schéma du montage pour la TPD d'ammoniac.

2.2.1.3 Traitement des résultats

Le logiciel pilote permet le suivi et l'enregistrement des données du signal TCD en fonction du temps et de la température qui sont ensuite traitées informatiquement (Excel et Origin).

2.2.2 Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF) : détermination et quantification des sites acides de Brönsted et de Lewis.

2.2.2.1 Principe

L'adsorption de pyridine suivie par infrarouge permet d'étudier les interactions entre la zéolithe et la molécule de pyridine et donc de quantifier distinctement les sites de Lewis et de Brønsted du matériau. L'interaction entre la pyridine et les sites du support acide fait apparaître des bandes dans la région IR entre 1400 et 1700 cm^{-1} caractéristiques d'une part des ions pyridinium formés sur les sites de Brønsted (PyH^+ : 1490, 1545 et 1640 cm^{-1}) et d'autre part des sites de Lewis (PyL : 1455, 1490 et 1600-1630 cm^{-1}) qui se coordonnent à la pyridine (Figure 5).

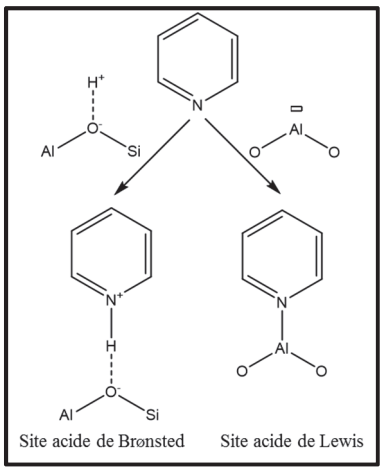


Figure 5 : Coordination de la pyridine entre un site acide de Brønsted ou de Lewis.

2.2.2.2 *Appareillage*

Les analyses sont réalisées sur un banc utilisant un spectromètre Nicolet 6700 de Thermo Scientific pouvant balayer une plage de nombre d'ondes de 1100 à 4000 cm^{-1} avec une résolution optique de 2 cm^{-1} (Figure 6).

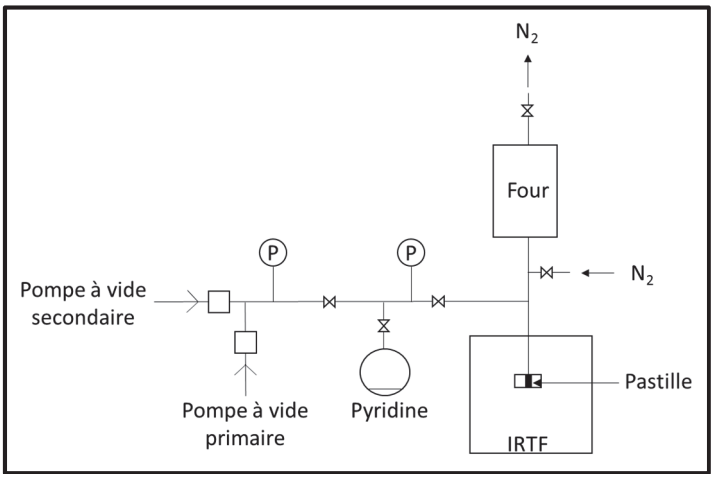


Figure 6 : Schéma du montage pour analyse infrarouge.

2.2.2.3 *Mode opératoire*

Tout d'abord, environ 20 mg d'échantillon sont compressés à l'aide d'une presse hydraulique (0,5 tonnes.cm^{-2}). La pastille formée est placée dans une cellule en pyrex munie d'un système de vide. Le système est ensuite dégazé 1 heure à 500°C sous flux d'azote ou d'hydrogène (100 mL.min^{-1}) puis refroidi à 200°C. Un vide primaire puis secondaire sont par la suite effectués pendant 1 heure et enfin la pyridine est envoyée sur le catalyseur (1,5 mbar) pendant 5 min à 150°C et évacuée pendant une heure. Un premier spectre IR est enregistré avant adsorption de pyridine et d'autres après désorption de la pyridine à des températures croissantes allant de 150 à 450°C.

2.2.2.4 *Exploitation des résultats*

Le spectre infrarouge brut avant interaction de la pyridine avec le catalyseur permet notamment de caractériser les liaisons OH liées aux atomes tétraédriques de réseau de la zéolithe dans la région entre 3200 et 3900 cm^{-1}. Les silanols (Si-OH) internes sont identifiées à 3735 cm^{-1}, les silanols externes à 3745 cm^{-1} et les aluminiums extraréseaux (Al-OH) à 3660 cm^{-1} et 3780 cm^{-1}. De plus, la bande à 3612 cm^{-1} et la large bande entre 3300-3500 cm^{-1} sont respectivement caractéristiques des OH pontés et des nids hydroxyles.

Les quantités en sites acides de Bronsted et de Lewis sont calculées avec la loi de Beer-Lambert en utilisant respectivement les surfaces des bandes à 1545 et 1455 cm^{-1}, leurs coefficients d'extinction molaires respectifs (1,13 et 1,28 cm.μmol^{-1}), la surface de la pastille et la masse de cette dernière (Equation 4).

$$Q = \frac{A \times z}{\varepsilon \times m} \qquad \text{(Equation 4)}$$

avec

Q : quantité de site acide (µmol.g^{-1}) Ɛ : coefficient d'extinction (cm.µmol^{-1})

A : aire du pic (cm^{-1}) z : surface de la pastille (cm²)

m : masse de catalyseur (g)

2.3 Identification des espèces de zinc sur les catalyseurs bifonctionnels Zn/H-ZSM5

2.3.1 ICP-OES

La composition chimique élémentaire des catalyseurs est obtenue par spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma par induction (ICP-OES). Cette technique permet de déterminer le pourcentage massique réel des éléments du catalyseur.

2.3.1.1 Principe

L'ICP-OES est une technique d'analyse basée sur le principe d'émission atomique. L'échantillon est ionisé par un plasma. Le retour à l'état fondamental des atomes s'accompagne d'une émission de photons à une certaine longueur d'onde caractéristique d'un élément (Figure 7). L'intensité de la radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément.

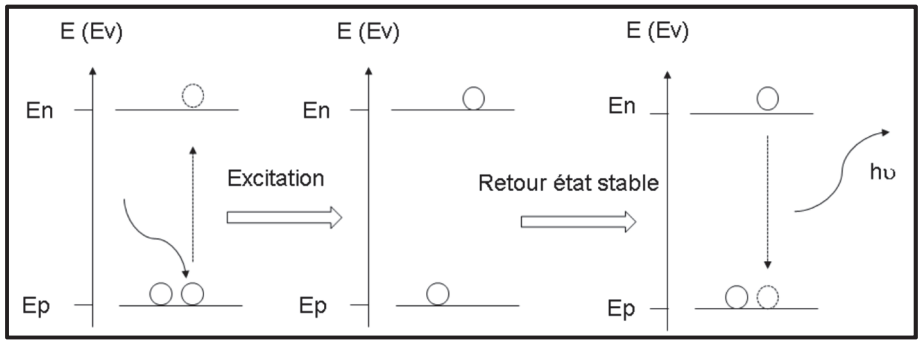


Figure 7 : Schéma du phénomène d'émission de photons.

Ce phénomène est schématisé par la relation de Plank-Einstein (Equation 5).

$$En - Ep = h \times \upsilon = hc/\lambda \qquad \text{(Equation 5)}$$

avec

h : constante de Planck (6,63 x 10-34 J.s) c : célérité de la lumière (3,10^{8} m.s^{-1})

υ : fréquence (Hz), λ : longueur d'onde (m)

2.3.1.2 Mode opératoire

Les échantillons solides subissent plusieurs attaques acides successives en ajoutant 2 mL d'acide fluorhydrique (40%) avec 4 mL d'acide nitrique (69%) et 2 mL d'acide chlorhydrique (37%). Le mélange est ensuite mis dans un bécher en téflon et minéralisé dans un four à micro-ondes. Ensuite, 6 mL d'une solution saturée d'acide borique sont ajoutés par millilitre d'acide fluorhydrique à

l'échantillon qui est à nouveau traité par micro-ondes avant l'analyse. Les mesures sont enfin réalisées sur un spectromètre Perkin Elmer 2000 DV.

2.3.2 Spectrométrie ultraviolet-visible (UV-VIS)

Cette technique spectrométrique permet de mesurer l'intensité lumineuse diffusée par un échantillon sous forme de poudre lorsque ce dernier est soumis à un rayonnement lumineux avec une longueur d'onde allant de 200 à 800 nm.

L'analyse est effectuée sur un spectromètre UV-visible Agilent cary 5000 équipé d'une mante religieuse afin de travailler en réflexion diffuse. La source lumineuse est une lampe au deutérium pour des longueurs d'ondes allant de 200 à 350 nm et une lampe tungstène halogène pour des longueurs d'ondes allant de 350 à 800 nm. Les catalyseurs analysés sont de type Zn/H-ZSM5. Avant toute analyse de l'échantillon, un blanc est effectué avec du $BaSO_4$. L'intensité lumineuse est mesurée tous les nanomètres.

Cette technique nous a permis de mettre en évidence différentes espèces de zinc sans les quantifier.

2.3.3 Spectroscopie Raman

Cette technique de spectroscopie est basée sur le phénomène de diffusion inélastique des photons d'une source lumineuse. Cette diffusion de photons est caractéristique d'un matériau.

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un microscope confocal Raman HORIBA JOBIN YVON Labram HR800UV équipé d'un détecteur CCD refroidi par effet Peltier. La longueur d'onde excitatrice produite par un laser He-Ne (Melles Griot) est de 632,8 nm. La puissance laser délivrée à l'échantillon est de 3 mW. L'appareil est équipé d'un microscope confocal Olympus qui permet de travailler en rétrodiffusion. Un réseau de diffraction à 1800 traits.mm^{-1} est utilisé et l'ouverture du trou confocal est de 200 µm. La résolution spectrale est de 0,5 cm^{-1}. Le spectromètre est calibré avec un échantillon de silicium. Le logiciel LabSpec 5 permet l'acquisition et le traitement des résultats.

2.3.4 Réduction en température programmée (TPR–H_2)

Cette technique est utilisée pour différencier les espèces présentes sur le catalyseur selon leur réductibilité. De plus, il est possible de quantifier l'hydrogène consommé par l'échantillon sous l'effet de la température par adsorption d'un mélange réducteur (1%H_2/Ar).

L'échantillon est introduit dans un réacteur en U, puis l'ensemble est placé dans un four. La Figure 8 montre le protocole expérimental.

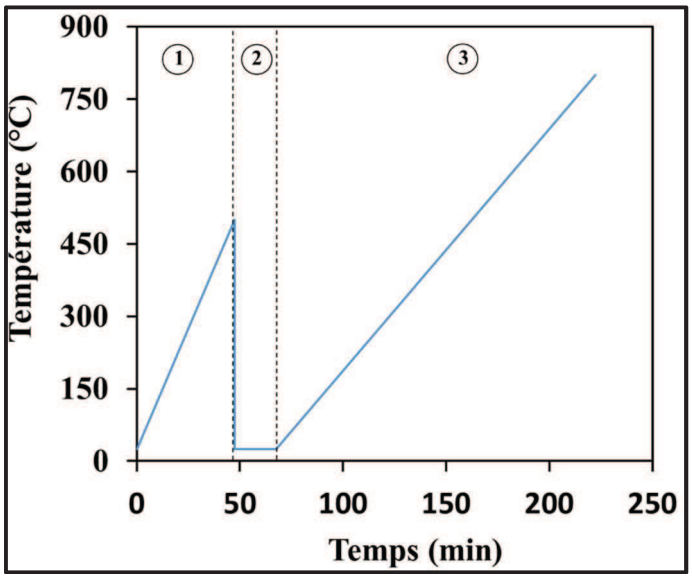


Figure 8 : Protocole de la réduction à température programmée.

1 : prétraitement sous 30 mL.min^{-1} d'O_2, 5°C/min
2 : refroidissement et stabilisation du TCD sous 30 mL.min^{-1} d'argon
3 : réduction à température programmée sous 30 mL.min^{-1} d'un mélange 1%H_2/Ar, 5°C/min

La consommation d'hydrogène est analysée par spectrométrie de masse. Dans notre cas, un catalyseur bifonctionnel Zn/HZSM-5 a été caractérisé par cette technique afin d'étudier la réductibilité des espèces de zinc présents sur le catalyseur.

3 Test catalytique

3.1 Réaction en réacteur continu de type piston

3.1.1 Calcul des paramètres des tests

Calcul du temps de contact (tc) et de la Vitesse Volumétrique Horaire (VVH)

Le temps de contact (t_c) est un paramètre qui caractérise le temps de présence du gaz par rapport au catalyseur. L'équation 6 permet de déterminer ce dernier.

$$t_c\ (s) = \frac{\mathrm{V_{cat}}}{\mathrm{D_{N_2+C_2H_4}}} \times 60 \qquad \text{(Equation 6)}$$

où Vcat est en mL et le débit du mélange est en mL.min^{-1}.

La vitesse volumétrique horaire (VVH) correspond à l'inverse du temps de contact (Equation 7).

$$VVH\ (h^{-1}) = \frac{1}{t_c} = \frac{D_{N_2+C_2H_4}}{V_{cat}} \times\ 60 \qquad \text{(Equation 7)}$$

La vitesse spatiale pondérale (PPH) représente le débit massique de réactif sur la masse de catalyseur (Equation 8).

$$PPH\ (h^{-1}) = \frac{D_{C_2H_4}}{m_{cat}} \qquad \text{(Equation 8)}$$

Calcul des paramètres du système d'écoulement

Deux paramètres essentiels sont déterminés afin de vérifier les conditions d'écoulement piston : le rapport L/dp > 50 et D/dp > 10

où

L = longueur du lit catalytique dp = diamètres des particules

D = diamètre de la zone catalytique

Dans notre cas, L= 13 mm, dp = 0,3 mm et D = 8 mm. Ce qui donne L/dp = 43 et D/dp = 27. Dans nos conditions, le système d'écoulement est proche de celui piston.

3.1.2 Conditions expérimentales

Les tests catalytiques standard sont réalisés à 500°C à pression atmosphérique dans un réacteur droit à lit fixe. Le réactif gazeux ou liquide est dilué dans de l'azote afin d'obtenir 5% molaire dans le milieu (Tableau 2). Le débit gazeux standard a été établi à 100 mL.min^{-1} pour une masse de catalyseur de 200 mg. Avant le test catalytique, le catalyseur est tamisé pour obtenir une granulométrie comprise entre 0,2 et 0,4 mm.

Tableau 2 : Liste des réactifs et de leur débit volumique pendant un test catalytique.

Réactif	Liquide / Gazeux	Débit (mL.min^{-1})
Ethylène	gazeux	5
propylène	gazeux	5
iso-butène	gazeux	5
n-hexane	liquide	0,027
1-hexène	liquide	0,026
Cyclohexane	liquide	0,030
n-octane	liquide	0,029
1-octène	liquide	0,028

Avant réaction, le catalyseur est prétraité *in situ* sous azote ou sous hydrogène dans les conditions décrites sur la Figure 9. La durée du prétraitement peut être modifiée selon les besoins.

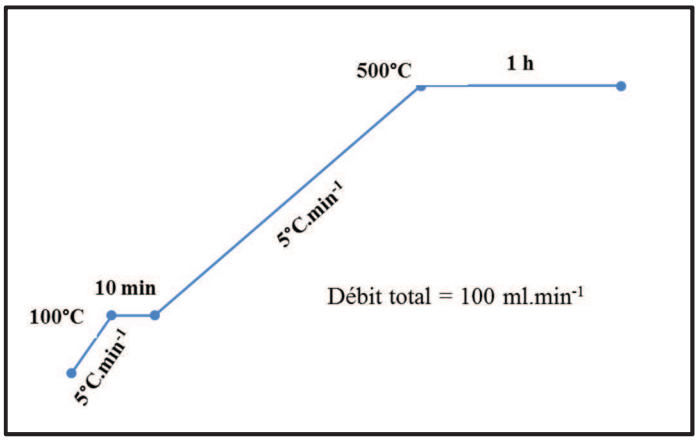


Figure 9 : Méthode de prétraitement du catalyseur avant chaque test catalytique.

Montage expérimental

Le schéma du montage est donné par la Figure 10. Les parties principales sont le système d'alimentation en réactif, un réacteur entouré d'un système de chauffage et un système analytique. Les tests catalytiques sont réalisés dans un réacteur tubulaire droit à lit fixe en quartz (diamètre intérieur = 7 mm) muni d'un puit thermométrique et placé dans un four.

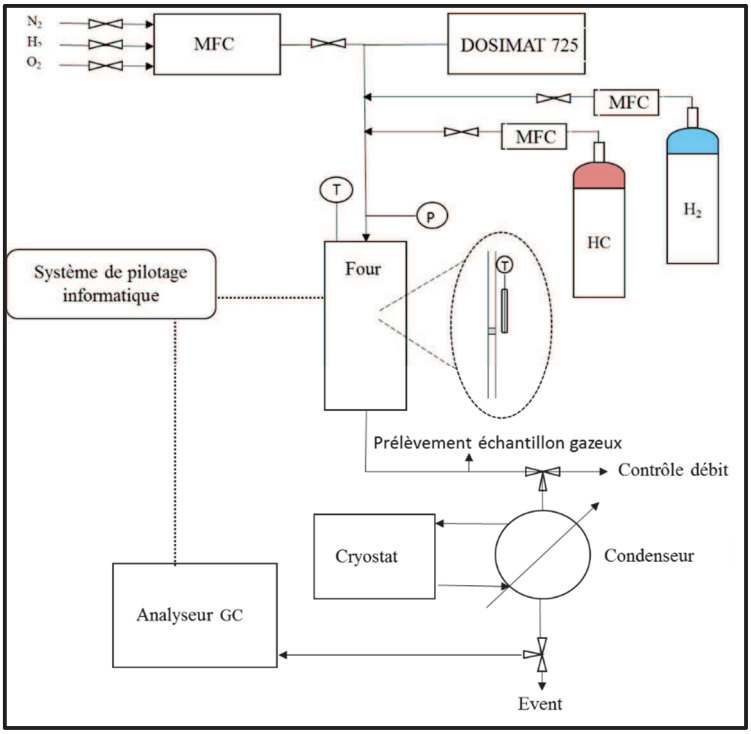


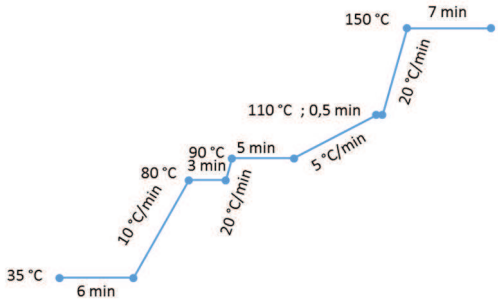
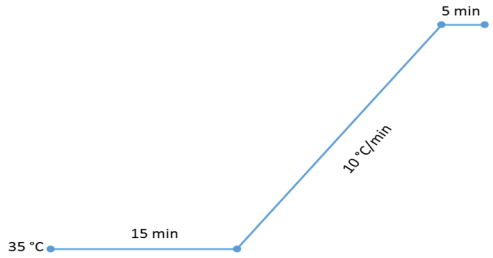
Figure 10 : Schéma du montage pour les tests catalytiques.

L'alimentation en gaz (O_2, N_2, H_2, C_2H_4) est contrôlée par un système de vannes et de débitmètres massiques « Bronkhorst ». Un système « by pass » permet de vérifier le débit gazeux total.

Système analytique

Les analyses des produits gazeux de réaction sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse fournie par l'IFPEN. Le système d'analyse utilisé est une GC « Varian CP-3800 munie de deux lignes d'analyses distinctes. La première permet une bonne séparation des hydrocarbures formés lors de la transformation de l'éthylène et comprend une colonne DB-1 (60 m x 0,25 mm x 1 µm) et un détecteur à ionisation de flamme (FID) chauffé à 275°C. La deuxième permet d'analyser l'hydrogène au cours de la réaction et est composée d'une colonne PoraPLOT Q-HT (25 m x 0,53 mm x 20 µm) et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) chauffé à 120°C. Pour séparer les xylènes, une colonne capillaire Br-Swax (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) a été montée sur la GC. Le tout est contrôlé par un ordinateur (logiciel Varian Star). Le **Tableau 3** regroupe les programmes du four de la GC pour l'analyse.

Tableau 3 : Méthodes d'analyses des produits de réaction.

Colonne	Injecteur	Programme four
DB-1 60 m x 0,25 mm x 1 µm Debit N_2 ($mL.min^{-1}$) : 5 PoraPLOT Q-HT 25 m x 0,53 mm x 20 µm Debit N_2 ($mL.min^{-1}$) : 3	1177 T°C = 250 Split (%) = 10 1177 T°C = 250 Split (%) = 30	
Br-SWax 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm Debit ($mL.min^{-1}$) : 3	1177 T°C = 250 Split (%) = 10	

3.2 Exploitation des résultats

3.2.1 Calcul de la conversion molaire et du rendement molaire en produits gazeux

La surface des pics chromatographiques issus du FID est proportionnelle à la masse de chaque produit et de réactif. Le calcul de la conversion est réalisé directement à partir de la surface des pics chromatographiques à un temps (t) de la réaction (Equation 9).

$$Conversion\ molaire\ (\%) = \frac{\frac{A_{réactif}^{sortie}}{nC_{réactif}}}{\sum \frac{A_i^{sortie}}{nC_i}} \times 100 \qquad \text{(Equation 9)}$$

Avec $A_{réactif}^{sortie}$ et A_i^{sortie} respectivement la surface du pic de réactif et d'un produit à un temps donné de la réaction. Et $nC_{réactif}$ et nC_i respectivement le nombre de carbone du réactif et d'un produit. Cette équation est valable puisque le bilan carbone est de 100%.

Le rendement molaire a été déterminée à partir de la surface des pics chromatographiques (A_x^{sortie}) en tenant compte du nombre d'atomes de carbone des produits (nC_i) afin d'obtenir approximativement une surface molaire (exemple propane ou propène : $A_x^{sorti}/3$). Le rendement molaire est donc calculé en divisant la surface molaire du produit par la somme des surfaces molaires des produits et du réactif à un temps donné de la réaction (Equation 10).

$$Rendement\ molaire\ (\%) = \frac{\frac{A_x^{sortie}}{nC_x}}{\sum \frac{A_i^{sortie}}{nC_i} + \frac{A_{réactif}^{sortie}}{nC_{réactif}}} \times 100 \qquad \text{(Equation 10)}$$

Le rendement molaire en hydrogène a été calculé en appliquant l'équation 11.

$$Rendement\ molaire\ H_2\ (\%) = \frac{[H_2]_{expérimentale}}{[H_2]_{thèorique}} \times 100 \qquad \text{(Equation 11)}$$

Où, $[H_2]_{expérimentale}$ (concentration en H_2) a été déterminée en utilisant un étalonnage de la réponse du TCD en fonction de la concentration en hydrogène. $[H_2]_{thèorique}$ a été déterminée en modélisant la réaction la plus simple pour obtenir un aromatique à partir du réactif.

Exemples :

Si le réactif de départ est l'éthylène, la réaction la plus simple pour obtenir un aromatique est la suivante (Figure 11) :

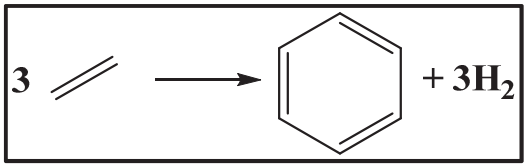


Figure 11 : Transformation de l'éthylène en benzène.

Le nombre de moles d'éthylène initial égal au nombre de moles d'hydrogène formées si la conversion est de 100%.

Si le réactif de départ est l'octane, la réaction la plus simple pour obtenir un aromatique est dans ce cas la suivante (Figure 12) :

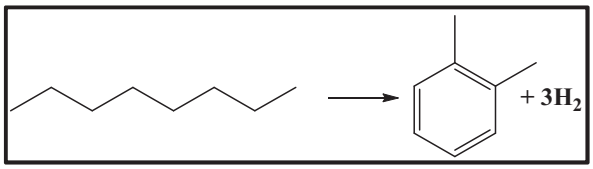


Figure 12 : Transformation du *n*-octane en xylène.

Le nombre de moles d'hydrogène formées si la conversion est de 100% est égal à 3 fois le nombre de moles d'octane initial.

3.2.2 Calcul de l'activité

Tout d'abord, le flux molaire d'éthylène est calculé de la manière suivante (Equation 12) :

$$D_{C_2H_4}(mol.h^{-1}) = \frac{1{,}013 \times 10^5 \times D_{C_2H_4}(ml.min^{-1}) \times 10^{-6} \times 60}{8{,}314 \times 298} \qquad \text{(Equation 12)}$$

Dans notre cas, le flux molaire d'éthylène est de 5% pour un débit total de 100 mL.min^{-1}, ce qui fait un débit molaire de réactif de 1,23.10^{-2} mol.h^{-1}.

Ensuite l'activité du catalyseur (a_t) est définie par l'équation suivante (Equation 13) :

$$a_0(mol.h^{-1}.g^{-1}_{catalyseur}) = \frac{D_{C_2H_4} \times \%Conversion}{masse\ de\ catalyseur} \qquad \text{(Equation 13)}$$

4 Etude de la désactivation

4.1 ATD/ATG : Détermination du pourcentage de coke après réaction

Cette technique permet de déterminer le pourcentage de coke présent sur le catalyseur après un test catalytique. L'appareil utilisé est un SDT Q600. Dans notre cas, le gaz utilisé est un mélange contenant 90% d'argon et 10% d'oxygène pour un débit total de 100 mL/min. Les conditions d'analyses sont décrites par la Figure 13. Le pourcentage de coke a été déterminé entre 260 et 700°C.

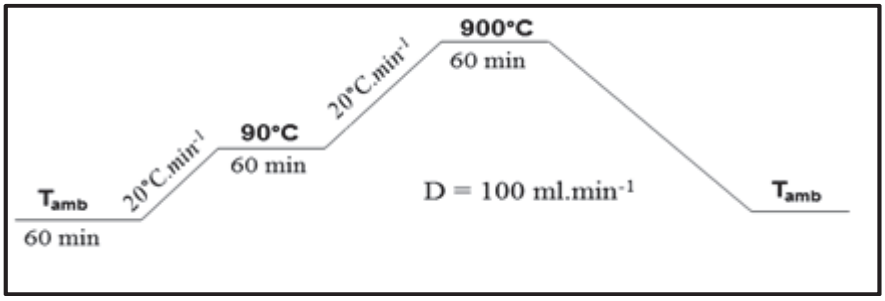


Figure 13 : Conditions du traitement thermique pour l'analyse du pourcentage massique de coke.

4.2 Extraction et identification des molécules de coke

4.2.1 Protocole d'extraction

500 mg de catalyseurs cokés sont mélangés avec 10 mL d'acide fluorhydrique aqueux (51%) pendant une heure dans un bécher en téflon. Ensuite 100 mL d'une solution saturée d'acide borique (H_3BO_3) sont ajoutés au mélange précédent, le tout agité pendant 1 h. Le pH de la solution est ensuite ajusté à 4 avec une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3). Puis, 10 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) sont ajoutés à la solution pour extraire les molécules organiques du coke. Après décantation, la phase organique est récupérée afin d'être analysée par GC-MS.

4.2.2 Analyse GC-MS

Les molécules organiques sont identifiées par GC-MS en utilisant une colonne capillaire HP-5 (30 m x 320 µm x 0,25 µm). Le protocole de la méthode d'analyse est décrit sur la Figure 14.

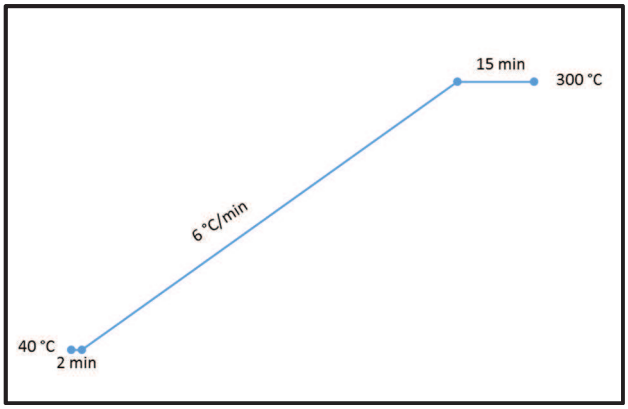


Figure 14 : Programmation du four de la chromatographie pour l'analyse GC-MS.

Les molécules ont été identifiées *via* la base de données du « National Institute of Standards and Technology » (NIST).

5 Réjuvénation et régénération

5.1 Test de réjuvénation

Le but de cette manipulation est de « rajeunir » le catalyseur en effectuant un balayage du catalyseur sous hydrogène après un test catalytique. Ensuite le catalyseur est à nouveau testé. Ainsi, cela permet d'observer un regain ou non d'activité catalytique. Deux cycles de réjuvénation ont été effectués après un premier test catalytique sur le catalyseur 3,6Zn40 (Figure 15). Les conditions de test sont les mêmes que celles décrites au paragraphe 3.1.2.

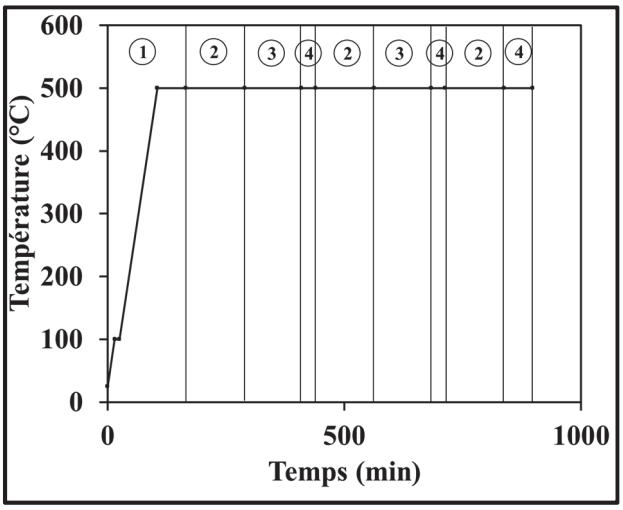


Figure 15 : Protocole expérimental pour le test de réjuvénation.

1 : prétraitement sous 100 mL.min^{-1} de N_2
2 : test catalytique dans nos conditions standard
3 : réjuvénation sous 100 mL.min^{-1} de H_2
4 : balayage sous 100 mL.min^{-1} de N_2

5.2 Test de régénération

Le test de régénération du catalyseur 3,6Zn40 est effectué après un test catalytique afin de déterminer la réversibilité du catalyseur, c'est-à-dire, de savoir si après élimination du coke formé pendant la réaction, le catalyseur retrouve son activité initiale. L'élimination du coke s'effectue sous 100 mL.min^{-1} d'air à 500°C pendant une nuit. La Figure 16 présente le protocole de cette étude.

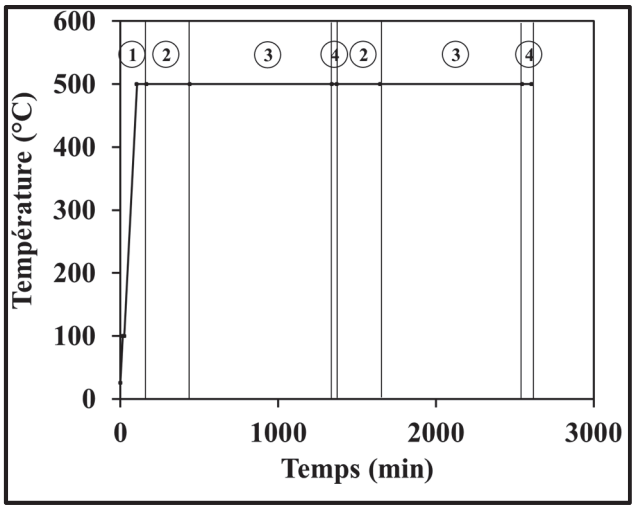


Figure 16 : Protocole expérimental pour le test de régénération.

1 : prétraitement sous 100 mL.min^{-1} de N_2
2 : test catalytique dans nos conditions standard
3 : régénération sous 100 mL.min^{-1} d'air
4 : balayage sous 100 mL.min^{-1} de N_2

Après chaque test catalytique, le catalyseur est caractérisé par adsorption de pyridine à 150°C suivi par infrarouge.

Chapitre III :
Choix du catalyseur et des conditions opératoires

Introduction du chapitre

Une précédente étude a été menée au sein du laboratoire montrant que le catalyseur bifonctionnel Zn/zéolithe est le matériau le plus performant pour l'aromatisation de l'éthylène en BTXs [1]. Dans la suite de cette étude, des travaux ont été menés pour étudier l'effet de la structure de la zéolithe, du sel précurseur, de la méthode de préparation et du prétraitement avant test. Les différents catalyseurs ont été caractérisés puis testés à 500°C avec une pression partielle d'éthylène de 0,05 MPa dilué dans l'azote. La VVH est comprise entre 11000 et 13000 h^{-1}.

La seconde partie de ce chapitre porte sur le choix des conditions opératoires (température, pression partielle en éthylène et temps de contact) sur le catalyseur de référence identifié précédemment.

1 Choix du catalyseur pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène

Dans cette partie, nous allons discuter de l'effet du prétraitement, du sel précurseur, de la méthode de préparation et de la structure de la zéolithe sur l'activité du catalyseur et sur les rendements molaires en produits majoritaires. Les catalyseurs étudiés ont été préparés par imprégnation par voie humide de nitrate de zinc avec une teneur en zinc finale désirée de 2%m.

1.1 Influence de la structure

D'après la littérature, l'aromatisation d'oléfines et d'alcanes se fait majoritairement sur des matériaux bifonctionnels utilisant la ZSM-5 comme support zéolitique du fait de ses propriétés de forme. En effet, la taille des pores de cette zéolithe est de l'ordre de la taille d'une molécule de benzène, d'environ 0,526 nm.

Afin de confirmer que la structure MFI est la plus adéquate pour la formation d'aromatiques, nous avons étudié les structures BEA, MOR, FAU, une silice-alumine et une MFI avec des particules de taille nanométrique pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène à 500°C.

1.1.1 Caractérisation des catalyseurs

Le Tableau 1 résume les propriétés texturales et acides des zéolithes parentes. Les isothermes d'adsorption d'azote sont données en annexe III. Pour la suite, la nomenclature des catalyseurs s'écrira sous la forme : cation compensateur - code IZA - rapport Si/Al. Sauf pour la silice alumine qui s'écrira SiO_2-Al_2O_3. Exemple, le HMFI40 correspond à la zéolithe ZSM-5 avec un rapport Si/Al de 40 et le cation compensateur H^+.

Tableau 1 : Propriétés texturales et acides des zéolithes parentes.

Catalyseur	Si/Al	S_{BET}	V_{poreux}	V_{micro}	V_{meso}	$[PyH^+]$	[PyL]
		$m^2.g^{-1}$	$cm^3.g^{-1}$			$\mu mol.g^{-1}$	
HMFI40	40	480	0,24	0,17	0,07	286	32
HY2,5	2,5	610	0,33	0,27	0,06	895	151
HBEA12	12	563	0,90	0,24	0,66	310	213
HMOR21	21	491	0,29	0,21	0,08	232	39
SiO_2-Al_2O_3	0,3	502	0,98	0,00	0,98	39	119
HMFI45 nano	45	434	0,59	0,16	0,43	281	8

Les catalyseurs HZ40, HY2,5 et HMOR21 sont des matériaux microporeux puisque leurs isothermes sont de type I. En revanche les catalyseurs HBEA12 et HMFI nano sont à la fois micro et mesoporeux (isotherme de type IV). La mesoporosité de la HMFI45 nano est due au volume interparticulaire. La silice-alumine est purement mesoporeuse.

La nomenclature des zéolithes modifiées par du zinc s'écrira sous la forme : pourcentage massique de zinc - Zn - code IZA - rapport Si/Al. Sauf pour la silice alumine qui s'écrira simplement pourcentage de zinc - SiO_2-Al_2O_3. Exemple, le 2,1HMFI40 correspond à la zéolithe ZSM5 avec un rapport Si/Al de 40 et une teneur massique en zinc de 2,1%.

Sur le Tableau 2 est reporté la teneur massique en zinc présent sur ces matériaux ainsi que la quantité de sites de Lewis et de Brønsted.

Tableau 2 : Quantité de sites de Lewis et de Brønsted et teneur massique en zinc des catalyseurs modifiés par du zinc.

Catalyseur	Zn	$[PyH^+]$	[PyL]	$[PyL]_{créés}$ / $[PyH^+]_{neutralisés}$
	%m	$\mu mol.g^{-1}$		
2,1ZnMFI40	2,1	163	310	2,5
2,0ZnY2,5	2,0	598	422	0,9
2,1ZnBEA12	2,1	159	421	1,4
2,3ZnMOR21	2,3	123	196	1,4
1,9SiO_2-Al_2O_3	1,9	36	137	-
1,8ZnMFI45 nano	1,8	168	238	2,0

Après ajout de zinc sur ces matériaux, les propriétés texturales n'ont pas été modifiées. Globalement, le pourcentage massique de zinc déposé sur les matériaux est respecté. De plus, l'ajout de zinc a eu pour conséquence une augmentation des sites de Lewis et une diminution de ceux de Brønsted.

1.1.2 Activité des catalyseurs

Les catalyseurs avec les différentes structures zéolitiques modifiées avec du zinc ont été testés pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène à 500°C, avec une pression d'éthylène de 0,05 MPa, dilué dans l'azote pour un débit total de 100 mL.min^{-1}.

Le Tableau 3 présente la conversion et les rendements molaires initiaux obtenus avec les différentes zéolithes modifiées avec du zinc.

Tableau 3 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux des zéolithes modifiées par du zinc.

Catalyseurs	Conversion	Rendement molaire						
		C_1	C_2	C_3	C_4	BTX	A_{8+}	Autres
	%	%						
2,1ZnMFI40	50	5	12	7	2	22	2	0
2,0ZnY2,5	1,7	0,1	0,3	0,7	0,4	0,1	0	0,1
2,1ZnBEA12	5,0	1	1	2	0	1	0	0
2,3ZnMOR21	5,0	1	0	2	1	1	0	0
1,9SiO_2-Al_2O_3	0,1	-	-	-	-	-	-	-
1,8ZnMFI45 nano	53	5	15	7	2	22	1	1

Tout d'abord, on peut noter que la silice-alumine n'est pas du tout active. Les conversions obtenues sur les catalyseurs 2,0ZnY2,5, 2,1ZnBEA12 et 2,3ZnMOR21 sont faibles, comprises entre 1,7 et 5%. Les pourcentages de coke formé sur ces catalyseurs après 310 min de réaction sont respectivement de 18, 10 et 7% témoignant d'une forte désactivation. En effet, ces trois catalyseurs ont été préparés à partir de zéolithes à large pore, favorisant la formation de polyaromatiques (coke).

Les catalyseurs 2,1ZnMFI40 et 1,8ZnMFI45 nano possèdent des propriétés catalytiques similaires. L'analyse MEB a permis de déterminer la taille de particules de ces deux matériaux qui sont respectivement de 500 et 50 nm. La taille des particules n'a donc pas d'influence sur l'activité des catalyseurs.

La Figure 1 présente la conversion initiale et le rapport du nombre de sites de Lewis créés sur le nombre de sites de Brønsted neutralisés après ajout de zinc pour les différentes zéolithes modifiées.

D'après cette figure, plus le rapport site de Lewis créés sur site de Brønsted neutralisés est grand, plus la conversion est élevée. De plus, une conversion est observée à partir d'un rapport 2. Cela veut dire que le zinc ajouté sur les différentes zéolithes n'a pas la même influence sur les propriétés acides du catalyseur. La création de l'espèce de zinc actif est liée à la structure de la zéolithe et aux positions d'échange de ces dernières.

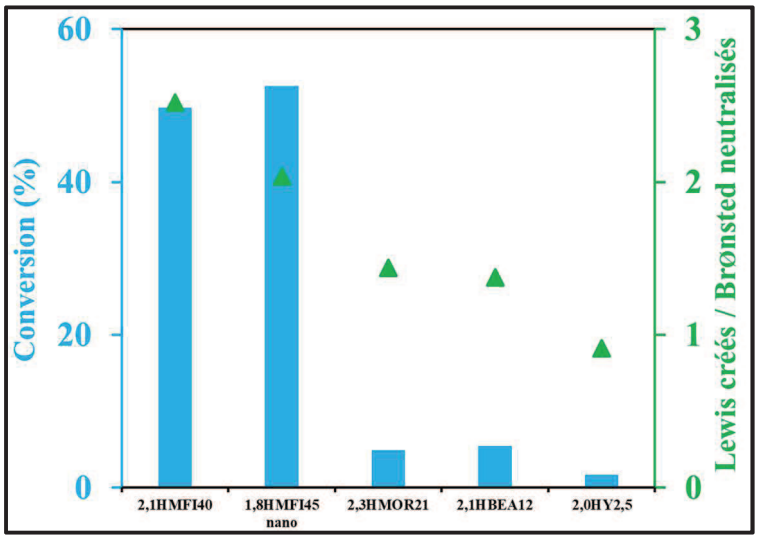


Figure 1 : Conversion initiale et rapport du nombre de sites de Lewis créés sur le nombre de sites de Brønsted neutralisés après ajout de zinc pour les différents catalyseurs bifonctionnels.

Pour la suite des travaux, nous avons utilisé la zéolithe HZSM-5 avec un rapport Si/Al de 40 comme support zéolitique.

1.2 Influence du sel précurseur

Le but de cette étude est de savoir si le sel précurseur peut influer sur la quantité de zinc déposée et aussi sur la nature des espèces actives. Pour cela, trois sels précurseurs ont été utilisés : $Zn(NO_3)$, $6H_2O$, $ZnCl_2$, $2H_2O$ et $Zn(CH_3COO)_2$, $2H_2O$. Les catalyseurs sont préparés par imprégnation voie humide avec une teneur en zinc de 2%m. Les catalyseurs seront nommés de la façon suivant : pourcentage massique de zinc – Zn – rapport Si/Al (anion du sel). Exemple, le 2,1Zn40 (nitrate) correspond à la zéolithe ZSM5 avec un rapport Si/Al de 40, une teneur massique en zinc de 2,1 et le nitrate de zinc comme sel précurseur.

1.2.1 Caractérisation des catalyseurs

Les trois catalyseurs ont été caractérisés par ICP-OES, chimisorption de pyridine à 150°C suivie par IRTF, par adsorption/désorption d'azote à -196,15°C et par TPD-NH_3.

Propriétés texturales / Analyses élémentaires

Le Tableau 4 résume les résultats ICP-OES et les propriétés texturales des trois catalyseurs selon le sel précurseur.

Tableau 4 : Propriétés texturales et teneur massique en zinc des catalyseurs selon le sel précurseur utilisé.

Catalyseur	Sel précurseur	S_{BET}	V_{poreux}	V_{micro}	Teneur en zinc
		$m^2.g^{-1}$	$cm^3.g^{-1}$		%massique
2,1Zn40 (nitrate)	$Zn(NO_3)$, $6H_2O$	422	0,25	0,18	2,1
1,4Zn40 (chlorure)	$ZnCl_2$, $2H_2O$	422	0,26	0,16	1,4
2,1Zn40 (acétate)	$Zn(CH_3COO)_2$, $2H_2O$	405	0,25	0,16	2,1

Quel que soit le sel précurseur utilisé, les propriétés texturales n'ont pas été modifiées. Cependant, on peut remarquer que la teneur en zinc désirée n'a pas été atteinte lorsque l'imprégnation est réalisée à partir du sel $ZnCl_2$, $6H_2O$.

Propriétés acides

La Figure 2 montre les spectres infrarouges dans la région de vibration des OH ainsi que les profils de désorption de l'ammoniac des trois catalyseurs.

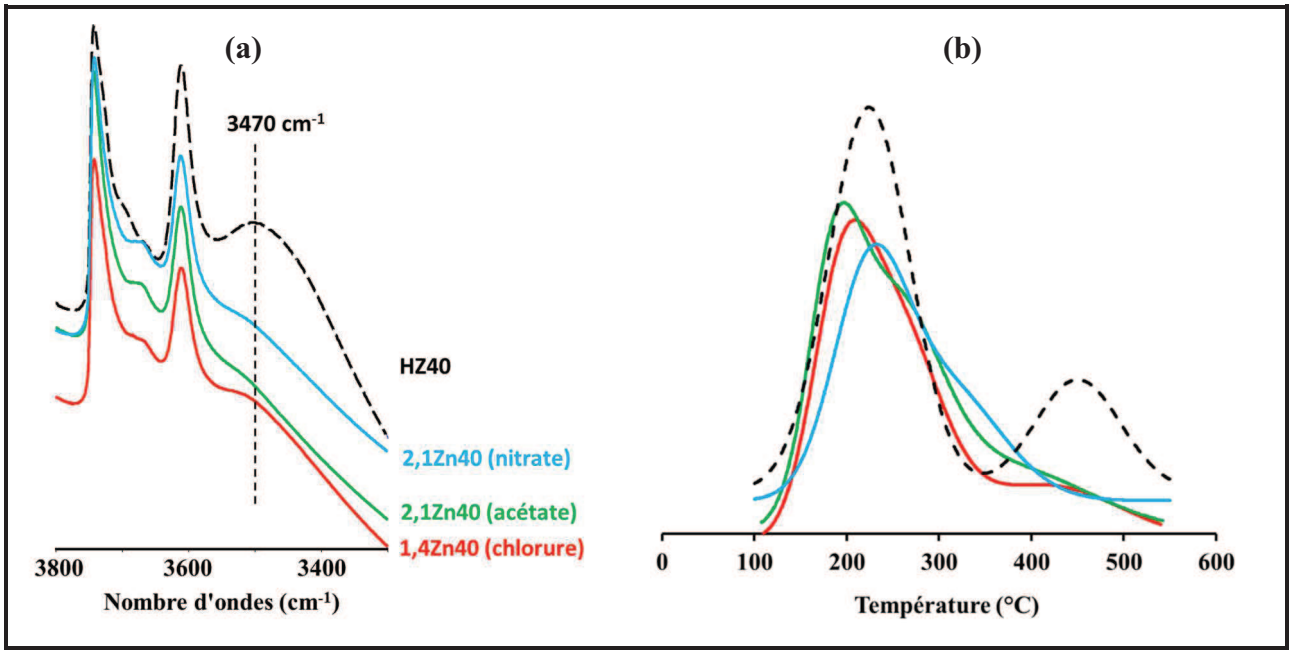


Figure 2 : (a) Spectres infrarouges des catalyseurs dans la région de vibration d'élongation des OH et (b) profils de TPD-NH_3 en fonction du sel précurseur.

D'après la Figure 2-a, la quantité de sites de Brønsted neutralisés après imprégnation est semblable. La bande à 3470 cm^{-1} caractéristique des liaisons hydrogène des nids hydroxyles est encore présente sur le catalyseur préparé à partir du $ZnCl_2$, $2H_2O$. Cela signifie qu'il y a moins de zinc déposé dans les nids hydroxyles sur ce catalyseur. Concernant les profils de TPD-NH_3 (Figure

2-b), il n'y pas de différences significatives. Après imprégnation de zinc, il y a une diminution des sites forts de la zéolithe avec l'apparition d'un pic intermédiaire. Le zinc s'échange sur les sites forts de la zéolithe mais pas totalement et crée des sites de Lewis de force intermédiaire.

Le Tableau 5 présente la quantité du nombre de sites de Brønsted et de Lewis des catalyseurs modifiés déterminée par adsorption de pyridine suivie par infrarouge.

Tableau 5 : Quantification des sites de Brønsted et de Lewis selon le sel précurseur utilisé.

Catalyseur	Sel précurseur	[PyH+]	[PyL]	$[PyL]_{créés}$	$[PyH^+]_{neutralisés}$
		µmol.g^{-1}		µmol.g^{-1}	
2,1Zn40 (nitrate)	$Zn(NO_3)$, $6H_2O$	163	342	310	123
1,4Zn40 (chlorure)	$ZnCl_2$, $2H_2O$	154	215	219	132
2,1Zn40 (acétate)	$Zn(CH_3COO)_2$, $2H_2O$	149	385	353	137

D'après ces résultats, le nombre de sites de Lewis est différent pour les trois catalyseurs contrairement à ceux de Brønsted résiduels qui sont semblables. En effet, le zinc apporte l'acidité de Lewis, et dans le cas du catalyseur préparé à partir du chlorure de zinc, l'analyse ICP-OES a montré que la teneur en zinc est plus faible.

1.2.2 Activité des catalyseurs

Le Tableau 6 présente la conversion initiale et les rendements molaires initiaux des produits gazeux majoritaires.

Tableau 6 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux selon le sel précurseur.

Catalyseur	Conversion	Rendement molaire						
		C_1	C_2	C_3	C_4	BTX	A_{8+}	Autres
	%	%						
2,1Zn40 (nitrate)	50	5	12	7	2	22	2	0
1,4Zn40 (chlorure)	26	2	4	6	2	11	0	1
2,1Zn40 (acétate)	50	5	14	6	1	23	1	0

Les catalyseurs préparés à partir du nitrate de zinc et de l'acétate de zinc ont le même comportement catalytique alors que celui préparé à partir du chlorure de zinc est 2 fois moins actif. Cela est peut être dû à une plus faible teneur en zinc et/ou à un effet poison du chlore. En effet, l'analyse du chlore résiduel sur ce catalyseur a montré une teneur massique de 0,12%. Pour une même quantité de site de Brønsted neutralisés sur le catalyseur chloré, l'acidité de Lewis créée n'est pas la même. Cela laisse penser que le chlore empoisonne les sites de Lewis apportés par le zinc. En effet si on calcule le rapport molaire du nombre de site de Brønsted neutralisés sur la quantité de chlore, on s'aperçoit que 25% des sites pourraient être empoisonnés par le chlore.

Les rendements molaires obtenus avec les catalyseurs 2,1Zn40 (nitrate) et 2,1Zn40 (acétate) sont quasiment identiques, comme leurs acidités de Lewis et de Brønsted. Cela témoigne d'un lien direct entre acidité résiduelle après dopage au zinc de la zéolithe parente et la conversion initiale. Cela peut expliquer pourquoi le catalyseur préparé à partir du chlorure de zinc est moins actif.

Pour la suite des travaux, le sel précurseur utilisé sera $Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$.

1.3 Influence de la méthode de préparation

Le but de cette étude est d'améliorer le dépôt de zinc. Quatre méthodes de préparation ont été utilisées pour préparer des catalyseurs Zn/ZSM-5. Le sel précurseur utilisé est le $Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$ et la zéolithe parente ZSM-5 utilisée est soit sous forme protonique soit sodique ou ammonium avec un rapport Si/Al de 40.

Le Tableau 7 résume les conditions de préparation des catalyseurs. Les catalyseurs seront nommés de la façon suivante : pourcentage massique de zinc – Zn – cation compensateur (méthode de préparation). Exemple, le 2,1ZnH40 (IVH) correspond à la zéolithe ZSM5 avec un rapport Si/Al de 40, le cation compensateur H^+, une teneur massique en zinc de 2,1% et l'imprégnation par voie humide comme méthode de préparation.

Tous ces catalyseurs ont été séchés à l'étuve à 120°C pendant 12 h puis calcinés à 500°C pendant 12 h. Les catalyseurs préparés par échange cationique ont été lavés entre chaque échange et avant les traitements thermiques

Tableau 7 : Conditions de préparation des catalyseurs selon la méthode utilisée.

Méthode	Imprégnation par voie humide (IVH)	Imprégnation par voie sèche (IVS)	Echange cationique (EC)	
Support	HZSM-5	HZSM-5	NH_4ZSM-5	NaZSM-5
Température de préparation (°C)	60	ambiant	80	80
Volume solvant ou solution aqueuse (mL)	60	2	60	300
Concentration de $Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$ (M)	-	-	0,024	0,015
Nombre d'échange	1	1	3	1
Masse catalyseur / Volume solution (g/mL)	0,1	1	0,02	0,05
Catalyseur	2,1ZnH (IVH)	0,8ZnH (IVS)	0,8ZnH (EC)	0,8ZnNa (EC)

1.3.1 Caractérisation des catalyseurs

Propriétés texturales / Analyses élémentaires

Le Tableau 8 montre les résultats ICP-OES et les propriétés texturales des quatre catalyseurs selon la méthode de préparation utilisée.

Tableau 8 : Propriétés texturales et teneur massique en zinc des catalyseurs selon la méthode de préparation utilisée.

Catalyseur	S_{BET}	V_{poreux}	V_{micro}	Teneur en zinc
	$m^2.g^{-1}$	$cm^3.g^{-1}$		%massique
2,1ZnH (IVH)	422	0,25	0,18	2,1
0,8ZnH (IVS)	392	0,20	0,15	0,8
0,8ZnH (EC)	425	0,26	0,17	0,8
0,8ZnNa (EC)	410	0,25	0,16	0,8

Quelle que soit la méthode de préparation, les propriétés texturales n'ont pas été modifiées. Seule la teneur en zinc est directement dépendante de la méthode de préparation. Avec la méthode par imprégnation par voie humide, la quantité de zinc désirée est atteinte. Concernant le catalyseur préparé par imprégnation par voie sèche, la teneur désirée était de 1,3%m qui correspond à la capacité d'échange totale en zinc de la zéolithe de rapport Si/Al de 40. Mais seulement 0,8%m ont été imprégnés. Dans ce cas, expérimentalement, il est possible d'avoir du dépôt de solution précurseur sur la verrerie, pouvant expliquer pourquoi la teneur en zinc désirée n'est pas obtenue. Le catalyseur 0,8ZnNa (EC) a été lavé pour éliminer la solution de sel précurseur par filtration. Dans ce cas, tout le zinc qui n'est pas échangé avec la zéolithe a été éliminé pendant le lavage. Enfin le catalyseur 0,8ZnH (EC) a été préparé par trois échanges successifs de la zéolithe sous forme ammonium par du nitrate de zinc dans le but d'obtenir un maximum de zinc en position d'échange. Après le deuxième échange la teneur en zinc est constante (Tableau 9). On a donc atteint un équilibre qui correspond à 65% de la capacité d'échange. Ceci semble indiquer qu'il est très difficile d'échanger totalement tous les sites cationiques de la zéolithe.

Tableau 9 : Teneur massique en zinc selon le nombre d'échanges pour le catalyseur 0,8ZnH (EC).

Echange	Zinc (% massique)
1er	0,61
2ème	0,84
3ème	0,84

Propriétés acides

La Figure 3 montre les spectres infrarouges des différents catalyseurs dans la région de vibration des OH.

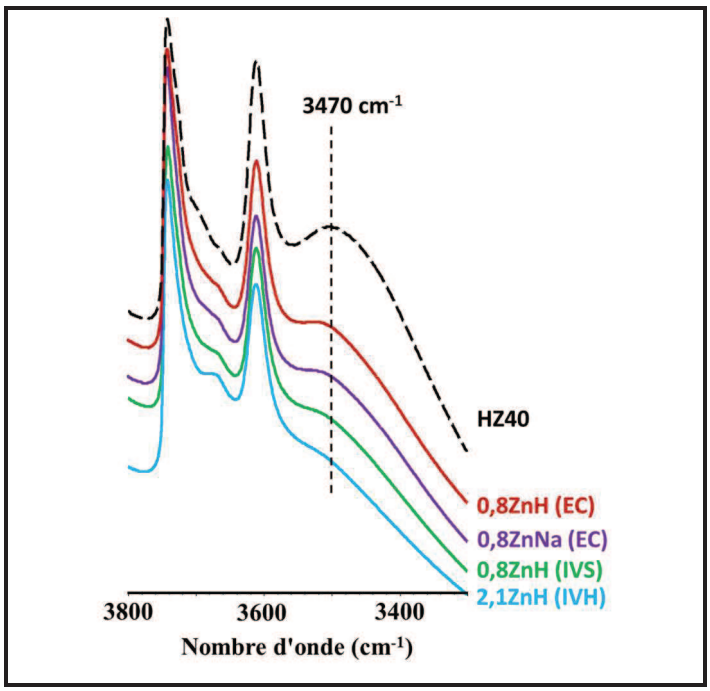


Figure 3 : Spectres infrarouge des catalyseurs dans la région de vibration des OH.

D'après la Figure 3, la méthode par échange cationique limite l'échange de zinc dans les nids hydroxyles car la bande caractéristique de ces derniers à 3470 cm^{-1} diminue moins par rapport aux catalyseurs préparés par imprégnation (voie humide et sèche).

Dans le Tableau 10 est reportée la quantité de sites de Brønsted et de Lewis des catalyseurs modifiés selon leur méthode de préparation.

Tableau 10 : Quantification des sites de Brønsted et de Lewis selon la méthode de préparation.

Catalyseur	Méthode de préparation	[PyH^+]	[PyL]
		µmol.g^{-1}	
2,1ZnH (IVH)	IVH	163	342
0,8ZnH (IVS)	IVS	175	212
0,8ZnH (EC)	EC	198	189
0,8ZnNa (EC)	EC	173	215

Les résultats du Tableau 10 montrent que la quantité de sites Brønsted est sensiblement identique sur les quatre catalyseurs. Cela met en avant que quelle que soit la méthode de préparation, la quantité de zinc en position d'échange est la même. Une plus grande acidité de Lewis du catalyseur préparé par IVH s'explique par une plus grande quantité de zinc déposé dans les nids hydroxyles.

1.3.2 Activité des catalyseurs

Le Tableau 11 montre la conversion initiale et les rendements molaires initiaux des produits gazeux majoritaires.

Tableau 11 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux selon la méthode de préparation.

Catalyseur	Conversion	Rendement molaire						
		C_1	C_2	C_3	C_4	BTX	A_{8+}	Autres
	%	%						
2,1Zn40 (IVH)	50	5	12	7	2	22	2	0
0,8Zn40 (IVS)	38	4	6	7	2	17	1	1
Zn-ZSM5 (EC)	23	2	3	6	2	9	1	0
0,8ZnNa (EC)	26	2	2	7	2	11	1	1

Le catalyseur le plus actif est celui préparé par IVH. L'activité initiale est directement liée à l'acidité de Lewis. En effet, plus il y a de sites de Lewis, plus le catalyseur est actif. Malgré une quantité similaire de zinc en position d'échange, l'acidité de Lewis diffère légèrement selon la méthode de préparation. En effet, le zinc se trouvant dans les nids hydroxyles apporte aussi de l'acidité de Lewis, et donc améliore les performances catalytiques.

Pour la suite des travaux, les catalyseurs seront préparés par IVH à partir du nitrate de zinc sur la zéolithe HZSM-5 avec un rapport Si/Al de 40.

1.4 Influence du prétraitement

Le catalyseur est prétraité avant test catalytique. L'effet du prétraitement sur le catalyseur 2,1Zn40 a été effectué suivant trois modes opératoires : 1 heure sous azote, 12 heures sous azote, et 1 heure sous hydrogène. Le but est de savoir si le prétraitement peut modifier le comportement catalytique du matériau et donc modifier les espèces présentes sur le catalyseur.

1.4.1 Activité des catalyseurs

La Figure 4 montre l'évolution de la conversion d'éthylène en fonction du temps de réaction.

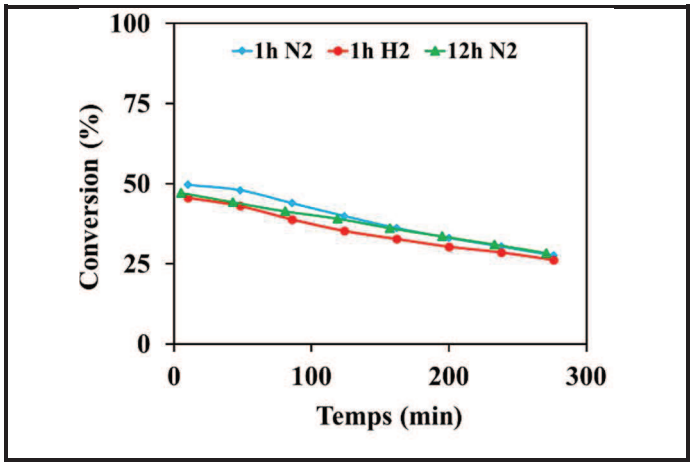


Figure 4 : Evolution de la conversion d'éthylène en fonction du temps de réaction selon le prétraitement.

Le Tableau 12 compare à iso-conversion (≈ 50%) les rendements molaires initiaux des produits gazeux majoritaires.

Quel que soit le prétraitement, cela n'a pas d'influence sur la conversion et la désactivation du catalyseur ainsi que sur les rendements en produits gazeux (Tableau 12).

Tableau 12 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux selon le prétraitement avant réaction.

Prétraitement	Conversion	Rendement molaire						
		C_1	C_2	C_3	C_4	BTX	A_{8+}	Autres
	%	%						
1h N_2	50	5	12	7	2	22	2	0
12h N_2	46	4	12	7	2	20	1	0
1h H_2	46	4	12	7	2	20	1	0

De ce fait, pour la suite des travaux, le prétraitement utilisé sera celui sous 100 mL.min^{-1} d'azote pendant une heure à 500°C.

1.4.2 Chimisorption de pyridine à 150°C

Afin de vérifier que les catalyseurs n'ont pas été modifiés pendant le prétraitement, la quantification du nombre de sites de Brønsted et de Lewis a été faite sur le catalyseur 2,1Zn40 avec les mêmes conditions de prétraitement que les tests catalytiques c'est-à-dire sous 100 mL.min^{-1} de N_2 ou sous 100 mL.min^{-1} de H_2.

Tableau 13 : Quantification des sites de Brønsted et de Lewis selon le prétraitement avant chimisorption de pyridine.

Prétraitement	[PyH^+]	[PyL]
	µmol.g^{-1}	
1h sous N_2	163	342
1h sous H_2	160	303

Comme les résultats le montrent (Tableau 13), l'effet du prétraitement est clairement négligeable sur la quantification du nombre de sites de Brønsted et de Lewis déterminés par chimisorption de pyridine à 150°C.

1.5 Conclusion

Le choix d'un catalyseur de référence pour la suite des travaux a été réalisé en étudiant la structure de la zéolithe support, le sel précurseur, la méthode de préparation et le prétraitement du catalyseur avant test catalytique.

Tout d'abord, l'étude de la structure a montré que la ZSM-5 est la plus adaptée et que la taille des particules n'influe pas sur l'activité du catalyseur. Ensuite, il a été montré qu'un prétraitement du catalyseur sous N_2 à 500°C pendant une heure avant le début de la réaction était suffisant. L'étude du sel précurseur a mis en avant le fait que les sels de nitrate ou d'acétate de zinc conduisent à des matériaux équivalents et qu'une imprégnation avec un sel chloré est moins efficace. Cela influe directement les performances catalytiques du catalyseur. Enfin nous avons montré que la méthode de préparation par imprégnation par voie humide était la plus adaptée pour obtenir de meilleures performances catalytiques.

2 Choix des conditions opératoires pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène

Dans cette partie, nous allons discuter de l'effet du temps de contact, de la température et de la pression partielle d'éthylène sur l'activité du catalyseur 2,1Zn40 (IVH) et sur les rendements molaires des produits. Le catalyseur a été préparé par imprégnation par voie humide sur la zéolithe de rapport Si/Al de 40 avec une teneur en zinc finale désirée de 2%m.

2.1 Influence du temps de contact sur les performances catalytiques

Les tests catalytiques ont été effectués à 500°C, avec une pression partielle d'éthylène de 0,05 MPa en faisant varier le temps de contact en éthylène entre 0,012 et 0,019 s en prenant en compte la masse de catalyseur pour le calcul de ce dernier.

La Figure 5 montre l'évolution de la conversion, des rendements molaires en hydrogène et en produits gazeux dans la famille des C_1 à C_4 et ceux des principaux aromatiques en fonction du temps de contact.

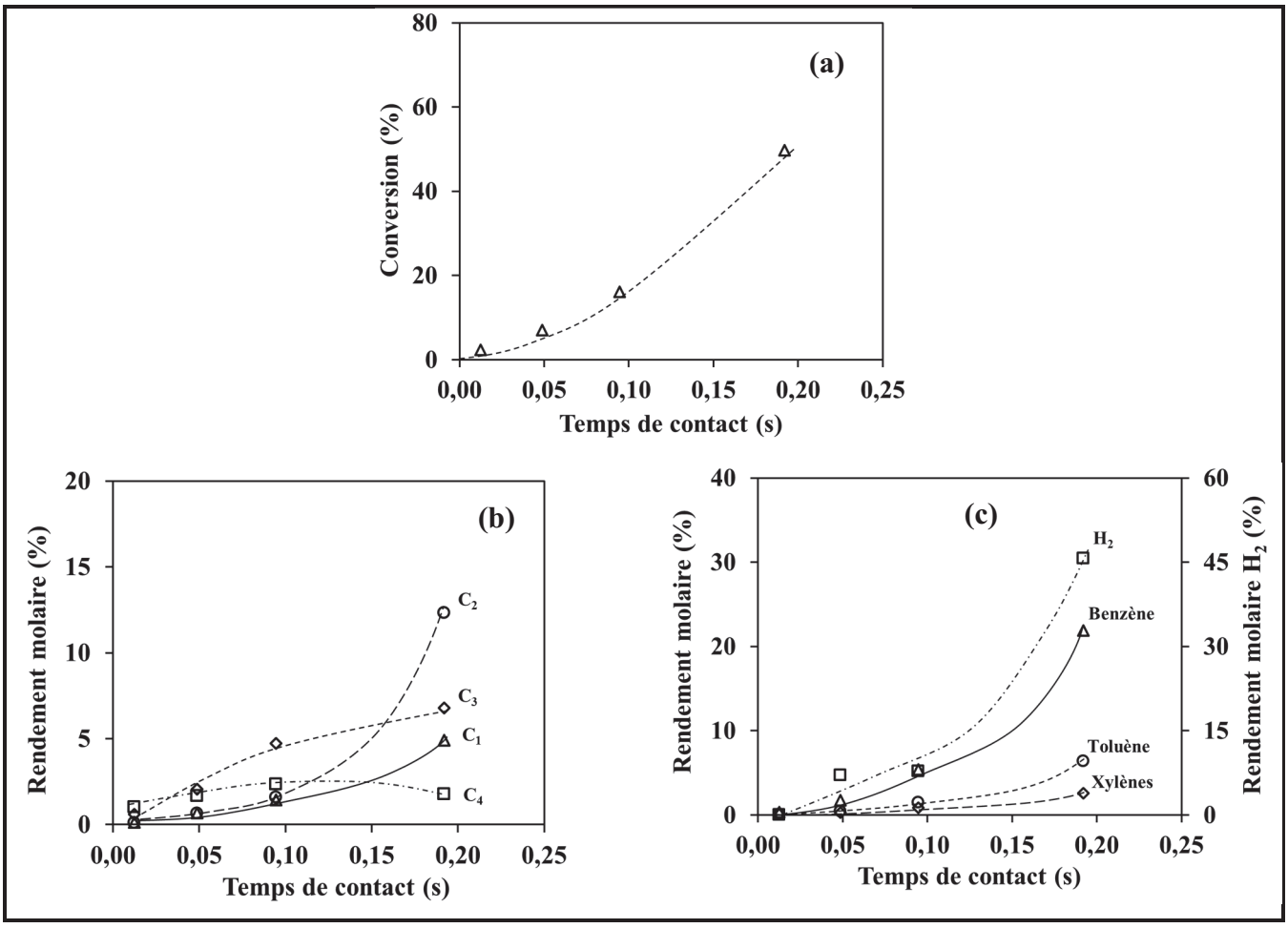


Figure 5 : Evolution de (a) la conversion initiale d'éthylène, (b) les rendements molaires initiaux des produits gazeux de C_1 à C_4 et (c) les rendements molaires initiaux des principaux aromatiques et de l'hydrogène en fonction du temps de contact.

Tout d'abord, la Figure 5-a montre que la conversion augmente avec le temps de contact. D'après la Figure 5-b, les C_4, constitués majoritairement d'oléfines, sont les produits primaires et les C_3, majoritairement du propylène, sont des produits dits « pseudo » primaires provenant de réaction d'oligo-craquage de l'éthylène. Le méthane et l'éthane sont des produits secondaires. L'éthane proviendrait d'un transfert d'hydrogène entre l'éthylène et des naphtènes. Le méthane résulte d'un craquage d'oligomères d'éthylène. Les aromatiques sont quant à eux secondaires issus de réactions d'oligo-déshydrocyclisation de l'éthylène s'accompagnant de la formation d'hydrogène. L'aromatique majoritaire est le benzène puis le toluène et enfin les xylènes (Figure 5-c).

De ces résultats, il nous est possible de proposer un schéma réactionnel apparent comme le montre la Figure 6.

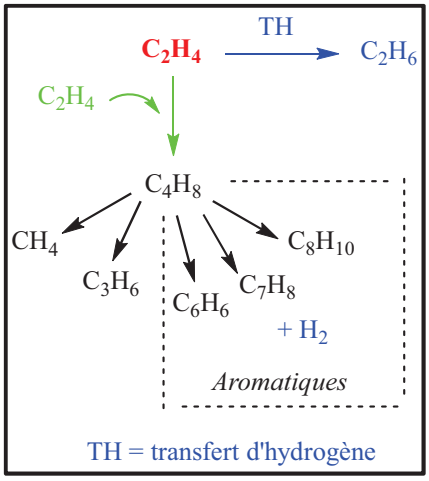


Figure 6 : Schéma réactionnel apparent de la réaction d'aromatisation de l'éthylène.

2.2 Influence de la température

La température de réaction a été étudiée entre 350 et 600°C sur le catalyseur 2,1Zn40 dans les conditions standard de réaction (0,05 MPa d'éthylène dans l'azote et une VVH comprise entre 11000 et 13000 h^{-1}).

2.2.1 Activité des catalyseurs

La Figure 7-a montre la conversion d'éthylène en fonction du temps de réaction pour chaque température de réaction.

On peut voir que plus la température de réaction est élevée plus la conversion initiale est grande mais plus la désactivation est importante (Figure 7-a). Cette perte d'activité en fonction de la température est représentée sur la Figure 7-b où on peut voir que la température influe sur la désactivation. Cette désactivation serait due à la formation de coke. En effet, plus la température augmente, plus du coke est formé et donc plus le catalyseur se désactive (Figure 7-c).

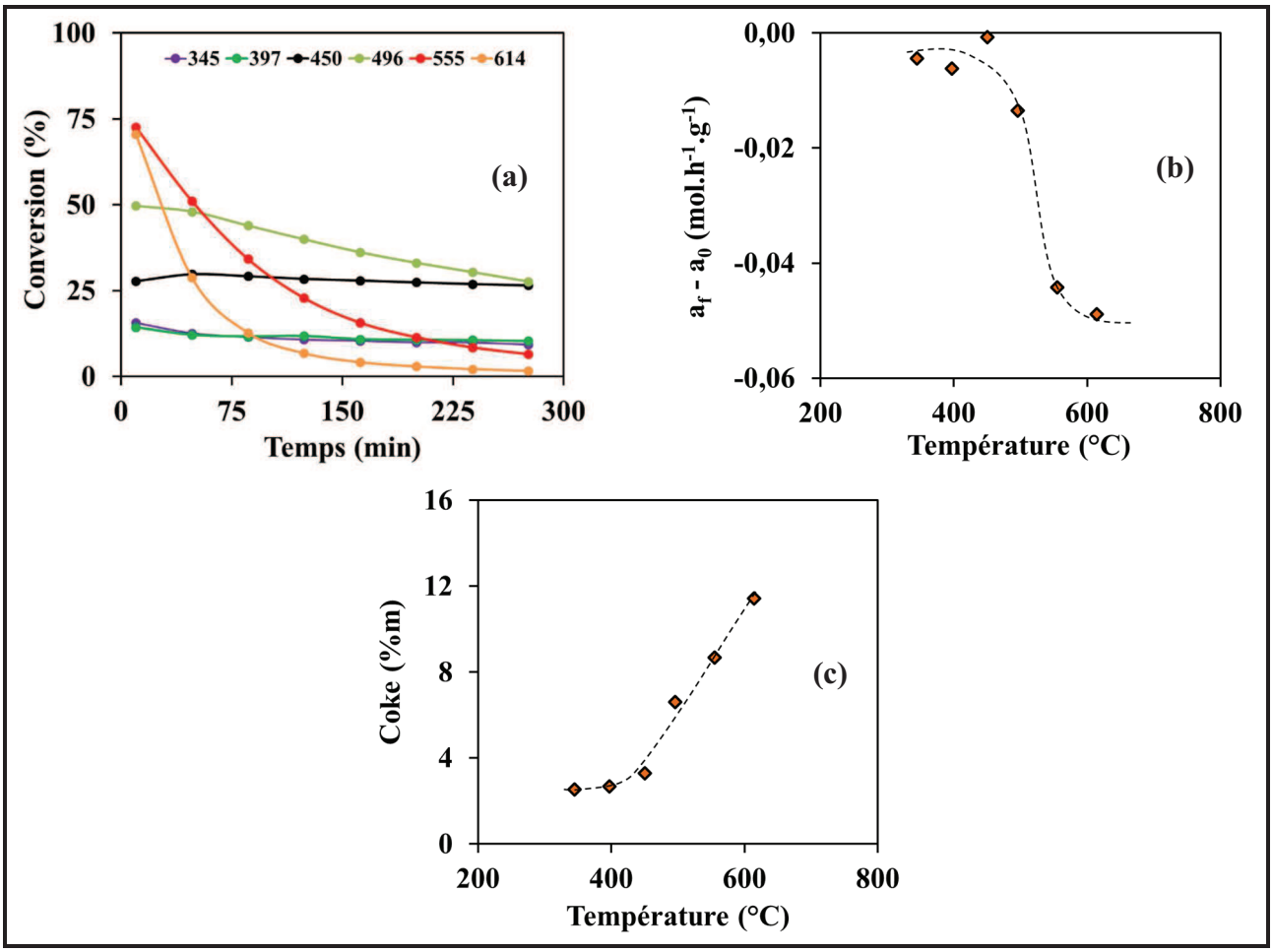


Figure 7 : (a) Evolution de la conversion d'éthylène en fonction du temps pour différentes températures de réactions (b) perte d'activité en fonction de la température de réaction et (c) teneur en coke après réaction en fonction de la température de réaction.

La Figure 8 montre l'évolution des rendements molaires initiaux des produits gazeux majoritaires en fonction de la température de réaction.

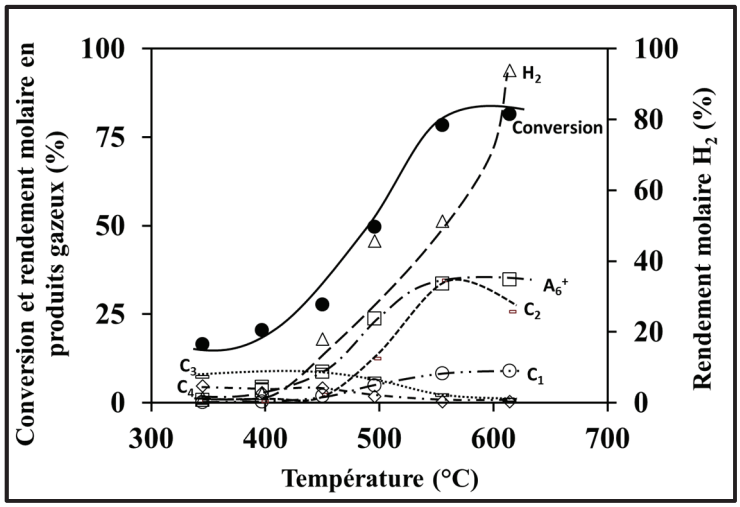


Figure 8 : Evolution de la conversion et des rendements molaires en produits gazeux en fonction de la température.

A basse température les produits majoritaires sont les hydrocarbures dans la famille des C_3 et des C_4. Plus la température augmente, plus la conversion augmente, cela s'accompagne de la

formation d'aromatiques, d'hydrogène, d'éthane et de méthane. Cependant, à haute conversion donc à haute température, la formation d'aromatiques et de méthane atteint un plateau alors que celles des C_2 des C_3 et des C_4 diminuent. La formation d'hydrogène est en constante augmentation avec la température. La formation d'éthane peut s'expliquer par l'hydrogénation de l'éthylène par l'hydrogène formé lors de l'oligo-déshydrocylisation des intermédiaires. Cependant cette réaction n'est pas favorable à haute température. De plus la formation des C_3 et des C_4 est quasiment nulle à haute conversion signifiant que ces intermédiaires de réaction sont totalement consommés pour former des aromatiques.

2.2.2 Energie d'activation

D'après nos résultats, il est possible de calculer l'énergie d'activation de la réaction en appliquant la loi d'Arrhenius (Equation 1).

$$-ln(a_0) = \ln(A) + \frac{E_a}{RT} \qquad \text{(Equation 1)}$$

avec a_0 l'activité initiale en mol.h.g^{-1}, T la température en K et Ea l'énergie d'activation en kJ.mol^{-1}.

La Figure 9 modélise la loi d'Arrhénius pour toutes les températures étudiées.

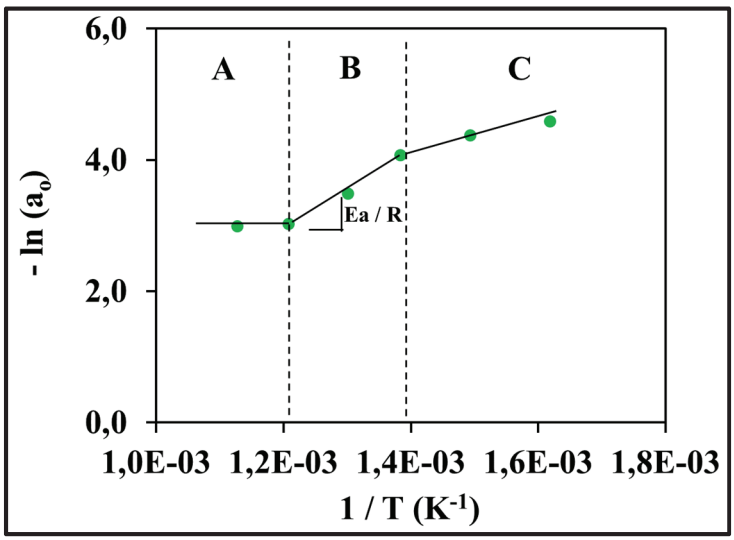


Figure 9 : Modélisation de la loi d'Arrhénius entre 350 et 600°C.

Dans la zone de température 550-600°C (zone A), la pente de la droite est de 0. Dans ce cas, la réaction se fait en régime diffusionnel [2]. Dans la zone de température 450-550°C (zone B), la pente devient positive, la réaction est en régime cinétique. La pente de la droite donne accès à l'énergie d'activation (Ea) en la multipliant par la constante universelle des gaz parfaits R. Ce qui donne une énergie d'activation de 37 kJ.mol-1. Dans la zone température 350-450°C (zone C), la

valeur de la pente est plus faible. La réaction se fait aussi en régime cinétique mais le catalyseur est moins actif à ces températures.

2.3 Influence de la pression partielle d'éthylène

La pression partielle en éthylène dans le milieu réactionnel a été étudiée entre 0,025 et 0,1 MPa sur le catalyseur 2,1Zn40 dans les conditions standard de réaction (500°C et une VVH comprise entre 11000 et 13000 h^{-1}).

2.3.1 Activité des catalyseurs

La Figure 10-a montre la conversion initiale d'éthylène en fonction du temps de réaction pour différentes pressions partielles et la Figure 10-b l'évolution de la conversion initiale et les rendements molaires initiaux en produits gazeux majoritaires en fonction de la pression partielle en éthylène.

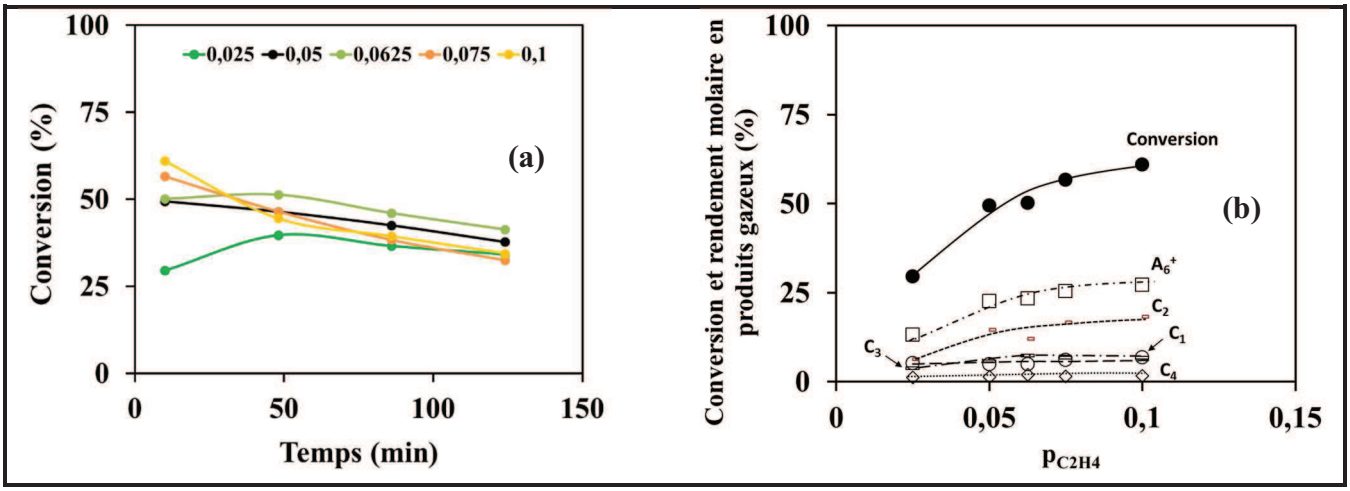


Figure 10 : (a) Conversion d'éthylène en fonction du temps de réaction pour différentes pressions partielles et (b) évolution de la conversion et des rendements molaires en produits gazeux en fonction de la pression partielle.

Globalement, une augmentation de la pression partielle conduit à une augmentation de la conversion initiale mais s'accompagne d'une légère désactivation (Figure 10-a,b). D'après la Figure 10-b, la pression partielle d'éthylène a très peu d'influence sur la formation des C_1, C_3 et C_4 mais plus la pression partielle augmente plus les rendements en aromatiques et en éthane augmentent. Cependant leurs formations tendent vers une valeur maximale à partir d'une pression partielle de 0,075 MPa.

2.3.2 Détermination de l'ordre de réaction et de la constante de vitesse

La loi de vitesse de la réaction est donnée par l'Equation 2.

$$a_0 = k \times \left(\frac{P}{P_0}\right)^n \qquad \text{(Equation 2)}$$

avec a_0 l'activité initiale en mol.h.g^{-1}, k la constante de vitesse en mol.h^{-1}.g^{-1}, P / P_0 la fraction molaire en éthylène et n l'ordre apparent de réaction.

La Figure 11 modélise la loi de vitesse précédente. D'après la Figure 10-b, la constante de vitesse est de 2,72 mol.h^{-1}.g^{-1} et l'ordre apparent de la réaction est de 1,5.

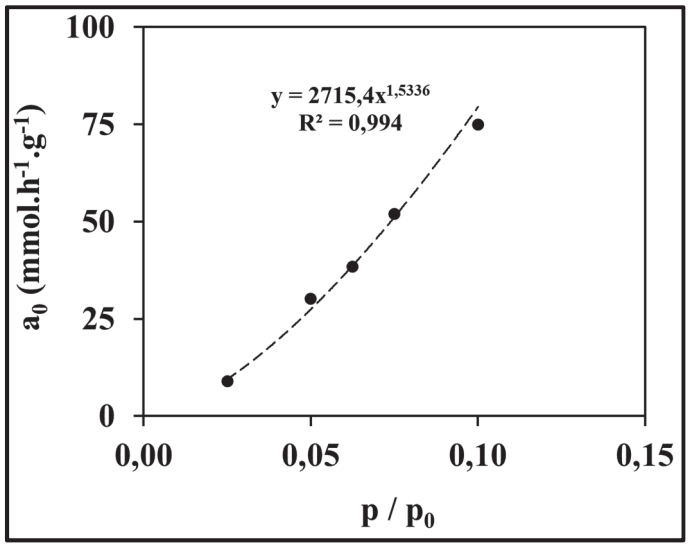


Figure 11 : Modélisation de la loi de vitesse.

On pourrait s'attendre à une réaction du premier ordre car il n'y a qu'un seul réactif. Cela signifierait que la réaction est monomoléculaire. Cependant dans notre cas, la réaction est plus complexe car elle regroupe un ensemble de réactions comme l'oligomérisation et le transfert d'hydrogène qui sont des réactions biomoléculaires ou encore comme l'isomérisation, la cyclisation ou la déshydrogénation qui procède suivant un processus monomoléculaire.

2.4 Conclusion

L'étude cinétique nous a permis tout d'abord d'établir un schéma réactionnel apparent par l'étude du temps de contact. Les produits primaires ou « pseudo » primaires sont les C_3 et C_4 alors que le méthane, l'éthane, l'hydrogène et les aromatiques sont des produits secondaires.

Ensuite, nous avons vu que la température influe directement sur les rendements en aromatiques. Son augmentation permet un meilleur rendement de ces derniers. Mais d'un autre côté, cela augmente aussi la désactivation du catalyseur principalement par la formation de coke. De plus nous avons prouvé que le catalyseur remplit son rôle car l'énergie d'activation de la réaction est de 37 kJ.mol^{-1}. Cette valeur est de l'ordre de grandeur de réactions catalysés en réacteur continu.

Enfin, une augmentation de la pression partielle d'éthylène influence peu la formation des C_1, C_3 et C_4 mais augmente celles de l'éthane et des aromatiques. De plus, en appliquant la loi de vitesse

générale, la constante de vitesse ainsi que l'ordre de vitesse apparent ont été déterminés et ont pour valeur 2,72 $mol.h^{-1}.g^{-1}$ et 1,5 respectivement.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a été consacré dans une première partie à l'influence que peuvent avoir des modifications d'un catalyseur à base de zéolithe et de zinc sur les performances catalytiques de la transformation de l'éthylène en aromatiques à 500°C.

L'étude de la structure a confirmé que la zéolithe de type MFI était bien la plus adaptée et que la taille des particules n'influait pas sur le comportement catalytique du catalyseur. Ensuite, l'étude du prétraitement du catalyseur avant test catalytique sous azote ou sous hydrogène, a montré que la nature du gaz n'avait pas d'influence sur l'activité du catalyseur et que l'hydrogène ne génère pas d'espèces réduites. Le choix du sel précurseur a son importance car si nous avons vu que les catalyseurs préparés à partir de $Zn(NO_3)_2$ et de $Zn(CH_3COO)_2$ possédaient les mêmes propriétés catalytiques, les résultats sont différents pour celui préparé à partir du $ZnCl_2$. En effet, il est moins actif car il possède moins de sites de Lewis. L'effet de la méthode de préparation a aussi fait l'objet d'une étude à partir de HZSM-5 ou NaZSM-5. L'échange cationique, l'imprégnation par voie sèche et par voie humide ont été étudiés. Selon la méthode de préparation, la quantité de zinc présent sur la zéolithe est différente et cela influe directement sur la quantité de site de Lewis. C'est l'imprégnation par voie humide qui donne les meilleurs résultats.

La deuxième partie de ce chapitre a été consacré à l'étude cinétique de la réaction de transformation de l'éthylène en aromatiques sur le catalyseur préparé par une imprégnation par voie humide du nitrate de zinc sur la zéolithe HZSM-5 afin d'avoir une teneur en zinc de 2% massique. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs ont été prétraités pendant 1 heure sous 100 $mL.min^{-1}$ d'azote à 500°C.

Tout d'abord l'étude du temps de contact nous a permis d'établir un schéma réactionnel apparent et ainsi de déterminer les produits primaires ou « pseudo » primaires qui sont respectivement les C_4 et les C_3, et les produits secondaires qui sont le méthane, l'éthane, l'hydrogène et les aromatiques. Ensuite nous avons étudié l'effet de la température entre 350 et 600°C. Les résultats ont montré que plus la température de réaction est élevée plus l'activité initiale est élevée mais plus le catalyseur se désactive dû à la formation de coke. De plus l'énergie d'activation calculée est de 37 $kJ.mol^{-1}$. Enfin, l'étude de l'effet de la pression partielle d'éthylène a mis en avant le fait qu'une augmentation de la quantité d'éthylène améliore les rendements molaires en aromatiques et en éthane

et a peu d'influence sur les rendements molaires des C_1, C_3 et C_4. D'après la loi de vitesse, nous avons trouvé une constante de vitesse de 2,72 $mol.h^{-1}.g^{-1}$ et un ordre cinétique apparent de 1,5.

Pour la suite des travaux, nous avons décidé de préparer les catalyseurs par imprégnation par voie humide en utilisant la zéolithe HZSM-5 comme support et le nitrate de zinc comme sel précurseur. Les catalyseurs seront prétraités sous 100 $mL.min^{-1}$ d'azote à 500°C pendant une heure avant test. Les tests catalytiques seront réalisés à 500°C avec une pression partielle de 0,05 MPa d'éthylène dilué dans de l'azote pour un débit total de 100 $mL.min^{-1}$.

Références bibliographiques

[1] H. Coquelin, A. Richard, D. Uzio, L. Pinard, Y. Pouilloux, et F. Epron, « Effect of the metal promoter on the performances of H-ZSM5 in ethylene aromatization », *Catal. Today*, 289 (2017) 62-69

[2] Handbook of Heterogenous Catalysis, 2ème édition, Volume 3 (2008) 1729

Chapitre IV :
Site(s) actif(s), mécanisme réactionnel et désactivation

Introduction du chapitre

D'après la littérature, l'utilisation de catalyseurs bifonctionnels à base de zéolithes modifiées par du gallium ou du zinc a montré des performances catalytiques intéressantes.

Dans ce chapitre, les résultats ont été obtenus sur des catalyseurs bifonctionnels de type Zn/HZSM-5, préparés par imprégnation voie humide de $Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$ sur HZSM-5 avec des rapports Si/Al de 15, 40 et 75. Selon le rapport Si/Al, le nombre théorique de moles de protons acides est différent. Pour une zéolithe de type MFI, la nomenclature théorique de la maille élémentaire est $H_xSi_{96-x}Al_xO_{192}$ en considérant qu'il n'y a pas d'aluminiums extra-réseaux. En prenant en compte le bilan de charge ($2Al \rightarrow Zn$), on peut calculer la capacité d'échange de zinc sur la zéolithe qui diffère selon le rapport Si/Al. Le Tableau 1 résume les capacités d'échange théoriques de zinc sur la zéolithe HZSM-5 avec des rapports Si/Al de 15, 40 et 75.

Tableau 1 : Capacité théorique en zinc de la zéolithe HZSM-5 selon le rapport Si/Al.

Nomenclature	Si/Al	Capacité d'échange de zinc	
		µmol.g^{-1}	%m
$H_6Si_{90}Al_6O_{192}$	15	1041	3,4
$H_{2,34}Si_{93,66}Al_{2,34}O_{192}$	40	406	1,3
$H_{1,26}Si_{94,74}Al_{1,26}O_{192}$	75	219	0,7

Dans la suite de la discussion, on parlera de série de catalyseurs, par exemple « série 15 » qui correspond aux catalyseurs bifonctionnels Zn/HZSM-5 avec un rapport Si/Al de 15.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première fera l'objet d'une discussion sur les espèces de zinc présentes sur la zéolithe, de l'activité relative à ces dernières ainsi que la proposition d'un mécanisme de la réaction d'aromatisation de l'éthylène à 500°C. La deuxième partie sera concentrée sur la désactivation des catalyseurs au cours de la réaction en étudiant notamment leur stabilité et les origines de ce phénomène.

Pour la suite des travaux, les zéolithes seules seront nommées HZ suivi de leur rapport Si/Al. Les catalyseurs bifonctionnels Zn/HZSM-5 seront eux nommés de la façon suivante : pourcentage massique de zinc total – Zn – rapport Si/Al de la zéolithe. Par exemple, un catalyseur avec une teneur de 2%m de zinc imprégné sur la zéolithe avec un rapport Si/Al de 40 s'écrira 2Zn40. Les données brutes des caractérisations sont données en Annexe I.

1. Identification des espèces de zinc

1.1 Rappel bibliographique

L'étude des espèces de zinc sur la zéolithe ZSM-5 fait toujours l'objet de discussions. Plusieurs espèces sont proposées. Il apparait qu'elles dépendraient du rapport Si/Al de la zéolithe.

Seff *et al*. ont étudié les positions d'échanges préférentiels d'une zéolithe HZSM-5 avec un rapport Si/Al de 25 échangé par du césium (Cs^+) et une autre avec un rapport Si/Al de 29 échangé par du Thallium (Tl^+) [1]. D'après leurs travaux, deux positions sont plus favorables à l'échange nommées T7 et T10 (Figure 1).

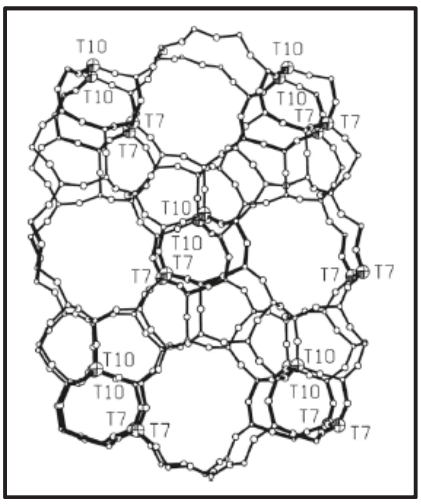


Figure 1 : Positions d'échanges favorables d'une zéolithe HZSM-5 [1].

Ces deux positions se trouvent à l'intersection des canaux droits et des canaux en « zigzag » de la structure de la MFI. De plus, Yakoclev *et al.* ajoutent que la distribution des aluminiums au sein d'une maille de ZSM-5 est homogène et donc qu'il est peu probable d'avoir deux sites d'échanges adjacents [2]. Si on relie cela au rapport Si/Al des zéolithes parentes qui sont de 15, 40 et 75, on obtient une capacité d'échange théorique des zéolithes respectivement de 6,00, 2,34 et 1,26 correspondant aux nombres d'atomes d'aluminium par maille et donc au nombre de protons. Sachant que la zéolithe possède 4 intersections de canaux, il apparait peu probable d'avoir deux aluminium voisins surtout si le rapport Si/Al est grand.

Les travaux de Biscardi *et al.* et de Berndt *et al.* proposent que le zinc en position d'échange sur la zéolithe pourrait s'écrire $(Si\text{-}O\text{-}Al)^-\text{-}(ZnOH)^+$ [3-4]. Cependant Biscardi *et al.* ont montré par spectroscopie des rayons X que cette forme n'est pas stable et se déhydrate sous l'effet de la température et ainsi formerait un zinc ponté avec un site de Brønsted [4] :

$$ZO\text{-}(ZnOH)^+ + Z\text{-}OH \rightarrow ZO\text{-}(Zn^{2+})\text{-}OZ + H_2O$$

De plus, pour de fortes teneurs en zinc, le couplage de deux espèces $(ZnOH)^+$ pourrait donner deux Zn^{2+} pontés par un oxygène :

$$ZO\text{-}(ZnOH)^+ + ZO\text{-}(ZnOH)^+ \rightarrow ZO\text{-}(Zn^{2+})\text{-}O\text{-}(Zn^{2+})\text{-}OZ + H_2O$$

L'identification des espèces proposée ci-dessus par Biscardi *et al.* a été confirmée par Penzien *et al.* par diverses caractérisations (TPD-acetonitrile, XANES…) [5].

En revanche, Berndt *et al.* affirment que cette espèce de zinc se forme par hydrolise d'un composé intermédiaire $[Zn(H_2O)_x]^{2+}$ [3]. De plus, ils ont observé la formation équimolaire de CO_2 et de H_2 lors de la caractérisation par réduction en température programmée de CO (TPR-CO) d'un catalyseur Zn/HZSM-5 concluant que le zinc en position d'échange se trouve bien sous la forme $(ZnOH)^+$. El-Malki *et al.* pensent que l'espèce de zinc la plus probable serait $(ZnOH)^+$. Mais pour des rapports Si/Al de 14 et moins, une espèce de zinc pontée entre deux sites de Brønsted $ZO\text{-}(Zn^{2+})\text{-}OZ$ est envisageable [6]. De plus le zinc sous forme $(ZnOH)^+$ pourrait aussi réagir avec un site de Brønsted formant une espèce $(ZnOH)^+$ et un silanol :

$$(ZnOH)^+ + SiOH \rightarrow ZO\text{-}(Zn^{2+})\text{-}OSi + H_2O$$

Mehdad et Lobo ont confirmé ces propos pour un rapport Si/Al de 11,5 [7].

1.2 Caractérisation des catalyseurs frais

1.2.1 HZSM-5

Propriétés texturales

Les zéolithes parentes ont été caractérisées par adsorption/désorption d'azote à -196,15°C afin de déterminer les volumes poreux ainsi que les surfaces spécifiques et externes (Tableau 2). La Figure 2 montre une isotherme typique d'une zéolithe MFI. L'analyse MEB a permis de déterminer la taille des particules des zéolithes parentes (Tableau 2).

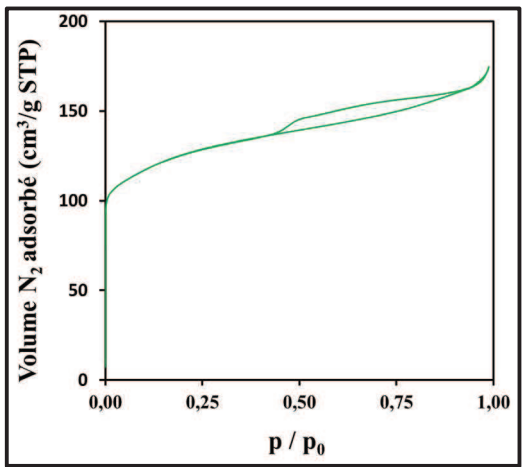


Figure 2 : Isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement pour la zéolithe HZ40.

L'isotherme obtenue est de type I caractéristique d'un solide microporeux avec une hystérésis due à la présence de mésopores.

Tableau 2 : Propriétés texturales des zéolithes parentes.

Zéolithe	Si/Al	S_{BET}	S_{ext}	V_{poreux}	V_{micro}	Taille des particules ([1])
	mol/mol	$m^2.g^{-1}$		$cm^3.g^{-1}$		nm
HZ15	15	356	49	0,26	0,15	289
HZ25	25	455	89	0,25	0,16	-
HZ40	40	444	65	0,27	0,18	499
HZ75	75	384	49	0,29	0,15	819

Les zéolithes HZ15 et HZ75 ont des propriétés texturales comparables sauf pour la taille des particules qui est supérieure pour la zéolithe HZ75. La taille des particules a été déterminée d'après des clichés MEB, rendant la possible présence de petites particules « invisibles » faute de résolution. En effet, si l'on compare des clichés obtenus en MEB avec ceux obtenus en MET sur la zéolithe HZ75, il est possible de distinguer deux populations de particules, un agglomérat de petites et grandes particules (Figure 3).

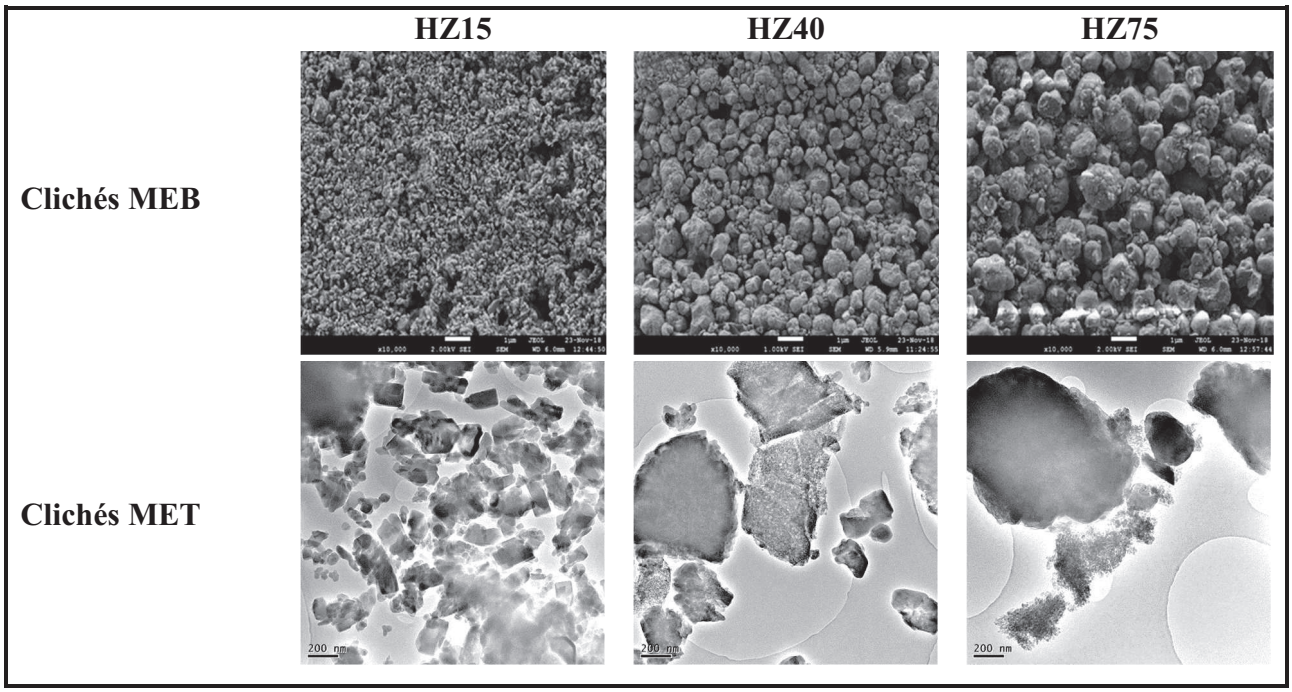


Figure 3 : Clichés obtenus en MEB et en MET des zéolithes HZ15, HZ40 et HZ75.

La zéolithe HZ40 possède une surface spécifique, une surface externe, et un volume microporeux supérieurs aux deux autres. Cela est dû à la présence de nids hydroxyles sur cette zéolithe, mis en évidence par spectrométrie infrarouge (cf. paragraphe suivant). Une analyse RMN de l'^{27}Al sur la zéolithe HZ40 a mis en évidence la nature de l'aluminium de charpente comme étant

[1] Résultats obtenus d'après des clichés MEB

tétracoordiné avec tout de même un pic d'intensité très faible correspondant à de l'aluminium extra-réseau hexacoordiné (annexe IV) [8].

Propriétés acides

Quatre ZSM-5 avec des rapports Si/Al de 15, 25,40 et 75 ont été caractérisés par chimisorption de pyridine à 150°C et par TPD d'ammoniac afin de sonder leurs propriétés acides. Le but de cette dernière est d'évaluer l'acidité globale et la force des sites sans en différencier le type (Brønsted ou Lewis).

Le Tableau 3 présente l'acidité théorique calculée en supposant que la maille est parfaite (pas d'aluminiums extra-réseaux), l'acidité totale obtenue par TPD-NH_3 et le nombre de sites de Brønsted et de Lewis. De plus, on suppose que les aluminiums extra-réseaux sont sous forme Al_2O_3. Ce qui veut dire que **[**PyL] = [Al_2O_3] = [Al-OH] / 2. Donc l'acidité totale sondée par chimisorption de pyridine à 150°C correspond à la somme de la quantité de sites de Brønsted plus deux fois celle de Lewis.

Pour la zéolithe HZ15, HZ25 et HZ75, les valeurs d'acidité totale et d'acidité théorique sont proches alors que pour la zéolithe HZ40, l'acidité totale est surestimée. Ce phénomène a été publié par Niwa *et al*., mettant en avant le fait que cette méthode de caractérisation est peu fiable pour quantifier l'acidité totale [9]. En effet, la présence de groupements silanol faiblement acides et d'aluminium extra-réseaux peuvent aussi interagir avec l'ammoniac [10]. Cela peut aussi expliquer l'excès d'acidité quantifiée.

Tableau 3 : Propriétés acides des zéolithes HZ15, HZ25, HZ40 et HZ75.

Zéolithe	Si/Al	Acidité théorique	Acidité totale	$[PyH^+]$	[PyL]	$[PyH^+] + 2[PyL]$
		$\mu mol.g^{-1}$		$\mu mol.g^{-1}$		
HZ15	15	1041	880	513	48	609
HZ25	25	640	513	307	54	415
HZ40	40	406	748	286	32	318
HZ75	75	219	251	148	21	190

L'acidité totale calculée par chimisorption de pyridine permet de sonder 59, 64, 78 et 86% de l'acidité théorique pour les zéolithes HZ15, HZ25, HZ40 et HZ75 respectivement. En fait, plus le rapport Si/Al de la zéolithe est élevé, plus l'acidité est correctement évaluée.

TPD-NH_3

La Figure 4 présente les profils TPD-NH_3 obtenus pour les quatre zéolithes HZSM-5.

Les quatre zéolithes parentes montrent deux pics de désorption d'ammoniac, un en dessous de 250°C et un autre au-dessus de 430°C, correspondant respectivement aux sites faibles et aux sites

forts, ce qui est typique d'une zéolithe MFI [11]. Plus le rapport Si/Al est grand, plus le pic correspondant aux sites forts se déplace vers des valeurs élevées.

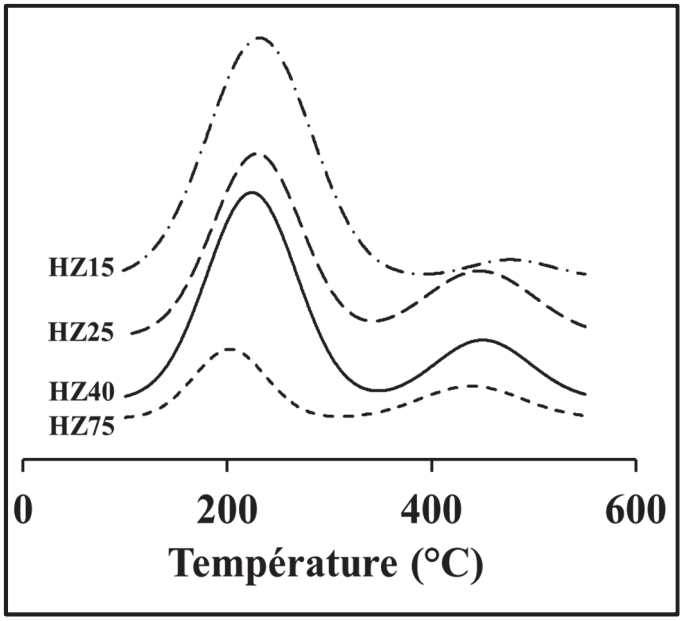


Figure 4 : Profils TPD-NH3 des zéolithes HZ151, HZ25, HZ40 et HZ75.

Chimisorption de pyridine à 150°C suivie par IRTF

La Figure 5 présente les spectres infrarouges des zéolithes dans la région des OH et dans la région des liaisons C=C aromatiques après chimisorption de pyridine.

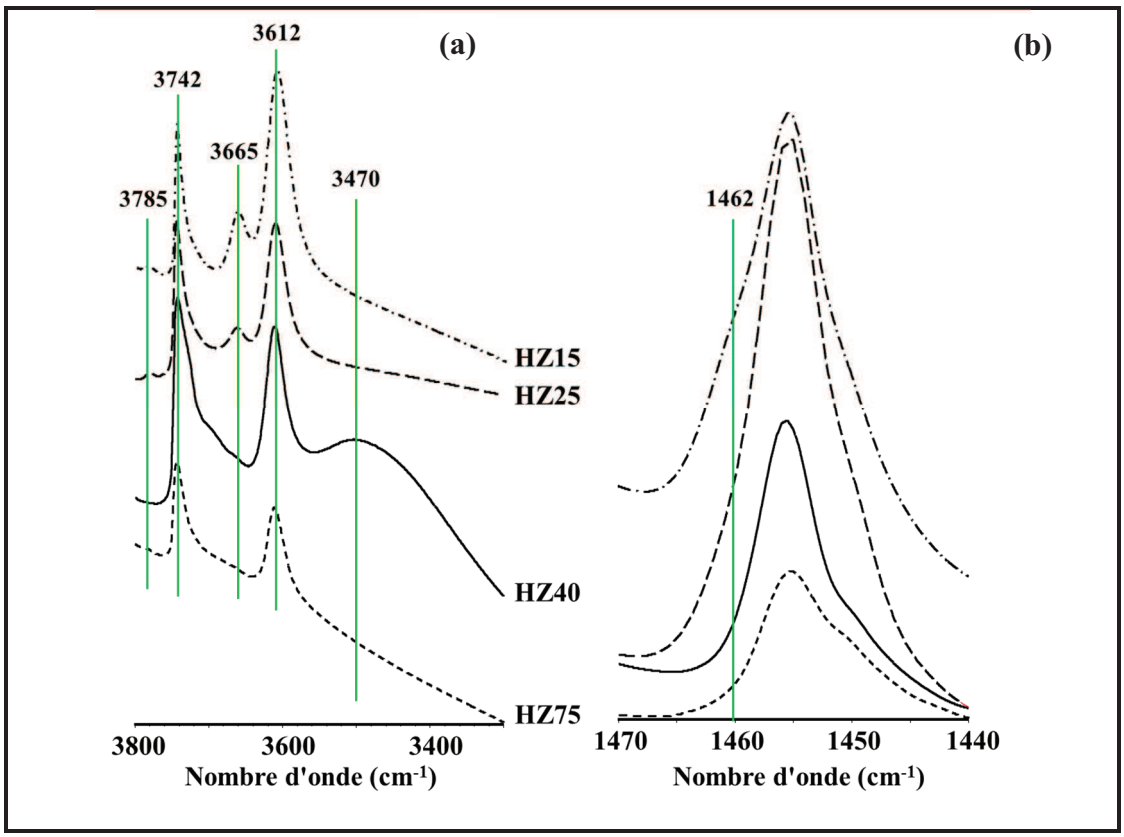


Figure 5 : Spectres infrarouges des zéolithes (a) dans la région de vibration des OH et (b) dans la région C=C aromatiques après chimisorption de pyridine à 150°C.

La bande à 3742 cm^{-1} correspond aux silanols externes isolés avec un épaulement à 3726 cm^{-1} synonyme de présence de silanols interne, et ceux à 3785 et 3665 cm^{-1} aux Al-OH extra-réseaux (AlER). La bande à 3612 cm^{-1} et la large bande à 3470 cm^{-1} correspondent respectivement aux OH pontés et aux nids hydroxyles [12-13].

La zéolithe HZ75 présente seulement une bande à 3742 cm^{-1} et une bande à 3612 cm^{-1}. Sur les zéolithes HZ15 et HZ25, en plus d'observer ces deux bandes, on peut voir l'apparition de deux bandes à 3785 et 3665 cm^{-1} correspondant aux aluminiums extra-réseaux. Enfin sur la zéolithe HZ40, on peut observer un épaulement de la bande à 3742 cm^{-1} dû à la présence de silanols externes isolés et une large bande à 3470 cm^{-1} caractéristique des nids hydroxyles. Dans la région des C=C aromatiques après chimisorption de pyridine à 150°C, on peut deviner la présence d'une bande à 1462 cm^{-1} correspondant aux ions iminiums pour les zéolithes HZ15 et HZ25 (Figure 6) [14]. Cela met en avant une proximité entre des OH pontés et des aluminiums extra-réseaux.

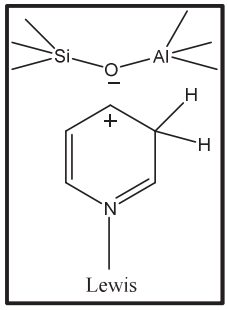


Figure 6 : Représentation d'un ion iminium [14].

1.2.2 Zn/HZSM-5

Propriétés texturales

De même que pour les zéolithes protoniques, les propriétés texturales ont été déterminées par adsorption/désorption d'azote à -196,15°C. Les résultats expérimentaux sont résumés en Annexe I. L'ajout de zinc, même avec une forte teneur, a eu peu d'impact sur le volume microporeux et sur la surface BET des zéolithes parentes après modification.

Après modification de la zéolithe HZ40 avec 2,1 et 5,6%m de zinc, l'analyse RMN de l'^{27}Al a montré que le zinc n'a pas modifié la coordination de l'aluminium de charpente (annexe IV).

Propriétés acides

Chimisorption de pyridine à 150°C suivie par IRTF

Cette technique permet de quantifier distinctement les deux types de sites, Brønsted et Lewis, de l'ensemble des catalyseurs en tenant compte des aires des bandes à 1545 cm^{-1} pour l'acidité de Brønsted et à 1455 cm^{-1} pour l'acidité de Lewis. L'étude des spectres infrarouge des catalyseurs dans

la région de vibration des hydroxyles (3800-3300 cm^{-1}) nous a permis de caractériser les différents types de groupements OH (Figure 7).

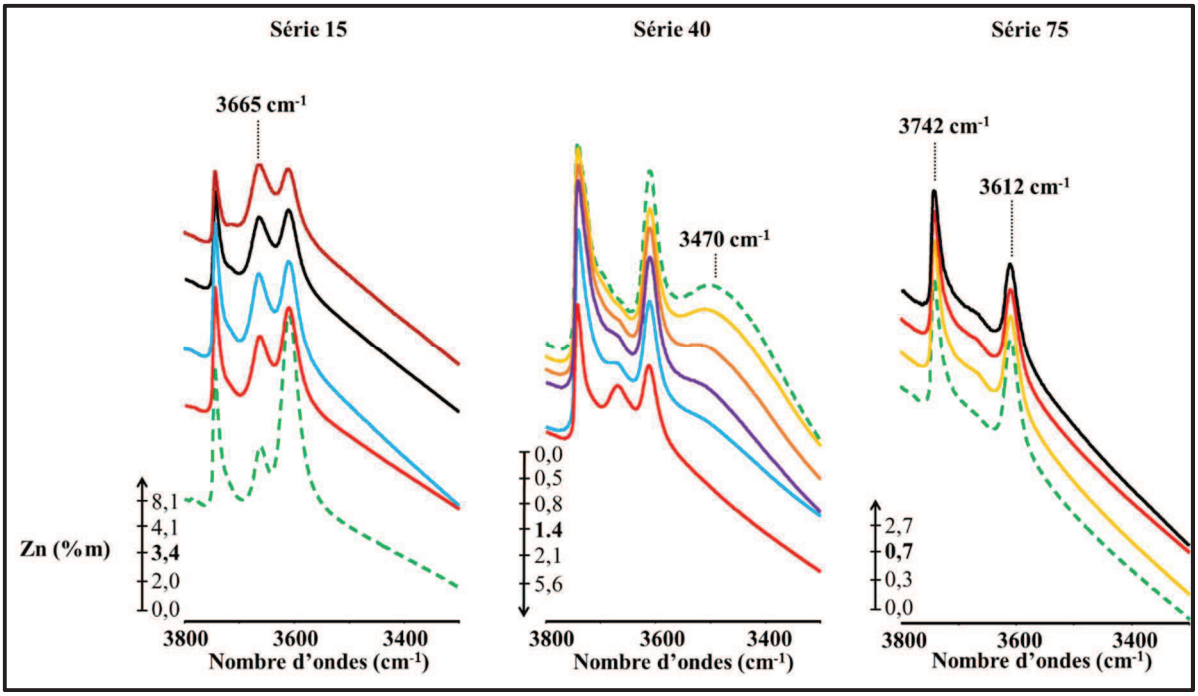


Figure 7 : Spectres infrarouge des catalyseurs dans la région de vibration des OH en fonction de la teneur en zinc (ligne pointillée = HZSM-5).

Pour la série 15, après imprégnation de zinc, on assiste à une diminution partielle de la bande à 3612 cm^{-1} et à une augmentation de celle à 3665 cm^{-1} dû à la présence de groupes $(ZnOH)^+$ [15]. Cela veut dire que tous les protons compensateurs de la zéolithe ne sont pas totalement remplacés par le zinc. Une réelle diminution de la bande à 3742 cm^{-1} est observée seulement pour de fortes teneurs en zinc. La diminution de cette bande serait due à l'interaction entre des groupements silanol et des cations $(ZnOH)^+$ en position d'échange sur la zéolithe accompagnée de formation d'eau [16]. Cependant d'après les auteurs, ce mécanisme est peu probable pour des rapports $Zn/Al \leq 0,5$. Pour la série 40, après ajout de zinc, les conclusions sont les mêmes que pour la série 15 sauf qu'il y a aussi une disparition totale de la bande correspondant aux nids hydroxyles. Concernant la série 75, les commentaires sont les mêmes que la série 15.

L'exploitation des spectres infrarouge après adsorption de pyridine à 150°C aux nombres d'ondes de 1545 et 1455 cm^{-1} a permis de quantifier respectivement l'acidité de Brønsted et de Lewis pour chaque série de catalyseurs (Annexe 5). De plus entre 1650 et 1600 cm^{-1}, il est possible d'attribuer des bandes caractéristiques de l'adsorption de pyridine soit sur un site de Lewis soit sur un site de Brønsted (Annexe 5). Les bandes à 1642 et 1636 cm^{-1} caractérisent la liaison pyridine-site de Brønsted. La bande à 1623 cm^{-1} caractérise à la fois la coordination de la pyridine sur un site de Lewis ou sur un site Brønsted. Enfin, la bande à 1614 cm^{-1} est attribuée à la liaison pyridine-site de Lewis. Pour chaque série de catalyseurs, plus il y a de zinc, plus les bandes correspondantes à liaison

pyridine-site de Lewis augmentent et celle correspondante à la liaison pyridine-site de Brønsted diminue. Cependant l'exploitation de ces bandes ne permettent pas de mettre en évidence différents type de sites acides de Lewis.

TPD-NH_3

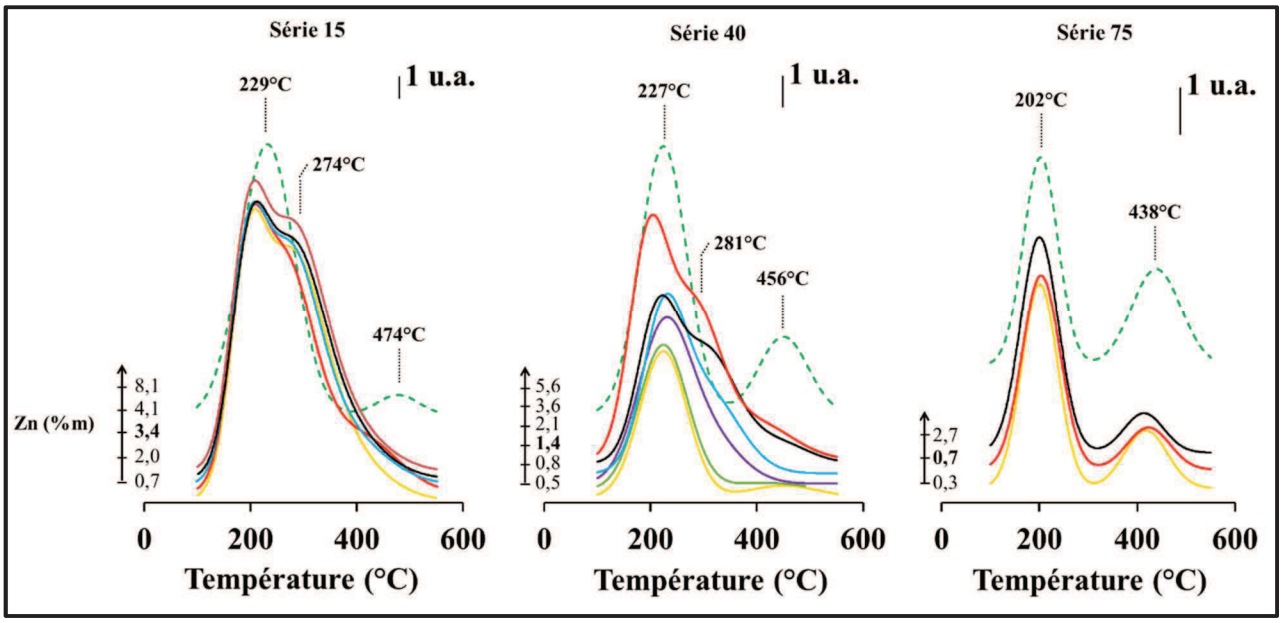


Figure 8 : Profils de TPD-NH_3 en fonction de la teneur en zinc (ligne pointillée = HZSM-5).

L'addition de zinc conduit à la diminution partielle ou totale du pic caractéristique des sites forts selon la zéolithe (Figure 8). Cela s'accompagne de la formation de sites de force intermédiaire dont la température de désorption de l'ammoniac est comprise entre 250 et 300°C.

En relation avec les spectres infrarouges des catalyseurs, on peut supposer que l'échange de zinc avec les protons acides de la zéolithe ne se produit que sur les sites forts de Brønsted et crée dans un même temps des sites de Lewis faible ou moyen. Cela explique la disparition partielle de la bande à 3612 cm^{-1} caractéristique des OH pontés en infrarouge même pour des teneurs en zinc largement supérieures à la capacité d'échange théorique de la zéolithe parente.

1.2.3 Discussions sur les résultats d'acidité

La Figure 9 représente le nombre de mole par gramme de catalyseur de chaque type de site acide en fonction de la teneur en zinc totale obtenue par analyse ICP-OES.

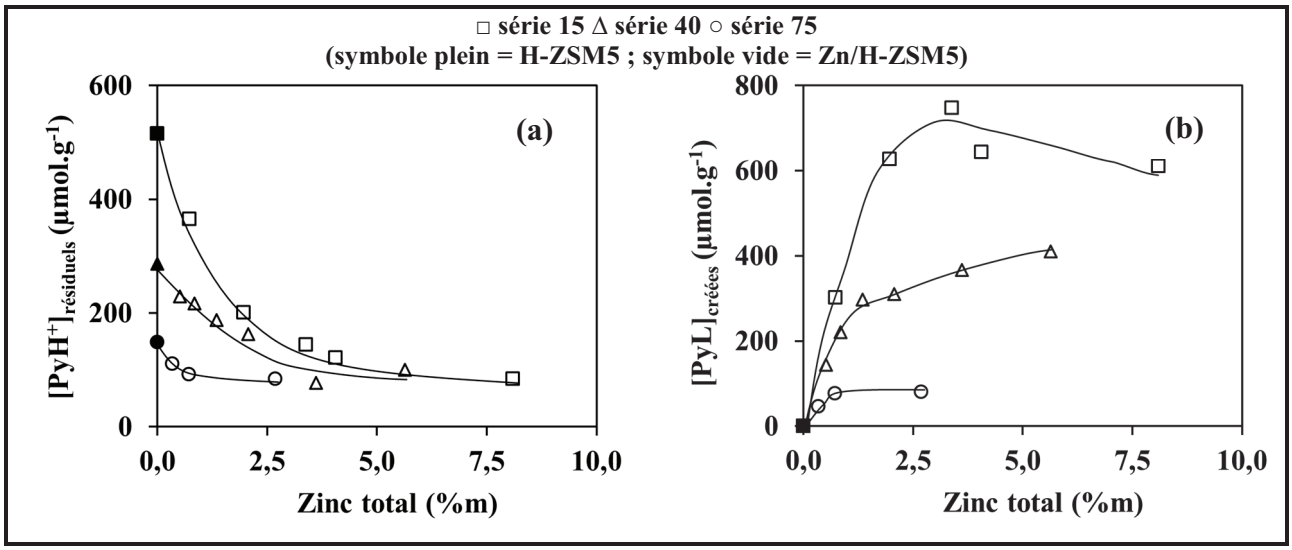


Figure 9 : (a) Nombre de sites de Brønsted et (b) nombre de sites de Lewis, en fonction de la teneur totale en zinc des catalyseurs bifonctionnels.

L'ajout de zinc sur les zéolithes conduit à une diminution du nombre de sites de Brønsted et à une augmentation de ceux de Lewis jusqu'à une valeur minimale de sites de Brønsted d'environ 100 µmol.g^{-1} quelle que soit la zéolithe. Cependant, ce minimum est atteint plus rapidement lorsque le rapport Si/Al est grand. En effet, cela est directement en lien avec la capacité d'échange en zinc des zéolithes. Ce phénomène de diminution des sites de Brønsted et d'augmentation des sites de Lewis a été observé par Yakerson *et al.* après modification d'une zéolithe ZSM-5 par imprégnation d'un sel de zinc [16]. Cela est en accord avec l'hypothèse selon laquelle l'échange de zinc se fait d'abord sur les sites de Brønsted les plus forts.

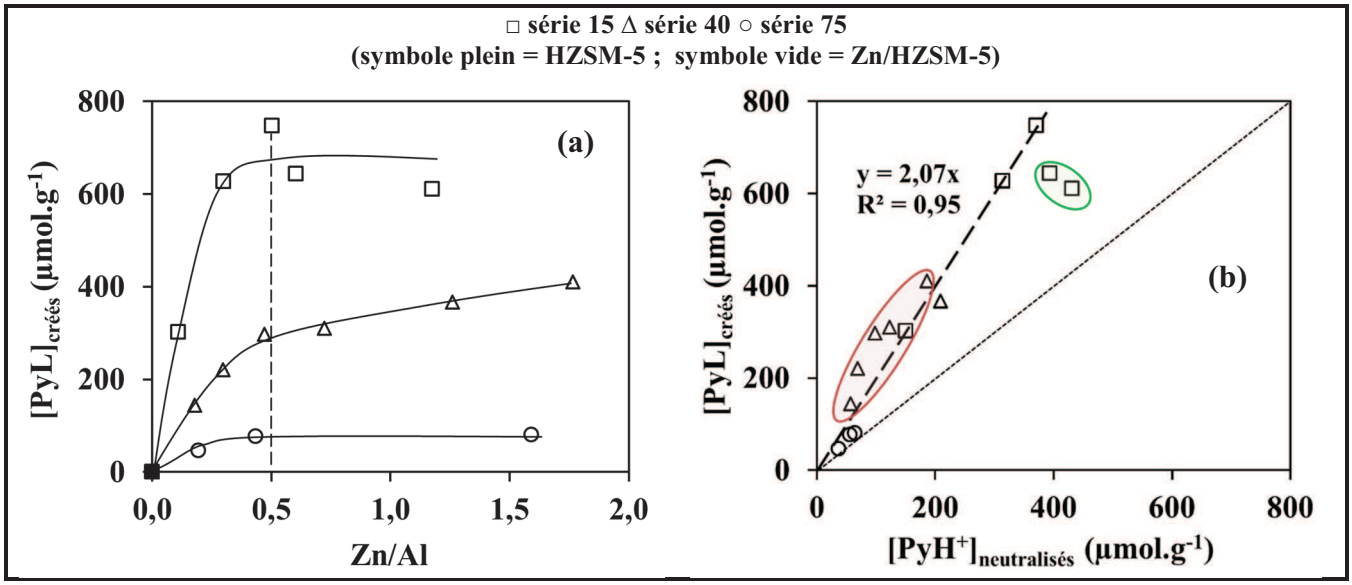


Figure 10 : (a) Nombre de LAS créées en fonction du rapport molaire Zn/Al et (b) nombre de LAS créés en fonction du nombre de BAS neutralisés après imprégnation de zinc.

En croisant les résultats des quantités de sites de Brønsted (Brønsted Acid Sites = BAS) et de Lewis (Lewis acid sites = LAS) (Figure 10), une corrélation a été obtenue entre le nombre de BAS neutralisés et le nombre de LAS créés après modification des zéolithes avec du zinc.

Jusqu'à un rapport Zn/Al compris entre 0 et 0,5, cette corrélation linéaire montre une pente proche de 2 (Figure 10-a,b). Cela veut dire que quand un site de Brønsted est neutralisé, deux sites de Lewis sont créés. De ce fait, le zinc en position d'échange sur la zéolithe pourrait s'écrire (Si-O-Al) -$(ZnOH)^+$ (Figure 11). En fait, le zinc au degré d'oxydation 2+ (Zn^{2+}) coordiné laisse deux lacunes électroniques « occupables » par des électrons, et donc est capable de coordiner deux molécules de pyridine (doublet non liant de l'azote de la pyridine).

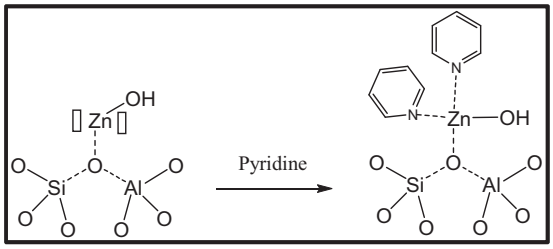


Figure 11 : Représentation de l'espèce de zinc en position d'échange sur la zéolithe ZSM-5 [4,16].

Sur la Figure 10-b, la zone rouge correspondant aux catalyseurs à base de zéolithe de rapport Si/Al de 40 présente un excès de LAS par rapport à la corrélation établie. Cela est dû à la présence de zinc dans les nids hydroxyles sur la zéolithe. La zone verte correspondant aux catalyseurs sur la zéolithe avec un rapport Si/Al de 15 présente un défaut de LAS. Cela est dû à un problème d'accessibilité de la pyridine pouvant se coordiner avec le zinc [16].

D'après l'ensemble de ces résultats, on peut affirmer que la réelle capacité d'échange de ces zéolithes est égale au nombre d'aluminium de la maille élémentaire qui sont de 6, 2,34 et 1,23 pour des rapport Si/Al de 15, 40 et 75 respectivement.

1.3 Formation des espèces de zinc

Les résultats d'acidité par chimisorption de pyridine ont démontré que l'espèce de zinc en position d'échange serait $(ZnOH)^+$.

De cela, on propose d'écrire la formation de l'espèce de zinc en position d'échange en milieu aqueux de la façon suivante en s'appuyant sur les résultats de Yakerson *et al.* (Figure 12) [16].

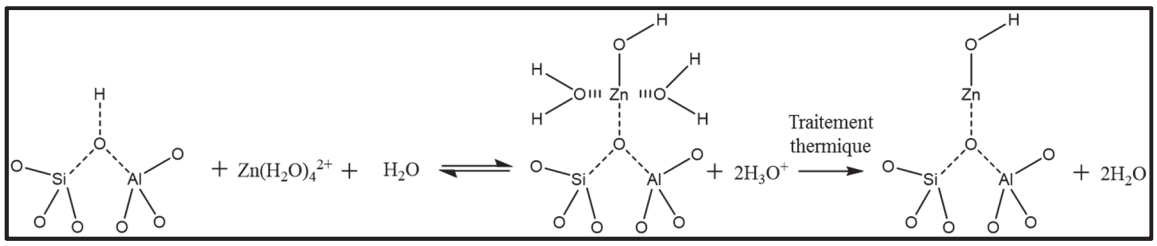


Figure 12 : Formation de l'espèce de zinc en position d'échange.

En effet, pendant l'imprégnation sur la zéolithe, le sel de zinc forme un complexe polyhydroxylé $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ qui réagirait sur les sites de Brønsted forts de la zéolithe formant ainsi une espèce intermédiaire sur le site d'échange qui sous l'effet de la température se déshydraterait.

Par analogie, on propose de schématiser la formation des espèces de zinc dans les nids hydroxyles pour la zéolithe HZ40 de la façon suivante (Figure 13) :

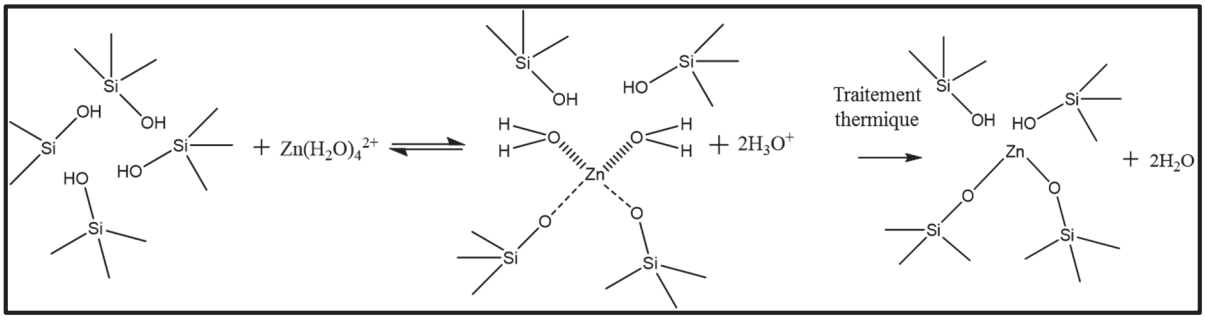


Figure 13 : Formation de l'espèce de zinc dans les nids hydroxyles.

La troisième espèce de zinc qui se forme sur la zéolithe est de l'oxyde de zinc (ZnO). Plusieurs caractérisations ont été effectuées pour confirmer sa présence ou non sur le matériau. Tout d'abord, une diffraction des rayons X a été effectuée sur les catalyseurs 2,1Zn40 et 3,6Zn40 avec comme référence la zéolithe seule HZ40 (Figure 14).

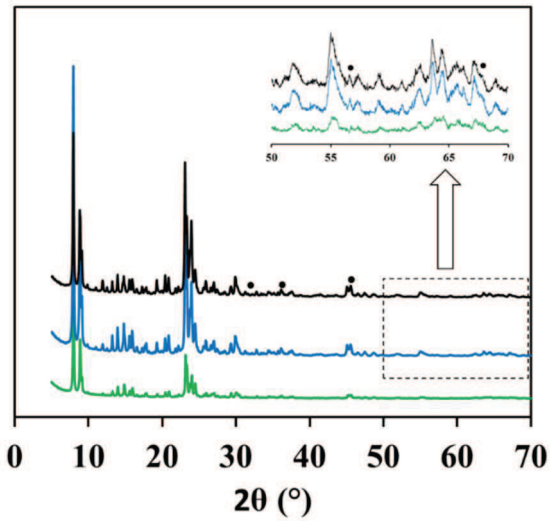


Figure 14 : Profils DRX de HZ40 (vert), 2Zn40 (bleu) et 4Zn40 (noir). ● = pic significatif de ZnO.

Les pics caractéristiques du ZnO sont difficilement identifiables. Cela montre que le zinc est bien dispersé sur la zéolithe et que la structure reste intact après modification [17-18].

Une analyse qualitative en UV-visible a été effectuée sur une série de catalyseurs Zn/HZSM-5 avec un rapport Si/Al de 40 avec des teneurs croissantes en zinc comme le montre la Figure 15.

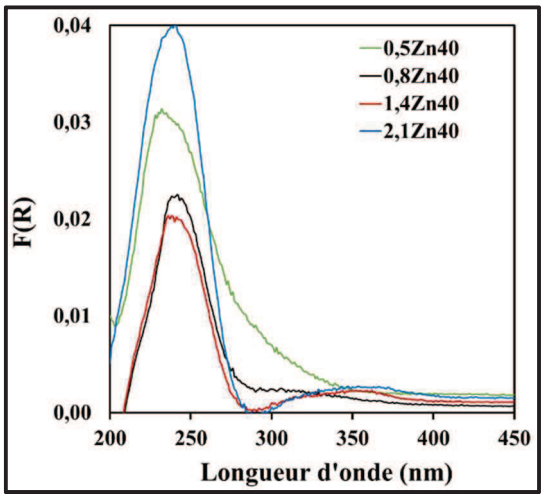


Figure 15 : Profils UV-vis des catalyseurs 0,5Zn40, 0,8Zn40, 1,4Zn40 et 2,1Zn40.

Les résultats montrent deux bandes à 240 nm et 360 nm qui caractérisent respectivement la présence de ZnO dans les pores et de ZnO en surface [19-20]. On peut remarquer que le zinc en surface apparait pour des teneurs supérieures à 0,8%m. Ces analyses montrent que le ZnO se dépose d'abord dans les pores puis après en surface. L'analyse Raman a confirmé la présence de zinc sous forme de nanoparticules (Figure 16). En effet, les bandes Raman observées sur le spectre à 298, 474, 802 et 832 cm^{-1} sont toutes attribuées à la structure de la zéolithe H-ZSM5 alors que les bandes Raman à 380 et 435 nm sont attribuées à des nanoparticules de ZnO [15, 20-21].

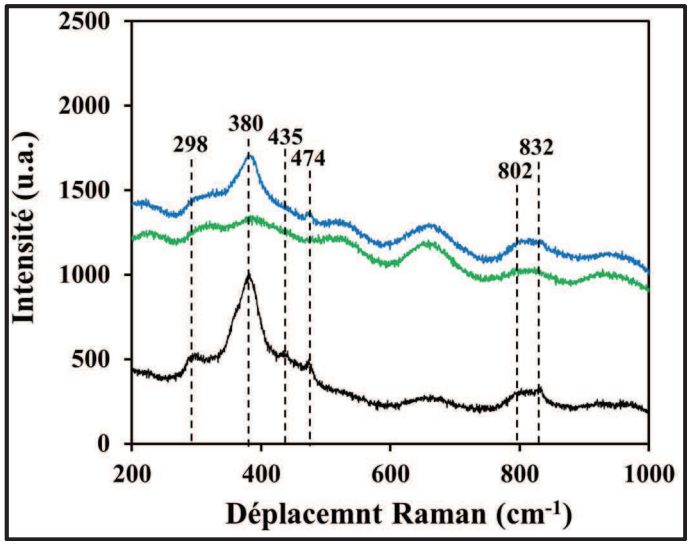


Figure 16 : Profils Raman de HZ40 (vert), 2,1Zn40 (bleu) et 3,6Zn40 (noir).

Pour confirmer la présence de ZnO, des analyses MET ont été effectuées afin de déterminer la taille des particules de ZnO sur des catalyseurs avec une teneur en zinc inférieure et supérieure à la capacité d'échange théorique en zinc (Figure 17).

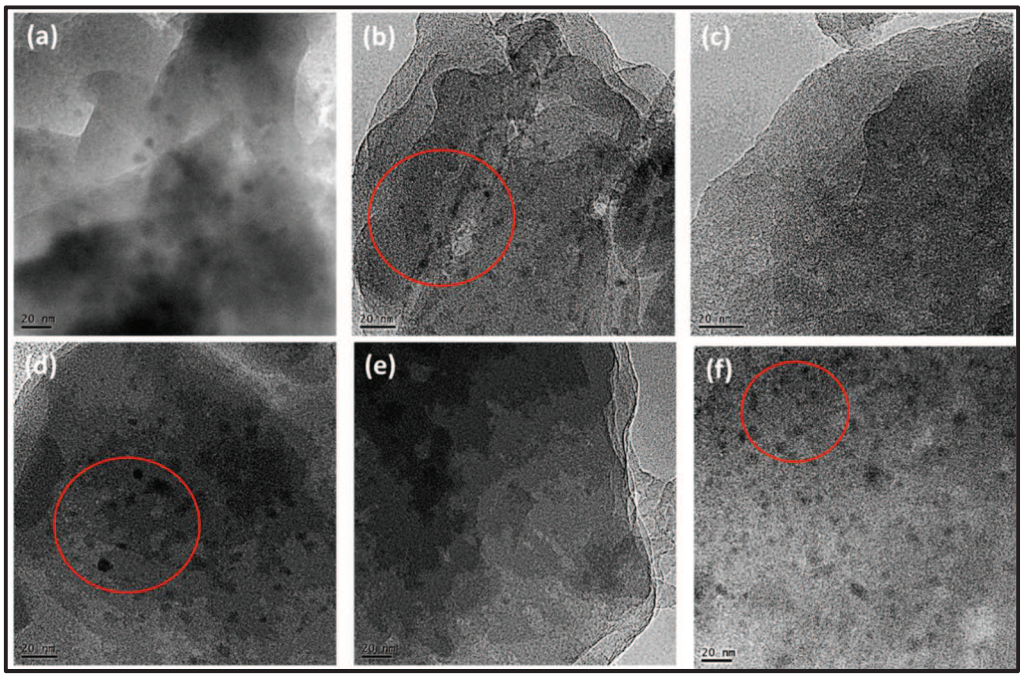


Figure 17 : Clichés MET des catalyseurs (a) 2,0Zn15 (b) 4,1Zn15 (c) 2,1Zn40 (d) 3,6Zn40 (e) 0,3Zn75 (f) 2,7Zn75.

Les clichés MET ont montré que le dépôt de zinc n'a pas d'impact ni sur la structure poreuse ni sur le réseau cristallin des zéolithes. Pour les catalyseurs, 4,1Zn15, 3,6Zn40 et 2,7Zn75, on peut remarquer l'apparition de taches noires synonyme de particules de ZnO que l'on n'observe pas sur les catalyseurs 2,0Zn15, 2,1Zn40 et 0,3Zn75. Le Tableau 4 résume la taille des particules de ZnO selon le catalyseur après exploitation de plusieurs photos MET.

Tableau 4 : Taille des particules de ZnO pour les catalyseurs 4,1Zn15, 3,6ZSn40 et 2,7Zn75.

Catalyseur	Taille des particules de ZnO (nm)
4,1Zn15	6,8
3,6Zn40	9,1
2,7Zn75	14,8

1.4 Conclusion

D'après les multiples caractérisations (ICP, chimisorption de pyridine à 150°C...), il nous a été possible de déterminer la nature, la localisation et la concentration des espèces de zinc présentes sur les catalyseurs (Figure 18).

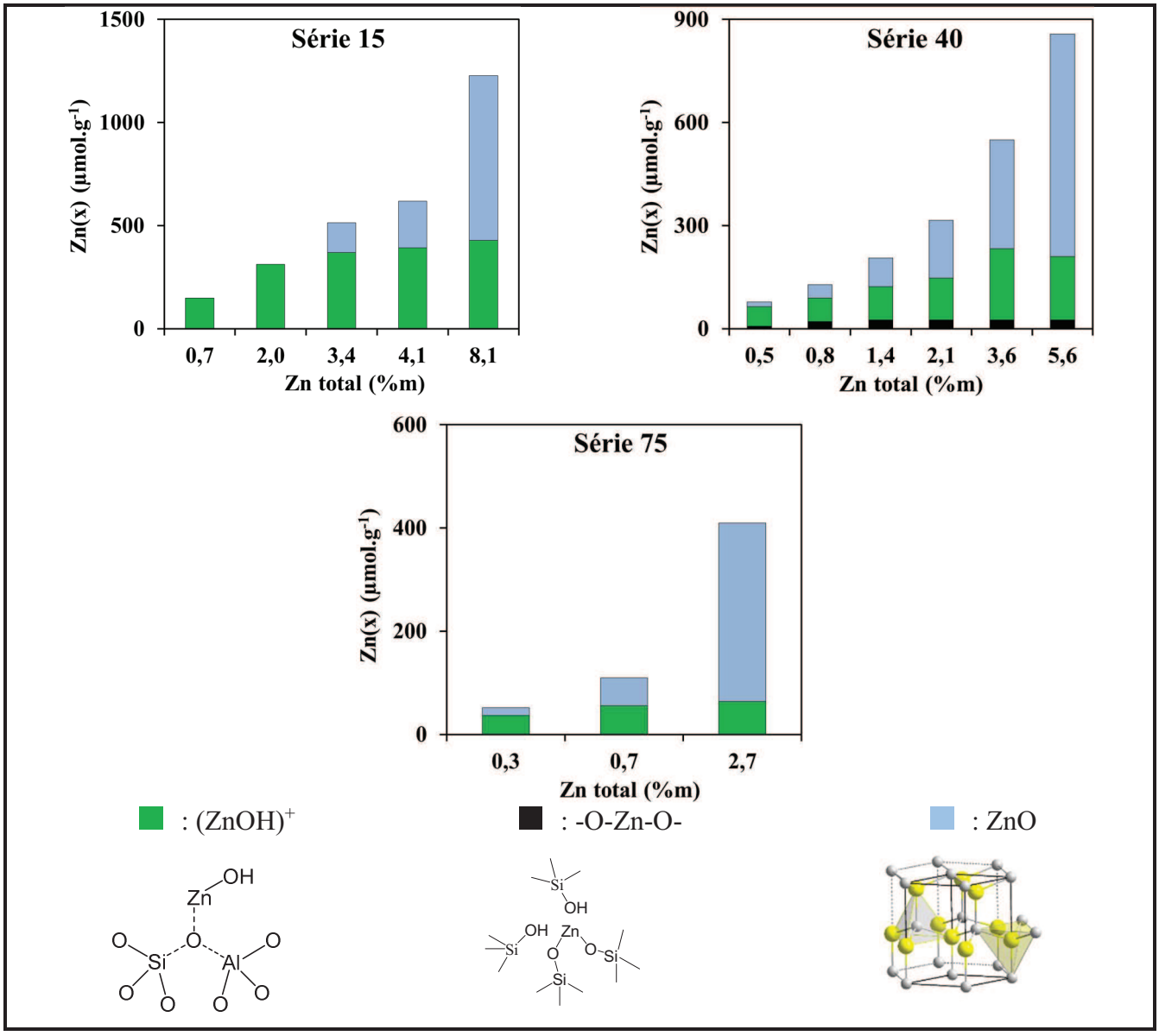


Figure 18 : Nature et quantification des espèces de zinc présentes sur les catalyseurs.

Pour la série 15, le maximum de la quantité de zinc en position d'échange est atteint pour une teneur en zinc de 3,4%m. Ensuite le zinc se dépose dans la porosité sous forme de nanoparticules puis sur la surface externe. Pour la série 40, tous les nids hydroxyles sont occupés par du zinc même pour une faible teneur (0,8%m). De même la capacité d'échange du zinc n'est jamais atteinte. Même pour de faible teneur en zinc, une partie du zinc imprégné est sous forme de ZnO. Pour la série 75, le zinc atteint un taux d'échange maximum à 0,7%m.

2 Activité des catalyseurs

D'après les résultats de plusieurs caractérisations, nous avons déterminé la nature, la localisation et la quantité des espèces de zinc présentes sur les catalyseurs. Dans ce chapitre, seront discutés les résultats obtenus en test catalytique. Pour rappel, la réaction est réalisée à 500°C sous pression atmosphérique. L'éthylène est introduit à hauteur de 0,05 MPa dilué dans de l'azote, pour un débit total de 100 mL.min^{-1}. La VVH est comprise entre 11000 et 13000 h^{-1}. Les résultats suivants sont obtenus après 10 min de réaction.

2.1 Mécanisme de réaction

D'après la littérature, le schéma réactionnel de l'aromatisation de l'éthylène sur Zn/HZSM-5 ou Ga/HZSM-5 serait bifonctionnel suivant le modèle présenté sur la Figure 19 [22-24].

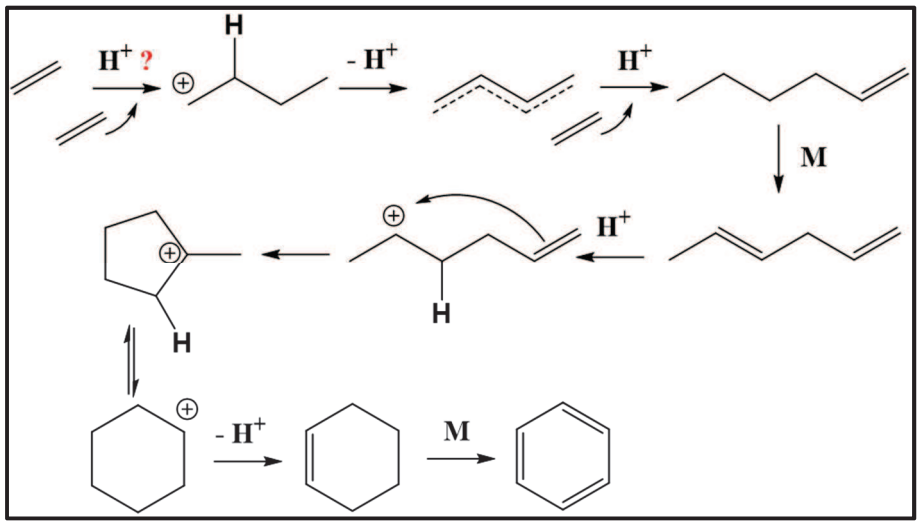


Figure 19 : Schéma réactionnel de l'aromatisation de l'éthylène sur Zn/HZSM-5 ou Ga/HZSM-5 d'après la littérature [22]–[24].

Tout d'abord, il y aurait une étape d'oligomérisation de l'éthylène en oléfines C_6-C_8 sur les sites protoniques de la zéolithe suivie d'une étape de déshydrocyclisation pour former les aromatiques sur les sites métalliques. Le doute que l'on peut émettre sur ce schéma réactionnel est sur la première étape d'oligomérisation. Est-elle possible sur les protons de zéolithe sachant que cela aboutit à la formation d'un carbocation primaire C-C$^+$?

2.1.1 Transformation de l'éthylène

Dans cette partie, l'influence du catalyseur a été étudiée sur les rendements molaires des produits pour la transformation de l'éthylène, d'une part sur zéolithe HZSM-5 et d'autre part sur catalyseur bifonctionnel Zn/HZSM-5.

Sur HZSM-5

La Figure 20 montre le rendement en hydrogène, méthane, éthane, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion de l'éthylène sur HZSM-5.

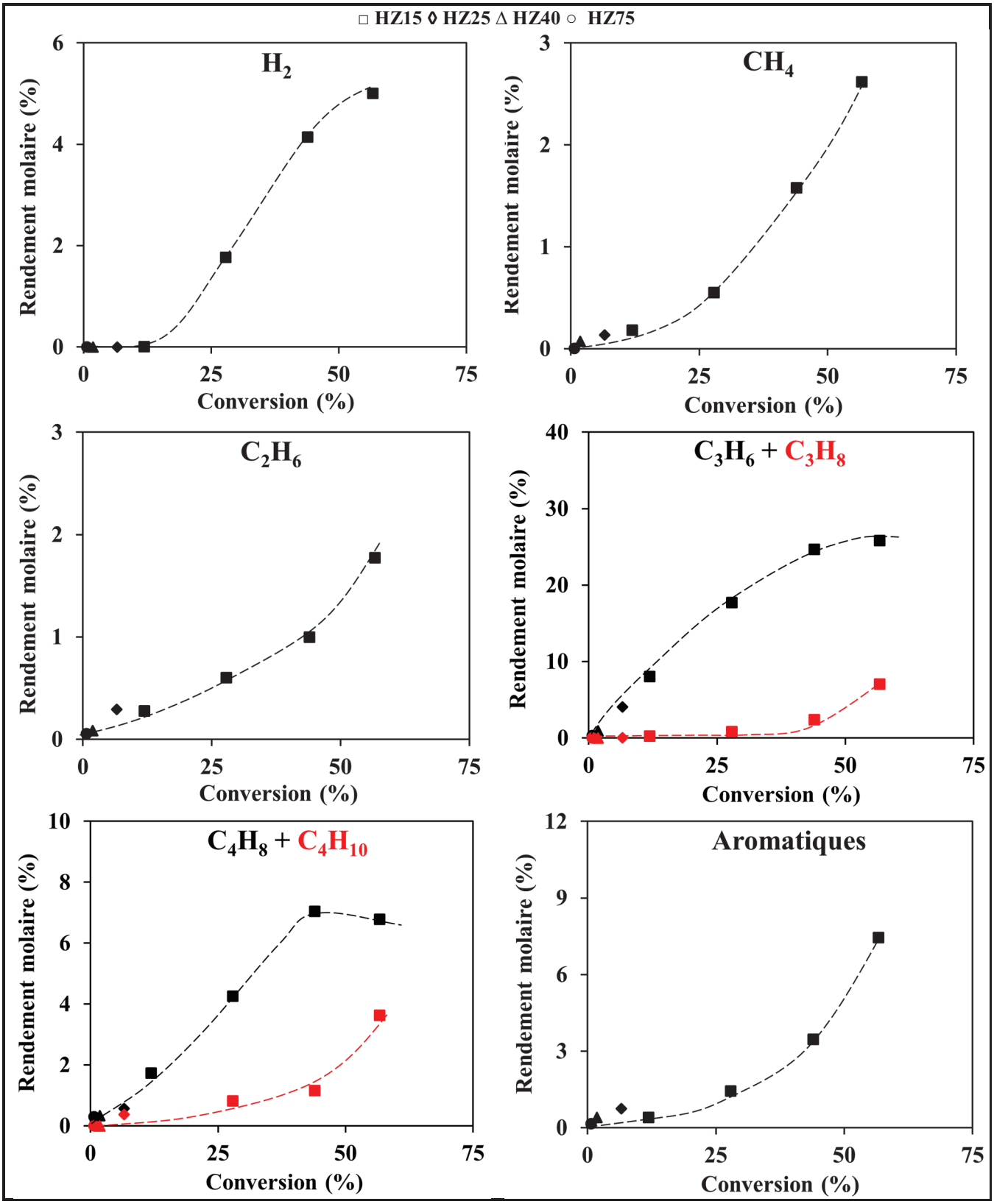


Figure 20 : Rendement molaire en H_2, CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C sur HZSM-5.

Seules les zéolithes HZSM-5 présentant des aluminiums extra-réseaux et des ions iminiums (HZ15 et HZ25) sont actives pour la transformation de l'éthylène car leur présence permet d'exalter la force des protons et donc de rendre ces derniers actifs [25]. Les oléfines en C_3 et C_4 apparaissent comme primaires (Figure 20). Les paraffines (éthane, propane et butanes) sont secondaires et seraient issues d'un transfert d'hydrogène entre leurs oléfines respectives et des naphtènes. L'hydrogène est un produit secondaire issu de la déshydrogénation des naphtènes en aromatiques. Ces derniers sont eux aussi secondaires mais ils ne sont pas majoritaires. L'aromatique majoritaire est le toluène. Notons tout de même la présence d'éthylbenzène à haute conversion. La formation d'aromatiques est aussi rendue possible par la présence d'aluminiums extra-réseaux (Al-OH) permettant le transfert d'hydrogène entre des oléfines et des naphtènes pour former des aromatiques [26]. Le méthane est un produit secondaire et proviendrait d'une réaction de craquage.

De ces résultats, il nous est possible de proposer un schéma réactionnel apparent (Figure 21).

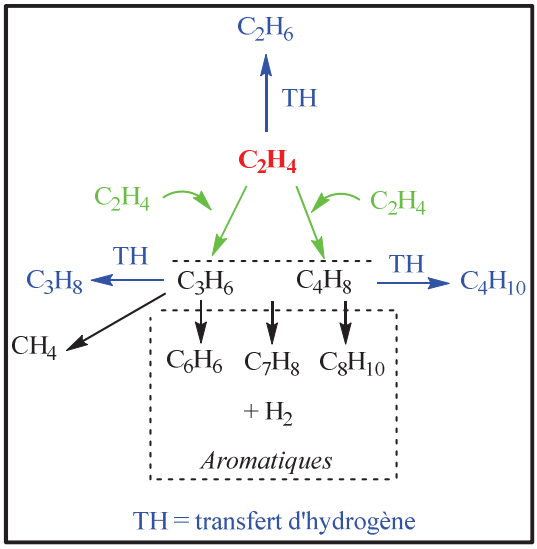


Figure 21 : Proposition de schéma réactionnel apparent de la transformation de l'éthylène à 500°C sur la zéolithe HZSM-5.

Sur Zn/HZSM-5

La Figure 22 montre le rendement en hydrogène, méthane, éthane, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion de l'éthylène sur les catalyseurs bifonctionnels Zn/H-ZSM5.

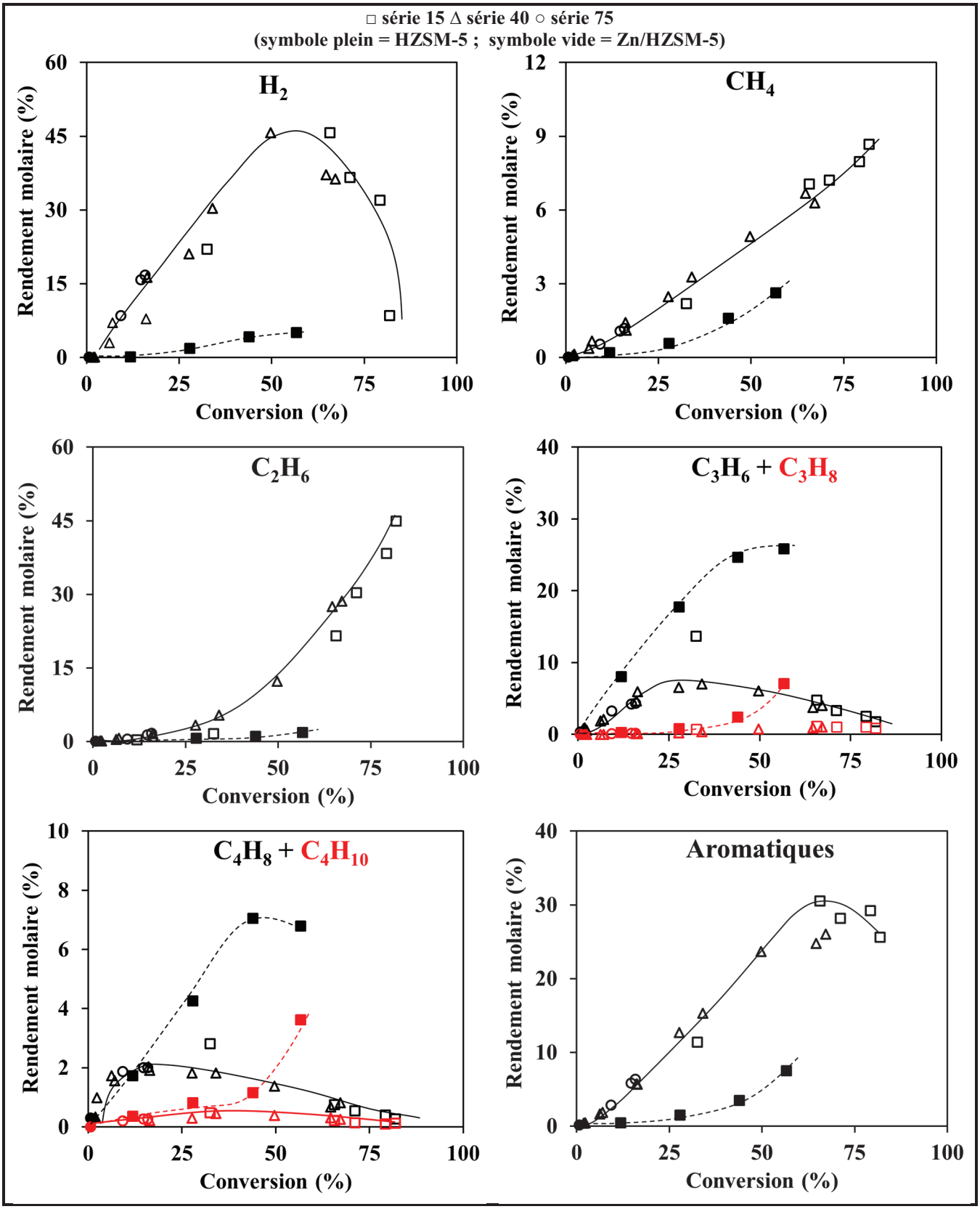


Figure 22 : Rendement molaire en H_2, CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C sur Zn/HZSM-5.

Dans le cas des catalyseurs bifonctionnels Zn/HZSM-5, la formation d'hydrogène est pratiquement primaire et résulterait de la réaction de déshydrogénation des naphtènes en aromatiques. Le rendement en H_2 atteint un maximum pour une conversion de 50% avant de décroitre. Cela indique qu'il est consommé pour former d'autres produits et en particulier des alcanes, notamment l'éthane. Le propylène apparait primaire, ce qui est impossible à partir de l'éthylène. Il est en fait « pseudo-primaire » et proviendrait soit de réactions d'oligo-craquages de l'éthylène, soit d'une métathèse entre une molécule d'éthylène et une oléfine en C_4 ou alors d'une réaction de désalkylation de molécules de coke [27-28]. Par contre, les oléfines en C_4 proviendraient de la dimérisation de l'éthylène. Quant aux aromatiques, ce sont des produits secondaires issus de l'oligo-cyclo-déshydrogénation de l'éthylène. Toutefois leur formation est limitée à haute conversion car l'éthylène est hydrogéné en éthane par l'hydrogène présent dans le milieu. Il y a donc moins d'éthylène pouvant s'oligo-cycliser. Cependant, on pourrait s'attendre à une diminution significative des aromatiques, ce qui n'est pas le cas. En fait, les aromatiques peuvent aussi être formés à partir d'autres oléfines en C_3 et C_4. En effet, à haute conversion, ces oléfines sont moins formées ou plutôt sont consommées pour former des aromatiques. On peut donc dire que toutes les oléfines formées au cours de la réaction peuvent être une « source de carbone » pouvant se recombiner pour produire des aromatiques.

Dans la famille des aromatiques, les produits majoritaires sont le toluène et le benzène (Figure 23). Tous les aromatiques sont des produits secondaires. Le rapport toluène sur benzène est proche de 1 quel que soit la conversion. Cela veut dire que la vitesse d'oligo-craquage et celle de déshydrocyclisation sont semblables et que le benzène et le toluène proviennent d'un même intermédiaire oléfinique [29-30]. Cela est confirmé par la formation de méthane quasi primaire. De plus, ce rapport de 1 indique aussi qu'il n'y a pas d'alkylation du benzène sinon, son rendement molaire serait en défaut par rapport à celui du toluène. Concernant les xylènes, l'équilibre thermodynamique est atteint à 500°C à basse conversion (28%) avec une distribution des isomères de xylène de 26%, 52% et 22% respectivement pour le p-xylène, m-xylène et o-xylène.

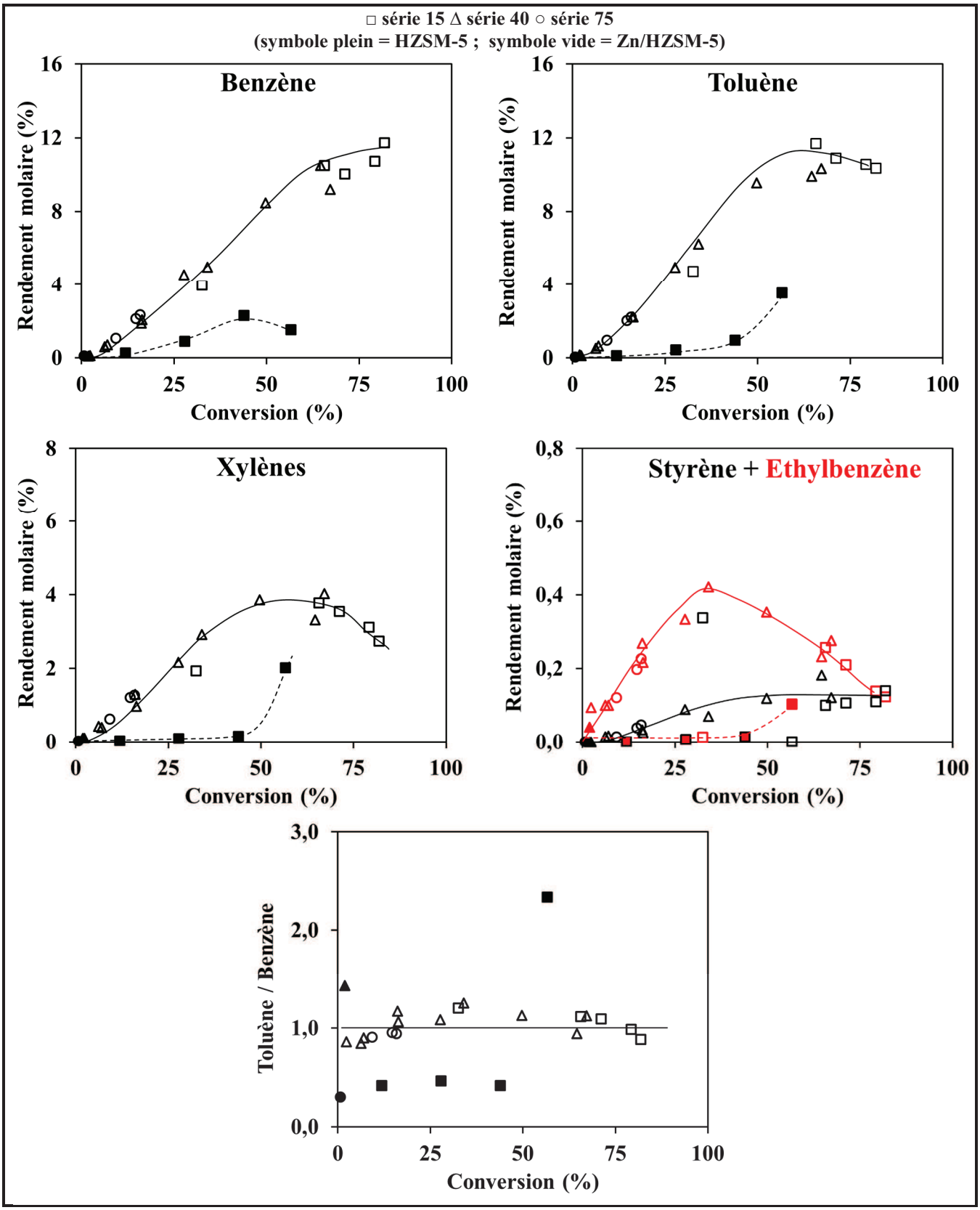


Figure 23 : Rendement molaire en benzène, toluène, xylènes, styrène, éthylbenzène et le rapport molaire toluène / benzène en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C.

De ces résultats, il est possible de proposer un schéma réactionnel apparent (Figure 24).

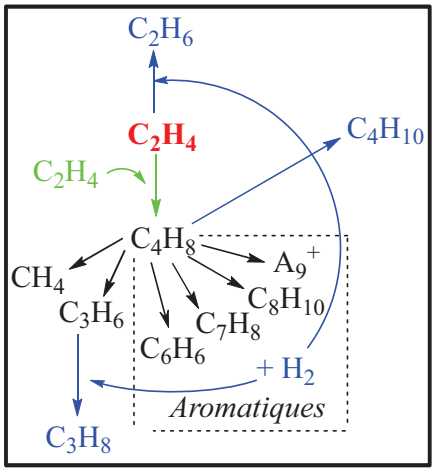


Figure 24 : Proposition de schéma réactionnel apparent de la transformation de l'éthylène à 500°C sur catalyseur Zn/HZSM-5.

Sur les catalyseurs bifonctionnels, pour une conversion ≥ à 50%, la formation de l'éthane et des autres paraffines devient parasite pour la formation d'aromatiques dû à la consommation de l'hydrogène auto-généré.

2.1.2 Transformation des possibles intermédiaires de réaction

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que la réaction d'aromatisation de l'éthylène est possible sur la zéolithe protonique seulement par la présence d'aluminiums extra-réseaux capables de déshydrogéner des naphtènes. Les produits majoritaires sont des produits de craquage en C_3 et C_4. Sur les catalyseurs bifonctionnels, la formation des aromatiques est en lien avec la présence de zinc. Cependant, la présence d'acidité de Brønsted engendre tout de même des réactions « parasites » de craquage.

Afin d'évaluer la part de responsabilité de chaque fonction pendant la formation des intermédiaires de réaction (C_4, C_6, naphtènes…), nous avons étudié l'activité de trois catalyseurs, le 2,1Zn40, le HZ40 et le 2ZnNa (IVH) sur la transformation de produits clés de la réaction à 500°C. Le 2ZnNa (IVH) a été préparé par imprégnation de zinc sur la zéolithe HZSM-5 sous forme sodique et de rapport Si/Al de 40.

La zéolithe HZ40 ne possède pratiquement que de l'acidité de Brønsted et le 2ZnNa (IVH) possède principalement de l'acidité de Lewis (Tableau 5).

Tableau 5 : Propriétés acides des catalyseurs 2,1Zn40, NaZSM-5 (EI) et 2ZnNa (IM)

Catalyseur	[PyH+]	[PyL]	$(ZnOH)^+$
	µmol.g^{-1}		µmol.g^{-1}
2,1Zn40	163	342	123
HZ40	286	32	0
2ZnNa (IVH)	27	193	30

De ce fait, nous avons décidé d'étudier, dans les conditions standard de réaction (500°C, 0,05 MPa en réactif) et à iso-conversion la transformation des intermédiaires de réaction. Ces intermédiaires sont trois oléfines en C_4, C_6 et C_8 issues de l'oligomérisation de l'éthylène et le cyclohexane qui est un naphtène. Pour le C_4, nous avons choisi l'isobutène qui est l'oléfine en C_4 majoritaire de l'aromatisation de l'éthylène issue de la dimérisation de l'éthylène qui s'est ensuite isomérisée. Le n-hexane et l'octane ont été choisis comme C_6 et C_8 car leurs oléfines respectives ont montré une trop grande réactivité. Enfin la transformation du propylène a aussi fait l'objet d'une étude car c'est l'oléfine majoritaire de la réaction d'aromatisation de l'éthylène sur Zn/HZSM-5.

Le Tableau 6 résume les résultats de la transformation du propylène, de l'isobutène, du n-hexane et du cyclohexane sur les trois catalyseurs à des valeurs de conversion proches.

Le premier constat est que, quelle que soit la réaction étudiée, le catalyseur 2,1Zn40 possédant les deux types d'acidité est le plus actif sauf pour la transformation de l'isobutène où les catalyseurs 2,1Zn40 et HZ40 ont une activité similaire. Concernant la transformation du propylène, l'utilisation de la zéolithe HZ40 ne permet pas la formation de BTXs mais seulement des produits de craquage ou d'oligo-craquage. Les catalyseurs 2,1Zn40 et 2ZnNa (IVH) ont une distribution similaire en produits de craquage, principalement l'éthylène et les BTXs. Cependant, le 2,1Zn40 est beaucoup plus actif. La combinaison des deux types d'acidité permet une amélioration des performances catalytiques. Mais on peut constater qu'à partir du propylène, le catalyseur 2ZnNa (IVH), possédant quasiment que de l'acidité de Lewis, est capable de produire des BTXs ce qui n'est pas le cas à partir de l'éthylène. Cela montre que des réactions d'oligo-déshydrocyclisation sont possibles sur le zinc.

Rappelons que pour la transformation de l'éthylène sur Zn/HZSM-5, l'isobutène est l'oléfine en C_4 majoritaire. Sur HZ40, les produits majoritaires de la transformation de l'isobutène sont le but-1-ène et le but-2-ène. Ces produits sont issus de l'‘isomérisation de l'isobutène. De plus, aucun aromatique n'est formé contrairement aux catalyseurs avec du zinc. Cependant la combinaison des deux types de sites inhibe la formation d'aromatiques et favorise celle de produits d'isomérisation.

La transformation du 1-hexène à 500°C a montré une conversion de 100% avec seulement 10 mg de 2,1Zn40. Le produit majoritaire est le propylène avec un rendement de 40%. De ce fait, nous avons décidé d'étudier la transformation du n-hexane comme C_6 linéaire. Même si la première étape de la réaction est une déshydrogénation et non la formation d'un carbocation comme pour la transformation de l'éthylène, du propylène et de l'isobutène, la transformation du n-hexane montre que la zéolithe HZ40 n'est pas capable de produire des BTXs contrairement aux catalyseurs contenant du zinc. Cependant les produits majoritaires sur ce dernier restent les produits de craquage.

Tableau 6 : Distributions molaires des produits majoritaires à iso-conversion issu de la transformation du propylène, de l'isobutène, du n-hexane et du cyclohexane sur 2,1Zn40, HZ40 et 2ZnNa (IM).

	Propylène			isobutène			n-hexane			cyclohexane		
	2,1Zn40	**HZ40**	**2ZnNa (IM)**	**2,1Zn40**	**HZ40**	**2ZnNa (IM)**	**2,1Zn40**	**HZ40**	**2ZnNa (IM)**	**2,1Zn40**	**HZ40**	**2ZnNa (IM)**
Conversion (%)	14	16	10	27	30	30	29	31	27	29	27	22
a_0 (mmol.h^{-1}.g^{-1})	157	46	6	624	722	18	300	38	16	190	60	20
CH_4	4	0	6	2	0	3	5	5	4	2	1	1
P_2	0	0	0	0	0	0	2	14	2	0	0	0
P_3	5	4	8	0	0	0	2	13	2	0	4	0
P_4	1	0	0	3	0	3	3	3	2	0	0	0
O_2	38	39	34	7	4	5	26	11	21	5	17	2
O_3	-	-	-	12	18	10	29	37	22	6	55	1
O_4	30	49	22	67	66	59	20	14	26	4	13	2
Benzène	8	0	12	1	0	2	7	0	13	80	1	84
Toluène	5	0	7	1	0	2	1	0	2	1	2	4
Xylènes	2	0	4	2	0	9	0	0	1	0	0	0
A_9^+	3	0	5	0	0	3	0	0	1	0	1	3
C_5-C_6	4	8	2	3	12	4	5	3	4	2	6	3
O/P	10	15	6	22	-	21	9,3	2,0	12	12	16	34
Ar/P	2,5	0,1	2,7	1,5	-	4,2	1,1	0	2,9	75	0,9	455
iC4/nC4	0,8	0,8	1,1	3,7	-	4,3	1,1	0,8	1,0	0,9	0,8	0,6
Σ produits craquage	42	39	40	21	22	18	87	97	79	16	90	6
Σ BTX	15	0	23	4	0	13	8	0	16	81	3	88

De plus, la combinaison des deux types de sites favorise la formation de produits de craquage et inhibe celle des aromatiques.

Comme évoqué précédemment, l'étude de la transformation du cyclohexane à 500°C a été menée car d'une part, cette molécule peut être un intermédiaire de réaction et d'autre part, c'est une réaction modèle permettant de caractériser une phase métallique par la déshydrogénation du cyclohexane en benzène. Sur le catalyseur HZ40, les produits majoritaires, principalement l'éthylène et le propylène, sont issus de l'ouverture du cycle suivie d'un craquage [31-32]. Très peu de BTXs sont formés et ils proviendraient d'une réaction de transfert d'hydrogène entre le cyclohexane et des oléfines. Cependant, l'aromatique majoritaire est le toluène. Cela veut dire que les produits de craquage peuvent se recombiner pour former un C_7 avant de se cycliser puis de se déshydrogéner. La présence de zinc change radicalement la distribution des produits car sur les catalyseurs 2,1Zn40 et 2ZnNa (IM), le produit majoritaire est le benzène à hauteur de 80% en distribution. Cependant la présence combinée de sites de Lewis et de Brønsted favorise légèrement le craquage du cyclohexane et non la déshydrogénation de ce dernier puisque le pourcentage de produits de craquage passe de 6 à 16%.

Les transformations du 1-octène et de l'octane ont aussi été étudiées. Le 1-octène a montré une trop grande activité sur 2,1Zn40 pour poursuivre l'étude de sa transformation dans nos conditions expérimentales. Concernant la transformation de l'octane, les conclusions sont les mêmes que celles observées pour la transformation du n-hexane. Les catalyseurs sont juste plus actifs.

La Figure 25 présente le rendement molaire en produits d'oligo-craquage (C_1-C_6), en produits d'aromatisation et en produits d'hydrogénation (paraffines) en fonction du temps de contact obtenus sur le catalyseur 2,1Zn40 pour la transformation de chaque réactif cité précédemment.

Cette figure modélise la loi de vitesse d'un réacteur piston continu (Equation 1)

$$r_a = \frac{C_{a0} \times X_a}{t_c} \qquad \text{(Equation 1)}$$

Ce qui donne aussi l'Equation 2.

$$X_a = \frac{r_a}{C_{a0}} \times t_c \qquad \text{(Equation 2)}$$

Avec X_a le rendement en produits en %, tc le temps de contact en s, C_{ao} la concentration initiale du réactif en mmol.L^{-1} et r_a la vitesse initiale de formation du produit en mmol.L^{-1}.s^{-1}.

D'après la Figure 25 et en appliquant l'Equation 2, nous avons pu évaluer les vitesses initiales de formation des produits d'oligo-craquage, d'aromatisation et d'hydrogénation. Les résultats sont résumés sur le Tableau 7.

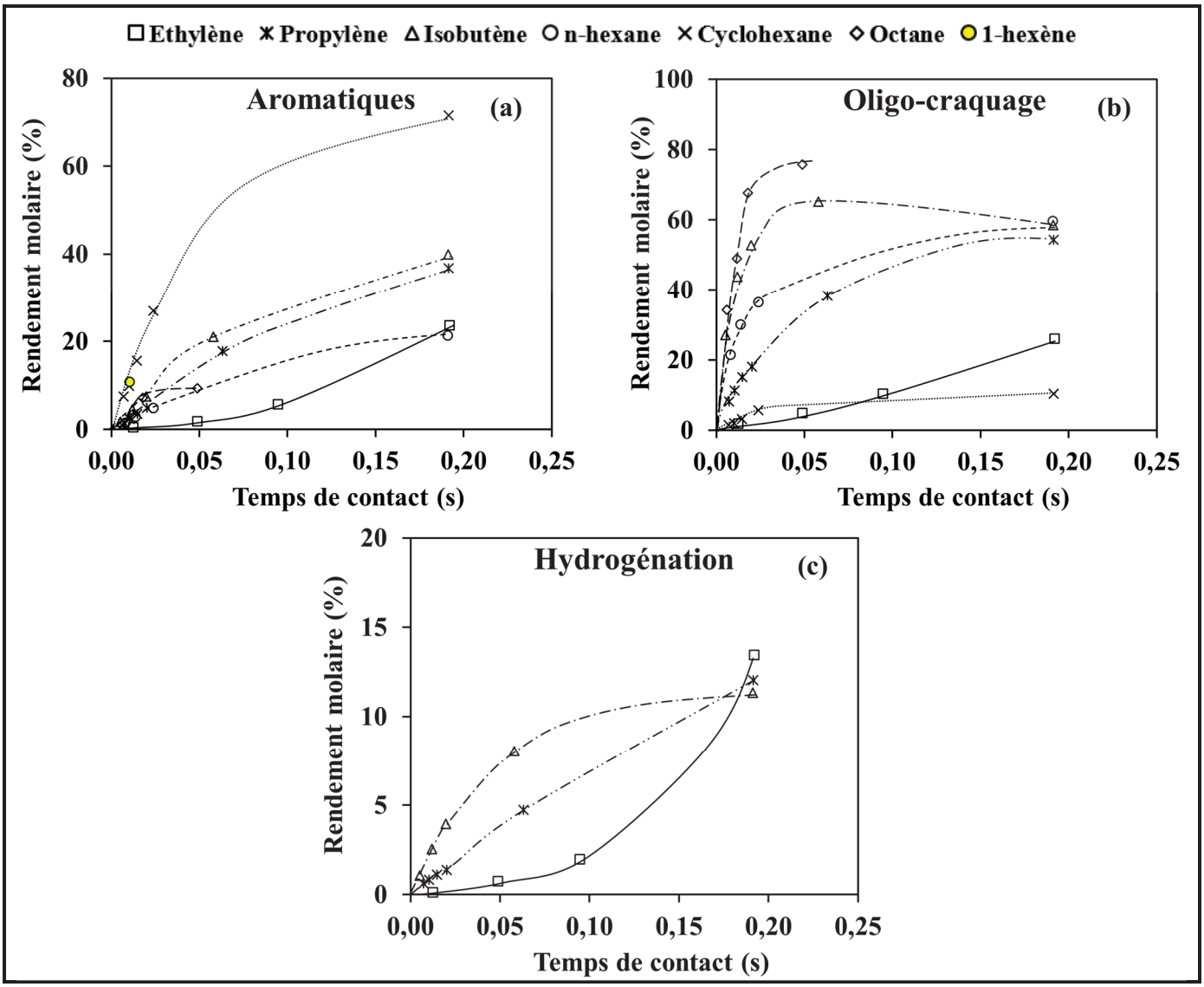


Figure 25 : Rendement molaire en produits (a) d'aromatisation, (b) d'oligo-craquage et (c) d'hydrogénation en fonction du temps de contact pour la transformation de l'éthylène, du propylène, de l'isobutène, du 1-héxène, du n-hexane, du cyclohexane et de l'octane à 500°C et avec une pression partielle en réactif de 0,05 MPa.

D'après la Figure 25, les produits d'aromatisation, d'hydrogénation et d'oligo-craquage apparaissent secondaires pour la transformation de l'éthylène alors qu'ils apparaissent primaires pour la transformation des autres réactifs.

Tableau 7 : Vitesse initiale de formation des produits d'aromatisation, d'oligo-craquage et de déshydrogénation en fonction du réactif.

	Vitesse initiale ($mmol.L^{-1}.s^{-1}$)		
	Aromatisation	**Oligo-craquage**	**Hydrogénation**
Ethylène	79	311	33
Propylène	491	2265	155
Isobutène	781	7315	434
1-hexène	2216	18140	286
n-hexane	416	4574	-
Cyclohexane	2788	586	-
Octane	568	8579	-

La Figure 26 présente le rapport de la vitesse initiale de l'oléfine de départ sur celle de l'éthylène en fonction du nombre de carbone de l'oléfine de départ.

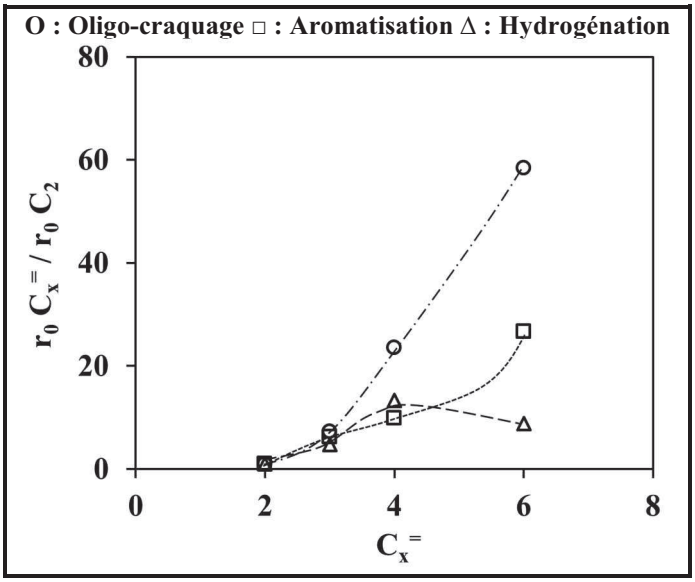


Figure 26 : Rapport de la vitesse initiale de l'oléfine de départ sur celle de l'éthylène en fonction du nombre de carbone de l'oléfine de départ.

Le premier constat est que plus le nombre de carbones de l'oléfine augmente, plus la vitesse de formation des produits d'aromatisation et d'oligo-craquage augmente. Concernant les produits d'hydrogénation, le rapport des vitesses passe par un maximum pour un nombre de carbones de 4. Cela veut dire qu'au-dessus d'un nombre de carbone égal à 4, la formation de produits d'aromatisation et d'oligo-craquage est favorisée.

Il est difficile de comparer les vitesses de formation des trois catégories de produits à partir du n-hexane et de l'octane avec les autres réactifs car, lors de leur transformation, la première étape est une déshydrogénation et non une dimérisation à partir des oléfines. Cependant, la vitesse de formation des aromatiques et des produits oligo-craquages sont très supérieures à celles de l'éthylène (Tableau 7).

L'étude cinétique sur le cyclohexane a confirmé que le zinc privilégie les réactions de déshydrogénation et que les protons favorisent l'ouverture de cycle et le craquage.

L'étude cinétique des possibles intermédiaires sur les catalyseurs HZ40, 2ZnNa (IM) et 2,1Zn40 nous a permis de mettre en évidence que la combinaison des deux types de sites (métalliques et protoniques) améliore les performances catalytiques. Les protons seraient tout de même responsables des réactions d'oligo-craquage alors que le zinc serait responsable des réactions d'hydro/déshydrogénation.

2.2 Identification du site actif

La Figure 27 montre la conversion molaire en éthylène en fonction de l'acidité de Brønsted résiduelle des zéolithes seules et modifiées, et en fonction du zinc en position d'échange défini comme étant l'espèce $(ZnOH)^+$.

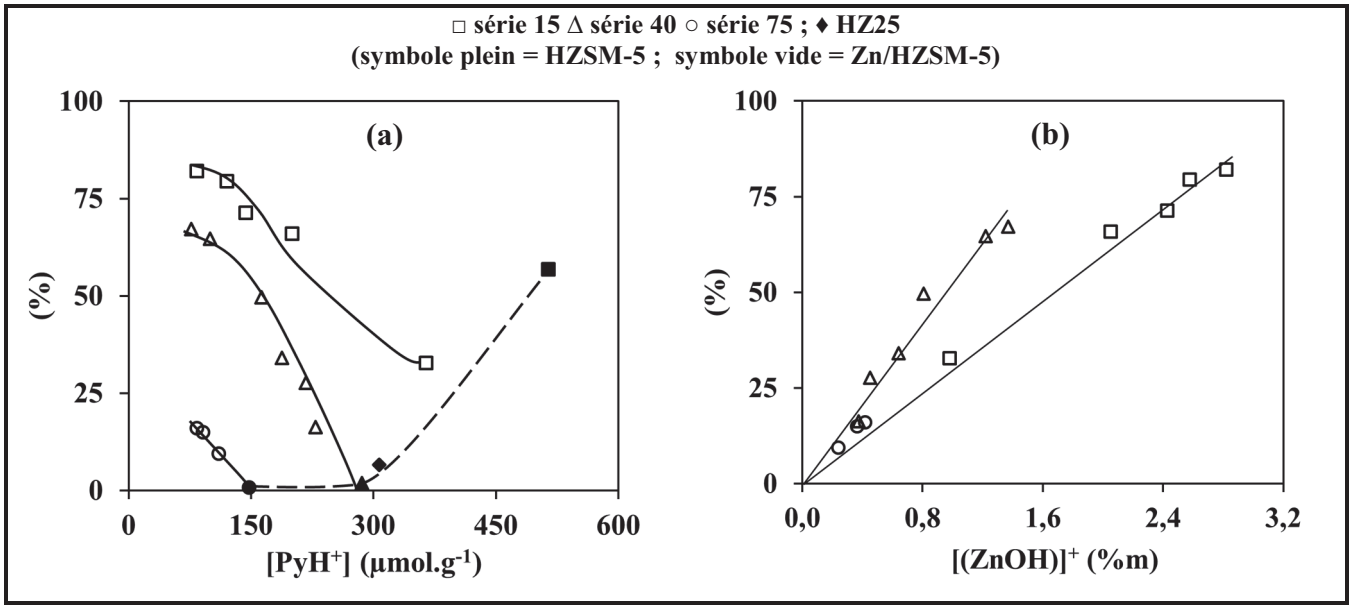


Figure 27 : Conversion d'éthylène à 500°C en fonction (a) de l'acidité de Brønsted résiduelle et (b) de la quantité de $(ZnOH)^+$.

Sur la Figure 27-a, la conversion d'éthylène montre une corrélation négative avec les catalyseurs bifonctionnels car moins il y a de sites de Brønsted, plus la conversion est élevée. Cela montre que les sites de Brønsted ne sont pas les sites déterminants pour l'aromatisation de l'éthylène. En revanche, il existe une relation directe entre la quantité de $(ZnOH)^+$ et la conversion (Figure 27-b). Ce phénomène a été observé par Niu *et al.* pour la conversion du méthanol en aromatiques sur Zn/HZSM-5 [33]. En revanche sur les zéolithes protoniques, l'activité dépendrait de l'acidité de Brønsted. L'activité sur HZ15 s'explique par une densité de sites acides plus élevée liée à la présence d'aluminiums extra-réseaux qui exaltent la force des sites acides. La différence de conversion entre la série 40 et les séries 15 et 75 est due à la présence de zinc dans les nids hydroxyles (Figure 27-b). En effet le zinc localisé dans cet environnement possède des propriétés hydrogénantes et de craquage

supérieures à celui en position d'échange [34]. D'après ces résultats, la réaction d'aromatisation de l'éthylène dépendrait principalement des sites $(ZnOH)^+$.

Pour appuyer ces résultats deux autres catalyseurs ont été testés. Le Na-ZSM5 (EI) qui est dépourvu d'acidité et le 2ZnNa (IVH) qui possède principalement de l'acidité de Lewis (Tableau 5).

Les résultats catalytiques de ces trois catalyseurs sont présentés sur le Tableau 8.

Tableau 8 : Conversion initiale et rendements molaires initiaux en produits gazeux des catalyseurs 2,1Zn40, NaZSM-5 et 2ZnNa (IVH).

Catalyseur	Conversion	Rendement molaire						
		C_1	C_2	C_3	C_4	BTX	A_{8+}	Autres
	%	%						
2,1Zn40	50	5	12	7	2	22	2	0
NaZSM-5 (EI)	0,1	-	-	-	-	-	-	-
2ZnNa (IVH)	1,1	0,3	0,2	0,1	0,3	0,1	-	0,1

Le catalyseur NaZSM-5 (EI) n'est pas du tout actif car il est dépourvu d'acidité. Le catalyseur 2ZnNa (IVH) est légèrement plus actif car il possède un peu de zinc en position d'échange (30 $\mu mol.g^{-1}$). C'est cette même espèce de zinc, le $(ZnOH)^+$ que nous supposons être le site actif pour la formation d'aromatiques.

Afin de confirmer ces résultats, la Figure 28 présente le rendement en hydrogène, en méthane, en éthane, en C_3, en C_4 et en aromatiques en fonction de la concentration en $(ZnOH)^+$.

Les courbes de rendements en hydrogène, méthane, éthane, C_3, C_4 et en aromatiques montrent que plus la quantité de $(ZnOH)^+$ augmente, plus les rendements molaires en produits gazeux augmentent et notamment celui en aromatiques [22]. Cependant on observe toujours une divergence entre la série 40 et les séries 15 et 75 concernant l'évolution des rendements en hydrogène, en méthane et en éthane. Comme vu précédemment, cette différence s'explique par la présence de zinc dans les nids hydroxyles pour la série 40 qui favorise une activité hydrogénante et de craquage. On peut aussi noter un changement de l'allure de la courbe de la formation d'aromatiques à partir d'une concentration de $(ZnOH)^+$ de 1,3 $\mu mol.g^{-1}$. Ceci s'accompagne d'une diminution de la production d'hydrogène et d'une forte augmentation du rendement en éthane. L'hypothèse est que l'hydrogène formé est consommé par l'éthylène pour former de l'éthane ce qui limiterait la production d'aromatiques provenant de la réaction d'oligo-cyclisation de l'éthylène. Cela impliquerait que le zinc en position d'échange aurait avant tout une fonction hydrogénante et non oligo-cyclisante. Comme vu précédemment, on devrait avoir une diminution des aromatiques plus marquée. En fait, on observe aussi, à partir de cette teneur en $(ZnOH)^+$, une diminution du propylène qui deviendrait une « source de réactif » pour produire des aromatiques.

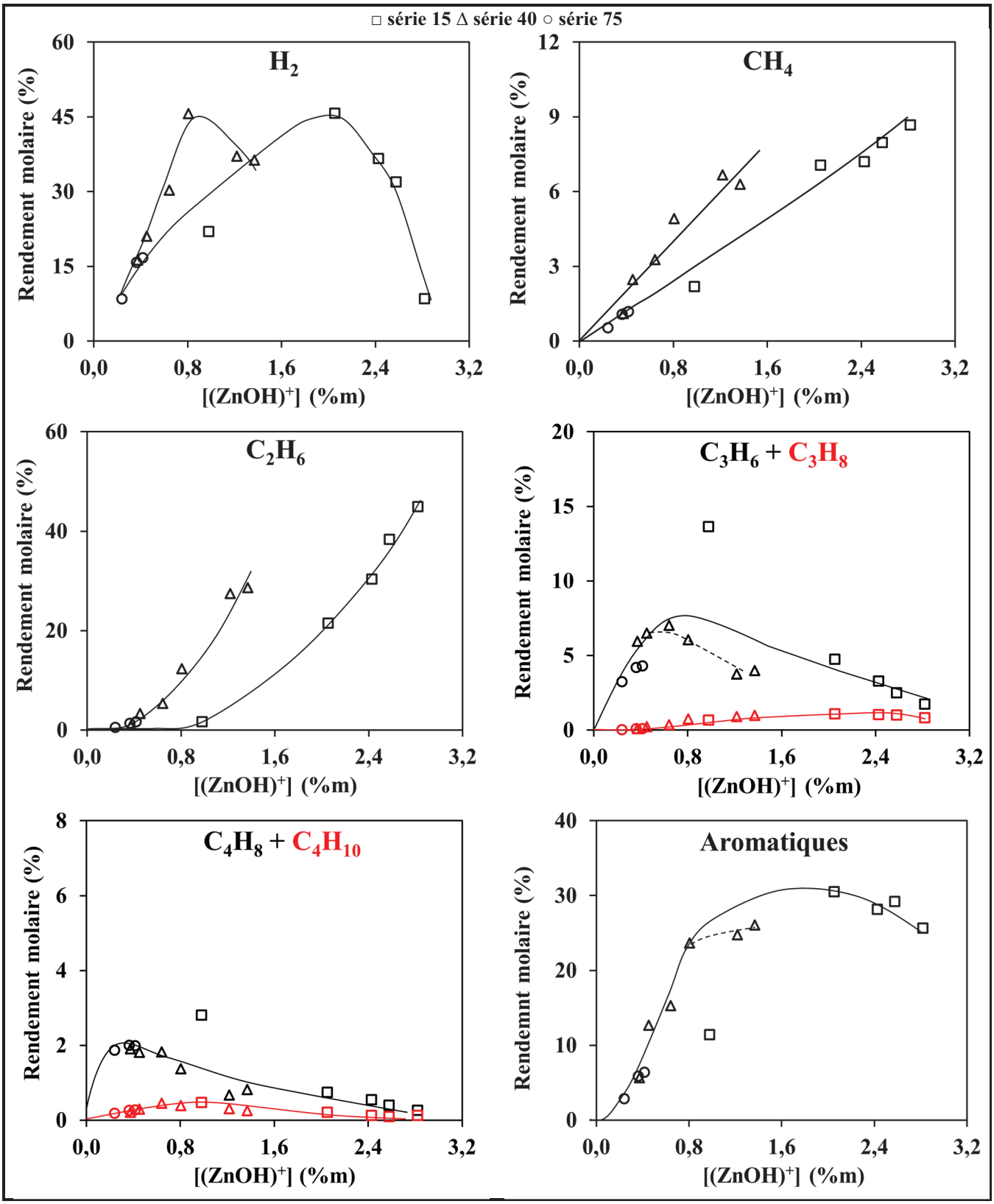


Figure 28 : Rendement molaire en H_2, CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la quantité de $(ZnOH)^+$ des catalyseurs bifonctionnels Zn/HZSM-5.

Afin de répondre à cette question, des tests catalytiques ont été effectués sur plusieurs catalyseurs avec des quantités croissantes en $(ZnOH)^+$ en présence d'hydrogène.

2.3 Rôle du zinc en position d'échange

Les tests catalytiques en présence d'hydrogène ont été effectués sur le 0,8Zn40, 2,1Zn40, 2,0Zn15 et 8,1Zn15 balayant ainsi une large gamme de concentration en $(ZnOH)^+$.

Sur la Figure 29 sont reportés la conversion de l'éthylène et les rendements les produits majoritaires (méthane, éthane, C_3, C_4 et aromatiques) en fonction de la quantité de zinc en position d'échange.

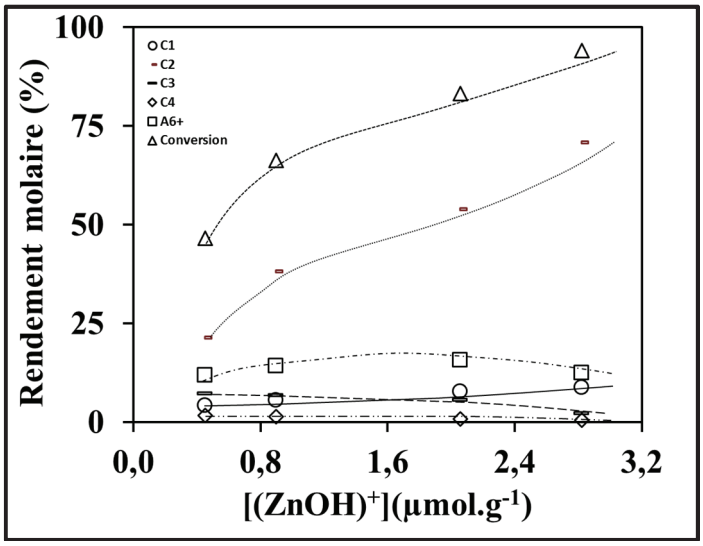


Figure 29 : Conversion d'éthylène et rendement molaire en CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la quantité de $(ZnOH)^+$ en présence d'hydrogène.

La conversion augmente avec la quantité de $(ZnOH)^+$. Quel que soit le catalyseur, le produit majoritaire en présence d'hydrogène est de l'éthane. L'hydrogénation rapide de l'éthylène limite directement la formation des aromatiques. On peut même s'apercevoir qu'à partir d'une concentration de $(ZnOH)^+$ de 2 µmol.g^{-1}, le rendement en aromatiques diminue. Cela vient confirmer toutes les études faites sur le zinc (cf. partie bibliographique) et qui montrent que le zinc possède avant tout une fonction hydro/déshydrogénante. Une comparaison des résultats avec ceux obtenus dans les conditions standard avec une teneur en $(ZnOH)^+$ de 0,8 µmol.g^{-1} (2,1Zn40), montre que les rendements molaires en éthane et en aromatiques sont respectivement de 12 et 24% en absence d'hydrogène et sont de 38 et 14% en présence d'hydrogène.

2.4 Conclusion

D'après l'ensemble de nos résultats, nous pouvons proposer un mécanisme de réaction présenté sur la Figure 30 dont le zinc catalyserait les réactions d'hydro/déshydrogénation, d'oligomérisation, et les protons, les réactions d'oligo-craquage et de cyclisation. La combinaison des deux types de sites serait tout de même nécessaire pour former des aromatiques.

Après adsorption de deux molécules d'éthylène sur le zinc, il y aurait dimérisation de l'éthylène sur le zinc en position d'échange. En effet, chaque case vacante du zinc en position

d'échange $(ZnOH)^+$ se coordinerait avec la liaison π d'une molécule d'éthylène. Al-Jarallah *et al.* ont écrit une revue sur la dimérisation et l'oligomérisation de l'éthylène dans laquelle il est mentionné qu'un métal de transition (titane, nickel, cobalt…) serait capable de réaliser cette étape [35]. Par la suite le dimère peut soit se désorber soit subir une croissance de la chaine carbonée par d'autres molécules d'éthylène sur ce site. De plus, les molécules désorbées (« carbon pool ») pourraient aussi se ré-adsorber sur le site actif $(ZnOH)^+$ pour se coupler entre elles (Figure 30). Cependant, la croissance de chaine est limitée en raison de la structure de la zéolithe (effet de confinement).

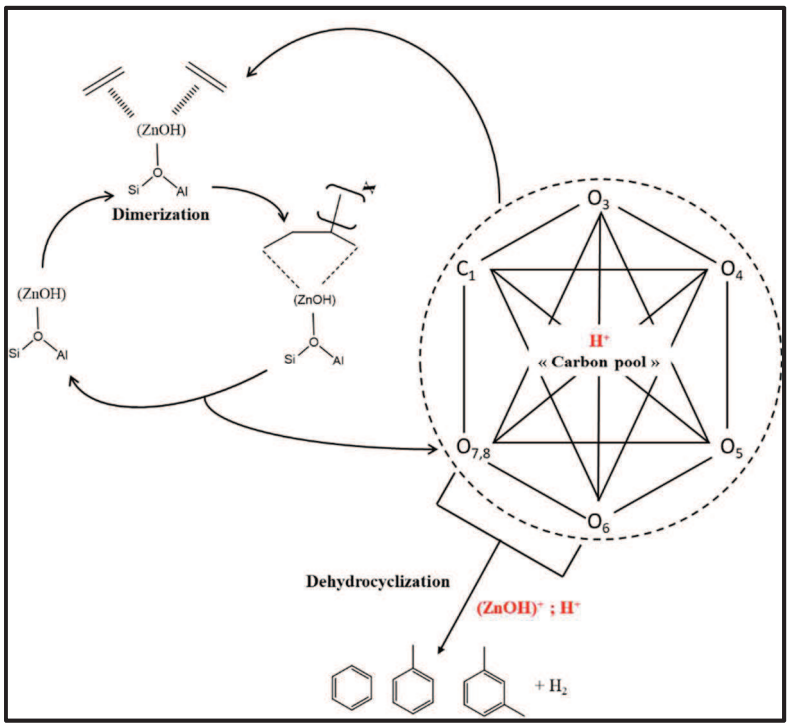


Figure 30 : Proposition d'un mécanisme réactionnel pour l'aromatisation de l'éthylène sur des catalyseurs bifonctionnels Zn/HZSM-5.

Les molécules désorbées (C_4, C_6…) peuvent subir des réactions d'oligo-craquage sur les sites protoniques de la zéolithe. La formation des aromatiques se déroulerait en trois temps. Tout d'abord, il y aurait la formation d'un diène à partir d'une oléfine sur le zinc en position d'échange (Figure 31). Puis, il y aurait classiquement une cyclisation et une isomérisation sur les sites protoniques. Enfin, le naphtène formé se déshydrogènerait sur le zinc pour former les aromatiques et de l'hydrogène. Notons qu'à haute conversion, l'hydrogène formé permettrait l'hydrogénation des oléfines en paraffines sur les sites métalliques.

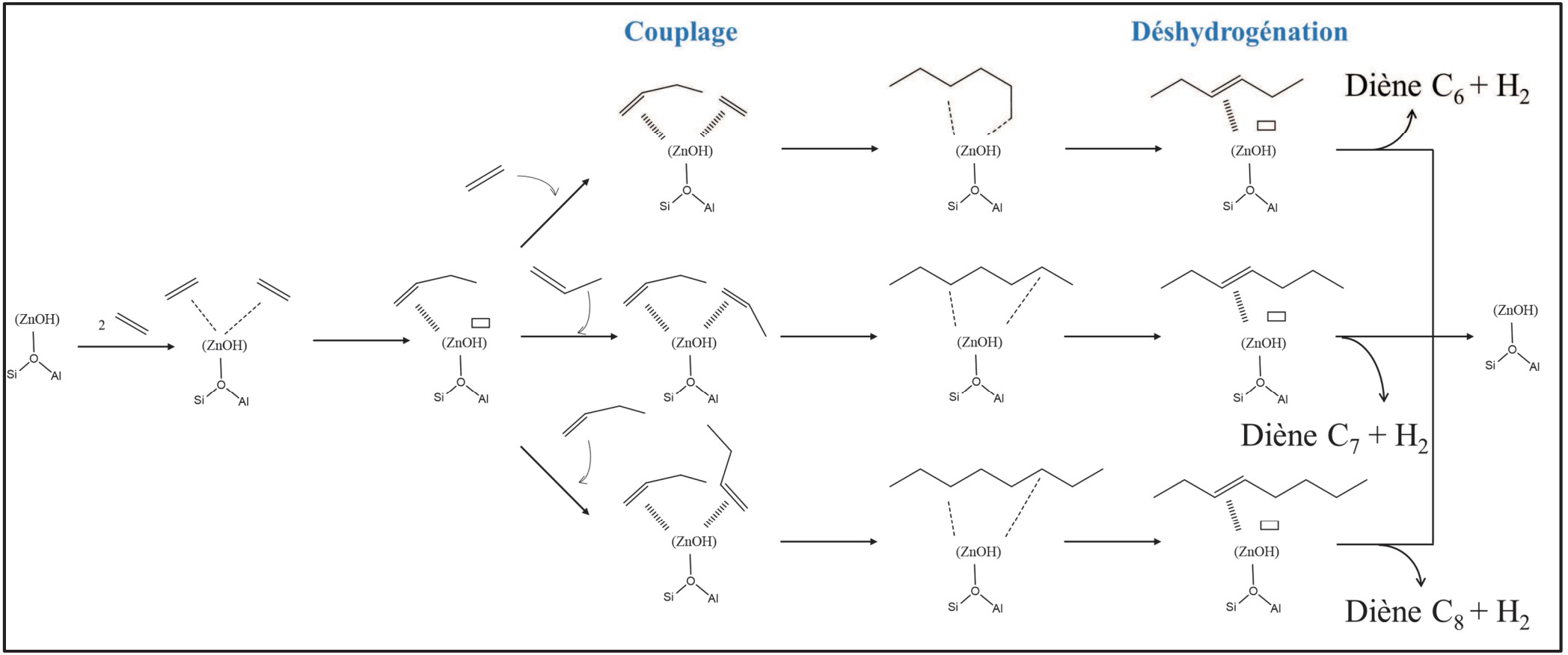


Figure 31 : Proposition de formation des diènes intermédiaires pour la formation des BTXs.

3 La désactivation

3.1 Introduction

La désactivation des zéolithes est un phénomène courant pour les réactions de transformation d'hydrocarbures et il est important de maîtriser et comprendre ce phénomène pour pouvoir optimiser la stabilité du catalyseur.

Les causes de la désactivation peuvent être multiples comme le montre la Figure 32 [36].

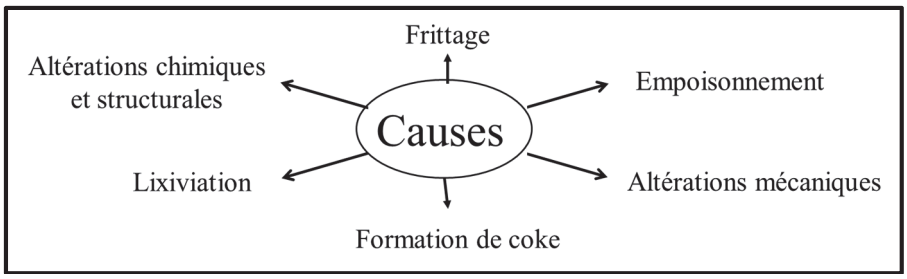


Figure 32 : Principales causes de désactivation d'une zéolithe [36].

Ce phénomène est bien connu en catalyse acide, et dépend de plusieurs paramètres tels que la densité de sites acides, la force des sites acides, la concentration des précurseurs de coke…

Pour la suite de la discussion, les catalyseurs usés ont été caractérisés en termes d'acidité et de propriétés texturales dont l'ensemble des résultats est résumé en annexe II.

3.2 Stabilité des catalyseurs et sélectivité en fin de réaction

3.2.1 Cinétique de désactivation

Les tests catalytiques ont été effectués sur les différents catalyseurs ZSM-5 avec et sans zinc pendant 280 min pour étudier leur stabilité. La Figure 33 présente l'évolution de la conversion d'éthylène en fonction du temps de réaction pour chaque série de catalyseurs.

La Figure 33-a,b,c montre que plus la teneur en zinc est grande, plus la vitesse de désactivation est importante et plus le catalyseur se désactive. Dans notre cas, la désactivation des catalyseurs pourrait être liée soit à la perte de zinc au cours de la réaction soit à la formation de coke.

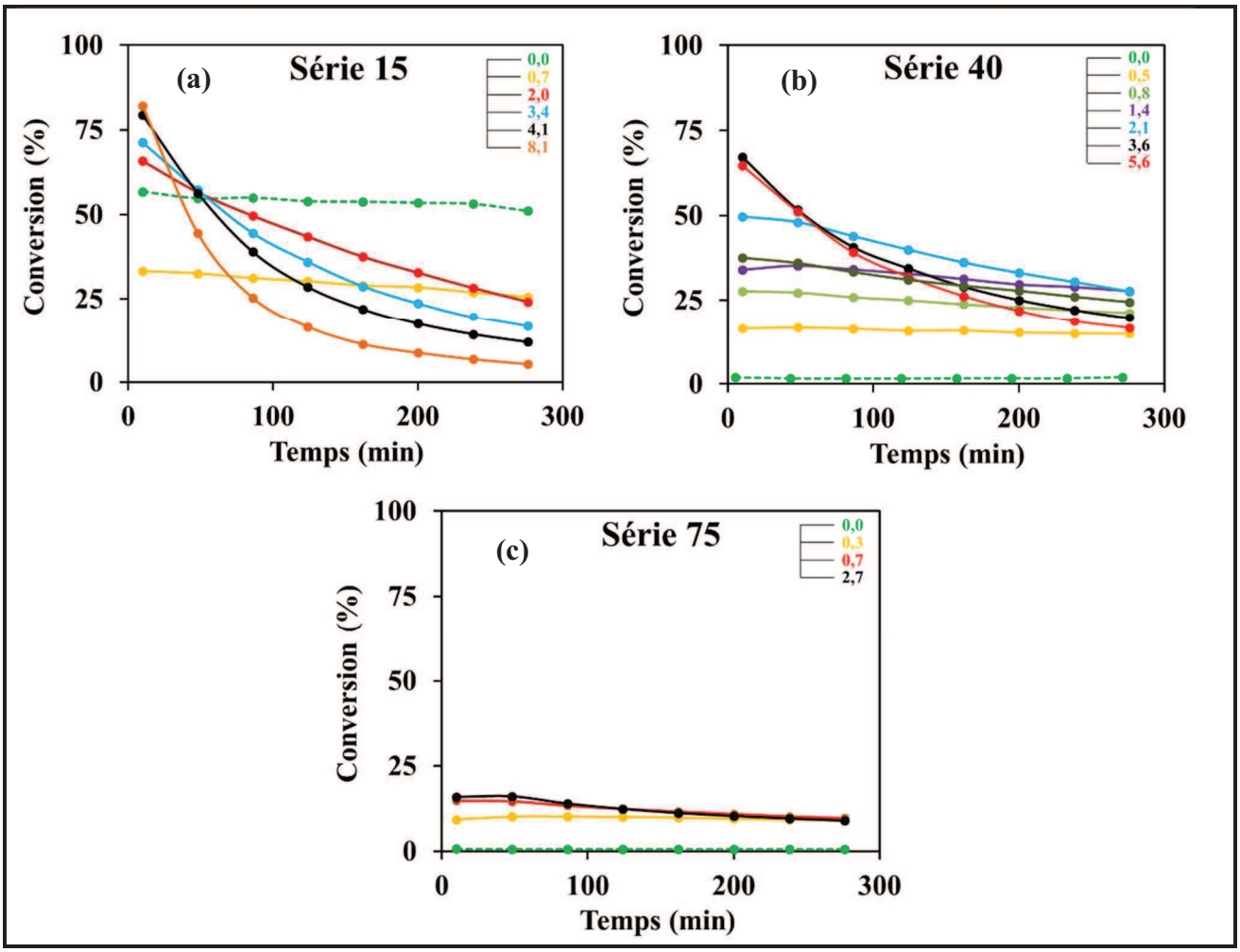


Figure 33 : (a), (b) et (c) Evolution de la conversion d'éthylène en fonction du temps de réaction pour chaque série de catalyseur.

Comment expliquer cette désactivation ? Le site actif change-t-il de nature ? Quelle est la part de responsabilité du coke dans le phénomène de désactivation ? Est-il toxique, quelle est sa nature ? Autant de questions auxquelles il est nécessaire de répondre afin de comprendre le mécanisme de désactivation.

3.2.2 Produits en fin de réaction

La Figure 34 montre les rendements molaires des produits majoritaires en début et en fin de réaction.

Dans l'ensemble, quel que soit le produit de réaction, les résultats des rendements molaires en fin de réaction en fonction de la conversion se superposent avec ceux en début de réaction. Cela veut dire que le mécanisme de réaction ne change pas malgré la désactivation du catalyseur.

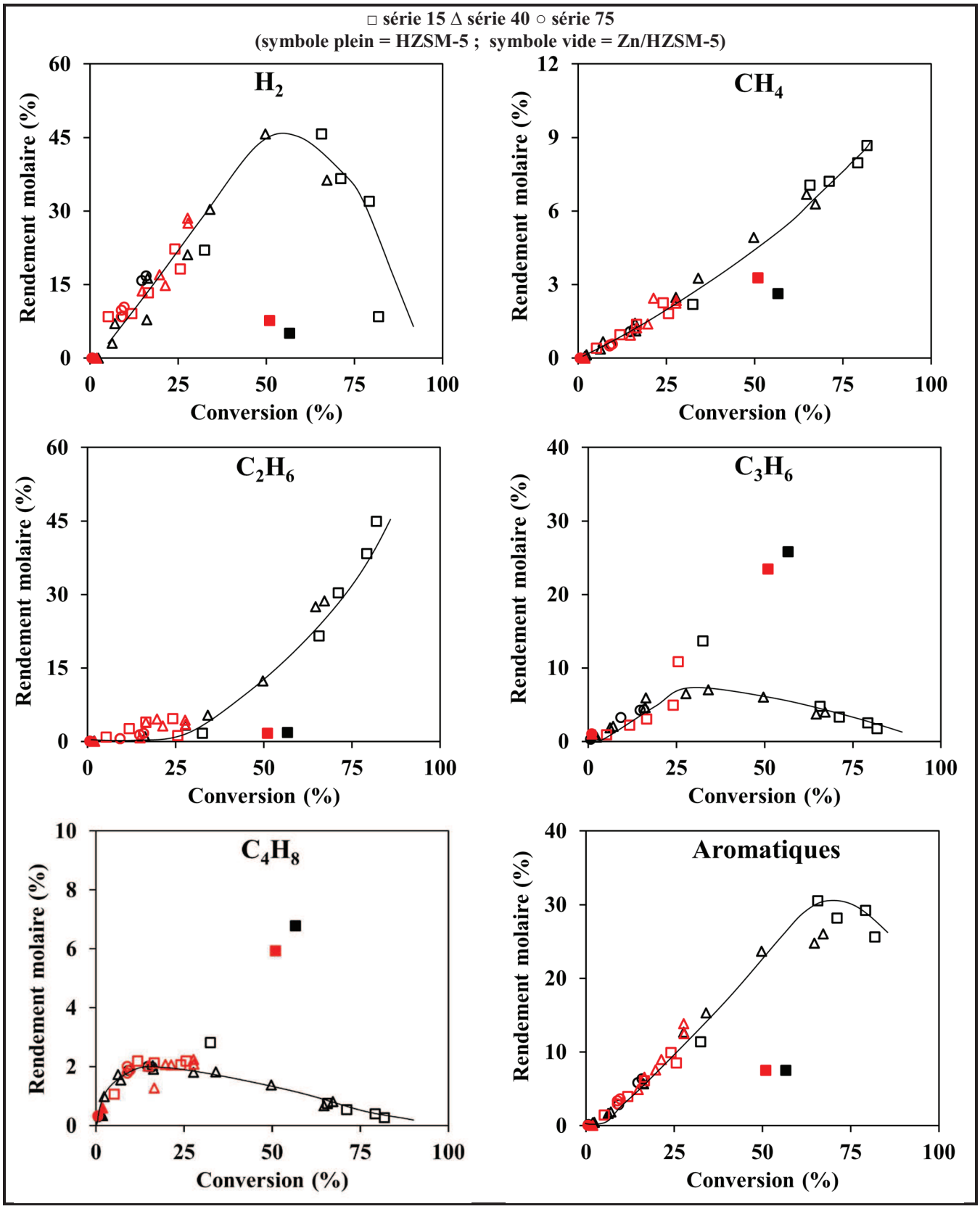


Figure 34 : Rendement molaire en H_2, CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C à t = 10 (en noir) et à t = 280 (en rouge) minutes de réaction.

La Figure 35 présente le pourcentage de coke après 310 minutes de réaction en fonction de la conversion pour l'ensemble des catalyseurs. D'une façon générale, la quantité de coke augmente

quand la conversion initiale augmente. Cependant, la conversion n'est pas le paramètre pouvant expliquer la désactivation.

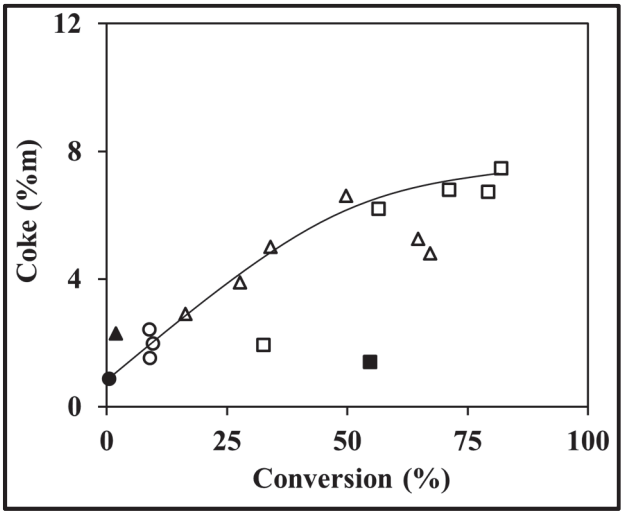


Figure 35 : Pourcentage massique de coke en fonction de la conversion.

3.3 Stabilité du zinc

Le zinc métallique est connu pour être volatile. Son point de fusion est de 419°C et son point d'ébullition est de 907°C [37-38]. Cependant, aucune donnée ne fait référence à la température de sublimation du zinc métallique. L'oxyde de zinc (ZnO) est plus résistant à la température avec un point de fusion de 1056°C [39].

L'analyse du zinc résiduel par ICP-OES a été effectuée sur une série de catalyseurs (Tableau 9) et montre qu'il n'y a pas de perte de zinc en cours de la réaction.

Tableau 9 : Teneur initiale et après 5 h de réaction.

	Catalyseur				
	0,5Zn40	**0,8Zn40**	**1,3Zn40**	**2,1Zn40**	**3,6Zn40**
Initiale	0,5	0,8	1,3	2,1	3,6
Après 5h	0,5	0,8	1,3	2,0	3,6

Afin de confirmer ce résultat, un traitement thermique jusqu'à 700°C sous azote a été effectué sur le catalyseur 8,1Zn15 qui possède des particules de ZnO et sur la zéolithe HZ15.

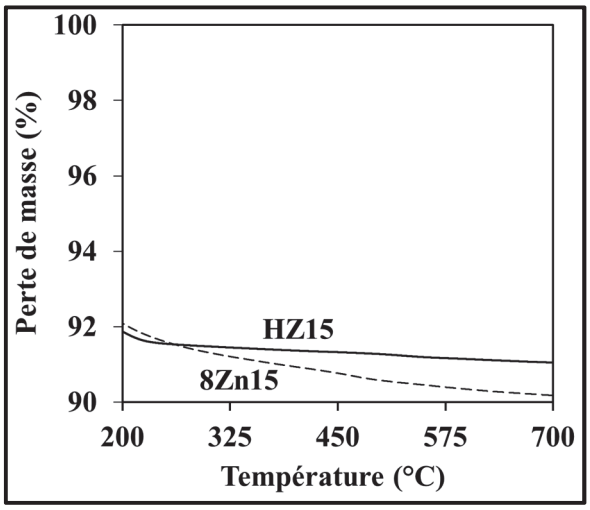


Figure 36 : Analyse thermique des catalyseurs HZ15 et 8,1Zn15.

Pour la zéolithe HZ15, aucune perte de masse n'est observée. On observe une perte de masse limitée sur le catalyseur 8,1Zn15 d'environ 0,3% entre 420 et 500°C, 420°C étant la température de fusion du zinc au degré d'oxydation 0 (Figure 36). Cela n'est pas significatif, ce qui veut dire que la désactivation n'est pas liée à la sublimation zinc au cours de la réaction mais à la formation de coke.

3.4 Nature et origine du coke

Avant de discuter de l'effet du coke sur les propriétés texturales et acides des catalyseurs, il est nécessaire d'identifier sa nature et son origine.

3.4.1 Origine du coke

La formation d'aromatiques est directement corrélée au pourcentage de coke (Figure 37). En effet, plus il y a d'aromatiques formés, plus le coke est important. Les points en bleu font figure de référence à une nature de coke différente correspondant à des molécules de coke principalement polyaromatiques.

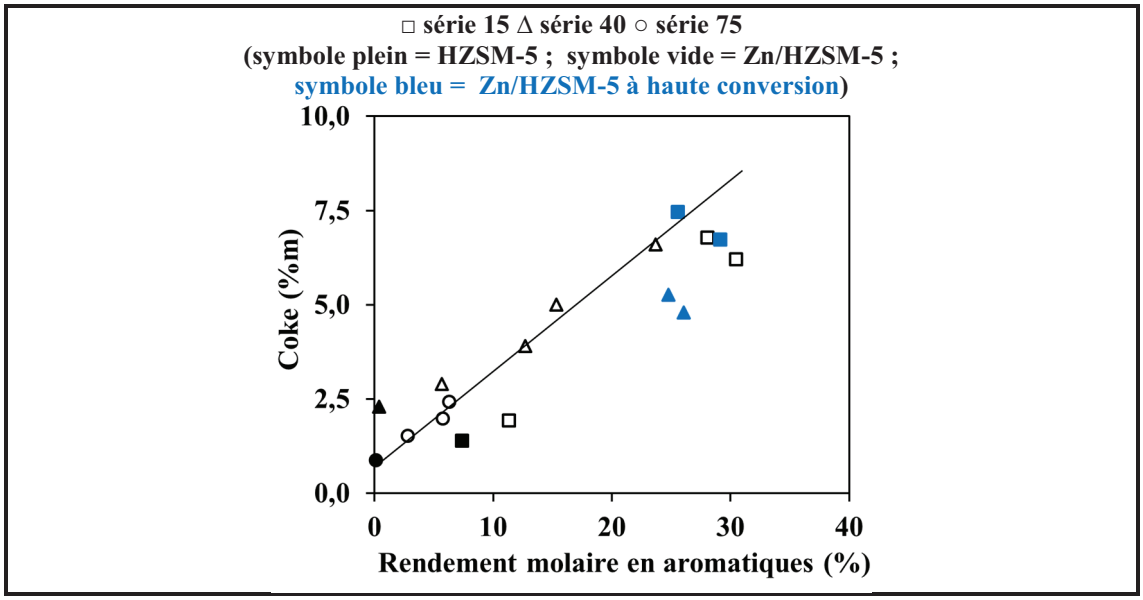


Figure 37 : Pourcentage massique de coke en fonction du rendement molaire initiale en aromatiques.

Cependant, pour un même rendement en aromatique, la quantité de coke est moins importante (triangle bleu). Ces points sont liés à une haute conversion, quand la quantité d'hydrogène formé est importante. De ce fait, l'hydrogène aurait un rôle nettoyant sur le catalyseur, et aurait tendance à faciliter la désorption des molécules de coke [40].

3.4.2 Structure moléculaire du coke

Spectrométrie infrarouge des catalyseurs cokés

Les catalyseurs cokés ont été caractérisés par spectrométrie infrarouge dans la région de vibration des alkyles entre 2800 et 3100 cm^{-1} et dans la région de vibration des doubles liaisons carbone-carbone conjuguées ($\nu_{C=C,ar}$) des aromatiques entre 1350 et 1750 cm^{-1} (Figure 38 et Figure 39).

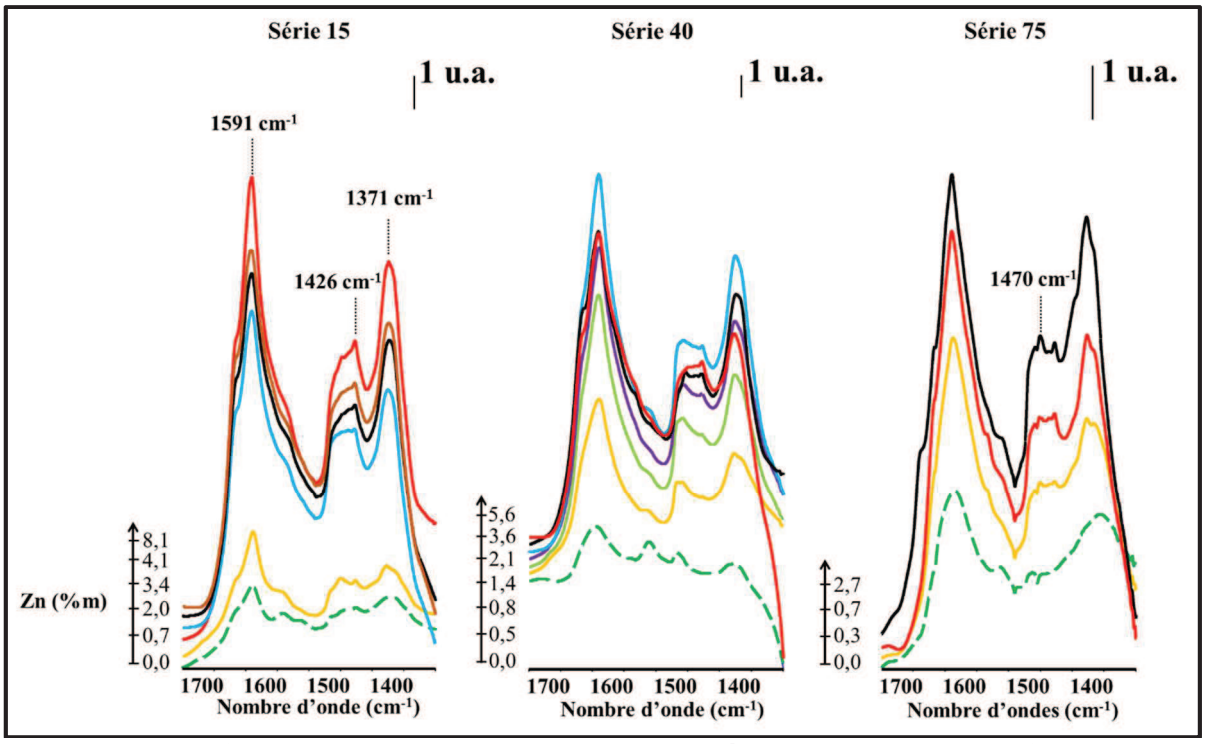


Figure 38 : Spectres infrarouge des catalyseurs dans la région de vibration des C=C aromatiques en fonction de la teneur en zinc (ligne pointillée = HZSM-5).

L'intensité des bandes à 1591, 1426 et 1371 cm^{-1} correspondant à des nombres d'ondes vibratoires des liaisons C=C aromatiques augmente avec la quantité de zinc et donc avec la quantité de coke [41]. Cela veut dire que le coke formé est de plus en plus polyaromatiques.

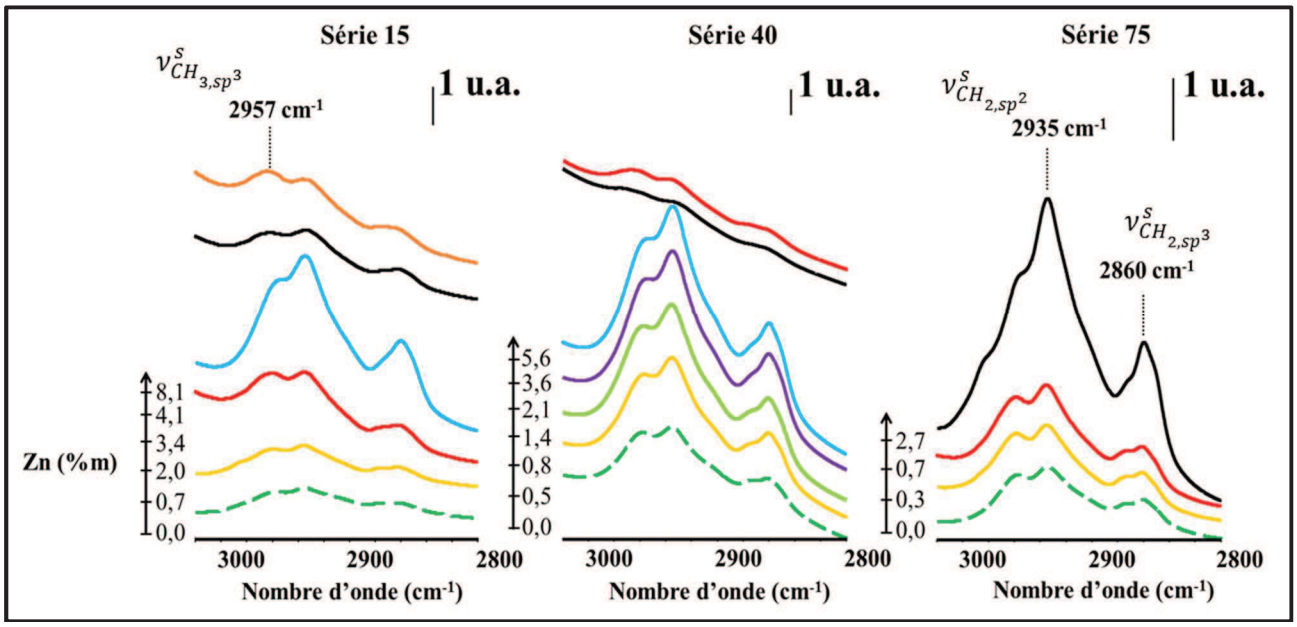


Figure 39 : Spectres infrarouge des catalyseurs dans la région de vibration des alkyles en fonction de la teneur en zinc (ligne pointillée = HZSM-5).

La Figure 39 montre que les bandes associées aux vibrations des CH_2 et des CH_3 à 2957, 2935 et 2860 cm^{-1} passent par un maximum quand la teneur en zinc augmente [42]. Cela montre une différence de nature du coke. C'est-à-dire que pour des fortes teneurs en zinc, le coke serait moins alkylé que le coke formé sur des catalyseurs avec des teneurs en zinc intermédiaires. Ce changement de nature de coke est observé lorsque la conversion atteint 50%. Il est important de rappeler qu'à partir de cette conversion, l'éthylène est hydrogéné en éthane et moins disponible pour des réactions d'alkylation ou de croissance de chaine (Figure 40).

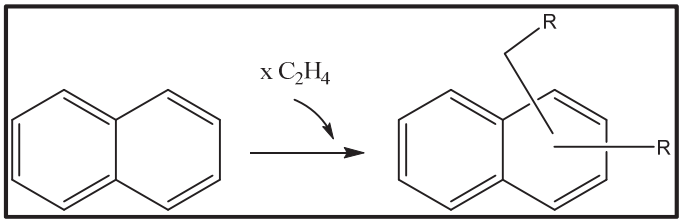


Figure 40 : Alkylation d'une molécule précurseur de coke.

Identification des molécules de coke par GC-MS

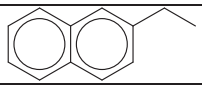
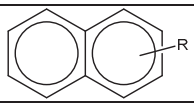
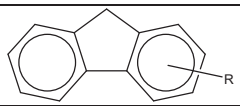
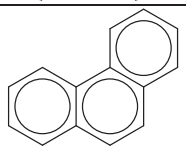
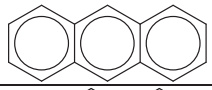
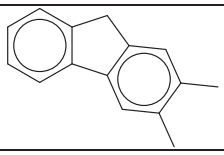
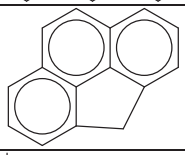
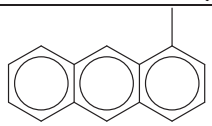
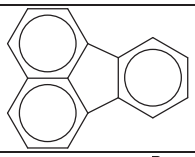
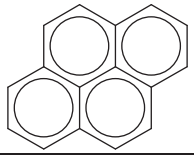
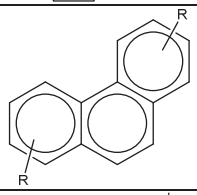
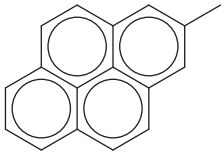
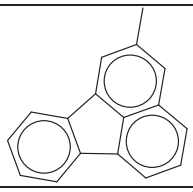
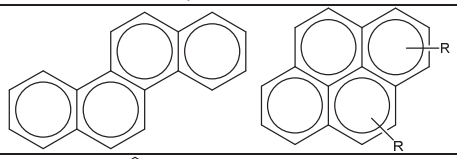
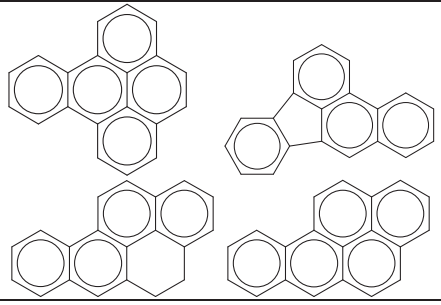
Afin de confirmer l'hypothèse précédente sur le changement de nature du coke, l'identification des molécules de coke a été effectuée sur les catalyseurs 2,1Zn40 et 5,6Zn40.

Le Tableau 10 montre les molécules de coke identifiées par GC-MS. Le protocole d'extraction des molécules de coke est décrit dans la partie expérimentale.

L'identification des molécules de coke par GC-MS a pu mettre en évidence une différence de nature selon le catalyseur. Sur le 2,1Zn40, les molécules de coke ont un nombre de carbones compris entre 12 et 17, et sont dans l'ensemble alkylées alors que sur le 5,6Zn40, elles ont un nombre de

carbone compris entre 12 et 20, et sont donc plus lourdes, et surtout elles sont dans l'ensemble plus polyaromatiques (Tableau 10).

Tableau 10 : Molécules de coke identifiées par GC-MS sur 2,1Zn40 et 5,6Zn40

Molécules de coke identifiées par nombre de carbone	2,1Zn40	5,6Zn40
12		-
13		
14		-
		
15		
		
16	-	
		
17		
18	-	
20	-	

Il existe deux mécanismes de formation du coke. Le premier regroupe un ensemble de réactions consécutives qui sont la condensation, le réarrangement, la cyclisation, le transfert d'hydrogène et la déshydrogénation et serait le mécanisme prépondérant de formation des molécules de coke sur le 2,1Zn40. Le deuxième est une condensation intermoléculaire, connue dans les MFI, et serait le mécanisme prépondérant de formation des molécules de coke sur le 5,6Zn40.

3.5 Influence du coke sur :

Les résultats précédents ont montré que la perte d'activité est liée à la formation de coke. Qu'en est–il des conséquences sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs bifonctionnels ?

3.5.1 Le volume microporeux

La formation de coke peut s'accompagner d'un bouchage partiel ou total des pores de la zéolithe et ainsi induire la désactivation du catalyseur. La mesure du volume microporeux a été effectuée sur les catalyseurs après test afin de déterminer l'influence du coke sur les propriétés texturales des catalyseurs. La Figure 41 montre la perte de volume microporeux des catalyseurs désactivés en fonction de la quantité de coke.

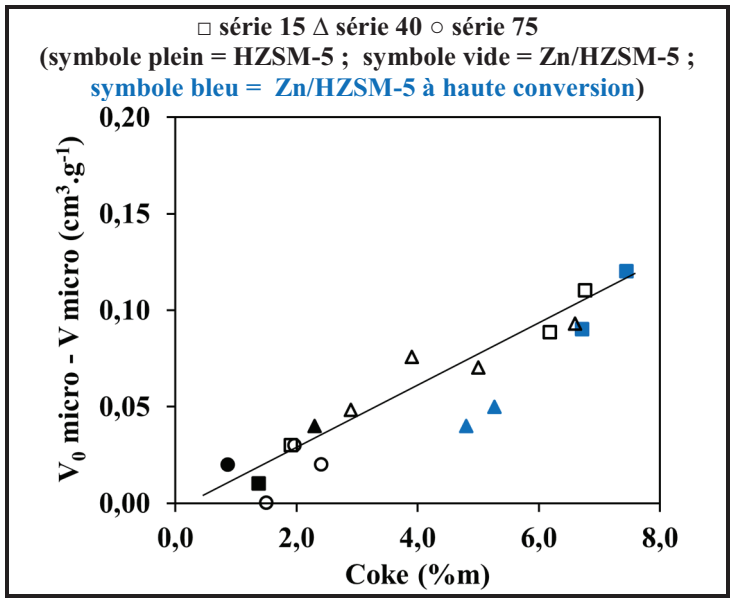


Figure 41 : Perte du volume microporeux après test en fonction du pourcentage massique de coke.

Globalement, plus la teneur en coke augmente, plus la perte de volume microporeux est importante (Figure 41). Les points en bleu font référence à une nature de coke polyaromatique et très volumineux. Il s'agit aussi des catalyseurs où l'hydrogène formé est auto-consommé (X > 50%) (Figure 22). Dans ce domaine de conversion, l'effet de blocage des micropores est moins accentué. En effet, comme vu précédemment, les molécules de coke sont plus facilement désorbées.

La Figure 42 montre la perte d'activité en fonction de la perte de volume microporeux.

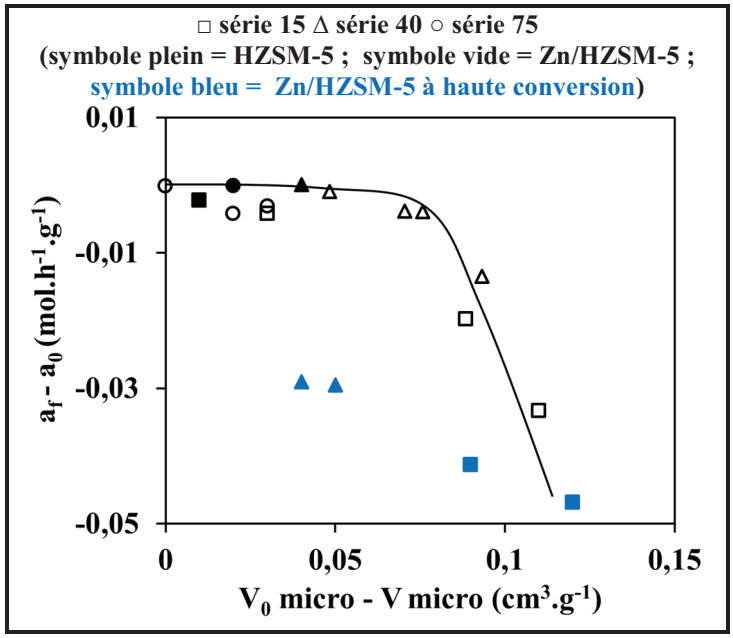


Figure 42 : Perte d'activité en fonction de la perte de volume microporeux.

On peut voir que la diminution d'activité est significative à partir d'une valeur de perte de volume microporeux d'environ 0,08 $cm^3.g^{-1}$ ce qui correspond à environ 50% de conversion initiale. Il est admis par la communauté scientifique que la zéolithe HZSM-5 est connue pour ne pas se désactiver totalement même s'il y a un bouchage partiel de la zéolithe par le coke du fait de son caractère tridimensionnel. Les points en bleu ne suivent pas la corrélation établie car la nature du coke formé sur ces catalyseurs est différente. En effet, pour une même perte de volume microporeux sur ces catalyseurs, la perte d'activité est beaucoup plus grande ce qui suppose que ce coke est plus néfaste.

3.5.2 Les propriétés acides

Les sites acides de Brønsted sont connus pour participer à la formation et à la croissance du coke [43]. Il existe une corrélation entre la vitesse de cokage et le nombre de sites acides de Brønsted.

Sur la Figure 43 est reportée la différence entre le nombre de sites de Brønsted final et initial et le nombre de sites de Lewis final et initial en fonction du pourcentage massique de coke.

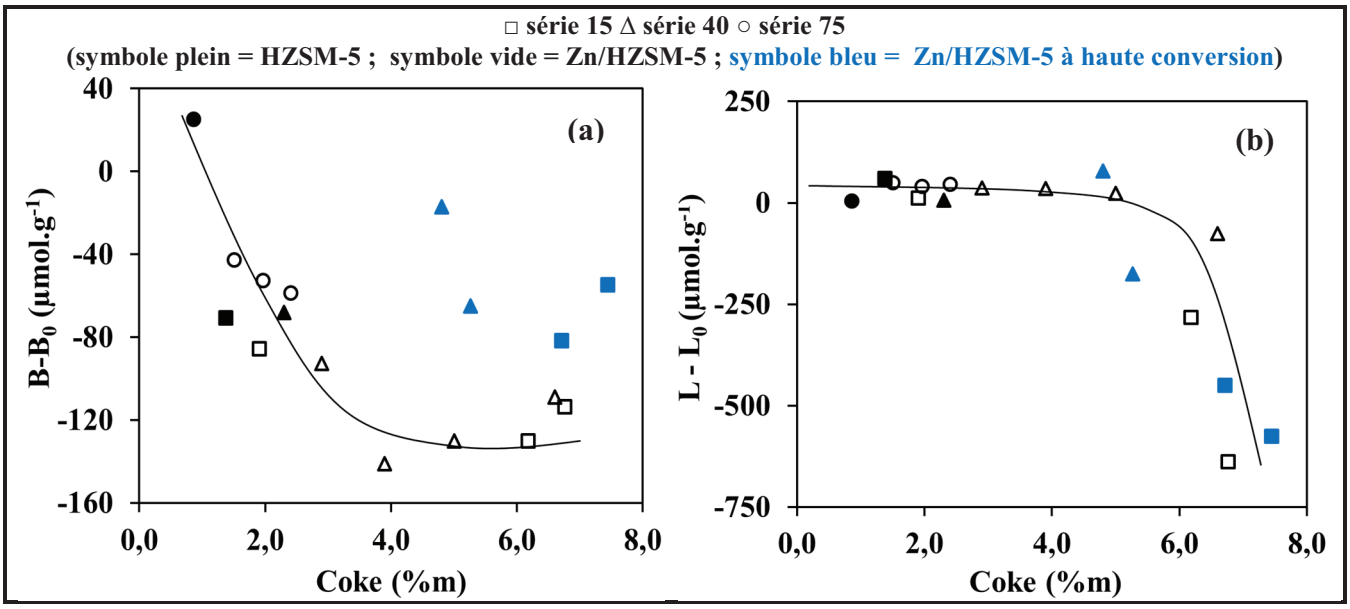


Figure 43 : (a) La différence entre l'acidité de Brønsted finale et initiale, et (b) La différence entre l'acidité de Lewis finale et initiale en fonction du pourcentage massique de coke.

Quelle que soit la teneur massique en coke, il y a une perte d'acidité de Brønsted qui est de plus en plus importante avec l'augmentation de la quantité de coke, alors que la perte d'acidité de Lewis est observée seulement à partir d'un pourcentage massique de coke de 5 environ. Cela veut dire que le coke empoisonne préférentiellement les sites de Brønsted mais pas de Lewis. La diminution du nombre de sites de Lewis pourrait s'expliquer par un manque d'accessibilité du zinc aux molécules de pyridine. Cela est vrai pour des conversions initiales inférieures à 50%. Au contraire, pour les points bleus qui font référence à une nature de coke polyaromatique et où l'hydrogène formé est auto-consommé (X > 50%), la perte d'acidité de Brønsted est moindre alors que celle de Lewis est plus significative. Donc à partir de cette conversion, le coke aurait tendance à empoisonner les sites de Lewis et non ceux de Brønsted. De cela, on pourrait supposer que le coke plus alkylé se formerait sur les sites de Brønsted alors que le coke plus polyaromatique se formerait sur les sites de Lewis et empoisonnerait donc les sites actifs $(ZnOH)^+$.

3.5.3 La toxicité

Par définition le coke est un ensemble de molécules polyaromatiques toxiques et non désorbées responsables de la désactivation du catalyseur [44]. Son degré de toxicité dépend du nombre de sites actifs désactivés par une molécule de coke. Une désactivation par empoisonnement conduit à une toxicité de 1 alors que par blocage des sites actifs, cette dernière devient plus élevée : une molécule de coke peut désactiver jusqu'à 7 sites actifs.

Pour les catalyseurs bifonctionnels, le coke peut empoisonner soit les sites hydrogénants soit les sites protoniques mais aussi les rendre inaccessibles. Ainsi le coke apparait plus toxique.

La Figure 44 montre la perte d'activité en fonction du pourcentage massique de coke formé après 310 minutes de réaction.

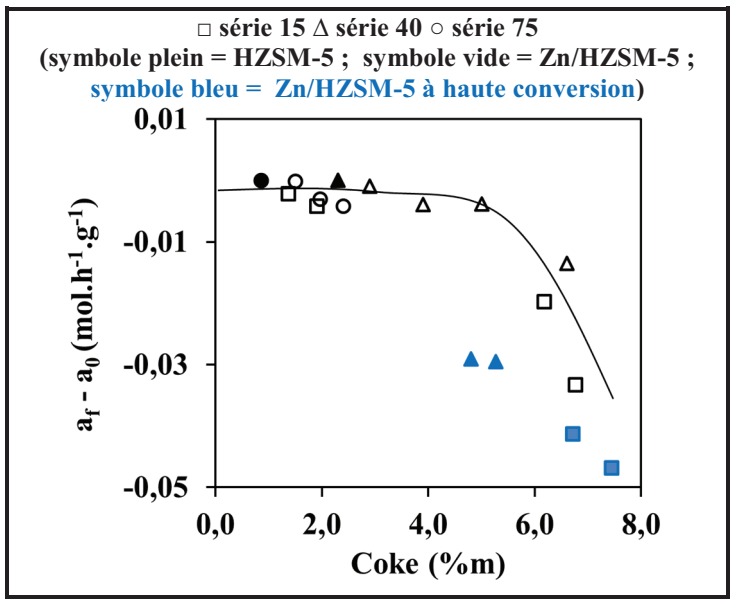


Figure 44 : Perte d'activité en fonction de la teneur massique en coke après 280 minutes de réaction.

Une perte importante d'activité est observée à partir d'un pourcentage de coke d'environ 5% ce qui correspond à conversion initiale de 50%. A partir de cette valeur, le coke devient toxique. De plus, quand le coke est polyaromatique (points bleus), il est encore plus toxique. Comme vu précédemment (Figure 42 et Figure 43), le coke empoisonnerait préférentiellement le zinc en position d'échange.

3.5.4 La balance $(ZnOH)^+$ / H^+, un descripteur de la stabilité

La Figure 45 montre l'évolution de l'activité finale sur l'activité initiale (a_f/a_0) caractérisant la stabilité en fonction de l'acidité de Brønsted résiduelle et en fonction de la quantité de sites actifs $(ZnOH)^+$ initiale.

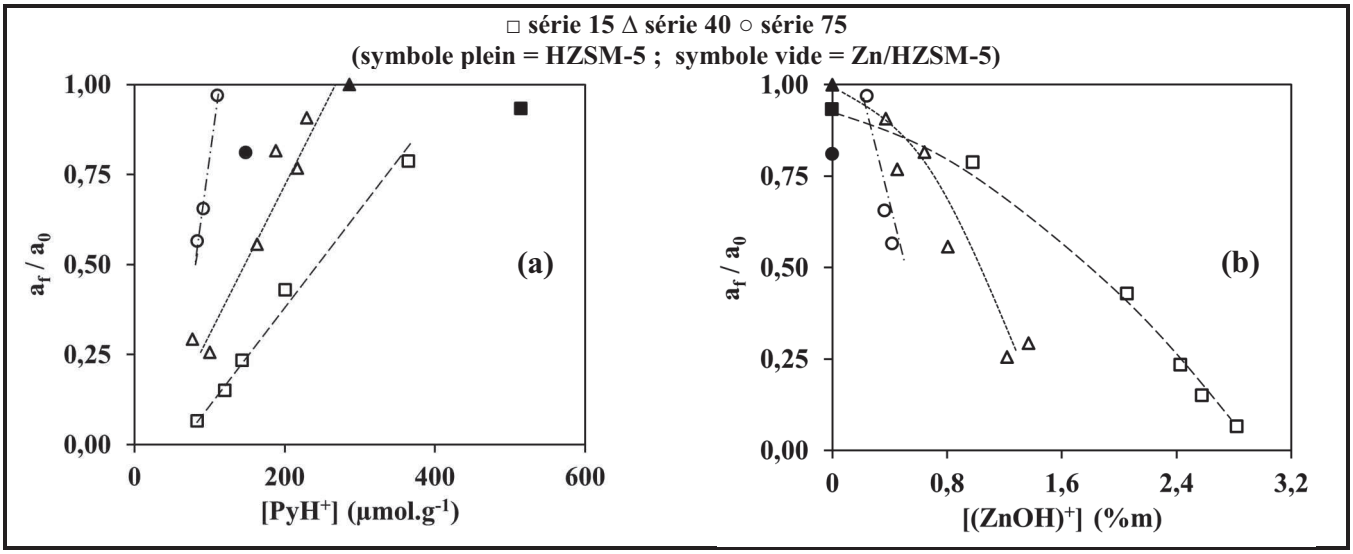


Figure 45 : Stabilité des catalyseurs en fonction de (a) la quantité de sites de Brønsted résiduelle et (b) la quantité de $(ZnOH)^+$.

Pour tous les catalyseurs, la stabilité est en relation directe avec l'acidité de Brønsted résiduelle des zéolithes après modification par le zinc et avec la quantité de sites actifs $(ZnOH)^+$. Cependant ces corrélations dépendent du rapport Si/Al de la zéolithe (Figure 45-a,b). Tout d'abord, on observe que plus le catalyseur possède de l'acidité de Brønsted, plus il est stable alors que les protons sont connus pour être des « pièges à coke » (Figure 45-a). Ce comportement est à l'inverse de ce qui est observé généralement dans les réactions de catalyse purement protonique. D'après la Figure 45-b, plus le nombre de sites actifs $(ZnOH)^+$ augmente plus le catalyseur se désactive. En effet, nous avons vu précédemment que le coke provenait des aromatiques et que la formation de ces derniers est en lien direct avec la quantité de $(ZnOH)^+$ (Figure 28).

Sachant que le mécanisme de réaction est bifonctionnel, expliquer la désactivation seulement par la quantité de $(ZnOH)^+$ n'est pas si simple. Dans la littérature, la stabilité est liée à la balance entre le nombre de sites métalliques et le nombre de sites de Brønsted [45]. Ce paramètre permet de rendre compte de la stabilité du catalyseur.

La Figure 46 montre l'évolution de la stabilité en fonction du rapport $(ZnOH)^+$ / H^+.

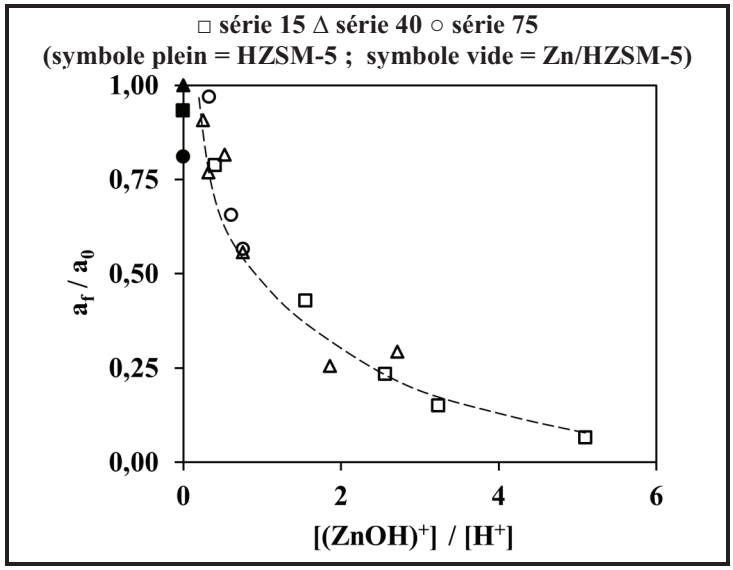


Figure 46 : Stabilité des catalyseurs en fonction de la balance entre le nombre de $(ZnOH)^+$ et le nombre de H^+.

Cette figure montre clairement que plus la balance $(ZnOH)^+$ / H^+ est grande, plus le catalyseur se désactive et que ce rapport permet d'exprimer quantitativement la stabilité d'un catalyseur bifonctionnel Zn/HZSM-5.

3.6 Conclusion

La présence de coke au sein d'une zéolithe est l'un des premiers facteurs à prendre en compte quand on parle de désactivation.

D'après cette étude sur les catalyseurs Zn/HZSM-5 utilisés pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène et des diverses caractérisations, nous avons pu conclure que ce phénomène est directement lié à la formation du coke se formant à partir des aromatiques. En effet, plus le catalyseur est chargé en zinc, plus il y a d'aromatiques formés et donc plus il y a de coke formé. Cependant, la formation du coke tend vers un plateau et correspond à un changement de nature de coke mais aussi au moment où l'hydrogène formé est consommé pour produire des alcanes (X > 50%). A partir de cette conversion, le coké formé est plus polyaromatique et aurait tendance à empoisonner le zinc en position d'échange $(ZnOH)^+$ et non les protons acides du catalyseur. Cela donne un caractère du coke plus toxique. Enfin, la stabilité du catalyseur est en relation directe avec la balance $(ZnOH)^+$ / H^+. Ce rapport permet de rendre compte de la stabilité d'un catalyseur bifonctionnel Zn/HZSM-5 pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène à 500°C.

4 Réjuvénation et régénération

Précédemment, nous avons expliqué l'origine de la formation de coke au cours de la réaction ainsi que son impact sur les propriétés texturales, acides et sur les rendements des produits gazeux. Un test de réjuvénation et un autre de régénération ont été effectués afin d'éliminer le coke et de réaliser un nouveau test catalytique pour évaluer l'efficacité de ces traitements.

Ces tests ont été effectués sur le catalyseur 3,6Zn40 à 500°C avec une pression partielle en éthylène de 0,05 MPa dilué dans de l'azote. Ce catalyseur a été choisi car le phénomène de désactivation est clairement observé.

4.1 Test de réjuvénation

Le but de ce traitement est d'effectuer un balayage d'hydrogène à 500°C sur le catalyseur entre chaque test catalytique afin d'obtenir un regain d'activité.

La Figure 47 qui présente la conversion en fonction du temps montre que le premier traitement sous hydrogène a permis un regain de conversion de 8%. Le deuxième traitement n'a pas eu d'effet sur la conversion d'éthylène. En effet, le traitement sous hydrogène a juste permis de désorber les molécules de coke les plus volatiles et donc de rendre accessibles des centres actifs auparavant occupés par le coke.

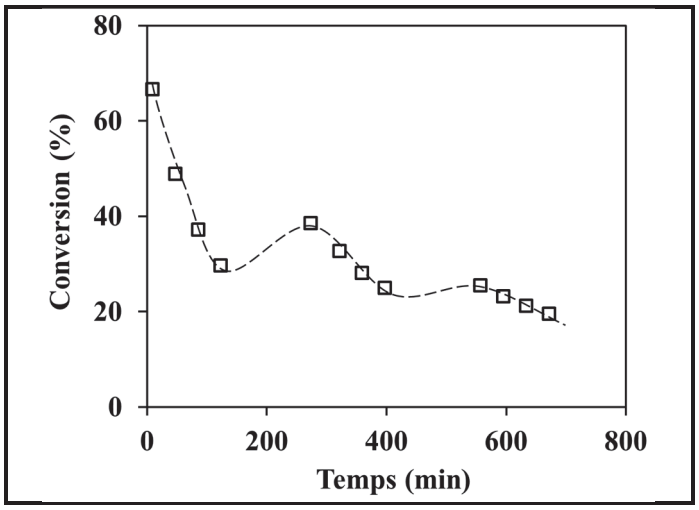


Figure 47 : Conversion d'éthylène en fonction du temps pour le test de réjuvénation.

La Figure 48 montre le rendement molaire des produits majoritaires en fonction de la conversion d'éthylène après les deux traitements sous hydrogène entre deux réactions. Les résultats sont superposés avec ceux obtenus avec les séries 15, 40 et 75.

Dans l'ensemble, quel que soit le produit de réaction, les résultats des rendements molaires en fonction de la conversion se superposent avec les précédents. Cela veut dire que le mécanisme de réaction ne change pas malgré un traitement sous hydrogène.

Le test de réjuvénation n'est pas très concluant pour obtenir un regain d'activité. De ce fait, nous avons effectué un test de régénération.

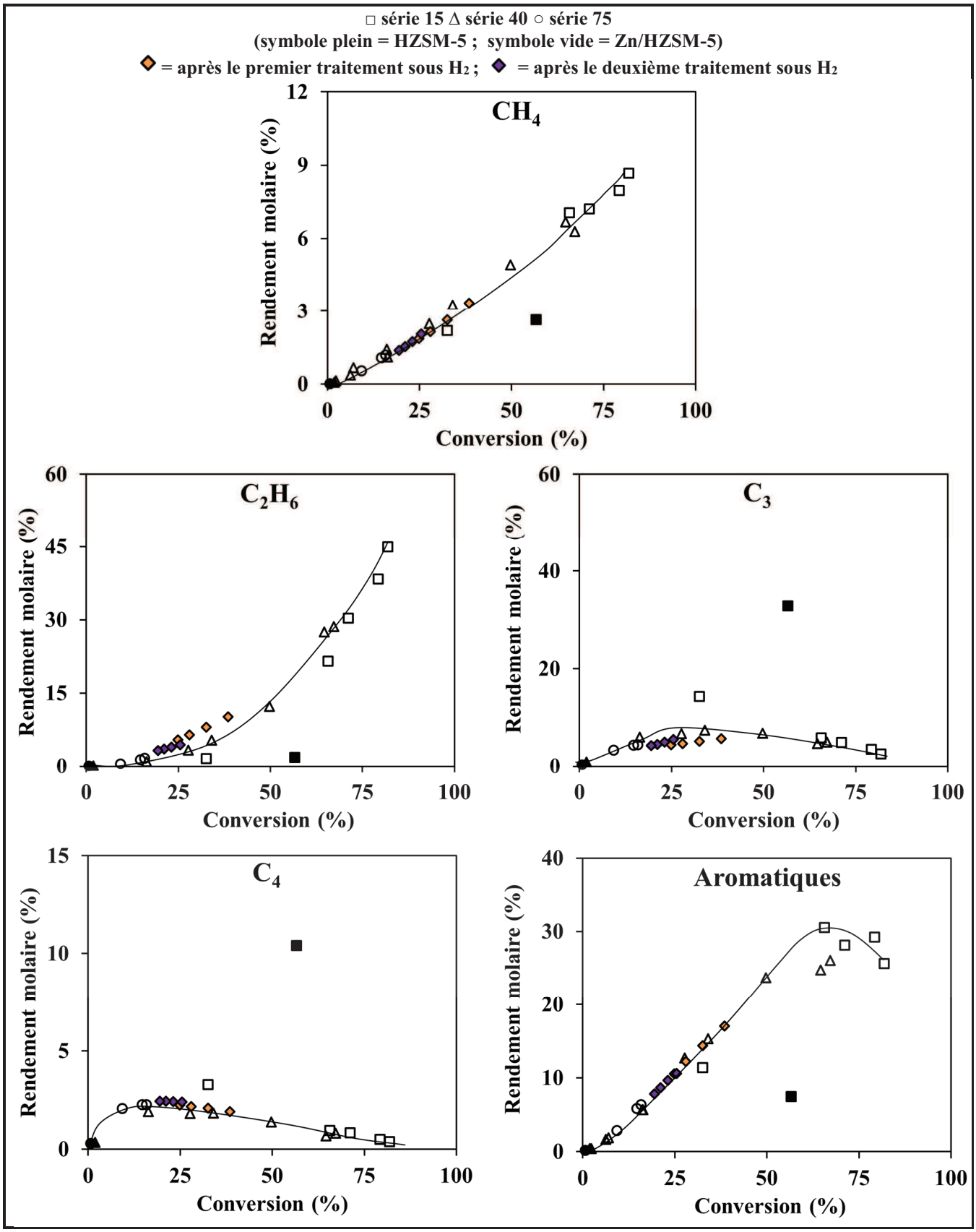


Figure 48 : Rendement molaire en CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C sur les catalyseurs des séries 15, 40 et 75, et sur le 3,6Zn40 après les traitements de réjuvénation.

4.2 Test de régénération

Le but de ce traitement est d'éliminer le coke formé au cours de la réaction sous air à 500°C pendant une nuit sur le catalyseur 3,6Zn40 avant un nouveau test catalytique afin d'obtenir un regain d'activité.

La Figure 49 présente la conversion en fonction du temps pour le test de régénération.

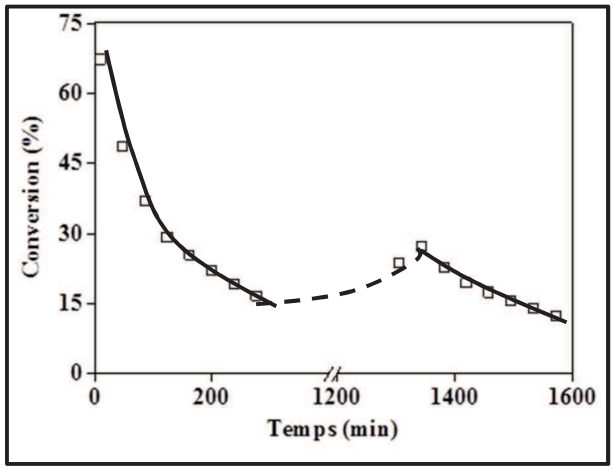


Figure 49 : Conversion d'éthylène en fonction du temps pour le test de régénération.

Le traitement du catalyseur coké sous air n'a pas montré de résultats concluant puisque la conversion n'a augmenté que de 10% seulement.

La Figure 50 montre le rendement molaire des produits majoritaires en fonction de la conversion d'éthylène après le premier traitement sous air entre deux réactions. Les résultats sont superposés avec ceux obtenus avec les séries 15, 40 et 75.

Dans l'ensemble, quel que soit le produit de réaction, les résultats des rendements molaires en fonction de la conversion se superposent avec les précédents. Cela veut dire que le mécanisme de réaction ne change pas malgré un traitement sous oxygène.

Afin de comprendre le faible effet de ces traitements, le catalyseur a été caractérisé par adsorption de pyridine à 150°C suivie par IRTF juste après les deux traitements sous air et par ICP-OES après le deuxième traitement sous air. Le Tableau 11 résume les résultats des caractérisations.

Tableau 11 : Caractérisation par adsorption de pyridine à 150°C et par ICP-OES du catalyseur 3,6Zn40 frais, après le premier traitement sous air et après le deuxième traitement sous air.

3,6Zn40	Zinc	$[PyH^+]$	[PyL]
	%m	$\mu mol.g^{-1}$	
Frais	3,6	77	399
Régénéré x1	-	108	356
Régénéré x2	3,4	69	261

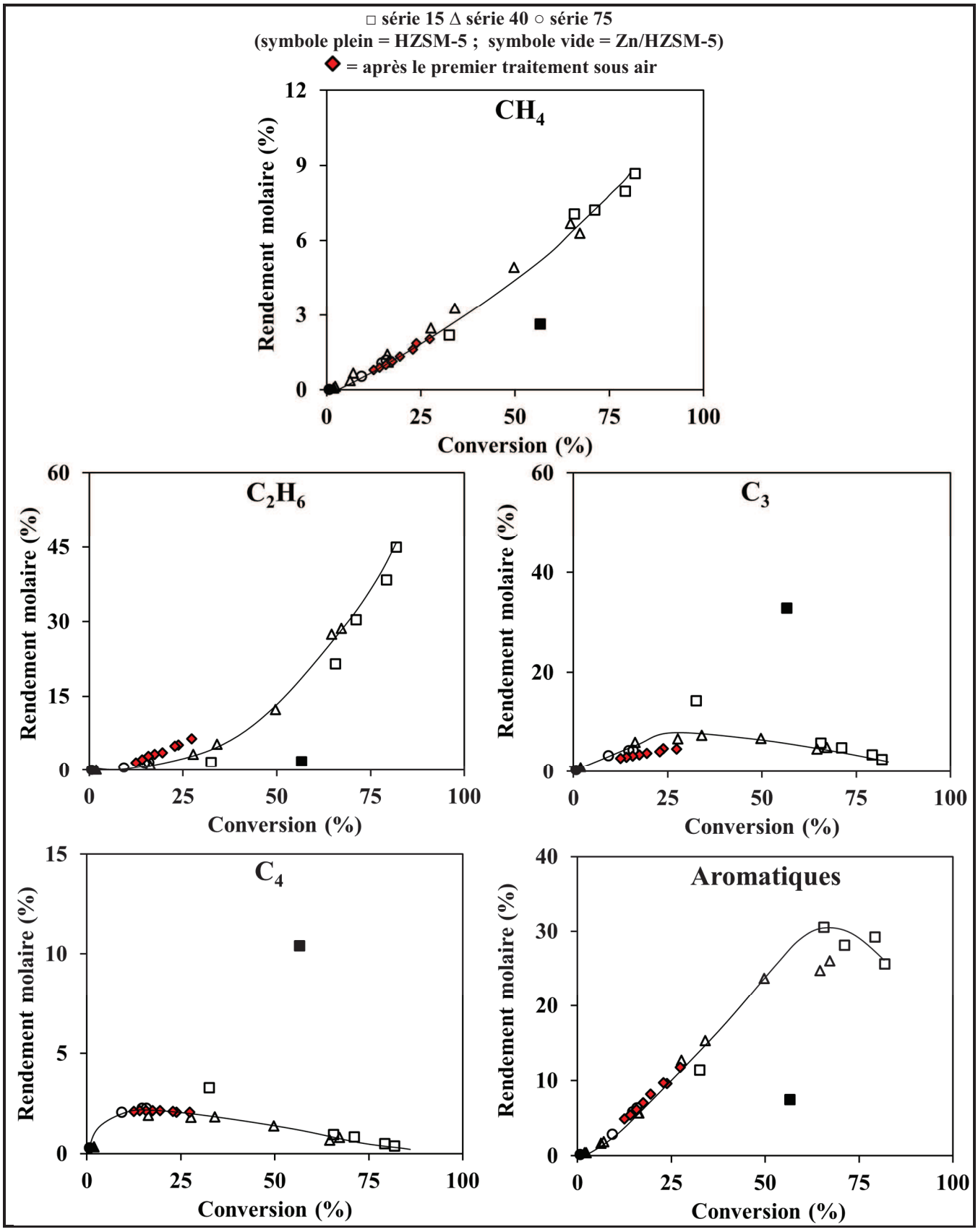


Figure 50 : Rendement molaire en CH_4, C_2H_6, C_3, C_4 et en aromatiques en fonction de la conversion d'éthylène à 500°C sur les catalyseurs des séries 15, 40 et 75, et sur le 3,6Zn40 après le premier traitement sous air.

Après le premier traitement sous air l'acidité de Lewis a très peu baissée. Le faible regain d'activité ne peut donc pas être lié qu'à la quantité de sites de Lewis « perdus ». De plus, l'acidité de

Brønsted a légèrement augmentée. Peut-être que pendant le traitement, une petite quantité de zinc en position d'échange s'est sublimée et a ainsi permis de reprotoner la zéolithe. Après le deuxième traitement sous air, la quantité de zinc est un peu plus faible par rapport au catalyseur frais et la quantité de sites de Lewis et celle de Brønsted ont diminué.

La compréhension et l'optimisation des tests de régénération sur les catalyseurs Zn/HZSM-5 mérite une étude beaucoup plus conséquente pour obtenir des conclusions plus concrètes sur les phénomènes qui ont lieu pendant un traitement sous air.

4.3 Conclusion

La perte d'activité est principalement due au phénomène de cokage. Les tests de réjuvénation et de régénération n'ont pas donné entière satisfaction et nécessiteraient d'être approfondis.

Conclusion du chapitre

La première partie de ce chapitre a fait l'objet d'une discussion approfondie sur la caractérisation des catalyseurs HZSM-5 et Zn/ZSM-5. De ces résultats nous avons pu déterminer la nature, la localisation et la concentration des espèces de zinc présentes sur ces derniers. Trois sites ont été identifiés : le zinc en position d'échange $(ZnOH)^+$, le zinc dans les nids hydroxyles Zn^{2+} et le ZnO présent à la surface externe ou dans les pores de la zéolithe.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'identification du mécanisme de réaction et des centres actifs des matériaux bifonctionnels. D'après la littérature, la première étape devrait être une oligomérisation de l'éthylène sur les protons de la zéolithe. Cependant, il nous apparait plus plausible que cette étape se produise sur les sites actifs de zinc $(ZnOH)^+$ par dimérisation de l'éthylène. Les protons de la zéolithe sont actifs pour effectuer des réactions d'oligo-craquage d'oléfines et de la cyclisation d'un diène. Le zinc en position d'échange serait aussi responsable de la formation du diène et de la déshydrogénation du naphtène en aromatiques accompagnée de la production d'hydrogène. De plus nous avons vu qu'à haute conversion l'hydrogène formé lors de la production des aromatiques est consommé pour hydrogéner les oléfines. Cela a été confirmé par des expériences en présence d'hydrogène où l'éthane issu de l'hydrogénation de l'éthylène était le produit majoritaire de la réaction.

Dans la troisième partie, nous avons étudié le phénomène de désactivation des catalyseurs. Tout d'abord, nous avons conclu que la désactivation était directement liée à la formation de coke issu des aromatiques formés pendant la réaction. Nous avons vu que cela était donc lié aussi à la quantité de zinc. Les résultats ont montré que la quantité de coke formée est limitée à haute conversion. Cela correspond à un changement de nature de coke qui a lieu à partir d'une conversion

de 50%. En effet, au-dessus de cette conversion, l'hydrogène formé est consommé pour hydrogéner les oléfines, changeant ainsi le mode de croissance du coke et permettant la désorption plus rapide des molécules de coke. Ce dernier devient plus polyaromatique et plus toxique alors qu'en dessous de cette conversion, les molécules de coke sont plus alkylées. Ensuite nous avons montré que la balance $(ZnOH)^+$ / H^+ est un descripteur de la stabilité d'un catalyseur bifonctionnel Zn/HZSM-5 pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène à 500°C.

Enfin des tests de réjuvénation et de régénération ont été effectués sans donner des résultats probants pour le moment.

Références bibliographiques

[1] C. W. Kim, N. H. Heo, K. Seff, « Framework Sites Preferred by Aluminum in Zeolite ZSM-5. Structure of a Fully Dehydrated, Fully Cs^+-Exchanged ZSM-5 Crystal (MFI, Si/Al = 24) », *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 24823-24838

[2] A. L. Yakovlev, A. A. Shubin, G. M. Zhidomirov, R. A. van Santen, « DFT study of oxygen-bridged Zn2+ ion pairs in Zn/ZSM-5 zeolites », *Catal. Lett.*, 70 (2000) 175-181

[3] H. Berndt, G. Lietz, J. Völter, « Zinc promoted H-ZSM-5 catalysts for conversion of propane to aromatics II. Nature of the active sites and their activation », *Appl. Catal. Gen.*, 146 (1996) 365-379

[4] J. A. Biscardi, G. D. Meitzner, E. Iglesia, « Structure and Density of Active Zn Species in Zn/H-ZSM5 Propane Aromatization Catalysts », *J. Catal.*, 179 (1998) 192-202

[5] J. Penzien, A. Abraham, J. A. van Bokhoven, A. Jentys, T. E. Mu, « Generation and Characterization of Well-Defined Zn^{2+} Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA », *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4116-4126

[6] E.-M. El-Malki, R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler, « Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 Cavities by Sublimation: Identification of Acid Sites », *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4611-4622

[7] A. Mehdad et R. F. Lobo, « Ethane and ethylene aromatization on zinc-containing zeolites », *Catal. Sci. Technol.*, 7 (2017) 3562-3572

[8] L. Rodríguez-González, F. Hermes, M. Bertmer, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, U. Simon, « The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH_3-TPD and ^{27}Al-MAS-NMR spectroscopy », *Appl. Catal. Gen.*, 328 (2007) 174-182

[9] « M. Niwa, M. Iwamoto, K. Segawa, « Temperature-Programmed Desorption of Ammonia on Zeolites. Influence of the Experimental Conditions on the Acidity Measurment », *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59 (1986) 3735-3739

[10] F. Thibaut-Starzyk, « Les Matériaux micro et mésoporeux - Caractérisation ». EDP Sciences, 2004

[11] Y. Li, S. Liu, S. Xie, L. Xu, « Promoted metal utilization capacity of alkali-treated zeolite: Preparation of Zn/ZSM-5 and its application in 1-hexene aromatization », *Appl. Catal. Gen.*, 360 (2009) 8-16

[12] Catalysis and zeolites - fundamentals and applications, Editions J. Weitkamp et L. Puppe, 2010, page 223

[13] A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, « Silicalite characterization. 2. IR spectroscopy of the interaction of CO with internal and external hydroxyl groups », *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 4991-4997

[14] B. H. Chiche, F. Fajula, E. Garrone « Formation of conjugated iminium ions from pyridine on dealuminae mazzite», *Journal of catalysis*, 146 (1994) 460-467

[15] I. I. Ivanova, Y. G. Kolyagin, V. V. Ordomsky, E. V. Asachenko, E. M. Pasynkova, Y. A. Pirogov, « Surface species formed during propane aromatization over Zn/MFI catalyst as determined by in situ spectroscopic techniques », *J. Mol. Catal. Chem.*, 305 (2009) 47-53

[16] V. I. Yakerson, T. V. Vasina, L. I. Lafer, V. P. Sytnyk, G. L. Dykh, A. V. Mokhov, O. V. Bragin, Kh. M. Minachev , « The properties of zinc and gallium containing pentasils - The catalysts for the aromatization of lower alkanes », *Catal. Lett.*, 3 (1989) 339-345

[17] X. Niu, J. Gao, Q. Miao, M. Dong, G. Wang, W. Fan, Z. Qin, J. Wang, « Influence of preparation method on the performance of Zn-containing HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics », *Microporous Mesoporous Mater.*, 197 (2014) 252-261

[18] S. Tamiyakul, T. Sooknoi, L. L. Lobban, S. Jongpatiwut, « Generation of reductive Zn species over Zn/HZSM–5 catalysts for n –pentane aromatization », *Appl. Catal. Gen.*, 525 (2016) 190-196

[19] Y. Zhang, Y. Zhou, L. Huang, S. Zhou, X. Sheng, Q. Wang, C. Zhang, « Structure and catalytic properties of the Zn-modified ZSM-5 supported platinum catalyst for propane dehydrogenation », *Chem. Eng. J.*, 270 (2015) 352-361

[20] J. Chen, Z. Feng, P. Ying, C. Li, « ZnO Clusters Encapsulated inside Micropores of Zeolites Studied by UV Raman and Laser-Induced Luminescence Spectroscopies », *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 12669-12676

[21] A. F. Jaramillo, R. Baez-Cruz, L. F. Montoya, C. Medinam, E. Pérez-Tijerina, F. Salazar, D. Rojas, M. F. Melendrz, « Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy », *Ceram. Int.*, 43 (2017) 11838-11847

[22] X. Chen, M. Dong, X. Niu, K. Wang, G. Chen, W. Fan, J. Wang, Z. Qin, « Influence of Zn species in HZSM-5 on ethylene aromatization », *Chin. J. Catal.*, 36 (2015) 880-888

[23] V. R. Choudhary, P. Devadas, S. Banerjee, et A. K. Kinage, « Aromatization of dilute ethylene over Ga-modified ZSM-5 type zeolite catalysts », *Microporous Mesoporous Mater.*, 47 (2001) 253-267

[24] D. B. Lukyanov, N. S. Gnep, M. R. Guisnet, « Kinetic modeling of ethene and propene aromatization over HZSM-5 and GaHZSM-5 », *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33 (1994) 223-234

[25] P. Wu, T. Komatsu, T. Yashima, « Acidic and catalytic properties of aluminated mordenite zeolite: effect of extraframework aluminium », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 861-869

[26] C. Liu, G. Li, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, « Nature and Catalytic Role of Extraframework Aluminum in Faujasite Zeolite: A Theoretical Perspective », *ACS Catal.*, 5 (2015) 7024-7033

[27] M. Iwamoto, « Conversion of Ethene to Propene on Nickel Ion-loaded Mesoporous Silica Prepared by the Template Ion Exchange Method », *Catal. Surv. Asia*, 12 (2008) 28-37

[28] W. Dai, X. Sun, B. Tang, G. Wu, L. Li, N. Guan, M. Hunger, « Verifying the mechanism of the ethene-to-propene conversion on zeolite H-SSZ-13 », *J. Catal.*, 314 (2014) 10-2

[29] J. A. Biscardi et E. Iglesia, « Reaction Pathways and Rate-Determining Steps in Reactions of Alkanes on H-ZSM5 and Zn/H-ZSM5 Catalysts », *J. Catal.*, 182 (1999) 117-128

[30] J. A. Biscardi et E. Iglesia, « Structure and function of metal cations in light alkane reactions catalyzed by modified H-ZSM5 », *Catal. Today*, 31 (1996) 207-231

[31] S. Brandenberger, W. L. Callender, W. K. Meerbott « Mechanisms of methylcyclopentane ring opening over platinum-alumina catalysts », *J. Catal.*, 42 (1976) 282-287

[32] A. Raichle, Y. Traa, F. Fuder, M. Rupp, J. Weitkamp, « Haag-Dessau Catalysts for Ring Opening of Cycloalkanes », *Angew. Chem. Int.*, 40 (2001) 1243-1246

[33] X. Niu, J. Gao, K. Wang, Q. Miao, M. Dong,G. Wang, W. Fan, Z. Qin, J. Wang, « Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of methanol to aromatics », *Fuel Process. Technol.*, 157 (2017) 99-107

[34] L. Lin, X. Zhang, N. He, J. Liu, Q. Xin, H. Guo, « Operando Dual Beam FTIR Study of Hydroxyl Groups and Zn Species over Defective HZSM-5 Zeolite Supported Zinc Catalysts », *Catalysts*, 9 (2019) 100-116

[35] A.M. Al-Jarallah, J. A. Siddiqui, A. M. Aitini, A. W. Al-Sa'doun, « Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear α-olefins: A review of catalytic systems and processes ». *Catal. Today*, 14 (1992) 1-124

[36] M. Guisnet et F. R. Ribiero, « Deactivation and regeneration of Zeolite Catalysts », Imperial College Press, 2011

[37] Metals Handbook, Desk Edition, 2ème édition, 1998

[38] D. Seddon, « Paraffin oligomerisation to aromatics », *Catal. Today*, 6 (1990) 351-372

[39] D. F. Anthrop et A. W. Searcy, « Sublimation and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide », *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 2335-2342

[40] N. S. Gnep, M. L. Martin de Armando, C. Marcilly, B. H. Ha, M. Guisnet, « Toluene Disproportionation and Coke Formation on Mordenites - Effect of Catalyst Modifications and of Operating Conditions », *Catalyst Deactivation*, 6 (1980) p. 79-89

[41] H. S. Cerqueira, P. Ayrault, J. Datka, P. Magnoux, M. Guisnet, « m-Xylene Transformation over a USHY Zeolite at 523 and 723 K: Influence of Coke Deposits on Activity, Acidity, and Porosity », *J. Catal.*, 196 (2000) 149-157

[42] J. P. Lange, A. Gutsze, J. Allgeier, H. G. Karge, « Coke Formation through the Reaction of Ethene over Hydrogen Mordenite - III. IR and ^{13}C-NMR studies», *Applied Catalysis*, 45 (1988) 345-356

[43] M. Guisnet, P. Magnoux, D. Martin, « Roles of acidity and pore structure in the deactivation of zeolites by carbonaceous deposits », *Studies in Surface Science and Catalysis*, 111 (1997) 1-19

[44] M. Guisnet et L. Pinard, « Catalyse hétérogène : désactivation et régénération des catalyseurs », *Technique de l'ingénieur*, 2014

[45] M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto, G. Perot, « Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on PtH zeolites. Effect of the porosity and of the distribution of metallic and acid sites », *Catalysis Today*, 1 (1987) 415-433

Conclusion générale

Ces dernières années, la profusion du gaz de schiste aux États-Unis tend à modifier le paysage énergétique et économique mondial. L'exploitation de cette ressource fossile conduit à une surproduction d'éthylène au détriment de celle des BTXs. Ce contexte a fait ressortir l'idée d'utiliser ce surplus d'éthylène pour une valorisation en aromatiques. Cependant, l'aromatisation de l'éthylène en catalyse hétérogène est une réaction qui n'a pas été beaucoup étudiée jusqu'à présent.

L'objectif de ces travaux a été d'étudier fondamentalement la nature des espèces actives, le mécanisme de réaction et les origines de la désactivation de l'aromatisation de l'éthylène sur un catalyseur bifonctionnel de type Zn/HZSM-5.

Le choix de ce matériau a été fait suite à des résultats obtenus au sein du laboratoire qui ont montré qu'une zéolithe imprégnée avec du zinc offrait un bon compromis entre l'activité catalytique, le rendement en aromatiques et la désactivation.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la structure de la zéolithe afin de confirmer le choix de la HZSM-5. Cela s'est avéré judicieux. Ensuite, nous avons étudié l'effet du sel précurseur et montré que les catalyseurs préparés avec des sels à base de nitrate ou d'acétate ont des performances catalytiques identiques alors que celui préparé avec le sel chloré est moins actif. Ceci est dû à un empoisonnement du zinc en position d'échange par du chlore sur ce catalyseur. A la suite de cela, plusieurs méthodes de préparation qui sont l'imprégnation par voie humide, par voie sèche et par échange cationique sur la zéolithe sous forme ammonium et sodique ont été effectuées afin d'optimiser le dépôt de zinc sur les sites d'échange de la zéolithe. Les résultats des caractérisations et des tests catalytiques ont montré que le catalyseur préparé par imprégnation par voie humide possède le plus de zinc échangé sur la zéolithe et donc est le plus actif. Le prétraitement du catalyseur avant le test catalytique a aussi fait l'objet d'une étude. Quel que soit le gaz utilisé, l'azote (milieu neutre) ou l'hydrogène (milieu réducteur), les résultats catalytiques étaient identiques. Au final, le catalyseur retenu pour la suite des travaux a été préparé par imprégnation par voie humide du nitrate de zinc sur la zéolithe HZSM-5. Le prétraitement du catalyseur avant test a été effectué sous azote à 500°C pendant une heure.

Par la suite, une étude des conditions opératoires a été réalisée sur ce catalyseur en faisant varier le temps de contact, la température de réaction et la pression partielle. L'effet du temps de contact a permis de déterminer les produits primaires ou « pseudo » primaires de la réaction qui sont respectivement les C_4 et les C_3, et les produits secondaires qui sont le méthane, l'éthane, l'hydrogène

et les aromatiques et ainsi d'établir un schéma réactionnel apparent. L'effet de la température de réaction a été étudié entre 350 et 600°C et a montré qu'une élévation de la température favorise l'activité initiale mais accentue la désactivation par formation de coke. L'application de la loi d'Arrhénius a permis de déterminer l'énergie d'activation de la réaction qui est de 37 $kJ.mol^{-1}$. Enfin, d'après les résultats des tests catalytiques effectués pour des pressions partielles comprises entre 0,025 et 0,1 MPa, l'ordre de réaction et la constante de vitesse ont été calculés et sont 1,5 et 2,72 $mol.h^{-1}.g^{-1}$ respectivement.

Le deuxième chapitre de discussions a été divisé en deux parties, la première étant consacrée à la caractérisation des catalyseurs et de l'étude du mécanisme de réaction, la seconde étant consacrée à l'étude de la désactivation.

Dans la deuxième partie de ce travail, une étude très détaillée du système Zn/ZSM-5 a été réalisée afin de mieux définir quel est le site catalytique responsable de la réaction d'aromatisation de l'éthylène, quel est le mécanisme de formation des aromatiques et quels sont les sites responsables de la désactivation.

Trois séries de catalyseurs bifonctionnels Zn/HZSM-5 ont été préparées avec des teneurs en zinc comprises entre 0 et 8% massique et avec la zéolithe HZSM-5 ayant des rapports Si/Al de 15, 40 et 75. La caractérisation de ces catalyseurs a permis de déterminer la nature, la localisation et la concentration des espèces de zinc présentes sur les catalyseurs. Ces espèces sont le $(ZnOH)^+$ localisé sur les positions d'échanges de la zéolithe, le Zn^{2+} dans les nids hydroxyles et le ZnO à la surface du catalyseur. L'ensemble des résultats a permis d'établir un deuxième schéma réactionnel apparent en accord avec celui proposé suite à l'étude du temps de contact. De plus, l'étude de la réactivité des intermédiaires de réaction sur les catalyseurs HZ40, 2,1Zn40 et 2ZnNa (IM) à iso-conversion a permis de préciser le rôle de chaque type de sites actifs. Les protons seraient responsables des réactions d'oligo-craquage et de cyclisation des dienes intermédiaires alors que le zinc en position d'échange serait capable d'effectuer la première étape de dimérisation de l'éthylène, le couplage d'oléfines entre elles et les réactions de déshydrogénation de naphtènes en aromatiques. A haute conversion, le zinc favoriserait aussi les réactions d'hydrogénation des oléfines en paraffines. A l'issu de cette étude, nous avons proposé un mécanisme réactionnel qui serait différent de celui proposé dans la littérature car la première étape se déroulerait sur le zinc.

Enfin la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la désactivation des catalyseurs. Le premier constat a été que la désactivation était directement liée à la formation de coke au cours de la réaction et en relation avec le zinc en position d'échange. Cependant la formation de coke est ralentie à haute conversion ($X > 50\%$). A partir de cette valeur, l'hydrogène formé est auto consommé et la nature du coke évolue vers des composés plus polyaromatiques et moins alkylés. Ce

coke serait plus toxique et aurait tendance à empoisonner les sites acides de Lewis et en particulier les sites $(ZnOH)^+$ alors que celui formé à basse conversion empoisonne les sites de Brønsted. Nous avons aussi établi que la balance $(ZnOH)^+$ / H^+ pouvait servir de descripteur de la désactivation. Des tests de réjuvénation et de régénération ont été réalisés mais n'ont pas donné des résultats satisfaisants.

Perspectives

Les travaux effectués durant ces trois ans de thèse, nous ont permis de discuter de l'activité de différents catalyseurs bifonctionnels (Zn/zéolithe) pour la réaction d'aromatisation de l'éthylène à 500°C (Chapitre III), de proposer un mécanisme de réaction et de comprendre le phénomène de désactivation des catalyseurs au cours de la réaction (Chapitre IV).

Cependant beaucoup de questions restent en demeure.

Nous avons vu lors de ces travaux, que le zinc en position d'échange était le site actif clé pour la formation des aromatiques. Cependant, la capacité d'échange maximale de la zéolithe ZSM-5 en zinc n'a jamais été atteinte malgré différentes préparations effectuées. Une étude pour optimiser la quantité de zinc échangé serait à réaliser. D'après la littérature, la méthode la plus efficace serait le dépôt de zinc par sublimation de sel de zinc (CVD). Un traitement au fluorure d'ammoniac (NH_4F) pourrait être réalisé afin d'éliminer les aluminiums extraréseaux avant modification de la zéolithe par du zinc. La caractérisation de l'acidité et le test catalytique devrait répondre de l'efficacité du catalyseur et ainsi déterminer le rôle joué par les protons de la zéolithe.

L'étude de la structure de la zéolithe peut être améliorée en utilisant des zéolithes de type FER, TON, SAPO 11 ou encore MWW qui sont des zéolithes à taille de pore intermédiaire comme la MFI et ainsi permettrait de discuter de l'effet de confinement. Une étude bibliographique sur les sites d'échanges de ces zéolithes sera nécessaire avant d'effectuer leur modification par le zinc.

Ensuite afin de confirmer le mécanisme réactionnel proposé, des calculs DTF sont à effectuer notamment concernant la première étape de dimérisation de l'éthylène sur le zinc en position d'échange et aussi sur la stabilité du $(ZnOH)^+$ sur la zéolithe.

Concernant, la désactivation du catalyseur, nous avons vu que le coke était le facteur dominant de ce phénomène. L'idéal serait de désorber ces molécules avant qu'elles ne deviennent trop lourdes et qu'elles empoisonnent et bloquent l'accès aux sites actifs. Une des solutions plausibles serait de créer des mésopores dans la zéolithe sans impacter les propriétés acides de la zéolithe. Pour cela, une désilication contrôlée pourrait être envisagée.

La régénération du catalyseur a fait l'objet d'une étude partielle. La modification des paramètres de régénération tels que la température, la durée ou encore le débit de gaz pourrait être optimisés afin d'obtenir une durée de vie du catalyseur plus importante.

Enfin, un nouveau procédé catalytique pourrait être envisagé en une série de réacteurs en cascade. Le premier consisterait à dimériser l'éthylène en butènes sur un catalyseur de type Ni/MCM41 dans des conditions de basse température (≈ 150°C) et de pression modérée (≈ 10 bar).

En aval de ce dernier, un second réacteur chargé d'un catalyseur de type Zn/ZSM-5 permettrait la réaction d'aromatisation des butènes dans les conditions de température et de pression utilisées au cours de cette thèse.

Annexes

Annexe 1 : Caractérisation des catalyseurs frais

Catalyseurs	Teneur en zinc		[(ZnOH)$^+$]	Zn/Al	Surface BET	Vporeux	Vmicro	[PyL]	[PyH$^+$]
	% m	µmol.g^{-1}	%m	mol/mol	m^2.g^{-1}	cm^3.g^{-1}		µmol.g^{-1}	
HZ15	-	-	-	-	356	0,26	0,15	44	515
HZ40	-	-	-	-	480	0,24	0,17	32	286
HZ75	-	-	-	-	384	0,29	0,15	21	148
HY (2,5)	-	-	-	-	610	0,33	0,27	151	895
HMOR (21)	-	-	-	-	491	0,29	0,21	39	232
HBEA (12,5)	-	-	-	-	563	0,90	0,23	213	310
HMFI$_{nano}$ (45)	-	-	-	-	434	0,59	0,16	8	281
0,7Zn15	0,7	112	0,98	0,1	383	0.29	0.15	346	365
2,0Zn15	2.0	306	2.06	0,3	367	0.25	0.15	671	201
3,4Zn15	3,4	517	2,41	0,5	359	0.28	0.14	762	144
4,1Zn15	4,1	621	2,56	0,6	329	0.25	0.13	688	121
8,1Zn15	8,1	1239	2,81	1,2	325	0.22	0.13	655	84
0,5Zn40	0,5	78	0,37	0,2	442	0,25	0,18	176	229
0,8Zn40	0,8	128	0,45	0,3	443	0,26	0,18	253	217
1,4Zn40	1,4	206	0,64	0,5	423	0,25	0,17	329	188
2,1Zn40	2,1	317	0,81	0,7	422	0,25	0,17	367	163
3,6Zn40	3,6	552	1,37	1,3	425	0,28	0,17	399	77
5,6Zn40	5,6	861	1,22	0,9	344	0,21	0,14	443	100
0,8Zn40 (IVS)	0,8	124	0,73	0,7	392	0,20	0,15	212	175
0,3Zn75	0,3	52	0,24	0,2	371	0.24	0.14	67	111
0,7Zn75	0,7	110	0,37	0,4	360	0.23	0.15	98	92
2,7Zn75	2,7	411	0,42	1,6	353	0.23	0.14	102	84
NaZSM-5 (EI)	-	-	-	-	430	0,25	0,17	8	57
2ZnNa (IM)	2,0	300	0,20	0,7	402	0,26	0.16	27	193
0,8ZnNa (EC)	0,83	125	-	-	410	0,25	0,16	215	173

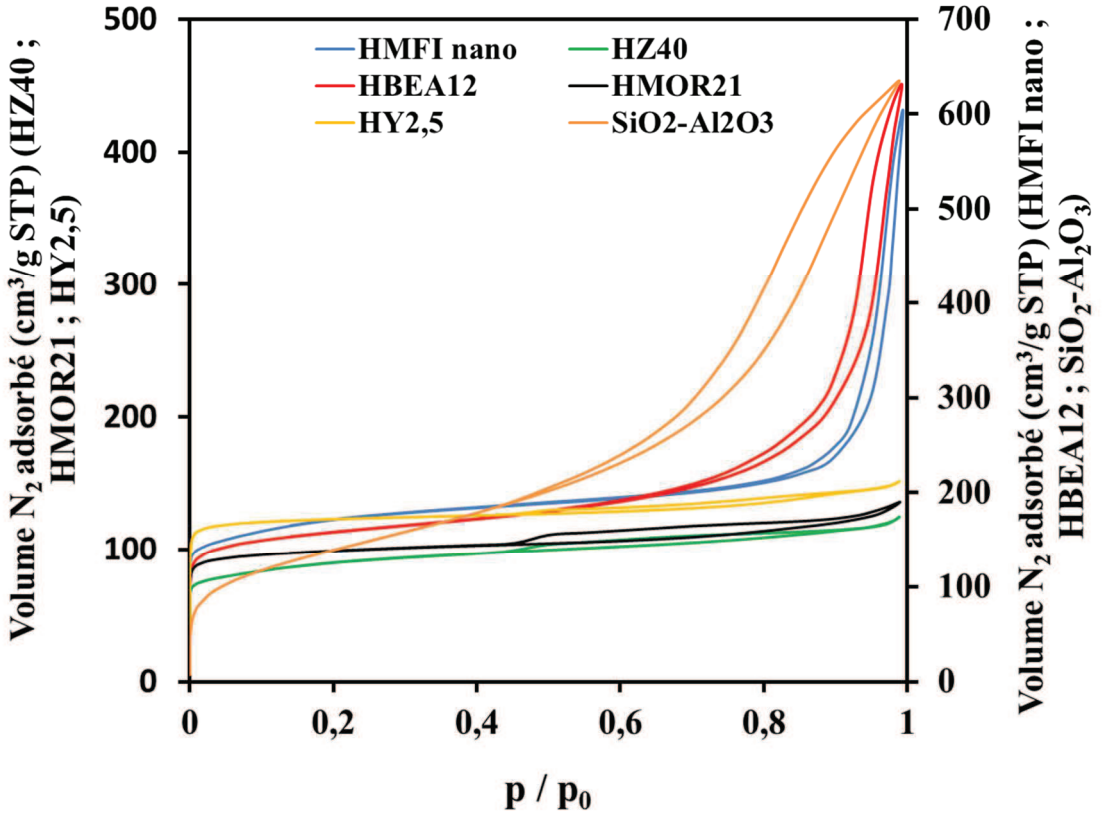
0,8ZnH (EC)	0,77	166	-	-	425	0 ,26	0,17	189	198
1,4Zn40 (chlorure)	1,37	206	0,86	-	422	0,26	0,16	251	154
2,1Zn40 (acétate)	2,08	312	0,90	-	405	0,25	0,16	385	149
2,0ZnY2,5	1,97	296	-	-	667	0,36	0,29	422	598
2,3ZnMOR21	1,71	257	-	-	457	0,28	0,19	196	123
2,1ZnBEA12	2,14	321	-	-	563	0,90	0,23	421	159
1,8ZnMFI45 nano	1,82	273	-	-	394	0,58	0,15	238	168
1,9SiO_2-Al_2O_3	1,89	284	-	-	374	0,88	0,00	137	36

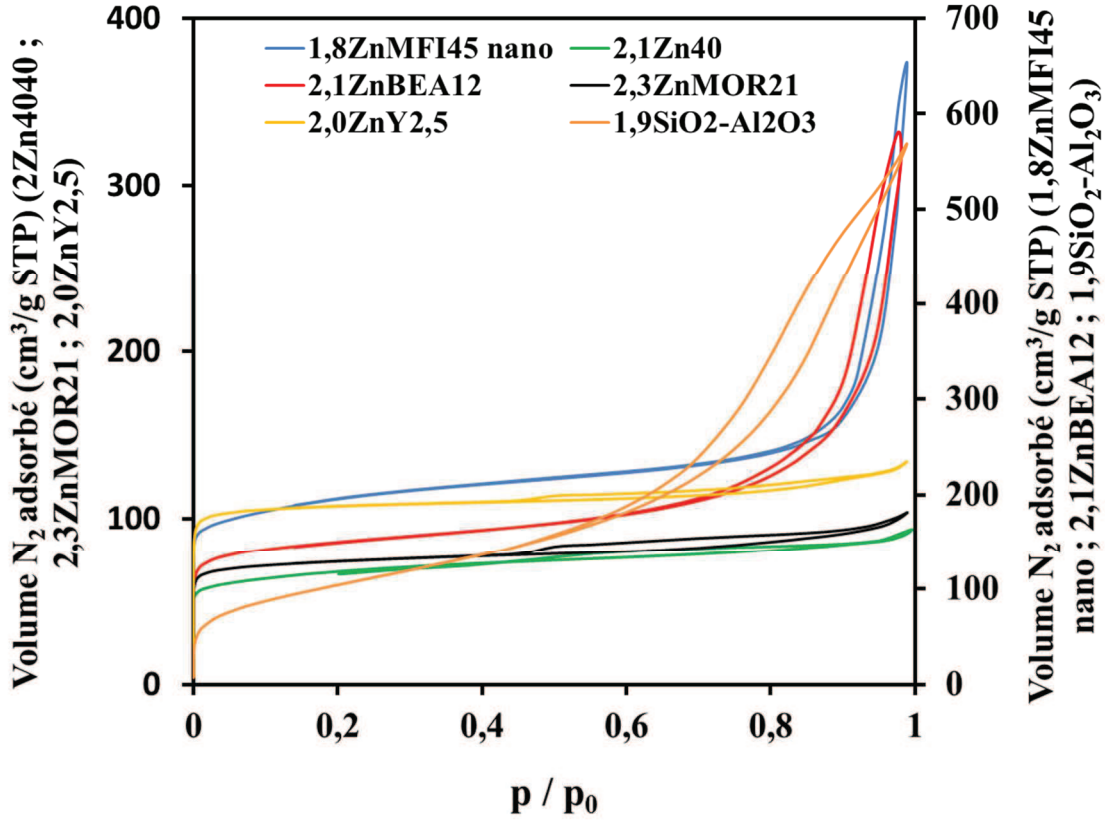
Annexe 2 : Caractérisation des catalyseurs après test catalytique

Catalyseurs	Surface BET	Vporeux	Vmicro	[PyL]	[PyH$^+$]	Coke après 300 min de réaction
	$m^2.g^{-1}$	$cm^3.g^{-1}$		$\mu mol.g^{-1}$		%massique
HZ15	354	0,23	0,14	103	444	1,4
HZ40	137	0,21	0,14	39	218	2,3
HZ75	153	0,20	0,13	25	173	0,9
0,7Zn15	309	0,21	0,12	357	279	1,9
2,0Zn15	154	0,12	0,06	387	71	6,2
3,4Zn15	58	0,09	0,03	153	30	6,8
4,1Zn15	100	0,10	0,04	237	39	6,7
8,1Zn15	32	0,08	0,01	78	29	7,5
0,5Zn40	321	0,19	0,13	213	136	2,9
0,8Zn40	253	0,15	0,10	288	76	3,9
1,4Zn40	235	0,15	0,10	353	58	5,0
2,1Zn40	169	0,10	0,07	266	54	6,6
3,6Zn40	274	0,17	0,11	477	30	4,8
5,6Zn40	217	0,12	0,09	268	35	5,3
0,8ZnH (IVS)	262	0,16	0,11	-	-	5,1
0,3Zn75	342	0,21	0,14	115	68	1,5
0,7Zn75	292	0,17	0,12	137	39	2,0
2,7Zn75	291	0,17	0,12	146	25	2,4
NaZSM-5 (EI)	-	-	-	-	-	-
2ZnNa (IM)	-	-	-	-	-	-
0,8ZnNa (EC)	365	0,22	0,15	-	-	3,0
0,8ZnH (EC)	366	0,20	0,15	-	-	3,0

2Zn40 (chlorure)	339	0,20	0,14	-	-	3,8
2Zn40 (acétate)	272	0,14	0,11	-	-	5,5
2,0ZnY2,5	82	0,06	0,04	-	-	18,5
2,3ZnMOR21	164	0,13	0,07	-	-	7,0
2,1ZnBEA12	324	0,73	0,13	-	-	9,7
1,8ZnMFI45 nano	326	0,41	0,13	-	-	4,4

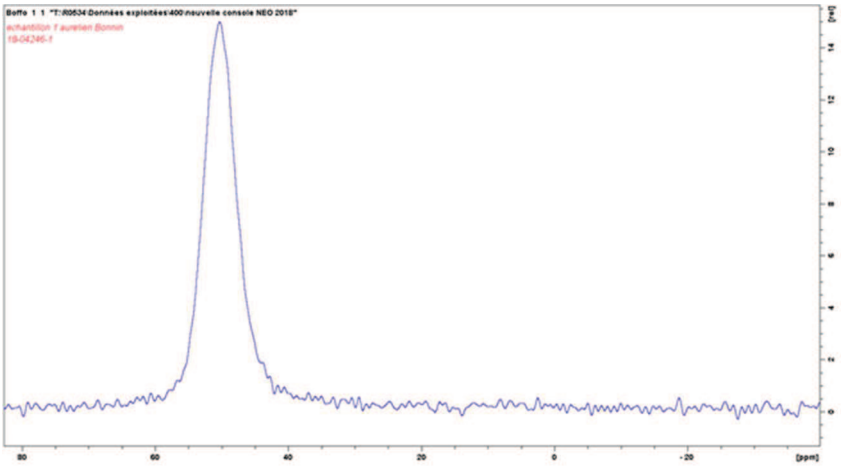
Annexe 3 : Isothermes d'adsorption/désorption de N_2 des zéolithes parentes (modifiées)



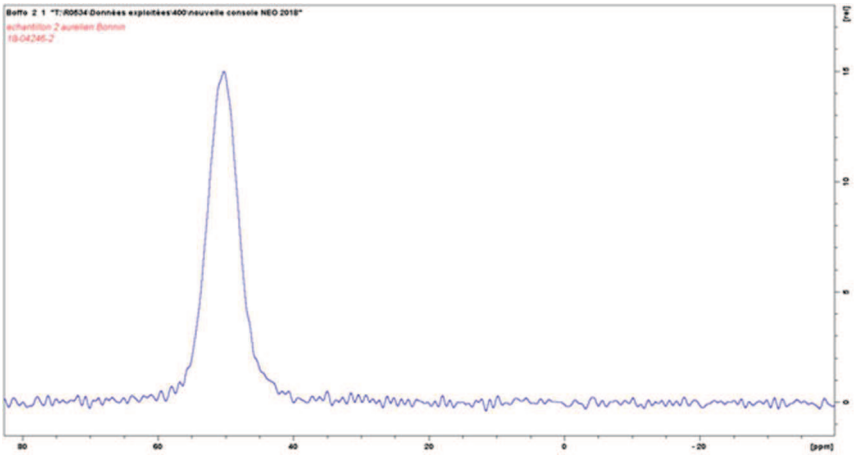


Annexe 4 : Résultats RMN MAS de l'^{27}Al

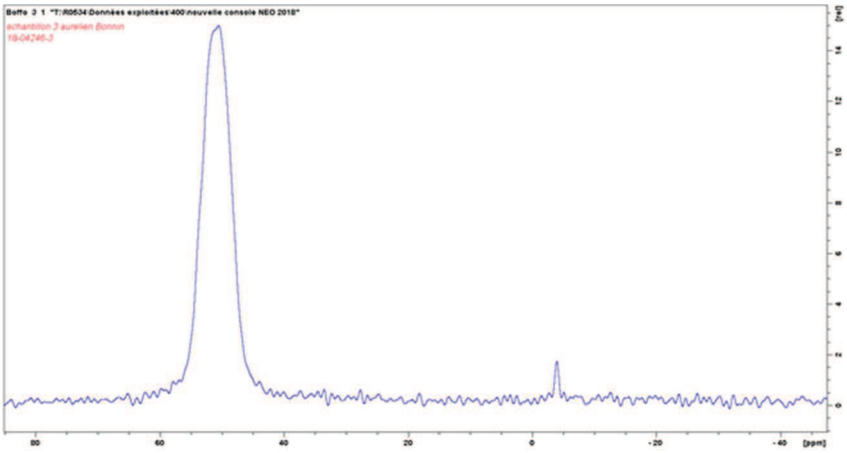
5,6Zn40



2,1Zn40

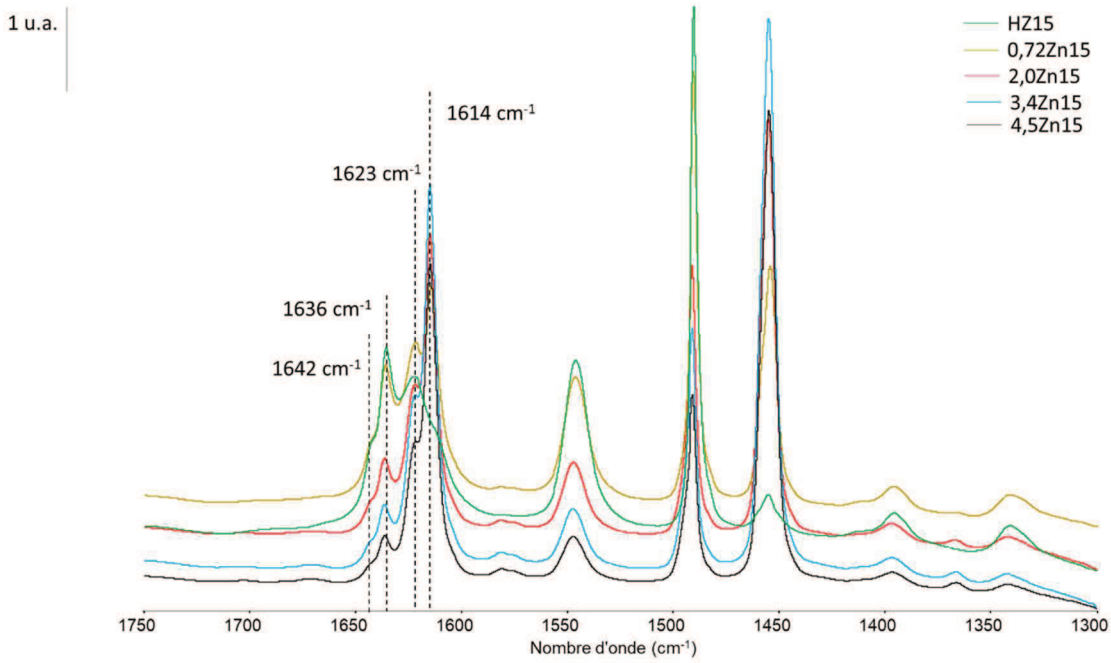


HZ40

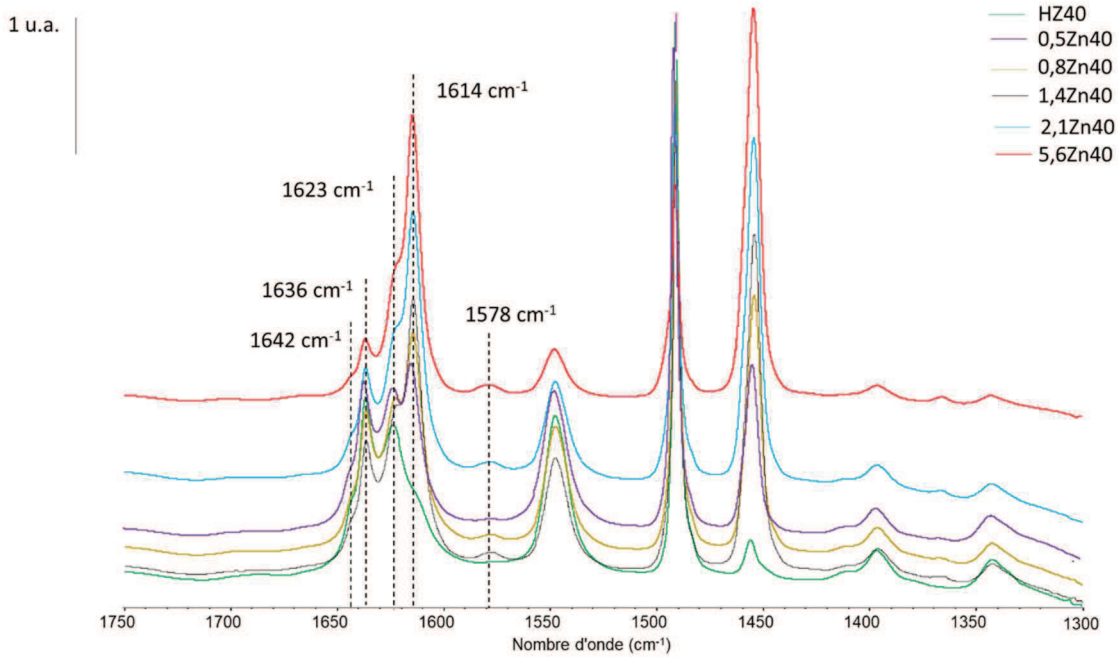


Annexe 5 : Spectres infrarouge après adsorption de pyridine à 150°C

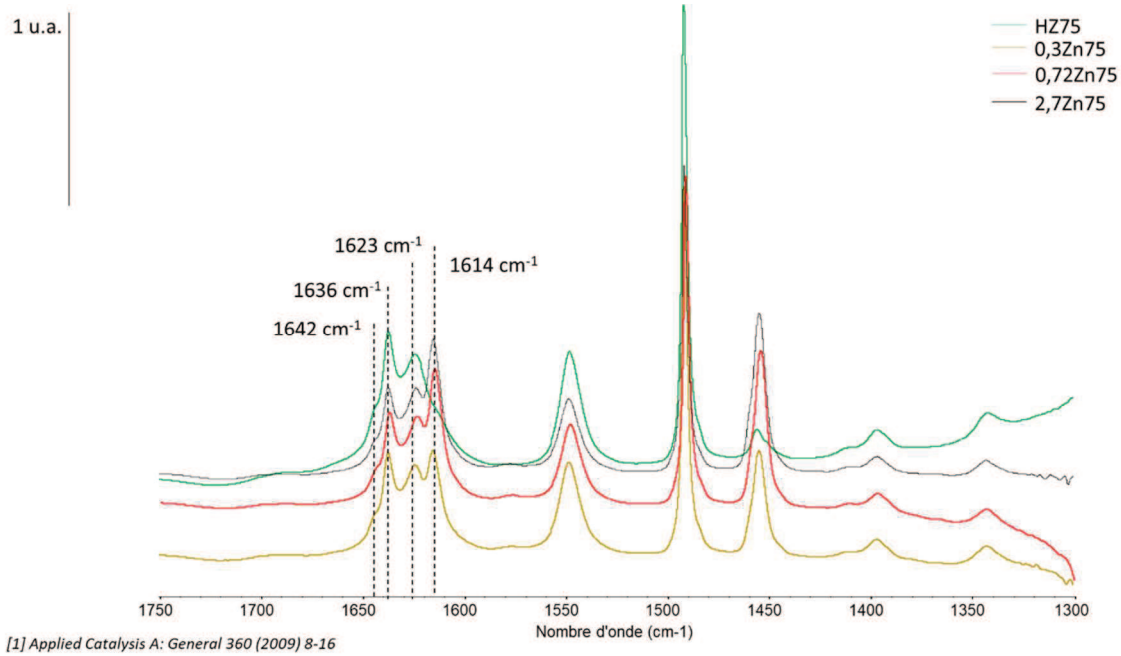
Série 15



Série 40



Série 75



[1] Applied Catalysis A: General 360 (2009) 8-16

Exploitation des résultats

1614 cm^{-1} = liaison pyridine-site de Lewis

1623 cm^{-1} = liaison pyridine-site de Lewis ou pyridine-site de Brønsted

1636 cm^{-1} = liaison pyridine-site de Brønsted

1642 cm^{-1} = liaison pyridine-site de Brønsted

Bibliographie

Applied Catalysis A: General 360 (2009) 8-16