

THÈSE

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

École doctorale : Sciences pour l'environnement - Gay Lussac (La Rochelle)
Secteur de recherche : Chimie organique, minérale, industrielle

Présentée par :
Soumaya Hamieh

Transformation des alcools sur zéolithes protoniques : "rôle paradoxal du coke"

Directeur(s) de Thèse :
Ludovic Pinard, Yannick Pouilloux

Soutenue le 05 décembre 2013 devant le jury

Jury :

Président	Christophe Geantet	Directeur de recherche, CNRS, Université de Lyon 1
Rapporteur	Frédéric Thibault-Starzyk	Directeur de recherche, CNRS, Université de Caen
Rapporteur	Johan Martens	Professeur, Katholieke Universiteit Leuven, Belgique
Membre	Ludovic Pinard	Maître de conférences, Université de Poitiers
Membre	Yannick Pouilloux	Professeur des Universités, Université de Poitiers
Membre	Jean-Pierre Dath	Directeur du département Catalyse raffinage et chimie de base, Total
Membre	Sylvie Maury	Ingénieur de recherche, IFP Energies nouvelles, Solaize
Membre	Hervé Vezin	Directeur de recherche, CNRS, Université de Lille 1

Pour citer cette thèse :

Soumaya Hamieh. *Transformation des alcools sur zéolithes protoniques : "rôle paradoxal du coke"*
[En ligne]. Thèse Chimie organique, minérale, industrielle . Poitiers : Université de Poitiers, 2013. Disponible sur
Internet <<http://theses.univ-poitiers.fr>>

THÈSE

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

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

Ecole Doctorale : Gay Lussac, Sciences pour l'environnement

Secteur de Recherche : Chimie Organique, Minérale, Industrielle

Présentée par :

Soumaya HAMIEH

(Maître-ès-sciences)

TRANSFORMATION DES ALCOOLS SUR ZEOLITHES PROTONIQUES : « RÔLE PARADOXAL DU COKE »

Directeur de Thèse :

Ludovic PINARD, Maître de Conférences, Université de Poitiers

Co-directeur de Thèse :

Yannick POUILLOUX, Professeur, Université de Poitiers

Soutenue le 5 décembre 2013 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs :

J. Martens Professeur, Katholieke Universiteit, Leuven, Belgique
F. Thibault-Starzyk Directeur de Recherche CNRS, Université de Caen

Examineurs :

J.-P. Dath Directeur du département Catalyse Raffinage et Chimie de Base, Total
C. Geantet Directeur de Recherche CNRS, Université de Lyon 1
S. Maury Ingénieur de Recherche, IFP Energies nouvelles, Solaize
H. Vézin Directeur de Recherche CNRS, Université de Lille 1
L. Pinard Maître de Conférences, Université de Poitiers
Y. Pouilloux Professeur, Université de Poitiers

A mes parents...

... pour les valeurs que vous m'avez inculquées et apprises

A ma mère, pour ta persévérance

A mon père, pour ta confiance

Recevez cette mémoire en guise de remerciement et témoignage de mon affection ...

Remerciements

Il est tout un défi de mettre sur papier combien j'apprécie tous ceux qui m'ont soutenu à travers cette expérience. Je suis reconnaissante d'avoir eu l'occasion de travailler au sein de l'équipe E3 SAMCAT de l'Institut de Chimie des Milieux et de Matériaux de Poitiers (IC2MP-UMR7285) avec le soutien financier du Ministère de l'Enseignement Supérieur Français.

Tout d'abord, je souhaite remercier le directeur de l'équipe E3 SAMCAT, Professeur Boniface Kokoh et la directrice adjointe Docteur Florence Epron des efforts fournis afin d'assurer le bon fonctionnement au sein de cette équipe.

Je tiens à remercier Professeur Yannick Pouilloux, le directeur adjoint de l'IC2MP et le responsable de l'équipe, pour m'avoir guidé, encouragé et conseillé.

Je souhaiterais remercier tout particulièrement Docteur Ludovic Pinard qui a dirigé cette thèse et m'a initié à la recherche depuis mon stage de Master 2. Je tiens à lui témoigner toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée durant toutes ces années, pour l'expérience et l'ensemble des connaissances pluridisciplinaires que j'ai pu acquérir au cours de cette thèse et pour m'avoir permis de participer à de nombreux congrès scientifiques. Je lui suis infiniment reconnaissante de son investissement dans ma vie.

Je remercie Professeur Johan Martens et Docteur Frédéric Thibault-Starzik pour avoir accepté de juger ce travail et d'en être rapporteurs. Je remercie également, Docteur Christophe Geantet, et Monsieur Jean Pierre Dath, pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

J'aimerais remercier également l'ensemble du personnel de l'IC2MP. Merci aux permanents de notre équipe, particulièrement à Isabelle Gener de m'avoir consacré du temps pour me former en modélisation, à tous les permanents des autres équipes, notamment à Gwendoline Lafaye et Céline Fontaine pour leur aides et conseils lors de mes enseignements. Je remercie Romain Beauchet, avec qui j'ai fait mes premiers pas dans le domaine de la recherche scientifique, et Sabine Valange, pour sa confiance et son support.

Merci au personnel administratif notamment à Jacqueline François, pour sa super gentillesse, et aux techniciens, plus particulièrement à Jean-dominique Comparot, Michel Cheveaux, Mehrad Tarighi et Morgane Vilette, pour leur aide et leur travail précieux au laboratoire. Je remercie Christine Canaff pour ses conseils en spectrométrie de masse et sa disponibilité. J'aimerais remercier également Corinne Rouil qui m'a comblé avec ses câlins, bisous, cadeaux et son inestimable gentillesse.

Bien sûr, merci à tous les doctorants que j'ai rencontrés au cours de ces années, plus particulièrement aux doctorants et stagiaires de notre équipe, Céline, Sabrina, Nouredine, Francis, Kevin, Modibo, Amir et Zeinab E., pour les moments qu'on a partagés ensemble. Merci de m'avoir supporté, encouragé et aidé, dans tous les sens du terme, tout au long de ma thèse. Remerciements à tous les doctorants qui sont déjà partis de Poitiers, notamment à David, Alikhandra, Irène, João et Nuno qui étaient très sympas, adorables et affectueux. Excuser moi de ne pas avoir pu citer tout le monde, bonne continuation à vous tous.

Je remercie chaleureusement Madame Karima BenTayeb, de son amitié, d'avoir pu m'aider durant mes débuts en thèse et d'avoir contribué à l'avancement de ce travail.

Je tiens sincèrement à remercier Professeur Tayssir Hamieh, Professeur Joumana Toufaily et Docteur Bachar Koubeissy, directeur, responsable et personnel du Laboratoire MCEMA à l'Université Libanaise, de m'avoir donné cette opportunité et l'occasion de réaliser mon stage de Master 2 à Poitiers avec Ludovic Pinard.

Une pensée aussi pour toutes les personnes rencontrées à bord des navires, dans les différents laboratoires ou au cours des congrès à Lyon, Semur-en-auxois, Lille et Liban, et

pour tous les membres de bureaux et les membres actifs de l'association « Picta'Cèdres », pour les moments agréables que nous avons passés ensemble.

Je n'oublierais jamais Sarah, Lina, Mohamad R., Hassan, Hussein, Ali, Hoda, Farah, Zeinab F., Chadi et Elise, mes compatriotes à Lyon, Avignon, Mulhouse, Caen, Paris, Marseille, Pau, Lille, Campienne, Angers et Rennes, d'être et de rester toujours en contact pour partager nos nouvelles et de m'encourager bien que vous étiez dans la même situation. Votre présence m'a permis d'atténuer le manque de mon pays.

Merci à tous mes compatriotes « Poitevins », Joseph, Odissa, Pamela, Alice, Diab, Sara, Nada, Khaled S., Layal et Dyaa, pour votre compagnie.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans une pensée pour mes voisins, Khodor, Mohamad K., Kinda, Florence et Mahmoud, pour notre vie ensemble. Merci également à la famille Texier pour leur bienveillance et de m'avoir assuré le confort et le bien être chez soi. Grâce à votre présence, j'ai toujours senti d'être bien entourée par une très belle famille à Poitiers.

Un immense merci à ma deuxième famille, Monsieur Khodor Obeid et sa femme Nada, de m'avoir accueilli à Paris et fait découvrir ses beaux quartiers pour la première fois. Merci à Nada du fond du cœur pour les très bon repas que tu as préparé pour moi à chaque fois je venais, j'ai été très émue par vos gestes admirables. Je souhaite pour votre fils Jad, une vie pleine de réussite et de joie.

Merci à Majed, en qui je reconnais les valeurs de la vraie amitié et qui a été là pour me secourir dans les moments les plus dures. Merci à Raëd pour notre amitié et à mon ami Wassim pour nos aventures et balades en France.

Nasma, merci de savoir que tu peux toujours compter sur moi et de me demander mon aide lorsque c'est nécessaire. Je te remercie de mettre tant d'effort, de tendresse et d'imagination dans notre amitié... de partager tant de si bons moments et de créer tant de si bons souvenirs avec moi. Merci de m'avoir apporté la joie, le sourire et l'enthousiasme.

Ghizlane, je te remercie pour ton aide et ta relecture. Je te remercie d'être toujours honnête et tendre avec moi... d'être mon amie de si nombreuses et importantes façons. Ta sincérité m'a apporté ce bonheur que je vais garder tout entier dans ma vie, je suis très fière de t'avoir comme amie ma chère.

Joëlle, les mots ne sont pas suffisantes pour décrire comment j'ai toujours apprécié ta présence à mon côté et ta confiance. Je te remercie de croire en moi lorsque j'avais de la difficulté à croire en moi-même... de dire ce que j'ai besoin d'entendre parfois au lieu de ce que je voudrais bien entendre, d'être ma complice... et de m'apprendre une autre façon de voir les choses.

J'adresse mes sentiments les plus aimables à mes proches membres de famille, à ma grande-mère, mes tantes, mes oncles, mes cousins et cousines. J'exprime mes profonds sentiments d'amour et de fraternité à mes frères, Mohamad et Samer, et à ma sœur Mira (habibi), tout simplement parce que c'est eux.

Enfin, mes plus profonds remerciements vont à mes parents Ali et Samar. Je veux que tout le monde sache que vous avez été formidables, tout au long de ma vie et aujourd'hui encore... Vous avez toujours été à mon écoute, ouverts et compréhensifs, tolérants, tendres et aimables... même pendant mes "dérapages" de jeunesse. Alors aujourd'hui, je tiens à vous dire combien vous êtes chers à mon cœur, et combien vous comptez pour moi, dans ma vie. Je voulais vous remercier, d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui, je suis si fière d'être votre fille. Trouvez, dans la réalisation de ce travail, le fruit de vos sacrifices et l'aboutissement de vos efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.

Sommaire Général

Sommaire

<i>Liste des abréviations et nomenclatures</i>	<i>iii</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>v</i>
<i>Liste des schémas</i>	<i>xii</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>xiv</i>

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I

Table de matières	4
1. Les zéolithes : un tamis moléculaire	5
2. Méthodes d'étude du « coke ».....	7
3. Mécanismes de formation du « coke » et de désactivation des zéolithes acides.....	24
4. Rôle actif du « coke » dans la transformation des alcools en hydrocarbures.....	32
Conclusion.....	45
Références bibliographiques	46

Chapitre II

Table de matières	55
1. Transformation des alcools en hydrocarbures.....	56
2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs frais et cokés.....	62
3. Localisation du « coke » par modélisation moléculaire	74
Références bibliographiques	77

Chapitre III

Table de matières	80
Introduction : choix de la zéolithe.....	81
1. Caractérisation de la zéolithe HBEA(18).....	82
2. Transformation catalytique de l'éthanol sur HBEA(18)	82
3. Composition et localisation du « coke »	85
4. Proposition du mécanisme de croissance du « coke » interne et externe.....	95
5. Nature radicalaire des molécules de « coke » déterminée par résonance paramagnétique électronique	98
Conclusion.....	100
Références bibliographiques	102

Chapitre IV

Table de matières	105
Introduction	106
1. Propriétés physico-chimiques de la zéolithe HZSM-5(40)	106
2. Interaction de l'hydroquinone (HQ) avec les sites acides	108
3. Impact de HQ sur la transformation de l'éthanol	110
4. Effet de HQ sur la concentration des radicaux	114
5. Effet de HQ sur la composition du « coke »	116
6. Détermination du mode de cokage	125
Discussion & conclusion	128
Références bibliographiques	131

Chapitre V

Table de matières	132
Introduction	133
1. Influence de la nature de l'alcool sur la sélectivité et la stabilité du catalyseur	134
2. Composition & nature du « coke »	143
Discussion & conclusion	150
Références bibliographiques	153

Conclusion et perspectives	156
Annexes	159

<i>Production Scientifique</i>	<i>xvi</i>
--------------------------------------	------------

Liste des abréviations

MTH	Methanol-To-Hydrocarbons
MTG	Methanol-To-Gasoline
MTO	Methanol-To-Olefins
ETH	Ethanol-To-Hydrocarbons
ETG	Ethanol-To-Gasoline
METH	Methanol-Ethanol-To-Hydrocarbons
METO	Methanol-Ethanol-To-Olefins
RON	Indice d'Octane Recherche
MON	Indice d'Octane Moteur
IRC	Intermédiaire Réactionnel Commun
DME	DiMéthylEther
P	Paraffines
O	Oléfines
N	Naphtènes
A	Aromatiques
ANC	Aliphatiques Non Cycliques
CI	Coke Interne
MCE	Macro-Coke Externe
HMB	HexaMéthylBenzène
HMN	HexaMéthylNaphtalène
HMP	HexaMéthylPyrène
MTBE	Méthyl-Tert-ButylEther
TAME	Tert-Amyl-MéthylEther
ETBE	Ethyl-Tert-ButylEther
BTX	Benzène Toluène Xylène
HQ	Hydroquinone
BQ	Benzoquinone
HP	Hydrocarbon Pool
FAU	Faujasite
MFI	Mobil FIve
CHA	Chabasite
OFF	Offrétite

BET	Bruner Emmet Teller
TPO	Temperature Programmed Oxydation
FTIR	Fourrier Transform InfraRed
UV	UltraViolet
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
CW	Continuous Wave
GC	Gaz Chromatography
MS	Mass Spectrometry
MA	Matrix Assisted
LDI-TOF	Laser Desorption Ionisation - Time Of Flight
XRD	X-Ray Diffraction
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
XPS	X-ray Photoelecron Spectroscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
STEM-EELS	Scanning Transmission Electron Microscopy - Electron Energy Loss Spectroscopy

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1** : Structure de la zéolithe bêta (BEA).
- Figure I.2** : Structure de la zéolithe « Mobil Five » (MFI).
- Figure I.3** : Schéma du système microbalance inertielle réacteur (TEOM).
- Figure I.4** : Spectre IR des dépôts carbonés (obtenu par différence entre les spectres des catalyseurs cokés et neufs) formés au cours de la transformation de l'éthylène sur une zéolithe HMOR de 300 à 650 K.
- Figure I.5** : Spectre UV-Vis des dépôts carbonés (obtenu par différence entre les spectres des catalyseurs cokés et neufs) formés au cours de la transformation du méthanol sur une zéolithe HMF1 de 300 à 650 K.
- Figure I.6** : Spectre CP MAS RMN ^{13}C des composés carbonés (5 %C) déposés sur une zéolithe HMF1 pendant la conversion du méthanol en essence à 370°C.
- Figure I.7** : Chromatogramme du « coke » soluble obtenu lors de la transformation du n-butène à 350 °C sur HFER.
- Figure I.8** : Evolution avec la teneur en « coke » du nombre de molécules de « coke » de chacune des 7 familles formées au cours de la transformation du n-butène sur HFER à 350°C (a) et schéma réactionnel de la formation du « coke » déduit de cette évolution (b).
- Figure I.9** : Spectre MALDI-TOF MS reportant la distribution des masses des composés du « coke » insoluble obtenue sur une zéolithe HMF1.
- Figure I.10** : Schéma de croissance du « coke » insoluble sur HMF1.
- Figure I.11** : Transformation du m-xylène sur une zéolithe USHY à 250°C (◆) et 450°C (□). Volume microporeux (a) et mésoporeux (b) en fonction de la teneur en « coke » ; volume microporeux en fonction du nombre de molécules de « coke » (c).
- Figure I.12** : Structure poreuse des zéolithes FAU (a), MFI (b), MOR (c) et ERI (d).
- Figure I.13** : Influence sur les volumes d'azote (□) et de n-hexane (◆) adsorbé en fonction de la teneur en « coke » déposé au cours de la transformation du n-heptane à 450° C sur FAU (a), MFI (b), MOR (c) et ERI (d).
- Figure I.14** : Influence de la teneur en « coke » déposé sur une zéolithe USHY au cours de la transformation du m-xylène à 250°C (◆) et à 450°C (□) sur les

concentrations en sites acides de Brønsted (a) et de Lewis (b) adsorbant la pyridine à 150°C.

Figure I.15 : Modélisation des molécules de « coke » formées à 450°C et piégées dans les micropores des zéolithes HFAU et HMFI : (a) pyrène dans le cage de la FAU ; (b) méthylpyrène dans l'intersection des canaux de la MFI.

Figure I.16 : Influence des propriétés acides des zéolithes sur la vitesse de cokage.

Figure I.17 : Craquage du n-heptane à 450°C sur une zéolithe HMFI. Activité résiduelle A_R et rapport des volumes poreux réellement (V_R) et apparemment (V_A) occupés par le « coke » en fonction des concentrations des molécules de « coke » (C_{coke}) et des sites actifs de la zéolithe fraîche (C_{H+0}).

Figure I.18 : Schématisation des trois modes possibles de désactivation de la zéolithe HMFI par le « coke ». Mode A : limitation, Mode B : blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage contenant une molécule de « coke » et Mode C : blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage ne contenant aucune molécule de « coke ».

Figure I.19 : Conditions pour une désactivation limitée des zéolithes acides par le « coke » : réduction de sa formation (a), réduction de son effet désactivant (b).

Figure I.20 : Cycle catalytique d'alkylation du naphthalène par l'isopropanol par les dérivés polyisopropylysés du naphthalène confinés dans les micropores.

Figure I.21 : Comparaison des spectres FID des effluents gazeux (a) et des produits liquides (b) détectés en ETG et MTG à 400°C, avec $VVH = 6 \text{ h}^{-1}$ et $TOS = 2 \text{ h}$.

Figure I.22 : Conversion du méthanol en hydrocarbures et distribution massique des produits en fonction du temps de contact sur HZSM-5 à 370°C et 1 bar.

Figure I.23 : Formation d'aromatiques par une succession de réaction d'oligomérisation, de transfert d'hydrure (TH) et d'isomérisation (Isom.) de cyclisation (Cycl.).

Figure I.24 : Mécanisme de l'« *Hydrocarbon Pool* » : méthylation endocyclique.

Figure I.25 : Mécanisme de l'« *Hydrocarbon Pool* » : méthylation exocyclique.

Figure I.26 : Étapes de désalumination de la charpente zéolithique.

Figure I.27 : Les composés majoritaires piégés à l'intérieur de la zéolithe HZSM-5 après MTG (a) et ETG (b) à 450°C avec $VVH = 9 \text{ h}^{-1}$.

Chapitre II

- Figure II.1** : Exemple d'un chromatogramme d'une analyse en ligne.
- Figure II.2** : Spectre EPR-CW d'un catalyseur coké.
- Figure II.3** : Détermination du volume microporeux par la méthode du t -plot.
- Figure II.4** : Spectres IR de la zéolithe HMF1 fraîche (trait pointillé) et cokée obtenu après adsorption de pyridine à 150°C (trait plein).
- Figure II.5** : Dispositif expérimental du traitement d'extraction direct au soxhlet.
- Figure II.6** : Exemple d'un chromatogramme d'une analyse GC-MS du « coke » soluble.
- Figure II.7** : Photographie d'une cible MALDI.

Chapitre III

- Figure III.1** : Bandes OH totales de la zéolithe HBEA(18) fraîche (trait pointillé) et bandes OH non acides après adsorption de pyridine à 150°C (trait plein).
- Figure III.2** : Conversion de l'éthanol (◆), rendements massiques en diéthyléther (◇), en éthylène (△) et en hydrocarbures (▲) (a); distribution massique des hydrocarbures C₃₊ par fractions (C₁-C₄, C₅-C₁₁, C₁₂₊) (b) et par familles (PONA) (c). Tests catalytiques réalisés sur la zéolithe HBEA(18) à 350°C et 30 bar de pression totale.
- Figure III.3** : Région 1300-3800 des spectres IR pour la zéolithe HBEA fraîche (trait pointillé) et cokée après 16 h de réaction (trait plein).
- Figure III.4** : Spectres de bandes TOT de la zéolithe HBEA fraîche (trait pointillé) et cokée (trait plein) obtenus par un mélange de KBr / échantillon.
- Figure III.5** : Chromatogramme ionique GC-MS du « coke » soluble dans CH₂Cl₂ après 16 h de réaction sur HBEA.
- Figure III.6** : Spectre de masse du « coke » soluble dans CH₂Cl₂ obtenu par MALDI-TOF MS.
- Figure III.7** : Nombre de fragment alkyle (groupement CH₂) sur les différentes familles du « coke » déterminé par MALDI-TOF MS.
- Figure III.8** : Spectre de masse du « coke » en surface externe LDI-TOF MS obtenu directement de la zéolithe HBEA cokée après 16 h de réaction.
- Figure III.9** : Nombre de fragment alkyle (groupement CH₂) sur les différentes familles du « coke » déterminé par LDI-TOF MS.
- Figure III.10** : Expériences "echo field sweep" enregistrées à température ambiante. Les spectres ont été enregistrés pour 3 valeurs de τ : 200, 400 et 600 ns.

Figure III.11 : Expériences d'HYSCORE de Protons appariés enregistrées à température ambiante. L'impulsion appariée pour la détection du noyau ^1H a été fixée à 72 ns.

Figure III.12 : Spectre correspondant aux expériences d'excitations DEER (b), évolution dipolaire (a) et distribution de distance en utilisant la régularisation de Tikhonov (c).

Chapitre IV

Figure IV.1 : Bandes OH totales (trait pointillé) et bandes OH non acides après adsorption de pyridine à 150°C (trait plein) de la zéolithe HZSM-5(40).

Figure IV.2 : Spectre IR (a) de HQ pure (trait pointillé) et de HQ (12 pds.%) mélangée avec HZSM-5(40) à 25°C (trait plein) ; (b) de HZSM-5(40) avant (trait pointillé) et après adsorption de HQ à trois températures différentes (trait plein) dans la région 1700-1300 cm^{-1} et (c) 3800-3500 cm^{-1} .

Figure IV.3 : Rendements (mol.%) en hydrocarbures C_{3+} (symbole plein) et en C_2H_4 (symbole vide) en fonction du temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (\blacklozenge, \diamond) et en présence de HQ : 0,25 pds.% ($\blacktriangle, \triangle$), 1 pds.% (\blacksquare, \square) et 2 pds.% (\blacktimes, \times).

Figure IV.4 : Taux de carbone (pds.%) en fonction du temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (\blacklozenge) et en présence de HQ : 0,25 pds.% (\blacktriangle), 1 pds.% (\blacksquare) et 2 pds.% (\blacktimes).

Figure IV.5 : Influence du temps de réaction de la transformation de l'éthanol sur les Spectres EPR-CW des catalyseurs cokés.

Figure IV.6 : Concentration des radicaux ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) en fonction de la teneur en « coke » (pds.%). Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (\blacklozenge) et en présence de HQ (1 pds.%) (\blacksquare).

Figure IV.7 : Spectres EPR-CW des catalyseurs cokés à iso-teneur en carbone (~ 6 pds.%) après transformation de EtOH seul (trait plein) et en présence de HQ (1 pds.%) (trait pointillé).

Figure IV.8 : Spectres IR des catalyseurs cokés en fonction du temps de réaction ; (a) région 1700-1300 cm^{-1} , (b) région 3050-2800 cm^{-1} . Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul.

- Figure IV.9** : Spectres IR des catalyseurs cokés en fonction du temps de réaction ; (a) région 1700-1300 cm^{-1} , (b) région 3050-2800 cm^{-1} . Tests catalytiques réalisés en présence de HQ (1 pds.%).
- Figure IV.10** : Surface des bandes IR (u.a) dans la région 3050-2800 cm^{-1} (a) et 1700-1300 cm^{-1} (b), en fonction du temps de réaction (h) ; Surface des bandes IR (u.a) en fonction de la teneur en « coke » (pds.%) (c).
- Figure IV.11** : Spectre de masse LDI-TOF MS effectué directement sur la zéolithe HZSM-5(40) cokée après 24 h de réaction avec de EtOH seul.
- Figure IV.12** : Chromatogramme du « coke » soluble dans CH_2Cl_2 obtenu par GC-MS après 24 h de réaction de transformation de EtOH seul.
- Figure IV.13** : Spectre de masse du « coke » soluble dans CH_2Cl_2 après 24 h de réaction de transformation de EtOH seul obtenu par MALDI-TOF MS.
- Figure IV.14** : Nombre de fragment alkyle (groupement CH_2) sur les familles D, E et F du « coke » obtenus par MALDI-TOF MS.
- Figure IV.15** : Concentration des ions pyridinium (PyH^+) et des molécules de pyridine associées aux sites acides de Lewis (PyL) en fonction de la teneur en « coke ». Tests catalytiques réalisés avec ETOH seul ($\blacklozenge, \blacklozenge$), et en présence de HQ : 0,25 ($\blacktriangle, \blacktriangle$) et 1 (\blacksquare, \square) pds.%.
- Figure IV.16** : Rapport de concentration de « coke » (C_k) sur les sites actifs de la zéolithe fraîche ($C_{AF} = [\text{PyH}^+]_0$) en fonction du proportion de sites acides de Brønsted désactivés. Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (\blacklozenge) et en présence de HQ : 0,25 (\blacktriangle), 1 (\blacksquare) et 2 (\blackcross) pds.%.
- Figure IV.17** : Volumes microporeux (a) et mésoporeux (b) résiduels accessibles à l'azote en fonction de la teneur en « coke ». Tests catalytiques réalisés avec ETOH seul (\blacklozenge), et en présence de HQ : 0,25 (\blacktriangle) et 1 (\blacksquare) et 2 (\blackcross) pds.%.
- Figure IV.18** : Volumes réellement sur volumes apparemment occupés par les molécules de « coke » (V_A/V_R) en fonction de la teneur en « coke » (pds.%). Tests catalytiques réalisés avec ETOH seul (\blacklozenge) et en présence de HQ : 0,25 (\blacktriangle), 1 (\blacksquare) et 2 (\blackcross) pds.%.
- Figure IV.19** : Evolution de la de la teneur en spin par atome de carbone en fonction du pourcentage de « coke ». Tests catalytiques réalisés avec ETOH seul (\blacklozenge) et en présence de HQ (1 pds.%) (\blacksquare).

- Figure V.1** : Rendements (mol.%) en hydrocarbures C₃₊ vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (△) et EtOH (▲).
- Figure V.2** : Rendements (mol.%) en paraffines (P) (a), oléfines (O) (b), naphènes (N) (c), aromatiques (A) (d) ; rapports molaires de ΣP/ΣA (e), ΣO/ΣP (f) ; et somme de rendements (mol.%) ΣP+ΣO (g), vs. temps de réaction, Tests catalytiques réalisés avec MeOH (△) et EtOH (▲).
- Figure V.3** : Sélectivités (mol.%) en paraffines (P_x, 3<x<6), oléfines (O_x, 3<x<6) et aliphatiques non cycliques (O_x+P_x) vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (△) et EtOH (▲).
- Figure V.4** : Lit catalytique constitué de HZSM-5 après conversion du méthanol à 475°C.
- Figure V.5** : Rendements (mol.%) en aliphatiques non cycliques (ANC), et en aromatiques (A) ; et variation de l'équation de Flory (Eq1) vs. nombre de carbone à trois temps de réaction différents : 24, 36 et 90 h. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (symbole vide) et EtOH (symbole plein).
- Figure V.6** : Rapports molaires de *i*-P₄/*n*-P₄ (◆,◇) et *i*-P₅/*n*-P₅ (▲,△) vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (symbole vide) et EtOH (symbole plein)
- Figure V.7** : Interaction de l'éthylène avec les hydroxyles de la HZSM-5.
- Figure V.8** : Rendements (mol.%) en aliphatiques non cycliques (ANC ; symbole plein) et en aromatiques (A ; symbole vide) vs. nombre de carbone à iso temps de réaction (16 h). Tests catalytiques réalisés avec MeOH (◆,◇), EtOH (■,□), *i*-PrOH (▲,△) et *n*-BuOH (✕,✕).
- Figure V.9** : Spectre GC-MS des molécules constituant le « coke » retenues dans la zéolithe HZSM-5 après 24 h de réaction de transformation du MeOH, EtOH et *i*-PrOH.
- Figure V.10** : Spectre de masse du « coke » soluble dans CH₂Cl₂ obtenu par MALDI-TOF MS après 24 h de réaction de transformation du MeOH, EtOH et *i*-PrOH.
- Figure V.11** : Concentrations des radicaux (μmol.g⁻¹) vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (◆), EtOH (■) et *i*-PrOH (▲).
- Figure V.12** : Rendements (pds.%) en hydrocarbures C₃₊ obtenus avec MeOH et EtOH vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec le réactif seul (◇) et en présence de 1 pds.% (△) et 2 pds.% (□) de HQ.

Figure V.13 : Spectre GC-MS des molécules constituant le « coke » retenues dans la zéolithe HZSM-5 après 24 h de réaction de transformation du MeOH et EtOH seuls et en présence de 1 pds.% de HQ.

Figure V.14 : (a) Teneur en « coke » (pds.%) vs. temps de réaction ; (b,c) volumes microporeux accessibles à l'azote ; et (d,e) acidité de Brønsted résiduels, vs. temps de réaction et de la teneur en « coke » (pds.%). Tests catalytiques réalisés avec MeOH (◆,◇), EtOH (■,□), *i*-PrOH (▲,△) et *n*-BuOH (✕,×), seuls (symbole plein) et en présence de 1 pds.% de HQ (symbole vide).

Liste des tableaux

Chapitre I

- Tableau I.1.** Caractéristiques des zéolithes industrielles étudiées.
- Tableau I.2.** Principales techniques utilisées pour la caractérisation du « coke » déposé sur zéolithes, et les informations obtenues.
- Tableau I.3.** Composition du « coke » formé à partir du propène à 120°C et 450°C sur HFAU et HMFI.
- Tableau I.4.** Valorisation des alcools en hydrocarbures.
- Tableau I.5.** Coûts de production des carburants en centimes d'euro par litre.

Chapitre II

- Tableau II.1.** Conditions opératoires pour les tests catalytiques.
- Tableau II.2.** Caractéristiques des colonnes.
- Tableau II.3.** Conditions d'analyse.
- Tableau II.4.** Charges atomiques partielles des structures étudiées.
- Tableau II.5.** Caractéristiques des zéolithes modélisées.

Chapitre III

- Tableau III.1.** Volumes poreux et acidité de la zéolithe HBEA(18).
- Tableau III.2.** Volumes poreux et acidité de la zéolithe HBEA(18) après 16 h de réaction
- Tableau III.3.** Composition moléculaire du « coke » soluble déterminée par GC-MS.
- Tableau III.4.** Composition moléculaire du « coke » soluble déterminée par MALDI-TOF MS.
- Tableau III.5.** Localisation et distance entre les molécules du « coke » à l'intérieur de la zéolithe HBEA à 30 bar et 350°C obtenues par simulation moléculaire.
- Tableau III.6.** Composition moléculaire du « coke » externe identifié directement sur la zéolithe usée par LDI-TOF MS.

Chapitre IV

- Tableau IV.1.** Propriétés physico-chimiques de la zéolithe HZSM-5(40).
- Tableau IV.2.** Conversion de l'éthanol, rendements (mol.%) en éthylène (C₂H₄), en diéthyléther (DEE), en hydrocarbures (C₃₊), et en différents produits obtenus

à 5, 24, 72 et 168 h de réaction avec EtOH seul à 1 et 24 h de réaction et en présence de HQ (1 pds.%).

Tableau IV.3. Paramètres expérimentaux d'EPR-CW de la zéolithe HZSM-5(40) fraîche et cokée après transformation de l'éthanol seul et en présence de HQ (1 pds.%)

Tableau IV.4. Modélisation de la localisation des familles D, E et F dans les micropores de la silicalite MFI à 350°C et 30 bar.

Tableau IV.5. Localisation des molécules du « coke » à l'intérieur de la zéolithe MFI à 30 bar et 350°C obtenues par simulation moléculaire.

Tableau IV.6. Composition moléculaire du « coke » soluble déterminée par GC-MS.

Chapitre V

Tableau V.1. Conversion de EtOH et MeOH, et rendement (mol.%) en méthane (CH₄), éthylène (C₂H₄), éthane (C₂H₆), diméthyléther (DME) et diéthyléther (DEE), obtenus après 2, 24, 72 et 168 h de réaction.

Tableau V.2. Paramètres expérimentaux d'EPR-CW de la zéolithe HZSM-5(40) et cokée après transformation du MeOH, EtOH et *i*-PrOH.

Liste des schémas

Chapitre I

- Schéma I.1** – Formation des molécules de « coke » lors de la transformation du propène à 120°C sur zéolites HFAU et HMFI : oligomérisation (1), craquage (2), réarrangement (3), transfert d'hydrogène (4) et cyclisation (5).
- Schéma I.2** – Principaux modes de formation du « coke » polyaromatique à partir d'hydrocarbures aromatiques et oléfiniques simples. Alk (a) et (b) : alkylation inter et intramoléculaire, Isom : isomérisation, TH : transfert d'hydrogène.
- Schéma I.3** – « Schéma râteau » de formation des diverses oléfines à partir de l'éthylène.
- Schéma I.4** – « Schéma râteau » de formation des diverses oléfines à partir du diméthyléther (CH₃OCH₃).

Chapitre II

- Schéma II.1** – Dispositif expérimental.
- Schéma II.2** – Vue en coupe du réacteur chargé.
- Schéma II.3** – Programmation de la température de chauffage du four du chromatographe
- Schéma II.4** – Méthodes de caractérisation du catalyseur frais, du catalyseur coké et du « coke », et informations obtenues.
- Schéma II.5** – Programmation de température du traitement de l'échantillon avant l'analyse de physisorption à l'azote.
- Schéma II.6** – Montage de thermosorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge
- Schéma II.7** – Programmation de la température de chauffage de la colonne.
- Schéma II.8** – Les différentes étapes de la désorption/ionisation laser assistée par matrice
- Schéma II.9** – Représentation schématique du spectromètre de masse (MA)LDI-TOF "Bruker".

Chapitre III

- Schéma III.1** – Mécanisme de formation de la famille B.
- Schéma III.2** – Représentation schématique de la croissance des dépôts carbonés polyaromatiques formés à l'intérieur de la zéolithe HBEA par une succession de réaction d'Alkylation (Alk.), d'Auto-Alkylation (Auto-Alk.), de mécanisme de Sullivan (Sull.), de Réarrangement (Rearr.) et de Transfert d'Hydrogène (TH).

Schéma III.3 – Représentation schématique de la croissance des dépôts carbonés polyaromatiques formés sur la surface externe de la zéolithe HBEA.

Schéma III.4 – Illustration schématique du mécanisme de croissance du « coke » formé sur la zéolithe HBEA.

Chapitre IV

Schéma IV.1 – Mécanisme de dismutation radicalaire par la molécule d'hydroquinone.

Schéma IV.2 – Schéma de transfert d'hydrogène classique en partant d'une oléfine en C₈ pour former un monoaromatique et trois paraffines.

Schéma IV.3 – Formation des familles E et F par réaction de condensation de B et D

Schéma IV.4 – Représentation schématique des familles D, E et F dans les pores de la silicalite MFI.

Schéma IV.5 – Mode de désactivation de la zéolithe HZSM-5(40) avec $Tox = 1$ et $V_R/V_A = 0,5$.

Schéma IV.6 – Mécanisme de transformation de l'éthanol sur HZSM-5(40) en présence des espèces radicalaires.

Chapitre V

Schéma V.1 – Formation du méthane (CH₄) à partir du méthanol (CH₃OH) et de l'éthane (C₂H₆) à partir de l'éthanol (C₂H₅OH).

Schéma V.2 – Mécanisme d'alkylation des oléfines par le méthanol *via* l'intermédiaire carbénium.

Schéma V.3 – Polymérisation de diradicaux carbènes formés par α -élimination d'eau

Schéma V.4 – Formation des oléfines légères (O₃, *i*-O₄, *n*-O₄, *i*-O₅ et *n*-O₅) par β -scission *via* l'épluchage de l'héxaméthylbenzène.

Schéma V.5 – Mécanisme de l'alkylation du benzène par le MeOH.

Schéma V.6 – Mécanisme de formation du *n*-pentène (*n*-O₅) et des indènes à partir du triéthylbenzène.

Schéma V.7 – Mécanisme d'isomérisation des *n*-butènes (*n*-O₄) en *i*-butènes (*i*-O₄) sur les carbocations benzyliques résultants de l'adsorption de méthyl polyaromatiques bloqués en bouche de pore de la zéolithe HFER.



Introduction Générale

Un catalyseur étant par définition une substance (gaz, liquide ou solide) qui augmente la vitesse et la sélectivité d'une réaction chimique sans être consommée par celle-ci, on pourrait donc imaginer ces effets positifs comme éternels. Il n'en est rien : comme tout matériau inerte ou vivant, les catalyseurs subissent des altérations mécaniques, physiques et/ou chimiques qui engendrent une diminution plus ou moins rapide de leur activité et fréquemment de leur sélectivité. Cette dégradation des propriétés catalytiques, appelée désactivation se produit aussi bien en catalyse homogène qu'en catalyse hétérogène mais ce thème d'importance industrielle cruciale fait naturellement l'objet de plus d'attention en catalyse hétérogène.

La vitesse à laquelle les catalyseurs, solubles ou solides, perdent leur activité dépend beaucoup des caractéristiques du procédé : nature et pureté du(des) réactif(s), conditions opératoires, réacteur et catalyseur choisis. Ainsi, quelques secondes suffisent pour désactiver les catalyseurs de craquage catalytique (en anglais *Fluid Catalytic Cracking* ou FCC), procédé essentiel des raffineries qui permet de transformer des coupes pétrolières de point d'ébullition élevé. Cette désactivation très rapide s'explique par la complexité des charges (coupe contenant un grand nombre de molécules à haut poids moléculaire, et pouvant contenir des hétéro atomes : N, S...) et la sévérité des conditions opératoires. En revanche, dans les procédés utilisant un ou deux réactifs simples et purs et opérant dans des conditions douces, tels que la synthèse de l'ammoniac ou l'alkylation en phase liquide du benzène par l'éthylène, le catalyseur (*ex* ou *in situ*) peut travailler plusieurs années sans être régénéré ou remplacé.

La régénération des catalyseurs désactivés est évidemment le traitement préféré. Quand celle-ci n'est pas possible ou n'est pas économiquement viable, le catalyseur est utilisé pour une autre application ou à défaut jeté après avoir subi les traitements imposés par les règles environnementales. Régénérer ou remplacer un catalyseur coûtent évidemment très cher tant d'un point de vue strictement monétaire que d'un point de vue écologique et prévenir ou limiter sa désactivation est devenu aussi essentiel que d'améliorer son activité et sa sélectivité en produit(s) désiré(s). Néanmoins, l'importance de la stabilité des performances du catalyseur avec le temps reste encore sous-estimée dans certains secteurs de l'industrie tels que la chimie fine. La raison en est simple : le catalyseur (souvent dissout et utilisé en faible quantité) y est considéré comme un simple réactif, de coût négligeable par rapport à celui du produit désiré, et qui peut donc être éliminé après utilisation. Toutefois, la situation évolue peu à peu sous la pression des contraintes environnementales : obligation de recycler les complexes métalliques, substitution progressive des solutions acides ou basiques corrosives et difficilement réutilisables par des catalyseurs solides régénérables, etc. Les autres secteurs de

la chimie se sont très tôt préoccupés de minimiser la désactivation des catalyseurs et d'optimiser leur régénération. Dans les procédés correspondants, qui opèrent souvent par catalyse hétérogène, le choix du mode de régénération (continu ou périodique) et par conséquent le choix du réacteur (lit fluidisé, fixe, etc.) sont généralement déterminés par la vitesse de la désactivation. Remarque essentielle, la régénération des catalyseurs exige parfois des conditions opératoires sévères pouvant provoquer leur dégradation et par conséquent une diminution de leur activité et de leur sélectivité.

Il serait impensable de parler de catalyse sur zéolithe sans aborder le problème essentiel de la désactivation par des dépôts carbonés (« coke »). La raison principale tient à ce que les sites actifs sont pour l'essentiel dans les pores (cages, intersection de canaux, canaux) de caractéristiques parfaitement définies et surtout de taille voisine à celle de molécules organiques. Les pores sont de véritables nanoréacteurs dans lesquels se déroulent à la fois la réaction désirée et la formation de « coke », la croissance des molécules de « coke » étant limitée par la taille des pores. Comme on le verra, la complexité des phénomènes de désactivation des zéolithes par le « coke », la nécessité de les étudier dans des conditions proches du procédé industriel rendent difficile ce type d'investigation et indispensable une approche multi-technique et multi-disciplinaire. Les avancées réalisées dans la connaissance des mécanismes de désactivation et de régénération permettront d'établir une base solide pour la conception raisonnée de catalyseurs zéolithiques plus stables et le choix des conditions opératoires optimales. Avant d'aborder la discussion des modes de formation du « coke » et de désactivation dans les zéolithes, une remarque préliminaire semble nécessaire : elle concerne la dénomination de « coke », naturellement attribuée dès leur mise en évidence aux composés polyaromatiques lourds retenus sur les catalyseurs utilisés en raffinage du pétrole et responsables de leur désactivation. Cette nature polyaromatique s'explique par la composition des charges traitées (hydrocarbures souvent lourds) et les températures élevées nécessaires aux transformations désirées. Pour des raisons de simplicité, nous proposons de classer aussi sous ce vocable de « coke », les produits secondaires lourds formés et retenus sur les catalyseurs au cours des réactions mises en œuvre à basse température et responsables de leur désactivation, leur nature polyaromatique étant toutefois soulignée par l'adjonction de guillemets (« coke »).

Cependant, le « coke » a-t-il toujours un effet nocif ? Très clairement non. Les molécules de « coke » peuvent jouer un rôle actif dans la réaction désirée. Ces molécules souvent très simples, peuvent en effet être très réactives et cocatalyser la réaction. L'exemple le plus connu concerne le procédé de conversion du méthanol en hydrocarbures (en anglais

Methanol To Hydrocarbons ou MTH) dont le procédé de transformation du méthanol en essence (en anglais *Methanol To Gazoline* ou MTG) et le procédé de transformation du méthanol en oléfines (en anglais *Methanol To Olefins* ou MTO) font partie. Le « coke » a donc un effet paradoxal, il est à la fois un poison et dans certains cas un site catalytique. A vrai dire, une partie des molécules de « coke » empoisonne les sites actifs, une autre partie, dont la nature reste encore à définir, se comporte comme un site catalytique.

Pour comprendre le rôle paradoxal du « coke », il est nécessaire de définir ses caractéristiques (composition, nature et localisation), d'identifier les facteurs qui sont responsables de sa formation et de son évolution, de comprendre la relation entre structure zéolithique/coke et réactif.

Dans le **Chapitre I**, après avoir décrit les zéolithes utilisées dans ce travail, l'accent sera porté sur les méthodes de caractérisation des produits secondaires lourds formés au cours des transformations de composés organiques. Un second aspect se focalisera sur les méthodes spécifiques de caractérisation des catalyseurs désactivés. Les mécanismes de formation du « coke » et de désactivation des zéolithes acides seront discutés afin d'identifier les paramètres déterminant la vitesse de formation du « coke » et son effet désactivant. Une dernière partie sera consacrée au « coke » actif dans la transformation des alcools (méthanol et éthanol) en hydrocarbures. Dans cette partie, les différents mécanismes relatant la participation du « coke » dans la transformation du méthanol et de l'éthanol ainsi que le contexte industriel et économique de la valorisation énergétique des alcools seront discutés.

Cette étude bibliographique a pour objectif de soulever un certains nombres de problématique justifiant un travail de recherche ambitieux comme le développement d'une nouvelle technique pour la caractérisation du « coke » localisé en surface externe, et également comme la détermination de la nature chimique du « coke actif » (cationique et/ou radicalaire). Ces deux points feront notamment l'objet des **Chapitres III** et **IV**, le **Chapitre II** (partie expérimentale) étant consacré à la description des méthodologies utilisées dans cette thèse. Les relations entre structure zéolithique/« coke » actif et réactif seront abordés en comparant les performances catalytiques obtenues avec divers alcools ; méthanol, éthanol, isopropanol et butan-1-ol (**Chapitre V**).

Chapitre I

Étude Bibliographique

Table de matières

1. Les zéolithes : un tamis moléculaire	5
1.1. La zéolithe bêta : BEA.....	6
1.2. La zéolite « Mobil Five » : MFI.....	7
2. Méthodes d'étude du « coke ».....	7
2.1. Méthodes de caractérisation du « coke ».....	8
2.1.1. Quantité et nature du « coke ».....	9
2.1.2. Composition chimique des dépôts carbonés.....	14
2.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs désactivés	17
2.2.1. Physisorption de molécules sondes : Effet de la désactivation sur la porosité des zéolithes.....	17
2.2.2. Chimisorption de molécules sondes : Effet de la désactivation sur l'acidité des zéolithes	21
2.2.3. Méthodes physiques	23
2.3. Conclusion.....	24
3. Mécanismes de formation du « coke » et de désactivation des zéolithes acides.....	24
3.1. Formation du « coke ».....	25
3.1.1. Mode de formation du « coke ».....	25
3.1.2. Paramètres déterminant la vitesse de formation de « coke ».....	27
3.2. Désactivation des catalyseurs par le « coke ».....	29
3.2.1. Modes de désactivation	29
3.2.2. Paramètres déterminant l'effet désactivant du « coke »	31
3.3. Conclusion.....	31
4. Rôle actif du « coke » dans la transformation des alcools en hydrocarbures.....	32
4.1. Contexte industriel	34
4.2. Mécanisme de conversion des alcools en hydrocarbures	37
4.2.1. Hydrocarbures formés	37
4.2.2. Relation entre structure poreuse et sélectivité	38
4.2.3. Mécanisme « autocatalytique »	39
4.2.4. Mécanisme de l'« Hydrocarbon pool » (« coke actif »).....	40
4.3. Désactivation des catalyseurs	42
4.4. Nature du « coke actif » : radicalaire ou cationique ?.....	43
Conclusion.....	45
Références bibliographiques	46

1. Les zéolithes : un tamis moléculaire

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés ou des polymères cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) liés par leurs atomes d'oxygène pour former des sous-unités et finalement de larges réseaux constitués de blocs identiques (les mailles élémentaires). Ce sont des structures ayant un réseau très régulier constitué de canaux et de cages avec des ouvertures inférieures à 0,1 nm (micropores). La formule structurale des zéolithes est $M_{x/n}(AlO_2)_x(SiO_2)_y$ où n est la valence du cation M , $x + y$ est le nombre total de tétraèdres par maille élémentaire. Le rapport atomique Si/Al (y/x) peut varier de 1 à l'infini [1].

Les zéolithes sont les catalyseurs les plus efficaces pour la transformation d'hydrocarbures. Cependant, ce type de réactions catalytiques nécessite la diffusion des molécules dans les micropores des zéolithes. C'est pourquoi seuls les micropores ayant des ouvertures d'au moins 8 atomes T (Al et Si) et O, suffisamment larges pour autoriser cette diffusion, sont généralement considérés. La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures de pores les plus larges :

- zéolithes à petits pores avec des ouvertures à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm,
- zéolithes à taille de pore intermédiaire avec des ouvertures à 10 atomes T ayant des diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm,
- zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm.

Dans ce manuscrit, nous nous limiterons à la présentation succincte de la structure de deux zéolithes aluminosilicatées de taille de pores différentes (BEA et MFI).

1.1. La zéolithe bêta : BEA

La zéolithe BEA, communément appelée bêta, a été synthétisée pour la première fois par les chercheurs de Mobil [2, 3] vers la fin des années 1960, mais sa structure complexe, qui n'a pas d'équivalent naturel, n'a été élucidée qu'en 1988, plus de vingt ans après sa découverte [4, 5]. Sa charpente aluminosilicatée est formée par l'intercroissance de plusieurs polytypes ordonnés. L'empilement de ces polytypes fait apparaître deux sous-systèmes de pores : le premier bidimensionnel (canaux linéaires) et le second monodimensionnel (canaux tortueux) ont des diamètres respectifs de 0,66 x 0,67 nm ([100]) et 0,55 x 0,56 nm ([001]). Ces deux sous-systèmes de pores sont interconnectés créant ainsi des canaux tortueux (**Figure I.1**).

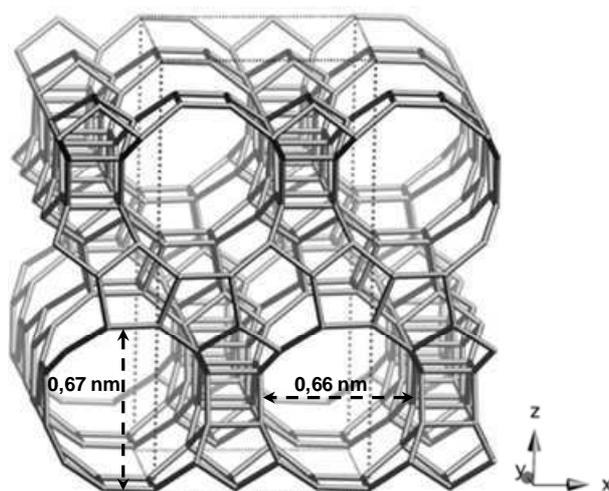


Figure I.1 : Structure de la zéolithe bêta (BEA) [6]

La zéolithe BEA est un catalyseur efficace pour de nombreuses réactions comme l'alkylation d'isobutane/butène [7], et l'alkylation du benzène par du propène pour la production du cumène [8, 9] etc. Cette zéolithe est également très utilisée pour la synthèse sélective de divers produits organiques comme le p-acétylanisole par acétylation de l'anisole avec de l'anhydride acétique [10, 11], le cis-4-tert-butylcyclohexanol par réduction du 4-tert-butylcyclohexanone [12, 13], le 2-benzyl-3-méthylindole à partir de phénylhydrazine et de 1-phényl-2-butanone [14], le 3-phényl-1,2-dihydrobenzofuran-2-one à partir de l'acide benzylique [15], 2-méthyl et 4-méthylquinoline à partir de l'acétaldéhyde [16] etc.

L'activité importante de la BEA dans la synthèse des molécules, relativement encombrantes et polaires, est souvent attribuée à la taille réduite de ces cristaux qui sont entre 20 et 50 nm. En effet, le chemin de diffusion du réactif et des produits dans ces petites cristallites est court ce qui favorise leurs diffusions [17-22].

1.2. La zéolite « Mobil Five » : MFI

La découverte de la zéolite ZSM-5, de type structural MFI, par la société Mobil Oil vers la fin des années 1960 [23], a été publiée en 1972 [24]. Sa structure poreuse présentée **Figure I.2** est constituée d'un réseau tridimensionnel de canaux cylindriques interconnectés, dont les ouvertures sont comprises entre 0,51 et 0,56 nm. La porosité de la zéolite ZSM-5 est donc moins ouverte que celle de la zéolite BEA.

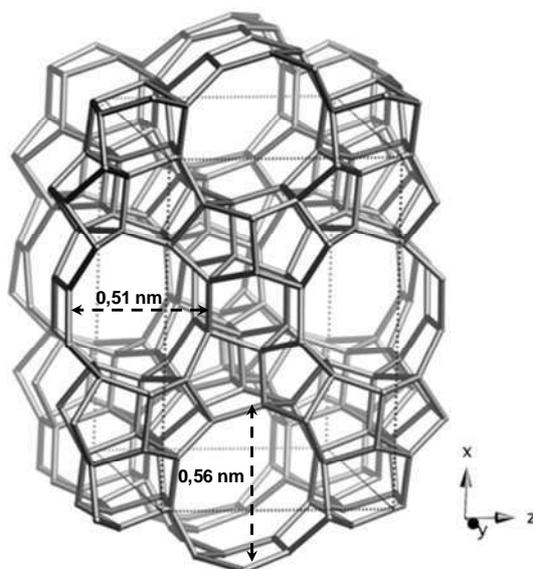


Figure I.2 : Structure de la zéolite « Mobil Five » (MFI) [6]

La zéolite ZSM-5 a été utilisée, en premier, par Mobil dans le procédé MTG [25, 26] et MTO [27]. Elle est également utilisée dans de nombreuses opérations industrielles de raffinage et de pétrochimie comme l'isomérisation des xylènes [28, 29]. Noter que sous forme protonique, cette zéolite est qualifiée de résistante à la formation du « coke » due à sa porosité étroite qui inhibe fortement deux catégories de réactions : *i*) celles de condensation qui conduisent à la formation de polyaromatiques dans les pores, *ii*) celles de transfert d'hydrogène qui sont des passages obligés pour la formation des précurseurs de « coke » [30-32].

2. Méthodes d'étude du « coke »

Pour comprendre la désactivation des zéolithes par dépôt de carbone (« coke »), il est nécessaire de définir ses caractéristiques et d'identifier les facteurs qui en sont responsables. Ce paragraphe est divisé en deux parties, la première consacrée à la caractérisation du « coke », la deuxième à celle des catalyseurs désactivés.

2.1. Méthodes de caractérisation du « coke »

Le « coke » responsable de la désactivation des zéolithes, désactive les centres actifs (sites acides de Brønsted) de différentes manières : en s’y adsorbant plus fortement que les molécules de réactif, en réagissant avec eux, en bloquant stériquement leur accès, etc. Caractériser ces espèces est essentiel pour comprendre leur effet et y remédier. Les principales techniques de caractérisation et les informations obtenues sont reportées dans le **Tableau I.1**. Ces techniques donnent généralement accès à la quantité et/ou à la nature des espèces désactivantes, parfois à leur effet sur les sites actifs, rarement à leur composition.

Il ne paraît pas inutile de rappeler qu’un soin tout particulier doit être pris pour éviter toute évolution des catalyseurs désactivés lors de l’extraction du réacteur nécessaire aux analyses *ex situ*, leur stockage ou prétraitement avant caractérisation : le traitement doit être sous courant d’inerte nécessaire pour désorber les molécules de réactifs et de produits du catalyseur désactivé, le plus court possible pour éviter la condensation des molécules de « coke », et sans contact avec l’air pour éviter l’oxydation des molécules de « coke ».

Tableau I.1. Principales techniques utilisées pour la caractérisation du « coke » déposé sur zéolithes, et les informations obtenues

Techniques	Informations
EA (<i>Elemental Analysis</i>), AA (<i>Atomic Adsorption</i>), XF (<i>X Fluorescence</i>), ICP (<i>Induced Coupled Plasma</i>), PIXE (<i>Proton-Induced X-ray Emission</i>)	Teneur C, H, S, N, etc., Rapport H/C, Teneur en hétéroéléments (alcalins, métaux, halogénures, etc.)
ATG (<i>Analyse Thermo Gravimétrie</i>), GC-MS (<i>Gaz Chromatography – Mass Spectrometry</i>)	Produits de décomposition du « coke » en f(T)
TPO (<i>Temperature Programmed Oxydation</i>)	Composition (H/C, etc.), Localisation du « coke »
Microgravimétrie en f(t)	Cinétique de cokage
TEOM (<i>Tapered Element Oscillating Microbalance</i>)	Cinétique de cokage et de désactivation (<i>operando</i>)
FTIR (<i>Fourier Transform Infrared</i>), DRIFTS (<i>Diffuse Reflectance for Infrared Fourier Transform Spectroscopy</i>), Raman	Nature du « coke » (aliphatique, aromatique, etc.)
UV-VIS (<i>Ultraviolet Visible</i>)	Nature du « coke » (oléfinique, carbocations)
NMR (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)	Nature, localisation du « coke »
EPR (<i>Electronic Paramagnetic Resonance</i>)	Nature du « coke », Formation de radicaux
XRD (<i>X-Ray Diffraction</i>), Physisorption à l’azote	Nature, Localisation du « coke », Dégradations structurales, etc.
TEM (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)	Localisation du « coke »
XPS (<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>), LDI-TOF-MS (<i>Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight Mass Spectrometry</i>)	Localisation du « coke » en surface externe
Dissolution du catalyseur + extraction par solvant + analyse par couplage GC-MS ou MALDI-TOF-MS (<i>Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – Time Of Flight Mass Spectrometry</i>)	Composition du « coke »

2.1.1. Quantité et nature du « coke »

L'analyse élémentaire des catalyseurs désactivés permet de connaître la quantité d'espèces désactivantes présentes et de préciser leur nature. Toutefois, la coexistence de diverses espèces désactivantes peut compliquer cette quantification. C'est souvent le cas si ces espèces sont organiques. Ainsi les poisons basiques d'une charge de craquage catalytique peuvent se retrouver tels quels, très fortement chimisorbés sur le catalyseur et/ou participer à la formation de « coke », ces deux types d'espèces (poison et « coke ») ne pouvant être distinguées par analyse élémentaire.

Le « coke » formé sur les catalyseurs solides contient du carbone et de l'hydrogène mais peut aussi contenir d'autres éléments (N, O, S, métaux, etc.) lorsque ces éléments sont présents dans la charge. Les méthodes classiques d'analyse élémentaire basées sur la combustion des catalyseurs désactivés à température élevée avec analyse quantitative des produits, permettent d'obtenir aisément leur teneur en C, H, N et S. Toutefois, la présence de groupes hydroxyles ou encore l'adsorption d'eau sur le catalyseur peuvent compliquer la détermination de la teneur en hydrogène et par conséquent celle du rapport atomique H/C qui fut longtemps la seule caractéristique mesurée du « coke ».

Il est essentiel de souligner que dans les réacteurs à lit fixe très fréquemment utilisés industriellement, la teneur en espèces désactivantes dépend de la localisation du prélèvement du catalyseur. Ainsi, les poisons présents dans la charge se déposeront préférentiellement en tête de réacteur. Par ailleurs, le « coke » peut résulter a) de la transformation directe des réactifs ou b) de la transformation secondaire des produits formés ; dans le cas a, il sera préférentiellement déposé en tête de réacteur, dans le cas b, la teneur en « coke » augmentera avec la distance à l'entrée du réacteur. Il est donc essentiel de déterminer le profil de « coke » dans le lit, ce que permet l'utilisation d'un réacteur multi-sorties [33].

Toutefois, une véritable étude cinétique de la formation du « coke » et de la désactivation qu'il provoque nécessite le suivi *in situ* de la teneur en « coke » du catalyseur et de la composition du mélange réactionnel. Un système microbalance réacteur original particulièrement performant a été développé il y a une quinzaine d'années [34]. La grande nouveauté est qu'une microbalance inertielle (en anglais *Tapered Element Oscillating Microbalance* ou TEOM) remplace la microbalance conventionnelle. Cette microbalance inertielle est utilisée pour peser un lit de catalyseur à travers lequel le mélange réactionnel gazeux est forcé de passer (**Figure I.3**), comme c'est le cas dans un réacteur à lit fixe. Le temps de contact réactifs/catalyseurs est donc parfaitement défini. Les changements de masse

du catalyseur localisé à la pointe d'un élément oscillant en quartz sont très précisément détectés par les changements de la fréquence de vibration.

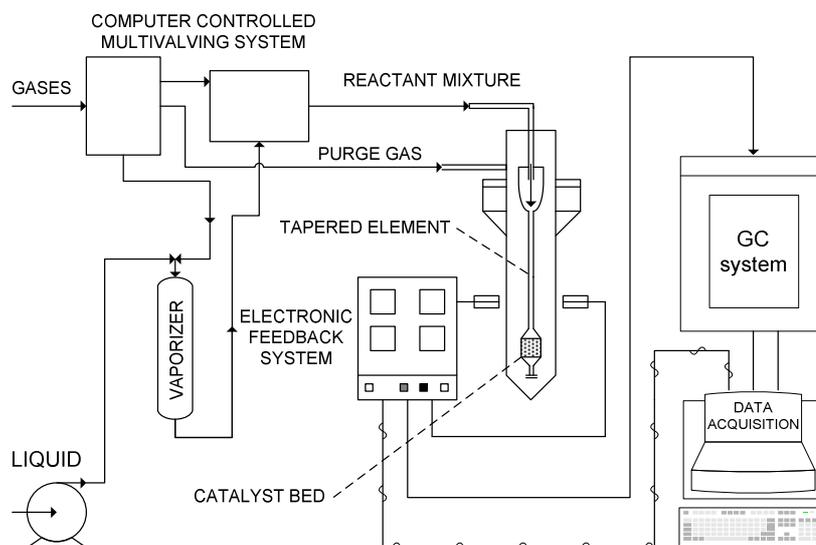


Figure I.3 : Schéma du système microbalance inertielle réacteur (TEOM) [34]

L'oxydation en température programmée (TPO selon l'acronyme anglais) permet de déterminer la teneur totale en « coke », son rapport H/C et dans certains cas particuliers de caractériser par leur réactivité les différents types de « coke ». La combustion du « coke » s'y produit de façon successive : à basse température, formation pour l'essentiel d'eau et de produits oxygénés restant bloqués sur le catalyseur, ces composés oxygénés n'étant oxydés en CO et CO₂ qu'à plus haute température [35]. Notons cependant que si la TPO n'est donc pas une méthode fiable de différenciation de « coke » de composition différente, cette technique est de grande utilité pour préciser les conditions optimales de régénération des catalyseurs par combustion du « coke ». De plus, elle a des effets néfastes comme la désalumination et la dégradation de la zéolithe, le frittage de métaux supportés, etc.

Diverses techniques spectroscopiques (**Tableau I.1**) sont couramment mises en œuvre pour la caractérisation *in situ* du « coke ». Ces techniques présentent le grand avantage de ne pas modifier les catalyseurs désactivés (elles sont non destructives), les mêmes échantillons pouvant donc être caractérisés successivement par plusieurs d'entre elles. Par ailleurs, certaines d'entre elles peuvent être réalisées en mode *operando* c'est à dire sur le catalyseur en fonctionnement, ceci permet de suivre simultanément l'avancement de la réaction et les modifications du catalyseur telles que le dépôt de « coke », et même pour certaines d'entre elles telle que la spectroscopie infrarouge (IR), l'effet du « coke » sur les sites actifs (ex. groupes hydroxyles acides des zéolithes). Karge et coll. furent les premiers à utiliser toutes ces possibilités de la spectroscopie IR [36, 37]. Ainsi, en conversion de l'éthylbenzène sur un

échantillon d'une zéolithe HMOR légèrement désaluminée, ils ont non seulement suivi la diminution de la conversion en fonction du temps, caractérisé les bandes du « coke », suivi l'évolution de ces bandes (**Figure I.4**) en particulier celle de la plus caractéristique (1580-1600 cm^{-1}). Ils ont démontré que le dépôt de « coke » n'avait aucun effet sur la bande OH à $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ et que les sites protoniques correspondant restaient actifs pour un réactif de petite taille, l'éthylène. La désactivation de la zéolithe HMOR durant la transformation de l'éthylbenzène s'expliquait donc par un blocage par le « coke » de l'accès de l'éthylène aux sites protoniques actifs (**Figure I.4**).

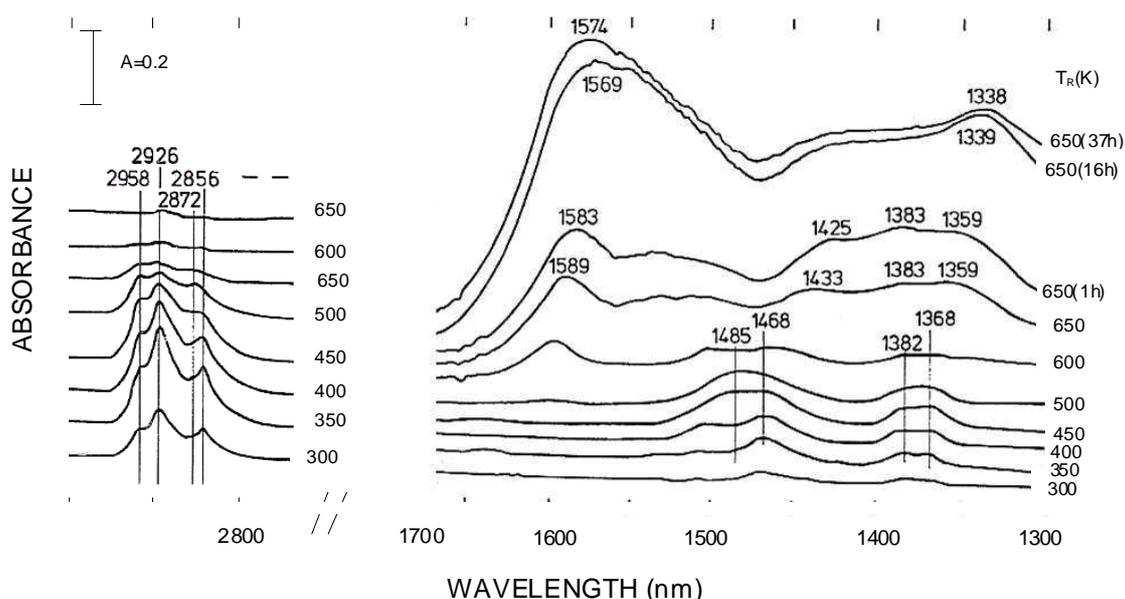


Figure I.4 : Spectre IR des dépôts carbonés (obtenu par différence entre les spectres des catalyseurs cokés et neufs) formés au cours de la transformation de l'éthylène sur une zéolithe HMOR de 300 à 650 K [38]

Les autres techniques spectroscopiques conduisent à des informations complémentaires (**Tableau I.1**). Ainsi, contrairement à la spectroscopie IR, la spectroscopie UV-Visible permet de distinguer aisément les différents types de doubles liaisons. En effet, les transitions $\pi-\pi^*$ correspondantes absorbent dans des gammes de longueurs d'onde tout à fait différentes et de plus les coefficients d'absorption, dans le visible et le proche UV, des transitions électroniques des composés organiques insaturés sont d'au moins un ordre de grandeur plus intenses que celles associées aux transitions vibrationnelles. Cette technique peut conduire à des informations non seulement sur les molécules de « coke » mais aussi sur leurs précurseurs.

Les premiers exemples de caractérisation du « coke » concernent des zéolithes acides utilisées en conversion du méthanol [39]. A basse température (400 K) sur une zéolithe HMFI, le spectre comporte trois bandes présentées **Figure I.5** : la plus importante à $\sim 365 \text{ nm}$ proviendrait de cations polyinsaturés, celle à 320 nm de cations cyclohexenyls, l'épaulement à

420 nm à des espèces plus volumineuses : ions carbenium diphenyle, polyalkylaromatiques. A température plus élevée, cette dernière bande devient très largement prédominante tandis que la bande correspondant aux cations polyinsaturés disparaît (**Figure I.5**).

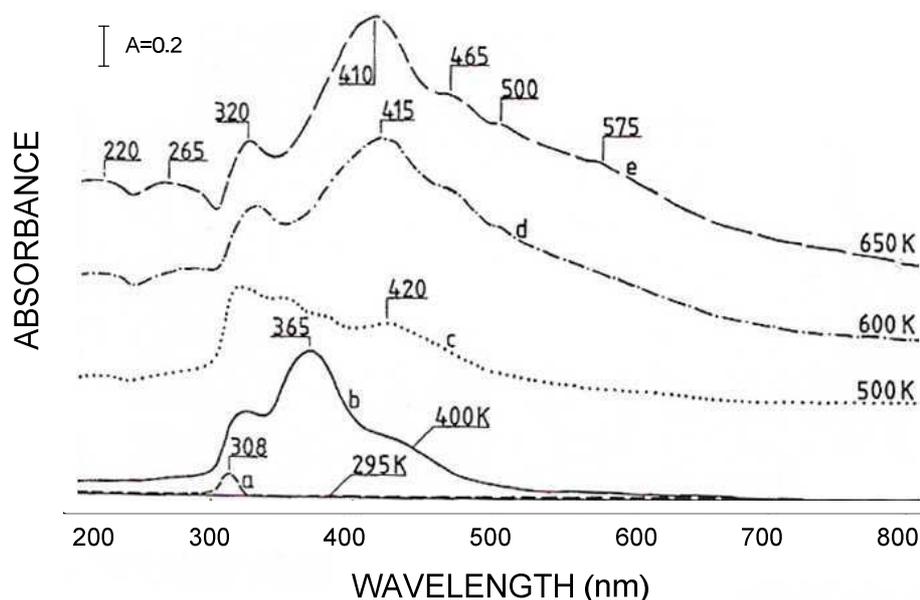


Figure I.5 : Spectre UV-Vis des dépôts carbonés (obtenu par différence entre les spectres des catalyseurs cokés et neufs) formés au cours de la transformation du méthanol sur une zéolithe HMFI de 300 à 650 K [37]

De nombreuses bandes observées : à ~ 420 nm, à 320, 500 et 575 nm correspondent aux espèces volumineuses citées ci-dessus et même à des polyaromatiques très condensés. Les autres bandes : à 220, 265 et 465 nm pourraient être dues à des diènes, des cations de benzènes substitués. Notons que les expériences ayant été réalisées en statique, une partie des espèces détectées correspondent aux produits de réaction. Une autre remarque importante est la très grande sensibilité de l'UV-visible aux carbocations polyéthyléniques (région 360-385 nm).

La caractérisation des espèces organiques responsables de la désactivation des catalyseurs, « coke » et autres poisons des sites actifs, peut être réalisée par résonance magnétique nucléaire (RMN ou NMR en anglais *Nuclear Magnetic Resonance*) du ^{13}C et du ^1H et aussi du ^{15}N pour les composés azotés. La RMN ^{13}C est la plus employée ; toutefois, la faible abondance naturelle du ^{13}C rend difficile les études à faible teneur en composés organiques (ex. caractérisation des espèces adsorbées), les réactifs devant être enrichis en ^{13}C , ce qui limite l'emploi de cette technique à des travaux fondamentaux. La **Figure I.6** présente le spectre CP MAS RMN ^{13}C des composés carbonés (5 % de C) déposés sur une zéolithe HMFI pendant la conversion du méthanol en essence à 370°C [40]. Celui-ci présente de nombreux pics dont beaucoup correspondent au réactif et aux produits (diméthyléther, aromatiques, etc.) piégés dans les micropores de la zéolithe. Toutefois, les pics observés à

129-132 ppm ainsi qu'à 13,7 et 14,7 ppm indiquent la présence dans le « coke visible » d'hydrocarbures polyaromatiques substitués par des méthyles, situés selon les auteurs dans les micropores.

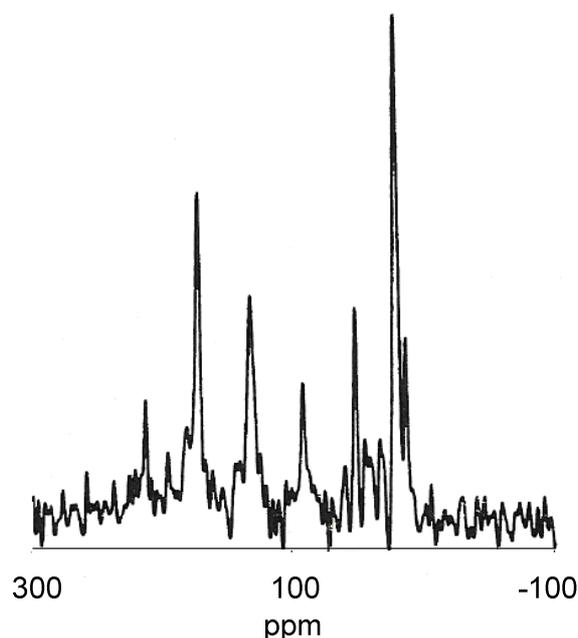


Figure I.6 : Spectre CP MAS RMN ^{13}C des composés carbonés (5 %C) déposés sur une zéolithe HMF1 pendant la conversion du méthanol en essence à 370°C [40]

Comparée à la RMN, la résonance paramagnétique électronique (RPE ou EPR en anglais pour *Electron Paramagnetic Resonance*) est une technique beaucoup plus sensible (facteur 1000-2000) mais beaucoup moins résolutive. Notons qu'une faible proportion d'atome de carbone génère des radicaux, par exemple seulement 1 radical pour 500-10 000 atomes de carbone de « coke » est formé durant la transformation de l'éthylène sur HMOR. Karge *et al.* ont montré que le nombre de radicaux est proportionnel à la teneur en carbone sur le catalyseur désactivé [41, 42].

Parmi les techniques plus sophistiquées, une mention spéciale mérite d'être portée à deux d'entre elles qui devraient permettre de mieux caractériser les « cokes » très polyaromatiques et de préciser leur localisation : la spectroscopie de perte d'énergie des électrons mise en œuvre dans un microscope électronique à transmission (STEM-EELS selon l'acronyme anglais) ou encore à l'analyse par spectrométrie de masse des produits désorbés des catalyseurs et ionisés par rayonnement laser (en anglais *Laser Desorption Ionisation – Time Of Flight Mass Spectrometry* ou LDI-TOF MS).

2.1.2. Composition chimique des dépôts carbonés

Si les techniques spectroscopiques décrites ci-dessus sont bien adaptées à la caractérisation *in situ* du « coke » des catalyseurs désactivés, et permettent parfois de déterminer son effet sur leurs sites actifs, elles ne permettent toutefois pas d'établir le(s) mode(s) de formation des diverses molécules de « coke » ni de connaître l'effet de ces molécules sur les sites actifs. Seule l'identification des composants du « coke » et la détermination de leur distribution selon leur nature chimique et leur taille permet d'atteindre ces objectifs.

La méthode présentée ci-après, dérivée de celle utilisée par les géochimistes pour l'analyse des sols, consiste à séparer le « coke » du catalyseur par minéralisation de ce dernier et à l'analyser par des techniques appropriées [43]. Cette méthode est actuellement utilisée essentiellement avec les catalyseurs zéolithiques ; les molécules de « coke » formées ayant pour la plupart d'entre elles leur taille limitée par celles des micropores de ces tamis moléculaires [44] et étant par conséquent solubles dans les solvants organiques et faciles à identifier par des méthodes courantes (couplage GC-MS [45], RMN du proton [46], IR [47, 48], etc.). Ce n'est toutefois pas le cas lorsque la réaction catalytique est mise en œuvre à une température $\geq 350^{\circ}\text{C}$, aux teneurs élevées en « coke », une partie de celui-ci étant alors insoluble dans CH_2Cl_2 . Le développement de techniques d'analyse adaptées à ce « coke » plus lourd et à celui majoritaire sur les autres catalyseurs solides, telles que les techniques (MA)LDI-TOF MS, devrait permettre la généralisation de cette méthode.

La déminéralisation des zéolithes désactivées est réalisée par traitement avec une solution d'acide fluorhydrique (HF), les composés organiques libérés étant solubilisés dans le chlorure de méthylène (CH_2Cl_2). Des tests de minéralisation réalisés sur des échantillons d'un solide inerte (SiO_2) imprégnés d'hydrocarbures très réactifs en catalyse acide tels que le tétradécène ou le 9-méthylphénanthrène prouvent que ce traitement ne provoque aucune modification des « cokes » purement hydrocarbonés. Cette absence de réactivité du « coke » peut paraître étrange, mais il faut remarquer que la température de traitement par HF est basse, le temps de contact des constituants du « coke » avec la solution acide très bref et la surface de contact entre les phases organique et acide très petite. Toutefois, lorsque le « coke » contient des molécules très basiques telles que des bases azotées, celles-ci forment un sel avec l'HF et ne peuvent être récupérées dans le solvant qu'après neutralisation de la phase aqueuse.

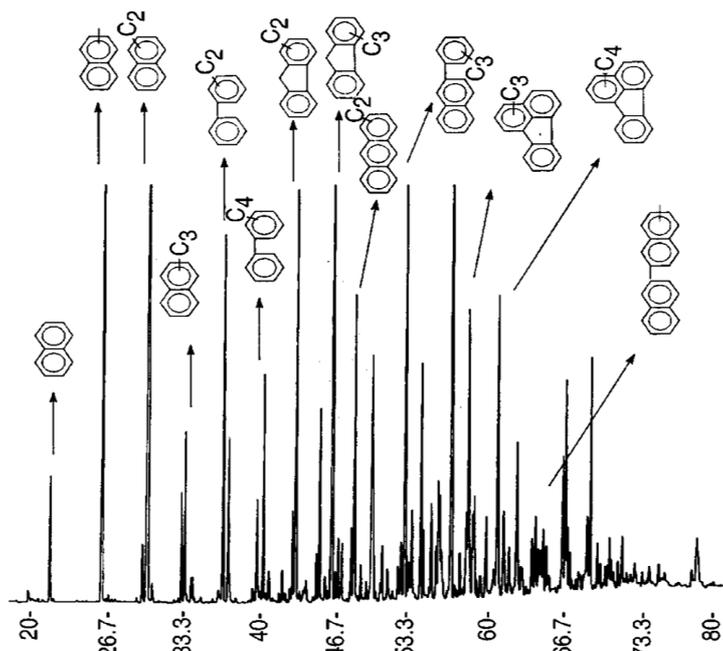


Figure I.7 : Chromatogramme du « coke » soluble obtenu lors de la transformation du n-butène à 350 °C sur HFER [49]

La composition du « coke », formé à 350°C sur une zéolithe HFER au cours de l'isomérisation squelettale, a été établie par cette méthode pour 3 valeurs de la teneur en « coke » de la zéolithe : 1,8, 6,5 et 7,5 pds.% correspondant à des temps de travail respectifs de 0,5, 7,5 et 20 heures [49]. Si pour les valeurs les plus faibles, il est totalement soluble dans CH_2Cl_2 , des traces de « coke » insoluble (petites particules noires) sont observées pour la teneur la plus élevée. Un exemple de chromatogramme (**Figure I.7**) de « coke » soluble montre le grand nombre de leurs composants, leur analyse par RMN et IR indiquant la présence d'une proportion importante de composés aromatiques. Tous ces composants identifiés par GC-MS ont pu être classés en 7 familles d'aromatiques méthylés, quatre d'entre elles étant présentes à faible teneur en « coke », les trois autres apparaissant à leurs dépens à teneur élevée. La **Figure I.8** montre le schéma de formation du « coke » déduit de la nature de ses composants et de l'évolution de leur nombre avec sa teneur.

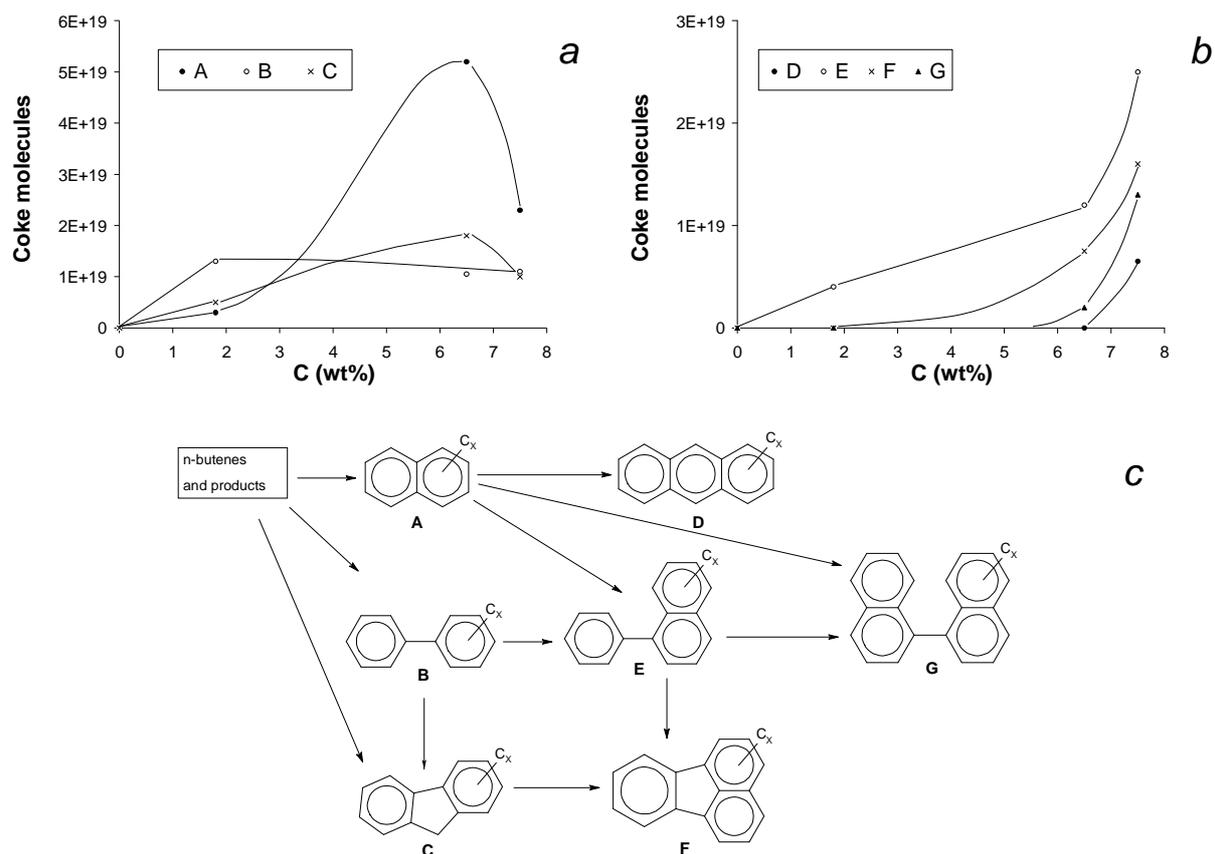


Figure I.8 : Evolution avec la teneur en « coke » du nombre de molécules de « coke » de chacune des 7 familles formées au cours de la transformation du n-butène sur HFER à 350°C (a) et schéma réactionnel de la formation du « coke » déduit de cette évolution (b) [49]

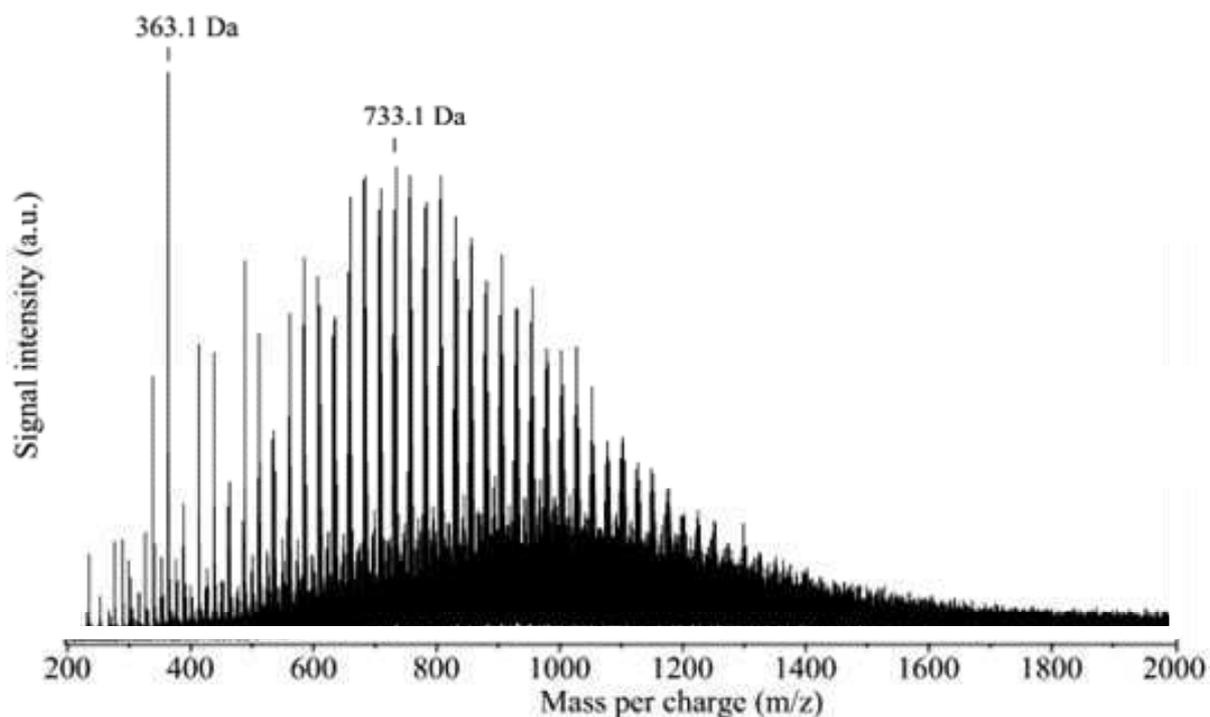


Figure I.9 : Spectre MALDI-TOF MS reportant la distribution des masses des composés du « coke » insoluble obtenue sur une zéolithe HMF1 [50]

La caractérisation du « coke » insoluble dans CH_2Cl_2 est souvent limitée à sa composition élémentaire. Toutefois, quelques techniques avancées (RMN ^{13}C à l'état solide [51], STEM-EELS et (MA)LDI-TOF MS) permettent d'obtenir plus d'informations sur la composition de ce « coke ». Le spectre de masse d'un « coke » insoluble formé sur une zéolithe HMFI [50] (**Figure I.9**), obtenu par la dernière technique, montre des incréments de masse de 24, 38 et 50 unités correspondant à des entités C_2 , C_3H_2 et C_4H_2 . Un schéma simplifié de croissance des composants polyaromatiques a pu alors être déduit (**Figure I.10**).

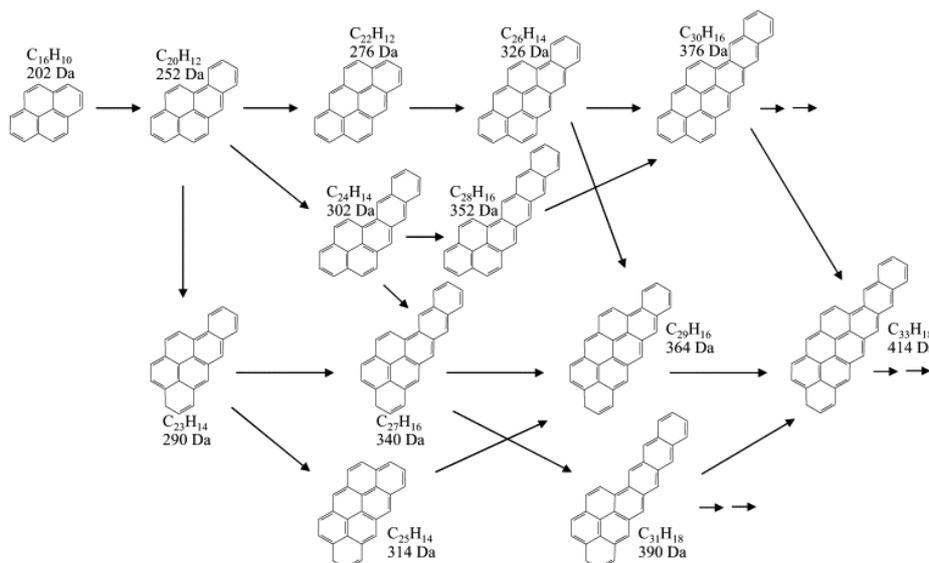


Figure I.10 : Schéma de croissance du « coke » insoluble sur HMFI [50]

Notons que les techniques (MA)LDI-TOF MS seront développées au cours de ce travail de thèse (**Chapitre III**).

2.2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs désactivés

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

2.2.1. Physisorption de molécules sondes : Effet de la désactivation sur la porosité des zéolithes

L'adsorption d'azote à -196°C sous pression atmosphérique est couramment employée pour caractériser les modifications de la surface (aire BET) et des pores des catalyseurs subies en cours de réaction. Toutefois, d'autres adsorbats inertes, de taille moléculaire voisine des

molécules de réactif et de produit, sont parfois choisis pour simuler leur diffusion dans les pores du catalyseur.

La désactivation des catalyseurs zéolithiques, est essentiellement liée à la formation et au piégeage dans leurs micropores de produits secondaires (« coke ») qui limitent ou bloquent l'accès des molécules de réactifs aux sites actifs localisés essentiellement dans ces micropores. En effet, la diminution du volume microporeux d'une zéolithe USHY (FAU) utilisée en transformation du m-xylène à 250 ou à 450°C [52] est beaucoup plus marquée que celle de son volume mésoporeux (**Figure I.11.a et b**). Cette observation quasi générale s'explique par le fait que le « coke » est un produit de réaction non désorbé et que sa rétention (son piégeage) dans des pores est d'autant plus facile que ces pores sont étroits. Par ailleurs la diminution de l'accès aux micropores est ici plus marquée à 250 qu'à 450°C (**Figure I.11.a**), suggérant un blocage de l'accès aux pores à basse température. Toutefois la détermination de la composition des « cokes » formés aux deux températures permet de rejeter cette proposition.

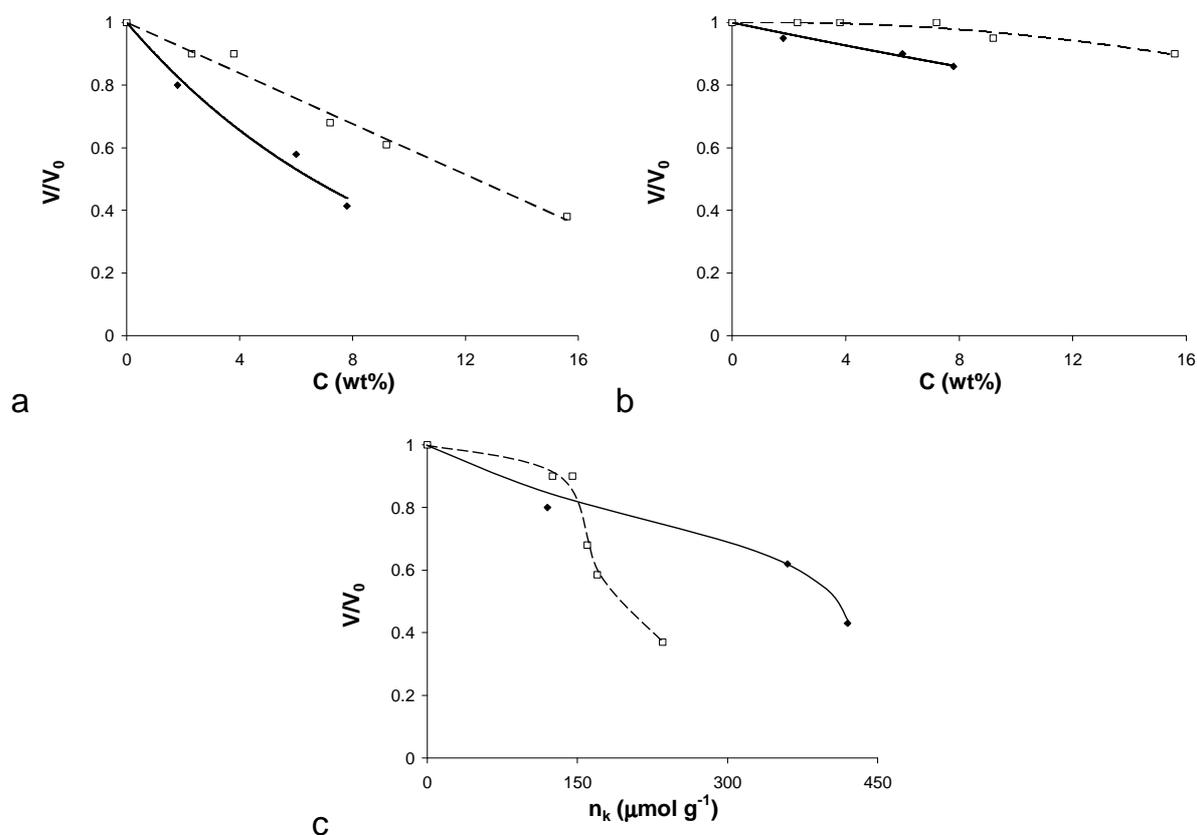


Figure I.11 : Transformation du m-xylène sur une zéolithe USHY à 250°C (◆) et 450°C (□). Volume microporeux (a) et mésoporeux (b) en fonction de la teneur en « coke » ; volume microporeux en fonction du nombre de molécules de « coke » (c) [52]

Le « coke » formé à 250°C est composé de molécules plus petites que celui formé à 450°C et l'effet sur le volume poreux de chaque molécule de « coke » formée à 250 ou 450°C est identique aux faibles teneurs en « coke ». Qui plus est aux teneurs supérieures à 3 %, les molécules de « coke » formées à 450°C ont un effet plus marqué sur le volume microporeux que celles formées à 250°C (**Figure I.11.c**), démontrant un blocage de l'accès à des micropores internes par certaines molécules de « coke » formées à 450°C. Cet exemple confirme la nécessité d'une approche multi-technique pour comprendre les modes de désactivation des catalyseurs.

Un second exemple montre l'effet du « coke » formé au cours du craquage du n-heptane à 450°C sur le volume microporeux de 4 zéolithes de structures poreuses différentes [53]. Deux zéolithes à larges pores (12 atomes T) : l'une tridimensionnelle, HFAU (**Figure I.12.a**), présentant des supercages de 1,3 nm de diamètre avec des ouvertures de 0,74 nm de diamètre et l'autre, HMOR (**Figure I.12.c**), présentant de larges canaux (0,65 x 0,7 nm) interconnectés par des petits canaux (8T ; 0,57 x 0,26 nm). Une zéolithe de taille de pores intermédiaire (10T), HMF1 (**Figure I.12.b**), présentant deux types de canaux interconnectés de 0,65 x 0,7 nm et de 0,53 x 0,56 nm d'ouverture. Et enfin, une zéolithe à petits pores (8T ; 0,36 x 0,51 nm), HERI (**Figure I.12.d**), présentant des larges cages (0,63 nm de diamètre et 1,3 nm de hauteur). Pour les zéolithes HFAU et HMF1, le volume microporeux accessible à l'azote (V) diminue régulièrement avec l'augmentation de la teneur en « coke » (**Figure I.13.a et b**). Avec la zéolithe HMOR, le « coke » n'a initialement qu'un effet très limité mais pour une teneur en « coke » supérieure à 2-3 pds.%, V diminue brutalement (**Figure I.13.c**). Enfin avec la zéolithe HERI, l'effet du « coke » sur le volume microporeux est très prononcé dès les faibles teneurs en « coke » (**Figure I.13.d**) montrant que celui-ci provoque un blocage immédiat de l'accès aux micropores.

Pour relier les expériences d'adsorption à celles de catalyse, le n-hexane, molécule inerte et de taille proche de celle du réactif n-heptane a été substituée à l'azote, sa physisorption étant mise en œuvre à 0°C. Pour les zéolithes HFAU, HMF1 et HERI, la nature de l'adsorbat n'a aucun effet sur l'évolution du volume microporeux avec la teneur en « coke ». En revanche, pour la zéolithe HMOR, l'effet du « coke » devient identique à celui observé pour la zéolithe HERI indiquant un blocage immédiat de la porosité accessible au n-hexane donc au réactif n-heptane. Cet effet de la nature de l'adsorbat était prévisible, l'azote diffusant à la fois dans les larges canaux et dans les canaux étroits de HMOR alors que le n-hexane (et le réactif n-heptane) ne peuvent diffuser que dans les larges canaux.

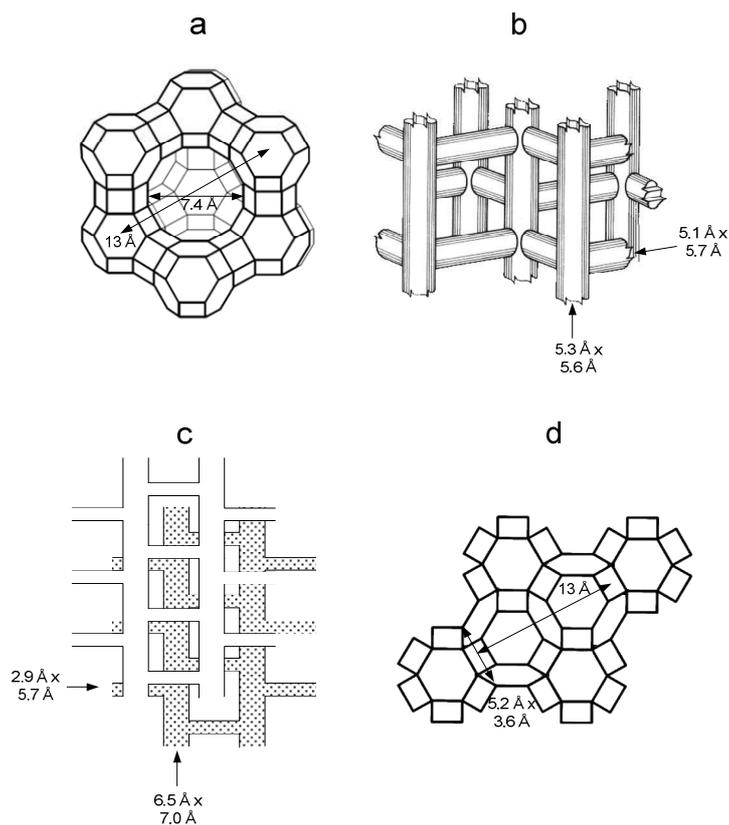


Figure I.12 : Structure poreuse des zéolithes FAU (a), MFI (b), MOR (c) et ERI (d)

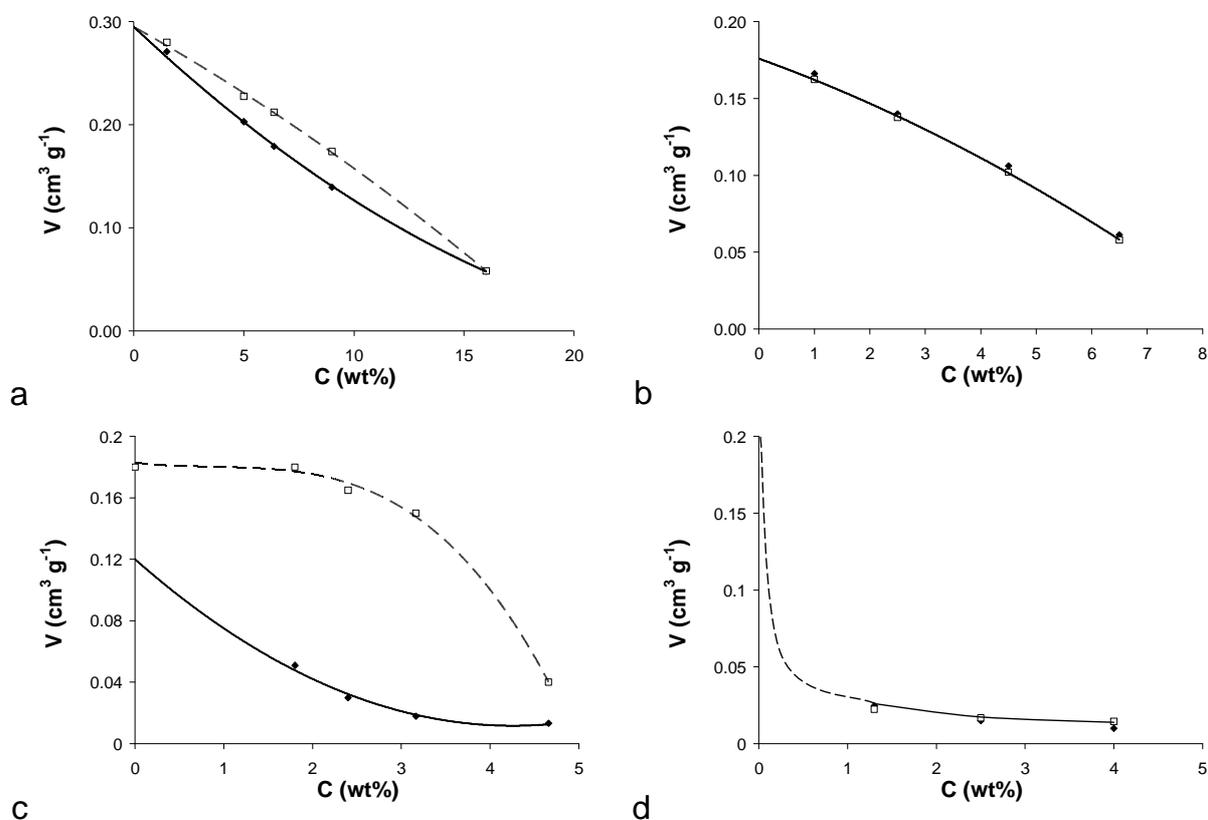


Figure I.13 : Influence sur les volumes d'azote (□) et de n-hexane (◆) adsorbé en fonction de la teneur en « coke » déposé au cours de la transformation du n-heptane à 450° C sur FAU (a), MFI (b), MOR (c) et ERI (d) [53]

Si (seul) le choix de l'adsorbat n-hexane capable d'accéder aux mêmes micropores que les molécules de réactif permet de préciser la localisation du « coke » dans la zéolithe HMOR (dans ces larges canaux), ce n'est pas le cas pour une zéolithe telle que l'offrétite (OFF) qui présente deux types de micropores accessibles aux molécules de n-heptane et de n-hexane : des canaux cylindriques à larges ouvertures (12T ; 0,63 nm de diamètre) connectés par des cages gmélinites avec de petites ouvertures (8T ; 0,36 x 0,48 nm). Le choix d'un adsorbat supplémentaire dont les molécules ne peuvent pénétrer que les larges canaux : le 3-méthylpentane, couplé à l'analyse de la composition du « coke », permet d'expliquer la formation des diverses molécules de « coke » et de préciser leur localisation : *i*) formation et piégeage des premières molécules de « coke » (simples produits de transformation du n-heptane, trop encombrés pour se désorber de ces cages ; alcènes et alcanes branchés et monoaromatiques) dans les cages gmélinites ; *ii*) croissance de ces molécules conduisant à des polyaromatiques (à 3-4 noyaux) débordant dans les larges canaux ; *iii*) formation de molécules très polyaromatiques aux teneurs élevées en « coke » par croissance des plus petites avec débordement sur la surface externe des cristaux bloquant l'entrée des micropores, donc toute adsorption et réaction.

2.2.2. Chimisorption de molécules sondes : Effet de la désactivation sur l'acidité des zéolithes

La thermodésorption d'ammoniac (NH_3) et la chimisorption de pyridine suivie par IR sont souvent utilisées pour caractériser l'acidité des zéolithes fraîches et désactivées par le « coke » et déterminer ainsi l'origine de la désactivation : empoisonnement ou blocage de l'accès aux micropores. La caractérisation par IR de la pyridine chimisorbée présente de nombreux avantages : a) elle permet de différencier les sites de Brønsted (généralement les seuls actifs) et de Lewis, ce qui n'est pas possible par thermodésorption de NH_3 ; b) l'effet du « coke » sur les sites protoniques peut être directement tiré de l'analyse comparée des spectres IR des échantillons frais et désactivés ; c) la formation de « coke », la désactivation du catalyseur et l'acidité protonique peuvent être simultanément suivies en associant dans un même ensemble réacteur, analyse IR et technique d'analyse des produits de réaction (GC-MS). Le seul inconvénient est sa taille qui ne lui permet pas d'être utilisée avec les zéolithes à petits pores et certaines zéolithes de taille de pores intermédiaires telle que la zéolithe HFER. La chimisorption de NH_3 suivie par IR est parfois utilisée mais elle présente deux limitations majeures : recouvrement de la bande $\text{NH}_4^+ \delta_{\text{as}}$ avec les bandes de « coke » et faible sensibilité. Ces limitations n'existent pas avec l'acétonitrile, utilisée avec succès pour caractériser des

zéolithes HFER cokées au cours de l'isomérisation du n-butène à 350°C [49] et qui contrairement à la pyridine est d'une basicité trop faible pour déplacer ou désorber certaines molécules de « coke » des sites protoniques.

L'effet du « coke », déposé au cours de la transformation du m-xylène à 250 et 450°C, sur l'acidité d'une zéolithe Y (FAU) ultra stabilisée a été précisé par infrarouge à transformé de Fourier (en anglais *Fourier Transform InfraRed* ou FTIR) [52]. Le dépôt de « coke » affecte préférentiellement les bandes OH à 3600 et 3525 cm⁻¹ qui correspondent à des OH en interaction avec des Al extra réseaux, donc à des sites protoniques très forts, suggérant un effet positif de la force acide sur la formation de « coke ». Les concentrations en sites acides de Brønsted et de Lewis des échantillons frais et cokés ont été estimées à partir des intensités respectives des bandes à 1545 cm⁻¹ (ions pyridinium) (**Figure I.14.a**) et 1450 cm⁻¹ (molécules coordonnées aux sites de Lewis) (**Figure I.14.b**). Aux deux températures de réaction, le « coke » provoque une diminution de l'intensité de la bande à 1545 cm⁻¹, aucun effet sur la bande à 1450 cm⁻¹, donc aucune interaction entre sites de Lewis et molécules de « coke » n'étant observé aux faibles teneurs en « coke » (< 8-10 %). Notons que l'effet du « coke » formé à 250°C sur l'acidité protonique à partir de la diminution de l'intensité de la bande pyridinium est sous estimée, les molécules de pyridine étant capables de désorber une partie des molécules de « coke » peu polyaromatiques, donc peu basiques formées à cette température [52]. Avec la zéolithe HFAU utilisée, la grande diversité des groupes OH pontants ne permet pas de comparer précisément l'effet du « coke » sur les concentrations de sites acides protoniques estimées à partir des intensités des bandes OH et pyridinium, ce qui est possible sur d'autres zéolithes.

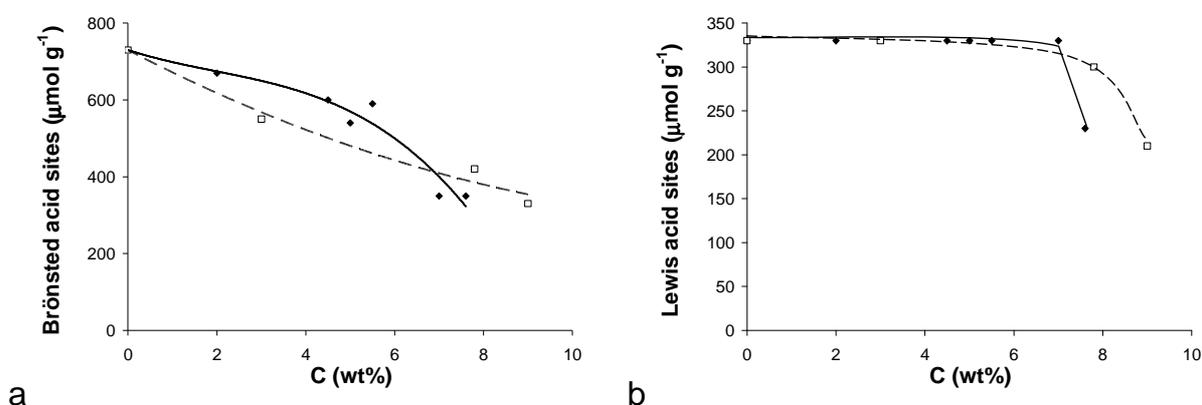


Figure I.14 : Influence de la teneur en « coke » déposé sur une zéolithe USHY au cours de la transformation du m-xylène à 250°C (◆) et à 450°C (□) sur les concentrations en sites acides de Brønsted (a) et de Lewis (b) adsorbant la pyridine à 150°C [52]

L'effet comparé du « coke » sur l'activité et sur l'intensité des bandes OH acides des zéolithes permet de préciser le mode de désactivation. Ainsi, au cours de la transformation de l'éthylbenzène sur une mordénite protonique (HMOR), la formation de « coke » provoque une diminution très rapide de l'activité de ce catalyseur acide, alors que curieusement l'intensité de la bande des hydroxyles pontants (à 3600 cm^{-1}), considérés comme les sites actifs, reste inchangée [54]. La désactivation de la mordénite ne peut donc provenir de l'empoisonnement des sites actifs par chimisorption des molécules de « coke » mais plus probablement du blocage de leur accès, ce que confirme la physisorption d'azote.

2.2.3. Méthodes physiques

La plupart des techniques physiques utilisées pour caractériser les catalyseurs solides frais ou désactivés peuvent être classées selon leur capacité à absorber, émettre ou disperser des photons (ex. RMN, FTIR, EXAFS, XRD, etc.), des électrons (ex. XPS, EELS, TEM, etc.), neutrons ou ions (ex. SIMS, etc.). Beaucoup d'entre elles peuvent aussi être utilisées pour caractériser les espèces désactivantes (**Tableau I.2**).

Les techniques RMN sont très largement employées dans la caractérisation des catalyseurs désactivés à cause de la diversité des noyaux qui peuvent être excités et des informations qu'elles fournissent sur diverses caractéristiques des solides, notamment des zéolithes : *i*) composition de la charpente zéolithique (noyaux ^{27}Al et ^{29}Si) ; *ii*) diffusion moléculaire dans les micropores (*pulsed field gradient* RMN ^1H) ; *iii*) le volume libre intracristallin des zéolithes cokées (^{129}Xe) ; *iv*) les sites acides (RMN ^{31}P d'oxydes d'alkylphosphine) ; *v*) la nature du « coke » (^{13}C).

La microscopie électronique est très souvent utilisée pour caractériser l'effet de la désactivation sur les altérations texturales et structurales des oxydes acides, sur la dispersion des métaux supportés etc. En association avec la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), elle permet également d'accéder à la distribution spatiale du « coke » dans (et sur) les cristaux de zéolithe.

La spectroscopie d'absorption des rayons X (en anglais *Extended X-ray Absorption Fine Structure* ou EXAFS) permet de préciser les coordinations locales des éléments et donc leur évolution avec la désactivation.

2.3. Conclusion

De nombreuses techniques sont utilisées pour caractériser les espèces organiques (et plus particulièrement le « coke ») responsables de la désactivation des catalyseurs solides. Les méthodes spectroscopiques *in situ*, non destructives et considérées comme élégantes sont, avec l'analyse élémentaire et les traitements en température programmée, de loin les plus utilisées. Elles ne conduisent pourtant pas qu'à la nature du « coke », information insuffisante pour établir le schéma réactionnel et les mécanismes de formation du « coke ». Seule la dernière méthode présentée (quelque peu laborieuse), déminéralisation du catalyseur désactivé suivie de l'analyse des composés carbonés récupérés, permet d'accéder à l'information essentielle à savoir à la composition du « coke ». Les méthodes spectroscopiques ne doivent pas être abandonnées pour autant car elles permettent de confirmer la nature des molécules de « coke » et conduisent à d'autres informations essentielles : interaction molécules de « coke »/sites actifs, nature de précurseurs de « coke », etc. Une approche multi-technique est donc vivement recommandée pour la caractérisation des catalyseurs désactivés (**Tableau I.1**).

3. Mécanismes de formation du « coke » et de désactivation des zéolithes acides

La désactivation par le « coke » est nettement plus compliquée à investiguer que les désactivations provoquées par empoisonnement ou par dégradation thermique, chimique ou mécanique. Ainsi, au contraire des poisons, généralement présents dans l'alimentation du réacteur et de composition bien définie, le « coke » est un mélange complexe de produits de réaction (**Figure I.9**) dont la composition, très difficile à établir, évolue de plus avec le temps. Il semble par ailleurs évident que l'effet désactivant des divers composants du « coke » ne sera pas identique, dépendant de leur : nature, taille, etc. Toute étude de désactivation par le « coke » comporte donc nécessairement deux étapes successives : la première consistant à établir sa composition, en déduire son mode de formation et les paramètres qui affectent sa vitesse ; la seconde à chiffrer l'effet désactivant des diverses molécules de « coke » et définir le(s) mode(s) de désactivation et les paramètres dont ils dépendent.

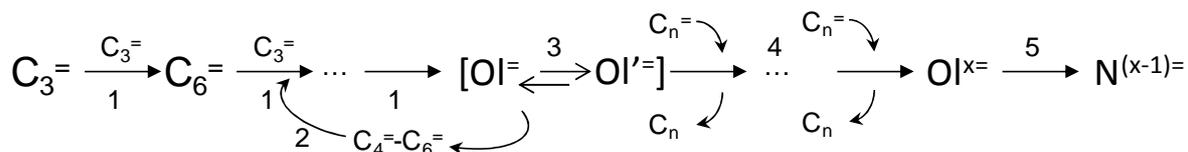
3.1. Formation du « coke »

3.1.1. Mode de formation du « coke »

La formation de « coke » exige une série d'étapes catalytiques parmi lesquelles les réactions de condensation intramoléculaire (cyclisation) et intermoléculaire jouent un rôle clé. Ces réactions étant exothermiques sont largement réversibles dans les conditions opératoires et la concentration des produits lourds formés reste donc faible ; toutefois, leur transformation *via* des réactions presque irréversibles : transfert d'hydrogène, déshydrogénation, etc. permet la production de **molécules chimiquement stables**, notamment des hydrocarbures polyaromatiques souvent majoritaires dans le « coke » formé à température élevée. Une autre condition doit toutefois être satisfaite pour que les produits lourds et chimiquement stables puissent être considérés comme du « coke » : leur **rétenion** dans les pores ou sur la surface externe du catalyseur. La rétenion des molécules de « coke » dans les pores peut être due à leur blocage stérique (leur piégeage), à leur chimisorption forte sur les sites actifs ou encore à leur faible volatilité (réaction en phase gaz) ou solubilité (réaction en phase liquide) ; ces trois causes pouvant intervenir simultanément. Par ailleurs, la rétenion des molécules de « coke » sur la surface externe est quant à elle essentiellement due à leur trop faible volatilité, leur migration dans le lit catalytique pouvant être limitée par leur chimisorption ; c'est le cas pour les composants polyaromatiques lourds, suffisamment basiques pour être retenus sur les sites acides de la surface externe des catalyseurs.

Dans chacun des aspects de la formation du « coke », processus catalytique et rétenion, les caractéristiques du couple réaction/catalyseur jouent un rôle déterminant. Le texte ci-après est limité aux deux paramètres essentiels sur l'effet de sa formation et sa localisation : la température de réaction (T_r) et de la structure poreuse des catalyseurs. La composition du « coke » dépend beaucoup de T_r : polyaromatiques à température élevée ($> 350^\circ\text{C}$), non polyaromatiques à basse température ($< 200^\circ\text{C}$), ce qui s'explique par un effet prononcé de T_r à la fois sur le type de réactions impliquées dans la formation des molécules de « coke » et sur la cause de leur rétenion. Ainsi, en transformation du propène sur deux zéolithes, l'une à larges pores (HFAU) l'autre à taille de pore intermédiaire (HMFI), les molécules de « coke » formées à 120°C (**Tableau I.2**) sont pour l'essentiel des composés aliphatiques à longue chaîne, insaturés (3, 4 insaturations pour HFAU, 1 ou 2 pour HMFI) ou saturés résultant essentiellement de réactions d'oligomérisation, de craquage et de transfert d'hydrogène (**Schéma I.1**) [55]. Ces molécules sont retenues dans les micropores des zéolithes, cette rétenion s'expliquant par leur faible volatilité (T d'ébullition nettement

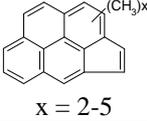
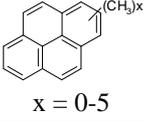
supérieure à T_r); leur chimisorption sur les sites acides et leur physisorption dans les micropores jouent probablement un rôle, mais beaucoup plus limité.



$C_3^=$ propène, $OI^=$ oligomère, $OI'^{x=}$ oligomère insaturé, $N^{(x-1)=}$ naphène insaturé

Schéma I.1 – Formation des molécules de « coke » lors de la transformation du propène à 120°C sur zéolites HFAU et HMFI : oligomérisation (1), craquage (2), réarrangement (3), transfert d'hydrogène (4) et cyclisation (5)

Tableau I.2. Composition du « coke » formé à partir du propène à 120°C et 450°C sur HFAU et HMFI

H/C (atomique)	HFAU		HMFI	
	120°C	450°C	120°C	450°C
	1,8	0,4-0,8	2,0	0,7-1
Nombre de carbone	25-40	20-28	10-35	16-21
Familles principales (C_nH_{2n+z})	-6,-4,-2, 0+2	-26, -36 + « coke » insoluble	-2, 0, +2	-16, -22 + « coke » insoluble
Composés principaux	C_nH_{2n-4} C_nH_{2n-6}	 $x = 2-5$	C_nH_{2n-2} C_nH_{2n} C_nH_{2n+2}	 $x = 0-5$
Taille (Å)	(4,3 x 25-40)	C_nH_{2n-26} (8,5 x 9,5)	(4,3 x 10-35)	C_nH_{2n-22} (8,5 x 8,5)
T_{eb} (°C)	350-530	> 450	175-488	400

En revanche, à 450°C, le « coke » est composé de méthylpolyaromatiques, celles observées avec la zéolithe HFAU étant plus lourdes et plus polyaromatiques qu'avec la zéolithe HMFI. Ainsi, les molécules les plus volumineuses formées sur les deux zéolithes (qui peuvent être solubilisées) sont des méthylcoronènes pour la première zéolithe et des méthylpyrènes pour la seconde. La formation de ces molécules complexes (et des molécules plus lourdes qui ne peuvent pas être solubilisées) fait intervenir deux grands types d'étapes réactionnelles se répétant de multiples fois : condensation et réarrangement (oligomérisation puis cyclisation d'oléfines, alkylation inter ou intramoléculaire d'aromatiques par des oléfines et isomérisation) et transfert d'hydrogène (**Schéma I.2**) [56].

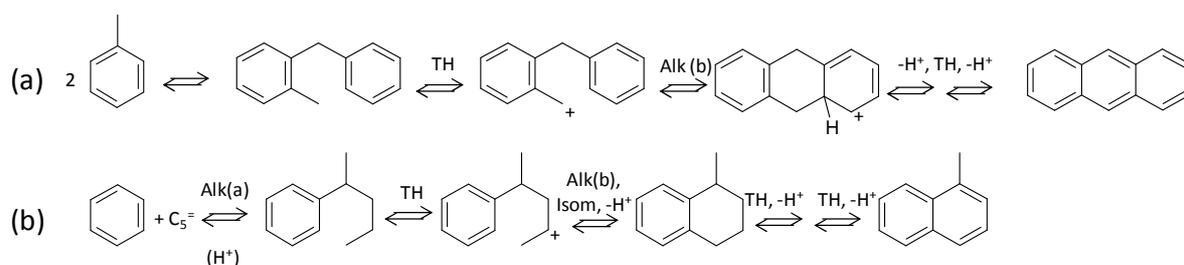


Schéma I.2 – Principaux modes de formation du « coke » polyaromatique à partir d’hydrocarbures aromatiques et oléfiniques simples. Alk (a) et (b) : alkylation inter et intramoléculaire, Isom : isomérisation, TH : transfert d’hydrogène [56]

Avec la zéolithe HFAU, trois grandes familles se forment de façon successive : méthylcyclopentapyrènes ou méthylbenzofluoranthènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-26}$), méthylbenzoperylènes ou méthylindénopyrènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-32}$) et méthylcoronènes ou méthylbenzoindénopyrènes ($\text{C}_n\text{H}_{2n-36}$) [56]. La comparaison de la taille maximale de ces molécules avec la taille des nanoréacteurs de HFAU (supercages) et de HMFI (intersections de canaux) démontre à la fois leur localisation dans ces nanoréacteurs et la limitation stérique de leur croissance. De plus, comme ces molécules sont plus grandes que le diamètre des canaux, leur rétention s’explique par leur piégeage dans les nanoréacteurs de ces zéolithes (**Figure I.15**).

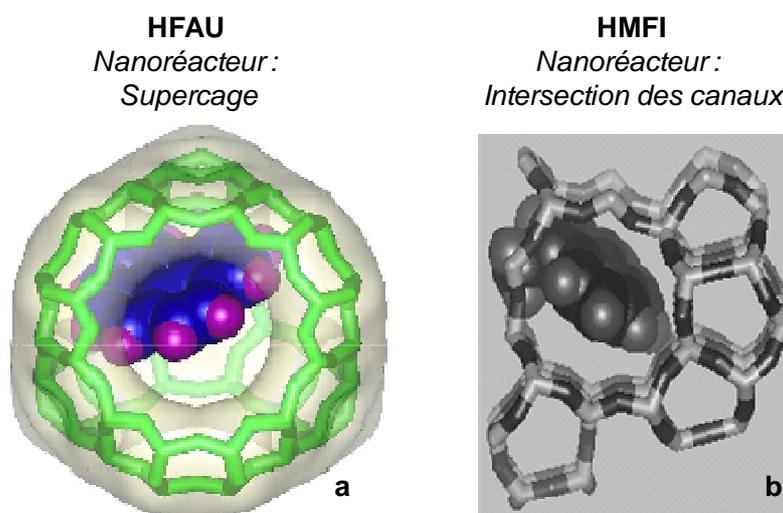


Figure I.15 : Modélisation des molécules de « coke » formées à 450°C et piégées dans les micropores des zéolithes HFAU et HMFI : (a) pyrène dans le cage de la FAU ; (b) méthylpyrène dans l’intersection des canaux de la MFI, adaptée de la référence [56]

3.1.2. Paramètres déterminant la vitesse de formation de « coke »

Le « coke » se forme très rapidement à partir de certaines molécules de réactifs ou d’impuretés (« **cokemaker molecules** ») qui sont particulièrement réactives (ex : diènes en catalyse acide) et/ou fortement retenues sur la surface externe ou dans les micropores (ex : polyaromatiques). Les premières se polymérisent très rapidement, les produits lourds et polaires formés étant suffisamment retenus par le catalyseur et assez réactifs pour être

transformées en « coke ». Les secondes de réactivité plus limitée sont, en raison de leur taille et de leur basicité très fortement retenues dans les zéolithes acides, leur temps de contact très long avec les sites acides favorisant leur transformation en « coke ». L'effet des variables opératoires (T, pression partielle des réactifs, etc.) sur la vitesse de cokage dépend beaucoup du réactif considéré. Ainsi, l'effet de T sur le cokage est différent selon que le réactif peut directement ou indirectement conduire au « coke », que sa formation est limitée par les étapes chimiques ou la rétention sur le catalyseur. La vitesse de cokage est très largement déterminée par les caractéristiques des sites actifs et de la porosité des catalyseurs. L'origine de l'effet positif de la force et de la densité des sites acides protoniques sur la vitesse de cokage, démontrée sur des réactions d'hydrocarbures catalysées par des zéolithes acides, est précisée **Figure I.16**.

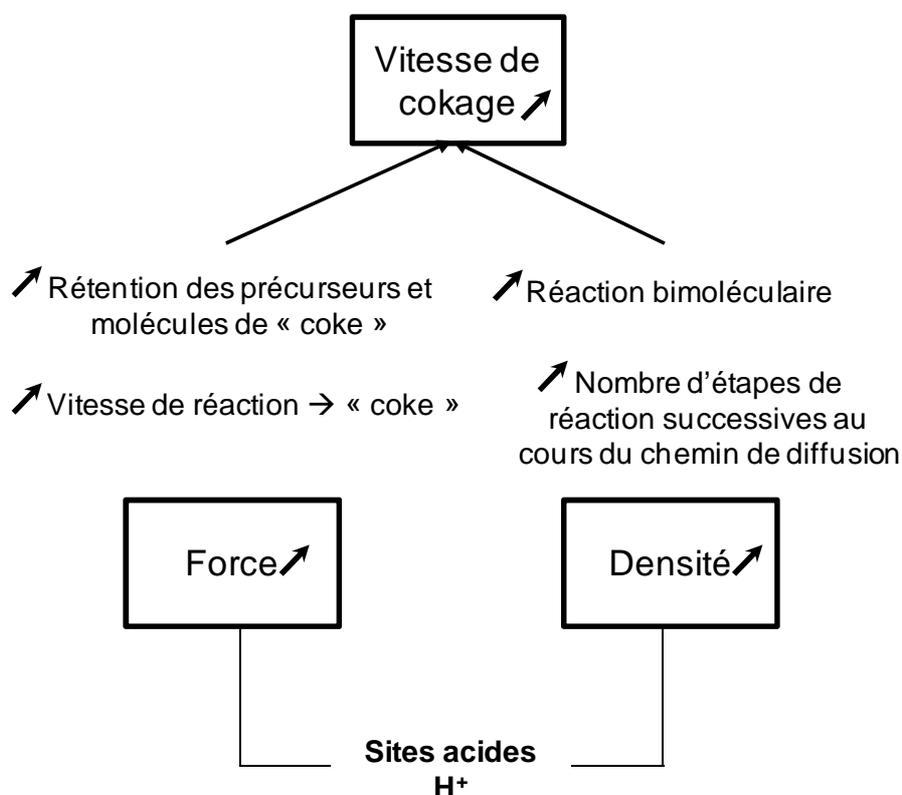


Figure I.16 : Influence des propriétés acides des zéolithes sur la vitesse de cokage, adaptée de la référence [57]

Deux caractéristiques du système microporeux de ce type de catalyseur ont également un effet positif sur la vitesse de formation de « coke ». Ainsi la présence de très larges cages à ouvertures très étroites (ex : ERI) favorise de nombreuses transformations successives des molécules de réactifs, donc la formation de produits lourds qui y restent piégées [56]. C'est aussi le cas si la zéolithe présente de larges canaux non interconnectés ou interconnectés *via* des canaux étroits (ex : MOR) [56].

3.2. Désactivation des catalyseurs par le « coke »

3.2.1. Modes de désactivation

La désactivation des catalyseurs solides par le « coke » est due à l'empoisonnement de leurs sites actifs et/ou à la limitation ou au blocage de leur accès par les molécules de réactifs ou de la désorption des molécules de produit. Dans le premier cas, seul un site actif est généralement désactivé par une molécule de « coke » (Toxicité, $Tox = 1$) ; la désactivation pouvant toutefois être limitée en cas de compétition avec les molécules de réactifs pour la chimisorption sur les sites actifs ($Tox < 1$) ou plus importante si la molécule de « coke » est suffisamment volumineuse pour interagir avec plusieurs sites actifs ($Tox > 1$). La désactivation par blocage est souvent beaucoup plus marquée ; ainsi, une seule molécule de « coke » pourra bloquer l'accès des molécules de réactif à tous les sites actifs d'une cage ou d'un canal de zéolithe ($Tox \gg 1$). Par ailleurs, ce second mode a également un effet plus marqué sur la diminution du volume poreux accessible aux molécules de réactifs et produits de réaction. Le rapport V_R/V_A des valeurs du volume réellement occupé par le « coke » (estimé par modélisation moléculaire) et déduit des mesures de physisorption permet d'estimer l'importance de ce blocage.

L'effet de la teneur en « coke » sur le mode de désactivation est discuté sur l'exemple du craquage du n-heptane à 450°C sur une zéolithe HMF1 [57]. Les valeurs de la toxicité (Tox) sont tirées de la **Figure I.17.a** représentant l'activité résiduelle (A/A_0) de la zéolithe en fonction du rapport C_{coke}/C_{H+0} des concentrations de molécules de « coke » et de sites actifs de la zéolithe fraîche ; dans ce graphe, Tox est donnée par la pente de la courbe. Trois domaines A, B et C peuvent être définis, correspondant à des valeurs moyennes de Tox de 0,25, 1 et ~ 3. Par ailleurs, la **Figure I.17.b** montre que V_R/V_A passe de 1 à faibles valeurs de C_{coke}/C_{H+0} (domaine A) à presque zéro aux valeurs élevées (domaine C). Les modes de désactivation dans chacun des trois domaines peuvent être tirés de ces valeurs :

- **Domaine A**, V_R/V_A est égal à 1, il n'y a donc aucun blocage de l'accès aux micropores. Par ailleurs, Tox étant égal à 0,25, cela signifie qu'il faut 4 molécules de « coke » pour désactiver un seul site acide. Cette faible valeur de Tox suggère que la désactivation observée résulte de la compétition entre les molécules de réactif et de « coke » (peu basiques) pour la chimisorption sur les sites protoniques (Mode A, **Figure I.17.a**).

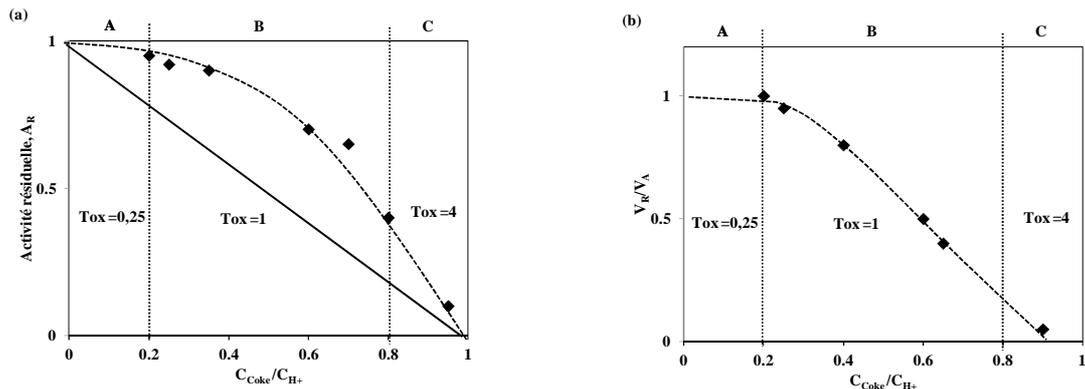


Figure I.17 : Craquage du n-heptane à 450°C sur une zéolithe HMFI. Activité résiduelle A_R et rapport des volumes poreux réels (V_R) et apparents (V_A) occupés par le « coke » en fonction des concentrations des molécules de « coke » (C_{Coke}) et des sites actifs de la zéolithe fraîche (C_{H+0}) [57]

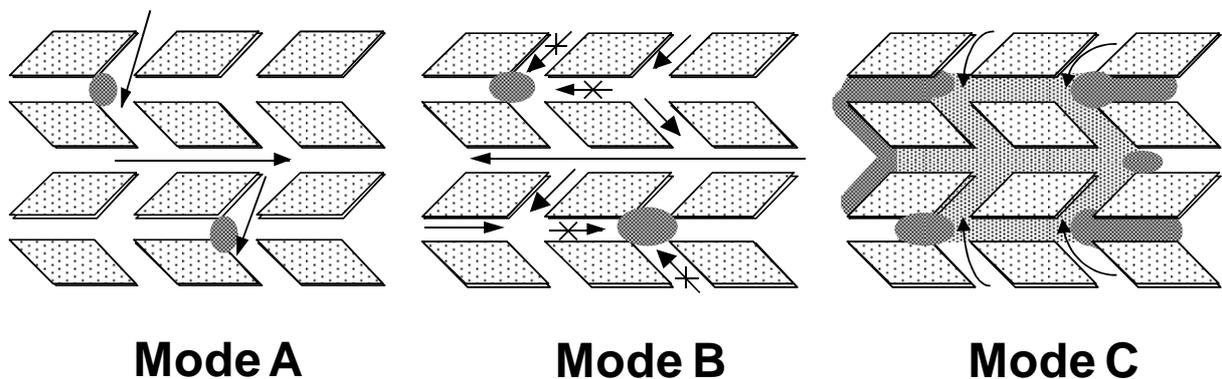


Figure I.18 : Schématisation des trois modes possibles de désactivation de la zéolithe HMFI par le « coke ». Mode A : limitation, Mode B : blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage contenant une molécule de « coke » et Mode C : blocage de l'accès des molécules du réactif aux sites actifs d'une cage ne contenant aucune molécule de « coke » [58]

- **Domaine B** : Tox est voisin de 1, en parfait accord avec une désactivation par empoisonnement des sites (Mode B, **Figure I.18**). Toutefois, V_R/V_A est plus petit que 1, ce qui indique un blocage de l'accès des molécules d'adsorbat à une partie de la microporosité non occupée par des molécules de « coke ». Ce désaccord apparent s'explique si les molécules de « coke » qui sont piégées aux intersections de canaux bloquent totalement leur accès sans occuper la totalité de leur volume.
- **Domaine C** : V_R/V_A est plus petit que 1 contrairement à Tox (~ 4), ce qui est typique d'un blocage des pores (Mode C, **Figure I.18**). Ce blocage peut être lié à la présence dans le « coke » de composés insolubles qui déborderaient sur la surface externe des cristaux, empêchant l'accès à une partie de la microporosité.

La comparaison des graphes, A/A_0 et V_R/V_A en fonction de C_{Coke}/C_{H+0} , sur les quatre zéolithes met en évidence un effet très marqué de la structure poreuse. Les résultats obtenus avec la zéolithe HFAU montrent la participation des seuls modes B et C : empoisonnement et blocage des pores tandis qu'avec les zéolithes HMOR et HERI ($Tox > 20$ et $V_R/V_A \sim 0,1$) la

désactivation très rapide observée est due au blocage immédiat par le « coke » de l'accès aux sites acides des larges canaux de HMOR ou des cages pièges de HERI.

3.2.2. Paramètres déterminant l'effet désactivant du « coke »

L'effet désactivant du « coke », sa toxicité (Tox), dépend directement des mêmes paramètres que sa vitesse de formation : système réactionnel (molécules de réactifs, produits, solvants, conditions opératoires) et caractéristiques des centres actifs et de la porosité des catalyseurs mais aussi indirectement à travers la composition et la localisation du « coke ». Les conditions opératoires affectent indirectement la toxicité du « coke ». Ainsi une valeur très élevée de Tox peut être observée si les conditions opératoires choisies sont trop sévères ; les réactions désirées et secondaires (y compris la formation de « coke ») étant alors limitées par la diffusion des réactifs, le « coke » se forme en périphérie des cristallites de zéolithes bloquant l'accès aux sites internes. Les différences de Tox entre 4 zéolithes montrées ci-dessus découlent essentiellement de la localisation du « coke » et du mode de désactivation que détermine en grande partie leur structure poreuse.

3.3. Conclusion

L'effet désactivant des molécules de « coke » dépend de la force des sites acides ; les sites acides les plus forts donc les plus actifs étant les premiers désactivés. Le cokage dépend beaucoup plus encore de la structure poreuse des zéolithes, ce paramètre détermine en grande partie le mode de désactivation. Des règles générales peuvent être proposées pour limiter la formation de « coke » ou pour minimiser son effet désactivant [59-61] (**Figure I.19**).

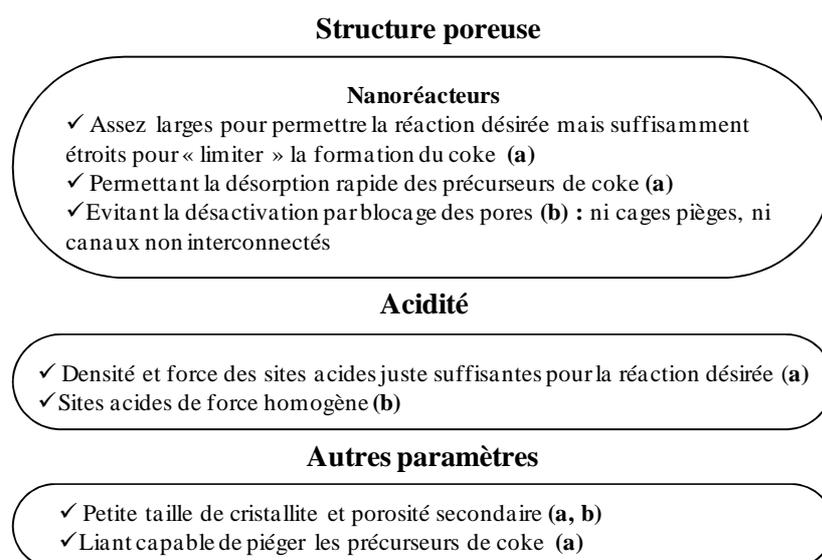


Figure I.19 : Conditions pour une désactivation limitée des zéolithes acides par le « coke » : réduction de sa formation (a), réduction de son effet désactivant (b) [61]

Si l'ouverture et la géométrie interne des pores sont des facteurs importants qui régissent la sélectivité et la stabilité des performances, il apparaît clairement que l'acidité est un autre facteur au moins aussi important à maîtriser et qui se manifeste de différentes manières :

- ***L'acidité interne du solide*** : réduire la concentration des sites protoniques à la synthèse [62] (substitution isomorphique des atomes d'aluminium par exemple) par désalumination (steaming, attaque acide) ou par échange cationique. Cela permet de diminuer les réactions de transfert d'hydrogène et donc la formation de paraffines, d'aromatiques et la désactivation du solide permet d'améliorer la sélectivité en oléfines en défavorisant, par une désorption plus facile, la transformation des ces dernières en produits consécutifs, paraffines et aromatiques.
- ***La présence de sites externes*** [62, 63] : l'importance de ces sites augmente avec la surface externe, c'est-à-dire lorsque la taille des cristallites diminue. Plus ces sites sont nombreux et leur concentration est élevée, plus la transformation consécutive des oléfines en paraffines et aromatiques est rapide et la formation de « coke » est importante.

De plus, la désalumination génère un réseau poreux secondaire, favorisant alors la désorption rapide des précurseurs de « coke ». La formation des précurseurs de « coke » peut être aussi limitée en diminuant le chemin diffusionnel dans les pores de la zéolithe soit en diminuant la taille des cristallites en cours de synthèse soit en créant un réseau mésoporeux secondaire par des traitements post synthèse comme par exemple la désilication en milieu basique ou la désalumination en milieu acide.

4. Rôle actif du « coke » dans la transformation des alcools en hydrocarbures

Le « coke » a-t-il toujours un effet nocif ? très clairement non [64]. Tout d'abord les dépôts de « coke » peuvent être utilisés pour augmenter la sélectivité de forme des catalyseurs zéolithiques. L'exemple le plus connu concerne le procédé de dismutation sélective du toluène développé par Mobil dans lequel la sélectivité élevée en paraxylène que l'on souhaite est obtenue par cokage de la zéolithe MFI utilisée à température très élevée en début d'opération [65]. Un « coke » très polyaromatique est alors formé, qui couvre partiellement la surface externe des cristaux de zéolithe bloquant les sites acides non sélectifs de cette surface et améliorant l'efficacité du tamisage des xylènes produits dans les micropores [66].

De plus, les molécules de « coke » peuvent jouer un rôle actif dans la réaction désirée. Ces molécules sont souvent très simples, peuvent être très réactives et cocatalyser la réaction. C'est le cas de l'alkylation du naphthalène par l'isopropanol [56]. Quel que soit le catalyseur (HFAU, HBEA ou HMOR), la conversion du naphthalène augmente d'abord avec le temps puis se stabilise en dépit d'une formation importante de « coke ». Ce dernier constitué de dérivés polyisopropylés du naphthalène bloque totalement l'accès des micropores à l'azote donc aux réactifs. En remplaçant le mélange naphthalène/isopropanol par du naphthalène pur, la production d'alkylat se poursuit pendant un certain temps quelle que soit la zéolithe utilisée. La formation du produit monoalkylé se produit par un mécanisme de transalkylation-alkylation (**Figure I.20**) *via* la participation du « coke » localisé à l'entrée des micropores (« *pore mouth catalysis* »).

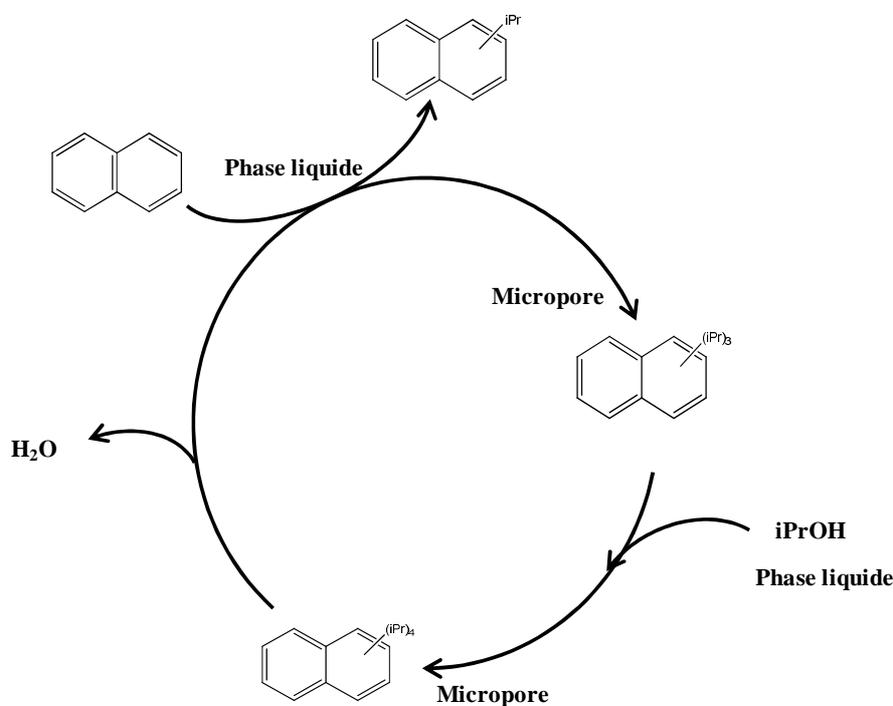


Figure I.20 : Cycle catalytique d'alkylation du naphthalène par l'isopropanol par les dérivés polyisopropylés du naphthalène confinés dans les micropores [56]

Un autre exemple connu est la transformation du méthanol en hydrocarbures. Dans cette réaction le « coke » est considéré comme un site catalytique à part entière. Dans cette partie, après avoir décrit contexte industriel et économique de la valorisation énergétique des alcools, les différents mécanismes relatant la participation du « coke » dans la transformation du méthanol et de l'éthanol seront comparés et discutés.

4.1. Contexte industriel

Le méthanol (CH_3OH) est un produit chimique de base important issu des combustibles fossiles (gaz naturel, charbon, résidus de raffinage lourds, naphtha, etc.). Les principaux pays producteurs ayant des unités de grande capacité (jusqu'à 5000 t/jour) sont la Chine, le Moyen-Orient, la Russie et Trinité-et-Tobago. Environ 80 % de la production de CH_3OH est basée sur le gaz naturel et 17 % sur le charbon [67]. Sa production mondiale s'élève à environ 45 Mt par an et augmente de 4 % tous les ans [68]. Cette augmentation va par conséquent diminuer mécaniquement le coût de revient du méthanol *via* un phénomène d'économie d'échelle ; il est actuellement de 100-200 €/t soit 17-40 centimes €/litre [69].

En 2010, environ 70 % de méthanol a été utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique pour produire de l'acide acétique et du formaldéhyde, produits de base pour la synthèse des polymères comme le terephtalate de polyéthylène et le polyuréthane [70]. Il est à noter que la part de la production du méthanol dans le domaine énergétique ne cesse d'augmenter, de 4 % en 2005, elle est en 2010 de 23 % [67, 70].

CH_3OH peut être utilisé comme carburant, soit directement dans des flottes de véhicules spécialisés, soit mélangé avec les carburants conventionnels (M5) ou soit après conversion en diméthyléther (DME). Pour des raisons pratiques, le méthanol est plutôt utilisé sous la forme de méthyl-tert-butyléther (MTBE) et tert-amyl-méthyléther (TAME). Le MTBE qui résulte de l'éthérification du mélange méthanol/isobutène (Réaction 1, **Tableau I.3**), s'incorpore directement à une essence sans provoquer de démixtion et d'accroissement de la volatilité. Par ailleurs, le MTBE présente des indices d'octane de mélange très élevés (Indice d'Octane Recherche ou RON de 115 à 120 ; Indice d'Octane Moteur ou MON de 95 à 100) à peine inférieure à ceux du méthanol (RON = 125-130 ; MON = 98-102). CH_3OH s'incorpore également au "pool diesel" *via* la réaction de transestérification des triglycérides (Réaction 2, **Tableau I.3**). C'est la voie classique d'utilisation des huiles végétales comme biocarburant diesel. Le méthanol peut également être transformé en essence (Réaction 3, **Tableau I.3**) par le procédé MTG développé par Mobil en 1970 et commercialisé pour la première fois en 1985 en Nouvelle Zélande. A conversion totale de l'alcool, la majorité des hydrocarbures formés sont dans la coupe essence, ils ont de 4 à 10 atomes de carbone. L'essence produite contient environ 32 % d'aromatiques, 60 % alcanes et 8 % d'alcènes et présente un indice d'octane élevé (RON = 92 ; MON = 83). Le rendement en essence C_{5+} (incluant l'alkylat) dépend du type de réacteur utilisé ; il peut atteindre 91 % avec un réacteur à lit fluidisé, 84 % avec un réacteur à lit fixe [71].

Contrairement au méthanol, la majeure partie de l'éthanol (C_2H_5OH) est issue de la biomasse, il est fabriqué par fermentation de matières premières d'origine végétale. Il existe encore une production industrielle marginale d'éthanol à partir d'éthylène d'origine pétrolière, pour l'essentiel en Arabie Saoudite [72]. Tout comme le méthanol, il peut être introduit à faible ou forte teneur dans les essences (C_5-C_{10}), ou être transformé par étherification avec l'isobutène en éthyl-tert-butyléther (ETBE) (Réaction 1, **Tableau I.3**).

L'utilisation de C_2H_5OH en tant que vecteur énergétique impose que ce dernier soit anhydre (99,8 %, v/v). Pour cela deux étapes sont nécessaires : distillation classique produisant de l'éthanol à teneur voisine de l'azéotrope (95,5 %, v/v) suivie par une purification par distillation azéotropique ou sur tamis moléculaire. Les installations classiques, avec une charge de 10 % v/v d'éthanol conduisent à une consommation énergétique de 9 MJ/kg d'éthanol anhydre dont 3,8 pour la distillation azéotropique. Cette consommation est équivalente au triple du pouvoir calorifique de l'éthanol (2,6 MJ/kg). Les dépenses énergétiques peuvent être diminuées d'un tiers soit 6 MJ/kg dans le meilleur des cas [73].

Comme le méthanol, l'éthanol aqueux peut être converti (Réaction 3, **Tableau I.3**) sur zéolithes en hydrocarbures (ETG ou ETH selon l'acronyme anglais). Sur HZSM-5 à 400°C, la composition en aromatiques (BTX : Benzène, Toluène, Xylène) et en produits légers (C_1-C_5) sont très similaires quel que soit l'alcool (**Figure I.21**) [74]. Le procédé d'ETG par oligomérisation des hydrocarbures est donc une alternative à la distillation de l'éthanol. De plus, avec des distributions de produits presque identiques pour les procédés MTG et ETG, le bioéthanol peut être utilisé en mélange avec du méthanol (plus disponible) afin de réaliser une réaction combinée (METH ou METO).

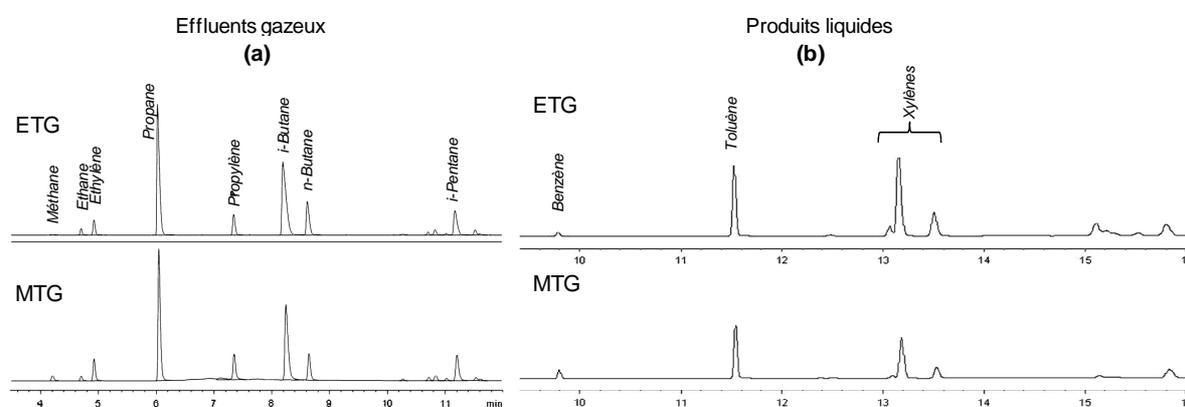


Figure I.21 : Comparaison des chromatogrammes FID des effluents gazeux (a) et des produits liquides (b) détectés en ETG et MTG à 400°C, avec VVH = 6 h⁻¹ et TOS = 2 h [74]

4.2. Mécanisme de conversion du méthanol en hydrocarbures

Les études sur les mécanismes de conversion du méthanol sur zéolithes (en particulier la ZSM-5) ont été étudiées largement à hautes températures (ex. Chang *et al.* [75-78], Guisnet *et al.* [79, 80] et Kolboe *et al.* [81-89] et à basses températures (260-290°C) [90]).

4.2.1. Hydrocarbures formés

Premièrement, le procédé MTG (ou MTH) a été mis en évidence par Silvestri et Chang dans les années soixante dix [75]. La **Figure I.22** montre à 370°C que le diméthyléther (DME) se forme rapidement par déshydratation du méthanol ; il est suivi par la formation des oléfines qui se transforment à leur tour en paraffines et aromatiques.

Comme le DME donne, en l'absence d'eau, la même distribution de produits que le méthanol, il est probable qu'il s'agit d'un intermédiaire de la réaction. A faible conversion, les hydrocarbures primaires sont les oléfines de C₂ à C₄. Celles-ci sont également des intermédiaires et subissent à leur tour un ensemble complexe de réactions de condensation, réarrangement, transfert d'hydrogène et cyclisation qui les transforment, en partie, en aromatiques.

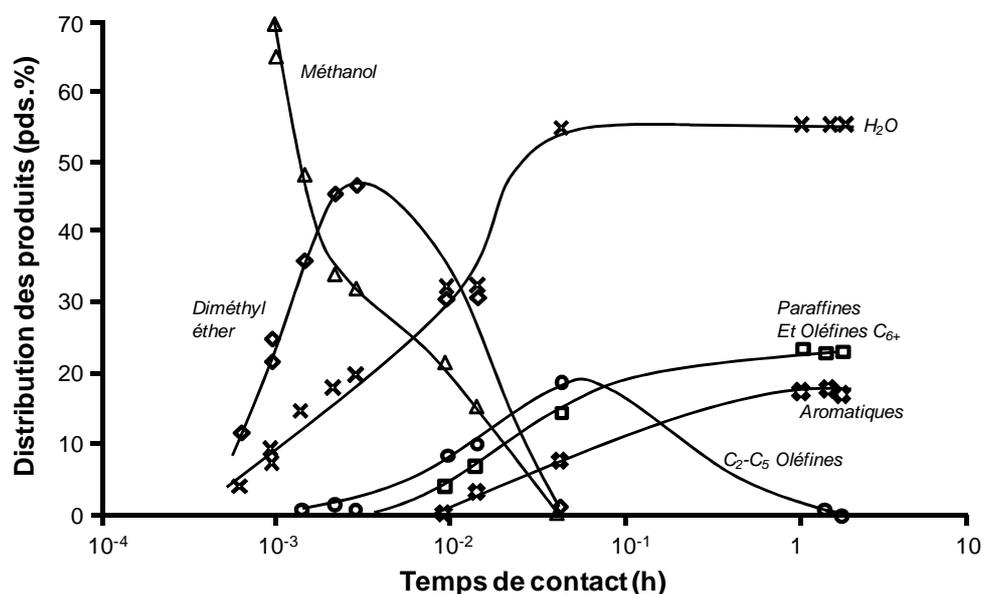


Figure I.22 : Conversion du méthanol en hydrocarbures et distribution massique des produits en fonction du temps de contact sur HZSM-5 à 370°C et 1 bar [75]

Aucune production d'hydrogène moléculaire n'accompagne la formation des aromatiques. Cette formation résulte donc de réactions de déshydrogénation de molécules cycliques (cycloalcanes et cycloalcènes essentiellement) par transfert d'hydrogène avec des oléfines qui se saturent en paraffines (**Figure I.23**).

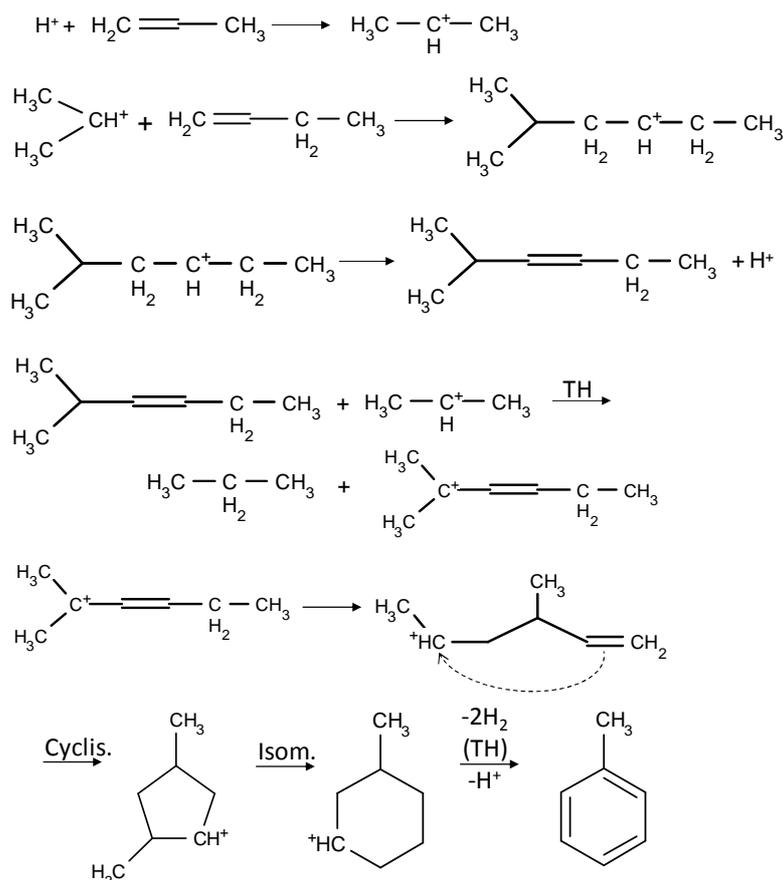


Figure I.23 : Formation d'aromatiques par une succession de réaction d'oligomérisation, de transfert d'hydrure (TH) et d'isomérisation (Isom.) de cyclisation (Cycl.) [91]

4.2.2. Relation entre structure poreuse et sélectivité

Les zéolithes sont les catalyseurs les plus efficaces pour la production d'hydrocarbures à partir du méthanol. Parmi elles, la zéolithe ZSM-5 (MFI) est l'une des plus stable grâce à la taille réduite et à la forme de ses pores qui inhibent fortement la formation de molécules polyaromatiques précurseurs de « coke » [30, 31]. De nombreuses autres zéolithes ont été évaluées dans cette réaction et leurs performances sont décrites et comparées dans une revue détaillée de Froment *et al.* [62]. Dans la catégorie des zéolithes à ouverture de pores intermédiaire, à laquelle appartient la ZSM-5, diverses zéolithes telles que ZSM-11, ZSM-48 ou EU-2 présentent d'excellentes sélectivités en oléfines légères, mais elles sont moins actives et surtout moins stables que la ZSM-5, probablement à cause de légères différences de caractéristiques poreuses (ouverture, dimension interne et tortuosité, dimensionnalité du système poreux). Les zéolithes plus ouvertes que la ZSM-5 de type FAU et BEA sont également actives mais moins sélectives et moins stables produisant notamment beaucoup de monoaromatiques plus lourds, majoritairement en C₁₀ et C₁₁ [92, 93] et des polyaromatiques précurseurs de « coke » [62]. Inversement, les zéolithes moins ouvertes que la ZSM-5, avec des pores limités par des ouvertures à 8 atomes T, comme la SAPO-34 de type Chabasite

(CHA), produisent essentiellement des oléfines et paraffines légères en C₂-C₄, du méthane et peu d'hydrocarbures en C₆⁺. Le zéotype SAPO-34 est utilisé industriellement par UOP (catalyseur MTO-100) [94]. Elle possède, en effet une acidité douce et une porosité tridimensionnelle très limitée par des ouvertures octogonales de 0,4 nm environ qui lui confèrent une bonne sélectivité adaptable à une production maximale d'éthylène ou de propylène. Toutes ces zéolithes se désactivent par formation de « coke » à l'intérieur des pores.

4.2.3. Mécanisme « autocatalytique »

Le mécanisme **autocatalytique**, a été proposé par Chen et Reagan en 1979 [95], car les résultats de Chang et Silvestri montrent que la vitesse de disparition du méthanol et du diméthyléther (DME) s'accélère avec leur conversion [75]. L'utilisation d'un mélange DME/eau à la place du méthanol, qui permet de limiter considérablement l'exothermicité de la réaction ($\Delta H = -1,67$ MJ/kg), démontre que cette accélération n'est pas due à des effets thermiques. Cet effet **autocatalytique** s'explique par la vitesse élevée de l'alkylation des alcènes par le méthanol ou le diméthyléther, vitesse 50 fois plus grande à 370°C que celle de la conversion des oxygénés en alcènes [95]. Par la suite, Dessau et Lapierre ont proposé un schéma simple et particulièrement didactique de l'ensemble des réactions [96].

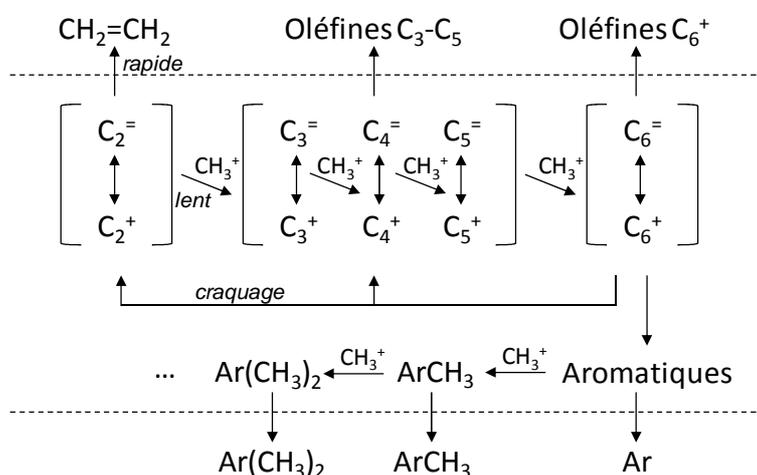


Schéma I.3 – « Schéma râteau » de formation des diverses oléfines à partir de l'éthylène [96]

Le **Schéma I.3** présente ce schéma dit « schéma râteau » qui détaille la succession des réactions en phase adsorbée conduisant de l'éthylène aux aromatiques. La formation de chaque produit est réalisée par addition d'une entité CH₃⁺ (sans préjuger de l'origine de celle-ci). Chaque entité présente à la surface a la possibilité de se désorber avant de subir l'étape suivante de transformation en phase adsorbée. Les réactions qui suivent la formation du premier alcène sont beaucoup plus rapides que celle-ci d'où l'existence d'un **effet**

autocatalytique [92, 95]. A la différence de Dessau et Lapierre [96], Cormerais [97] a proposé que les éthers sont les intermédiaires réactionnels et la croissance de chaîne (A) des éthers est très rapide devant leur transformation en alcènes (B) (**Schéma I.4**).

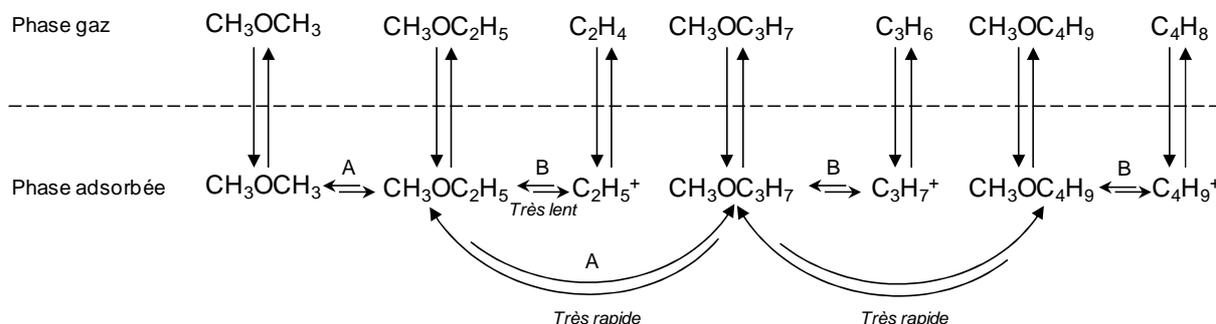


Schéma I.4 – « Schéma râteau » de formation des diverses oléfines à partir du diméthyléther (CH_3OCH_3) [97]

4.2.4. Mécanisme de l'«*Hydrocarbon pool*» («*coke actif*»)

Dans les années quatre vingt dix, Dahl et Kolboe ont proposé un autre mécanisme faisant intervenir un intermédiaire réactionnel piégé dans les pores du catalyseur [98-100]. Ce mécanisme se nomme « *Hydrocarbon pool mechanism* ». A titre d'exemple, les étapes de formation de l'isobutène à partir d'hexaméthylbenzène (HMB, I) sont indiquées dans la **Figure I.24**. L'épluchage de HMB se fait suivant le mécanisme de Sullivan ("Paring reaction") en passant d'un ion alkylcyclohexadiénique (II) à un ion alkylcyclopentadiénique (III) (Isomérisation de type B) permettant ainsi d'augmenter ou de diminuer d'une unité le degré de branchement du cycle et d'arriver au méthyl-tert-butylcyclopentadiénique (IV) dont le substituant tert-butyle est facilement éliminé par β -scission de type A [101]. Le départ des groupes méthyles pour former les oléfines légères est rapidement compensé par méthylation endocyclique de l'aromatique formé (V).

Haw *et al.* [102] ont proposé un mécanisme d'« *Hydrocarbon pool* » basé non pas sur la croissance de chaîne par alkylation endocyclique de l'hexaméthylbenzène mais sur l'alkylation exocyclique ("Side-chain") du cation heptaméthylbenzénium (I) (**Figure I.25**).

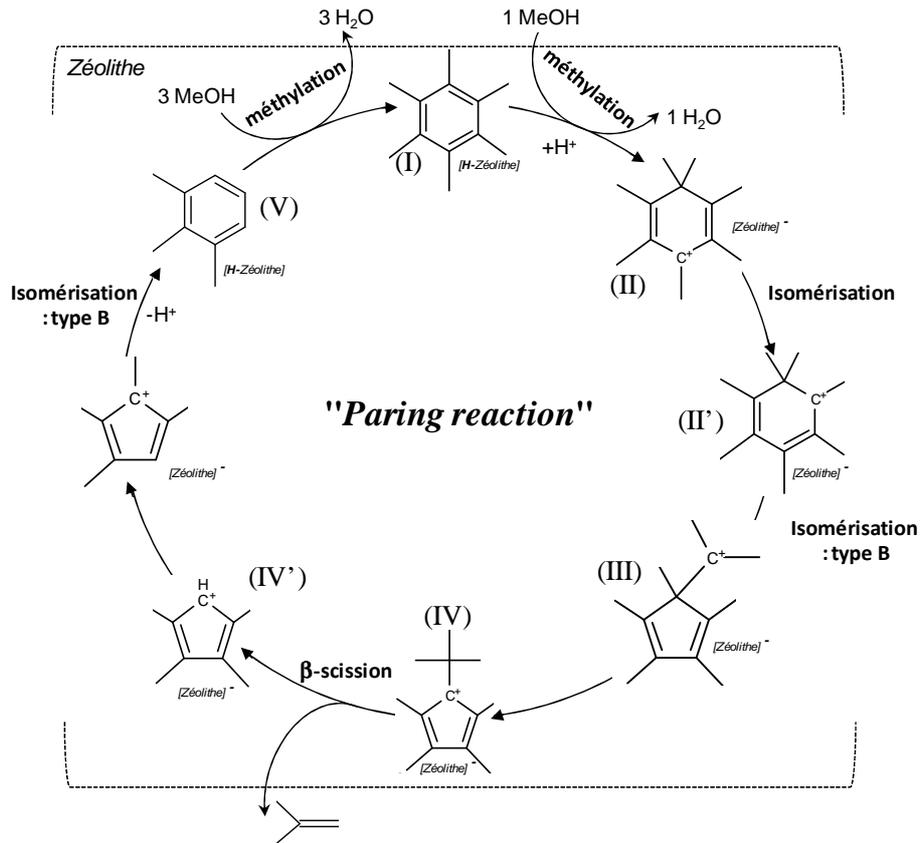


Figure I.24 : Mécanisme de l'« Hydrocarbon Pool » : méthylation endocyclique, adaptée de la référence [84]

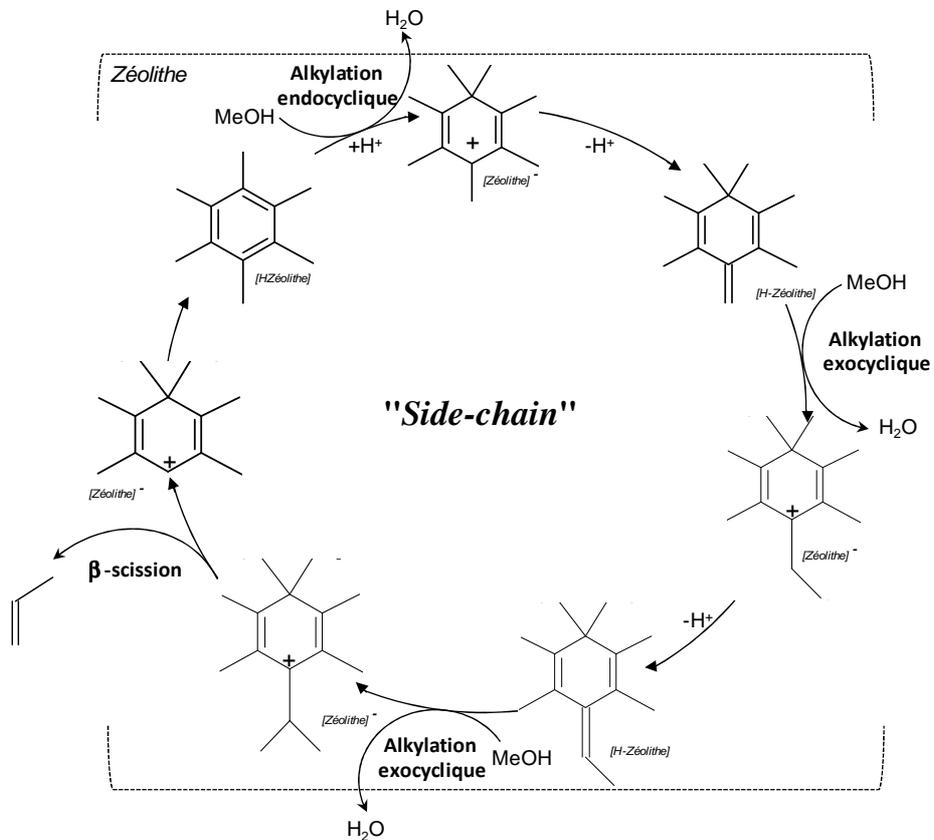


Figure I.25 : Mécanisme de l'« Hydrocarbon Pool » : méthylation exocyclique, adaptée de la référence [102]

Il y a deux différences principales entre les mécanismes **autocatalytique** et de l'« **Hydrocarbon pool** » : la première est que le mécanisme **autocatalytique** considère les espèces aromatiques comme des produits de réaction et des précurseurs de « coke » tandis que le mécanisme de l'« **Hydrocarbon pool** » considère les polyméthylbenzènes comme des intermédiaires réactionnels ; la deuxième différence est que le mécanisme **autocatalytique** suit un schéma réactionnel successif entre les molécules du réactif et les produits de réaction, alors que le mécanisme de l'« **Hydrocarbon pool** » est un cycle catalytique dont les polyalkylbenzènes piégés dans les micropores de la zéolithe sont des centres catalytiques (« coke actif »). Aujourd'hui, le mécanisme de l'« **Hydrocarbon pool** », c'est-à-dire de la participation d'espèces aromatiques piégées dans les micropores de la zéolithe (« coke ») dans la croissance de la chaîne des hydrocarbures fait consensus dans la communauté scientifique.

4.3. Désactivation des catalyseurs

En conversion du méthanol en hydrocarbures, la désactivation des zéolithes et silico-aluminophosphates a deux origines :

- dégradation et désalumination de la charpente sous l'effet de la vapeur d'eau pendant la réaction (**Figure I.26**),

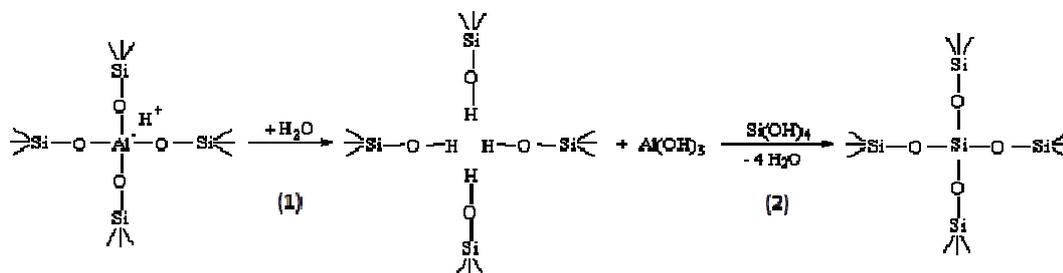


Figure I.26 : Étapes de désalumination de la charpente zéolithique [103]

- dépôt de « coke » ou modification de la nature du « coke actif ». La composition du « coke » semble peu différente de celle obtenue à partir de l'éthanol et des alcènes légers. Quel que soit le réactif (méthanol, éthanol ou éthylène), les espèces piégées à l'intérieur des pores de la zéolithe sur HZSM-5 à 450°C sont essentiellement des alkylbenzènes (**Figure I.27**).

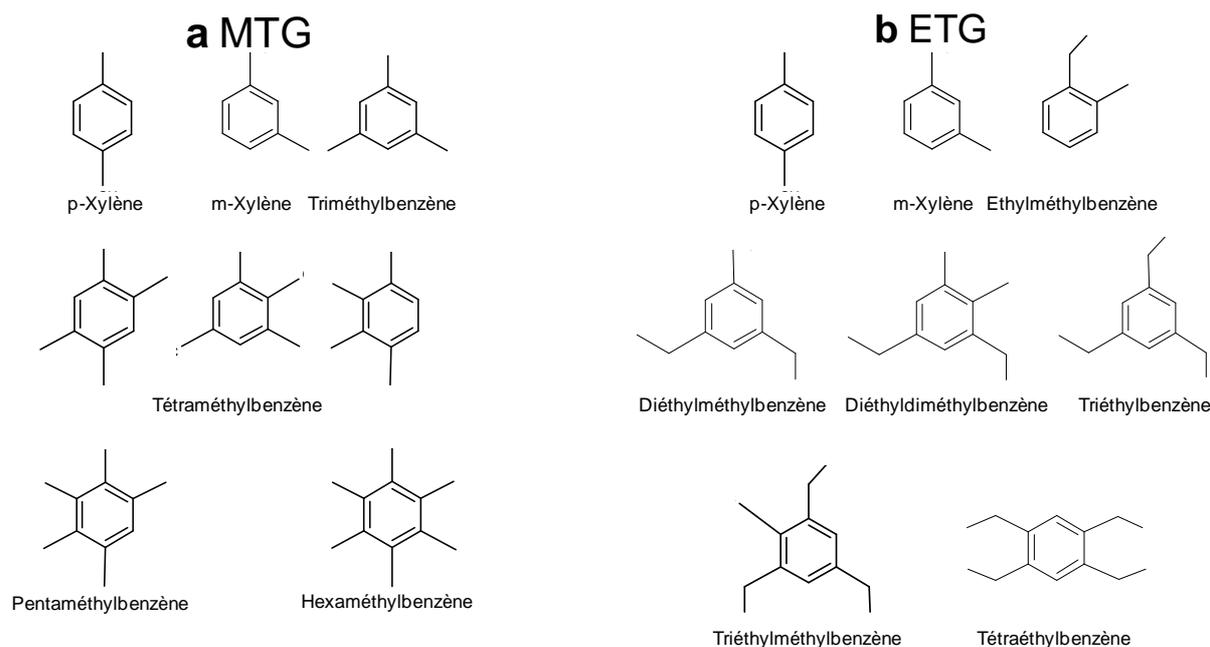


Figure I.27 : Les composés majoritaires piégés à l'intérieur de la zéolithe HZSM-5 après MTG (a) et ETG (b) à 450°C avec VVH = 9 h⁻¹ [74]

En début de réaction, des produits peu polyaromatiques sont piégés aux intersections des canaux de la zéolithe HZSM-5 ou dans les cages de la SAPO-34. Ces composés se transforment par la suite en produits très polyaromatiques qui débordent sur la surface externes des cristallites. La formation de « coke » est beaucoup plus rapide sur la SAPO-34 qui présente des cages pièges que sur la zéolithe HMF1 dont les intersections de canaux sont de taille très voisine de celle des canaux [104]. Par ailleurs, plus le nombre de sites acides est faible (plus le rapport Si/Al est élevé), plus la formation de « coke » est lente. Une diminution de la force acide, obtenue par exemple en opérant en présence d'eau, provoque une diminution de la vitesse de cokage [105]. Enfin, l'augmentation de la taille des cristallites de SAPO-34 se traduit par une augmentation de la vitesse de cokage [106]. Par conséquent, un grand effort a été consacré pour identifier ce « coke » formé, son emplacement et sa nature [107, 108].

4.4. Nature du « coke actif » : radicalaire ou cationique?

Dans tous les mécanismes proposés précédemment les intermédiaires réactionnels sont soit neutres ou soit cationiques en raison de la protonation du noyau aromatique par la zéolithe acide. Or, lors de l'adsorption de molécules organiques neutres, comme l'hexaméthylbenzène (HMB), par sublimation dans une zéolithe, un (bi)radical cation, comme l'hexaméthylbenzénium (HMB^{+••}), se forme par ionisation spontanée [109, 110].

L'hypothèse selon laquelle la transformation des alcools sur zéolithes protoniques a lieu au moins en partie selon un mécanisme radicalaire a été proposée pour l'éthanol par Madeira *et al.* [111] et plus récemment pour le méthanol par Kim *et al.* [112].

Très tôt, Zatorski et Krzyzanowski [113] ont proposé un mécanisme radicalaire pour la transformation du méthanol en hydrocarbures sur mordénites, sans toutefois apporter de preuves expérimentales. Plus récemment, Clark *et al.* [114] ayant détecté, par EPR, des radicaux libres lors de la transformation du diméthyléther sur HZSM-5, ils proposent que ceux-ci soient formés sur des centres paramagnétiques de cette zéolithe et que la première liaison C-C résulte du couplage direct de deux radicaux. Le triméthylbenzène et le tetraméthylbenzène ont déjà été considérées comme intermédiaires actifs pour la conversion de MTO sur HZSM-5 [104]. Cependant, une seule étude a confirmé, par EPR, la formation de cations radicalaires de triméthylbenzène pendant la conversion de MTO sur HZSM-5 phosphorisée [115].

Toutefois, la participation de radicaux dans la transformation d'hydrocarbures n'a jamais été démontrée. L'EPR *in situ* semble être une approche incontournable pour répondre à cette hypothèse. Ben Tayeb *et al.* ont montré par EPR *operando* que les radicaux aromatiques localisés dans les micropores, sont consommés lors de la réaction d'oligomérisation de l'éthylène à 350°C [116]. Madeira *et al.* ont amélioré les performances catalytique de la zéolithe HZSM-5(140) lors de la transformation de l'éthanol en hydrocarbures en imprégnant le catalyseur par un initiateur de radicaux (1-méthylnaphtalène) [117].

Afin de valider la participation des radicaux dans la transformation des alcools, des tests catalytiques en présence d'inhibiteurs de radicaux libres sont nécessaires ainsi qu'une caractérisation poussée du « coke » (nature, localisation, effet désactivant ...).

Conclusion

La transformation d'alcools (méthanol et éthanol) sur zéolithes acides conduit inévitablement à la formation de dépôts carbonés, usuellement appelés « coke », qui empoisonnent les sites actifs ou bloquent leur accès provoquant ainsi la désactivation du catalyseur. Alors qu'à basse température ($< 200^{\circ}\text{C}$), la composition du « coke » dépend du réactif et est dans le cas des alcools constitués d'oligomères, à haute température ($> 350^{\circ}\text{C}$), elle est déterminée par la taille et la forme des pores de la zéolithe et de leurs ouvertures. A cette température le « coke » est formé de composés polyaromatiques alkylés.

A l'heure actuelle, la grande majorité des études ont été consacrées à la transformation du méthanol en hydrocarbures (ou le procédé MTG). La plupart des études mécanistiques ont été effectuées sur la zéolithe ZSM-5 et les mécanismes réactionnels sont bien connus. Cependant, peu de données existent dans la littérature concernant la réaction de déshydratation/oligomérisation de l'éthanol. Il semble donc très important d'approfondir l'étude sur la transformation de l'éthanol en hydrocarbures (ou le procédé ETG) afin d'essayer de comprendre le phénomène de désactivation et d'appréhender le mécanisme dans cette réaction.

Des techniques physiques avancées couplées à la méthode d'analyse de « coke », développée au laboratoire de Poitiers, qui consiste à récupérer dans un solvant les composés organiques après dissolution de la zéolithe dans du HF, permettent de comprendre les mécanismes de croissance du « coke » et d'établir une « topographie » de ces molécules au sein de la structure zéolithique. Cependant, il est encore nécessaire de développer de nouvelles techniques permettant d'analyser directement et sélectivement les molécules de « coke » localisées à l'extérieur des micropores.

Les molécules de « coke » piégées dans les micropores de zéolithe sont relativement simples, elles sont constituées initialement de polyalkylbenzènes. Ces composés aromatiques ne sont pas inertes vis-à-vis des réactifs et par conséquent affectent d'une manière significative l'activité et la sélectivité du catalyseur. Ce « coke » qui est un poison pour le site protonique devient alors paradoxalement un site actif capable de convertir le méthanol et l'éthanol en hydrocarbures C_{3+} . Comme tous les sites catalytiques, il doit être accessible au réactif (Postulat de Taylor), et peut également se désactiver notamment par modification de sa structure et nature chimique (cationique et ou radicalaire). Il est important, pour améliorer la durée de vie de ces sites catalytiques, de comprendre leur mode de désactivation.

Références bibliographiques

- [1] Guisnet M, Gilson J-P. In: Zeolites for Cleaner Technologies. Catalytic Science series (Editor: Graham J Hutchings) Imperial College Press **2002**; 3:5.
- [2] Wadinger RL, Kerr GT, Rosinski EJ. Brevet US 3,308,069 (Mobil) 1967.
- [3] Dwyer G, Jenkin EE. Brevet **1976**; US 3,941,871.
- [4] Newsam JM, Treacy MMJ, Koetsier WT, Gruiter CB. Proceed R Soc London, A420 **1988**:375.
- [5] Higgins JB, LaPierre RB, Schlenker JL, Rohrman AC, Wood JD, Kerr GT, Rohrbaugh WJ. The framework topology of zeolite beta. Zeolites **1988**; 8:446-52.
- [6] Baerlocher C, Olson DH, Meier WM. Atlas of Zeolite Framework Type Elsevier, 6 juin **2001**, 308 pages.
- [7] de Jong KP, Mesters CMAM, Peferoen DGR, van Brugge PTM, de Groot C. Paraffin alkylation using zeolite catalysts in a slurry reactor: Chemical engineering principles to extend catalyst lifetime. Chemical Engineering Science **1996**; 51:2053-60.
- [8] Perego C, Ingallina P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes. Catalysis Today **2002**; 73:3-22.
- [9] Bellussi G, Pazzuconi G, Perego C, Girotti G, Terzoni G. Liquid-phase alkylation of benzene with light olefins catalyzed by β -zeolites. Journal of Catalysis **1995**; 157:227-34.
- [10] Marion P, Jacquot R, Ratton S, Guisnet M, Gilson JP. Zeolites for Cleaner Technologies (Eds.) **2002**; Imperial College Press:281.
- [11] Spagnol M, Gilbert L, Benazzi E, Marcilly C. Patent to Rhodia **1996**; WO9635655.
- [12] Creyghton EJ, Ganeshie SD, Downing RS, van Bekkum H. Chemical Communications **1995**:1859.
- [13] Akata B, Warzywoda J, Sacco Jr. A. Gas-phase Meerwein-Ponndorf-Verley reaction: correlation of the 3665 cm^{-1} IR band with the cis-alcohol selectivity. Journal of Catalysis **2004**; 222:397-403.
- [14] Rigutto MS, de Vries HJA, Magill SR, Hoefnagel AJ, van Bekkum H. Shape selectivity in the zeolite-catalyzed fischer indole synthesis. Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier, **1993**; 78:661-8.
- [15] Hoefnagel AJ, van Bekkum H. New zeolite-catalyzed ring-closure reaction of benzoic acid. Microporous and Mesoporous Materials **2000**; 35-36:155-61.

- [16] Brosius R, Gammon D, van Laar F, van Steen E, Sels B, Jacobs P. Vapour-phase synthesis of 2-methyl- and 4-methylquinoline over BEA* zeolites. *Journal of Catalysis* **2006**; 239:362-8.
- [17] Magnoux P, Rabearitsara A, Cerqueira HS. Influence of reaction temperature and crystallite size on HBEA zeolite deactivation by coke. *Applied Catalysis A: General* **2006**; 304:142-51.
- [18] Bonetto L, Cambor MA, Corma A, Perez-Pariente J. Optimization of zeolite- β in cracking catalysts influence of crystallite size. *Applied Catalysis A: General* **1992**; 82:37-50.
- [19] Chica A, Corma A. Hydroisomerization of pentane, hexane, and heptane for improving the octane number of gasoline. *Journal of Catalysis* **1999**; 187:167-76.
- [20] Jon H, Lu B, Oumi Y, Itabashi K, Sano T. Synthesis and thermal stability of beta zeolite using ammonium fluoride. *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**; 89:88-95.
- [21] Arribas MA, Martinez A. Simultaneous isomerization of n-heptane and saturation of benzene over Pt/Beta catalysts: The influence of zeolite crystal size on product selectivity and sulfur resistance. *Catalysis Today* **2001**; 65:117-22.
- [22] Landau MV, Vradman L, Valtchev V, Lezervant J, Liubich E, Talianker M. Hydrocracking of Heavy Vacuum Gas Oil with a Pt/H-beta- Al_2O_3 Catalyst: Effect of Zeolite Crystal Size in the Nanoscale Range. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**; 42:2773-82.
- [23] Kerr GT. *Pour la science* **1989**; 143:48-53.
- [24] Argauer RJ, Landolt GR. Brevet **1972**; US 3,702,886 (Mobil).
- [25] Stöcker M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**; 29:3-48.
- [26] Svelle S, Joensen F, Nerlov J, Olsbye U, Lillerud K-P, Kolboe S, Bjørgen M. Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes. *Journal of the American Chemical Society* **2006**; 128:14770-1.
- [27] Dessau RM. On the H-ZSM-5 catalyzed formation of ethylene from methanol or higher olefins. *Journal of Catalysis* **1986**; 99:111-6.
- [28] Bauer F, Chen W-H, Zhao Q, Freyer A, Liu S-B. Improvement of coke-induced selectivation of H-ZSM-5 during xylene isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**; 47:67-77.

- [29] Thibault-Starzyk F, Vimont A, Gilson J-P. 2D-COS IR study of coking in xylene isomerisation on H-MFI zeolite. *Catalysis Today* **2001**; 70:227-41.
- [30] Sazama P, Wichterlova B, Dedecek J, Tvaruzkova Z, Musilova Z, Palumbo L, Sklenak S, Gonsiorova O. FTIR and ^{27}Al MAS NMR analysis of the effect of framework Al- and Si-defects in micro- and micro-mesoporous H-ZSM-5 on conversion of methanol to hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**; 143:87-96.
- [31] Jang H-G, Min H-K, Lee JK, Hong SB, Seo G. SAPO-34 and ZSM-5 nanocrystals size effects on their catalysis of methanol-to-olefin reactions. *Applied Catalysis A: General* **2012**; 437-438:120-30.
- [32] Scurrrell MS. Factors affecting the selectivity of the aromatization of light alkanes on modified ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis* **1988**; 41:89-98.
- [33] Cerqueira HS, Magnoux P, Martin D, Guisnet M. Coke formation and coke profiles during the transformation of various reactants at 450°C over a USHY zeolite. *Applied Catalysis A: General* **2001**; 208:359-67.
- [34] Liu K, Fung SC, Ho TC, Rumschitzki DS. Identification of coke precursors in Heptane reforming with a multioutlet fixed-bed reactor and a novel vibrational microbalance. *Journal of Catalysis* **1997**; 169:455-68.
- [35] Bayraktar O, Kugler EL. Characterization of coke on equilibrium fluid catalytic cracking catalysts by temperature-programmed oxidation. *Applied Catalysis A: General* **2002**; 233:197-213.
- [36] Karge HG, Nießen W, Bludau H. In-situ FTIR measurements of diffusion in coking zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1996**; 146:339-49.
- [37] Karge HG, Boldingh EP. In-situ IR investigation of coke formation on dealuminated mordenite catalysts. *Catalysis Today* **1988**; 3:53-63.
- [38] Lange JP, Gutsze A, Allgeier J, Karge HG. Coke formation through the reaction of ethene over hydrogen mordenite: III. IR and ^{13}C -NMR studies. *Applied Catalysis* **1988**; 45:345-56.
- [39] Karge HG, Lsaniecki M, Ziolk M, Onyestyak G, Kiss A, Kleinschmit P, Siray M. UV-Visible spectroscopic investigations and related studies on coke formation over industrial H-ZSM-5-based catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier*, **1989**;49 :1327-37.
- [40] Meinhold RH, Bibby DM. ^{13}C CPMAS NMR study of coke formation on HZSM-5. *Zeolites* **1990**; 10:121-30.

- [41] Karge HG, Lange JP, Gutsze A, Laniecki M. Coke formation through the reaction of olefins over hydrogen mordenite: II. In situ EPR measurements under on-stream conditions. *Journal of Catalysis* **1988**; 114:144-52.
- [42] Karge HG. Chapter 14 Coke Formation on Zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier, **1991**; 58:531-70.
- [43] Magnoux P, Roger P, Canaff C, Fouché V, Gnep NS, Guisnet M. New Technique for the characterization of carbonaceous compounds responsible for zeolite deactivation. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1987**; 34:317-30.
- [44] Smit B, Maesen TLM. Towards a molecular understanding of shape selectivity. *Nature* **2008**; 451:671-8.
- [45] Holmes SM, Garforth A, Dwyer J. Pyrolysis GC-MS study of external coke composition on H-ZSM-5 zeolite catalysts. *Thermochimica Acta* **1997**; 294:57-64.
- [46] Michel D, Pruski M, Gerstein BC. NMR of petroleum cokes I: Relaxation studies and quantitative analysis of hydrogen by magnetic resonance. *Carbon* **1994**; 32:31-40.
- [47] Guisnet M, Ayrault P, Datka J. Acid properties of dealuminated mordenites studied by IR spectroscopy. 2. Concentration, acid strength and heterogeneity of OH groups. *Polish Journal of Chemistry* **1997**; 71:1455-61.
- [48] Guisnet M, Ayrault P, Datka J. Acid properties of mazzite zeolites studied by IR spectroscopy. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**; 20:283-91.
- [49] Andy P, Gnep NS, Guisnet M, Benazzi E, Travers C. Skeletal isomerization of n-butenes: II. Composition, mode of formation, and influence of coke deposits on the reaction mechanism. *Journal of Catalysis* **1998**; 173:322-32.
- [50] Bauer F, Chen WH, Bilz E, Freyer A, Sauerland V, Liu SB. Surface modification of nano-sized HZSM-5 and HFER by pre-coking and silanization. *Journal of Catalysis* **2007**; 251:258-70.
- [51] Pradhan AR, Wu JF, Jong SJ, Tsai TC, Liu SB. An ex situ methodology for characterization of coke by TGA and ¹³C CP-MAS NMR spectroscopy. *Applied Catalysis A: General* **1997**; 165:489-97.
- [52] Cerqueira HS, Ayrault P, Datka J, Magnoux P, Guisnet M. m-Xylene transformation over a USHY zeolite at 523 and 723 K: influence of coke deposits on activity, acidity, and porosity. *Journal of Catalysis* **2000**; 196:149-57.
- [53] Magnoux P, Cartraud P, Mignard S, Guisnet M. Coking, aging, and regeneration of zeolites: III. Comparison of the deactivation modes of H-mordenite, HZSM-5, and HY during n-Heptane cracking. *Journal of Catalysis* **1987**; 106:242-50.

- [54] Karge HG, Boldingh E. Spectroscopic investigations on deactivation of zeolite catalysts during reactions of olefins. *Catalysis Today* **1988**; 3:379-86.
- [55] Nock A, Rudham R. Enhanced cracking activity of dealuminated Y zeolites. *Zeolites* **1987**; 7:481-4.
- [56] Guisnet M, Magnoux P. Organic chemistry of coke formation. *Applied Catalysis A: General* **2001**; 212:83-96.
- [57] Guisnet M, Costa L, Ribeiro FR. Prevention of zeolite deactivation by coking. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2009**; 305:69-83.
- [58] Guisnet M, Ribeiro FR. In: *Les Zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse* (Eds) **2006**; Chap6:102.
- [59] Guisnet M, Magnoux P. Deactivation by coking of zeolite catalysts. Prevention of deactivation. Optimal conditions for regeneration. *Catalysis Today* **1997**; 36:477-83.
- [60] Guisnet M, Ribeiro FR. In: *Les Zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse* (Eds) **2006**; Chap6:89.
- [61] Guisnet M, Ribeiro FR. In: *Deactivation and Regeneration of zeolite catalysts*. Imperial College Press. **2010**; Chap11:195.
- [62] Froment GF, Dehertog WJH, Marchi AJ. In: *Zeolite Catalysis in the conversion of methanol into Olefins*. *Catalysis* **1992**; 9 (ChapI):1-64.
- [63] Inui T. In: *Shape Selective Catalysis, American Chemical Society Symposium Series 738* (C Song, JM Garcés, Y Sugi Eds) **2000**; Chap8:115.
- [64] Guisnet M. "Coke" molecules trapped in the micropores of zeolites as active species in hydrocarbon transformations. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2002**; 182-183:367-82.
- [65] Chen Ny, Garwood WE, Dwyer FG. In: *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications, Chemical Industries* **1989**; Marcel Dekker:New York. 36.
- [66] Olson DH, Haag WO. Structure-selectivity relationship in Xylene isomerization and selective Toluene disproportionation. *Catalytic Materials: Relationship Between Structure and Reactivity: American Chemical Society* **1984**; 248:275-307.
- [67] http://www.wirena.org/DocumentDownloads/Publications/IRENA-ETSAP%20Tech%20Brief%20I08%20Production_of_Bio-methanol.pdf.
- [68] Ren T, Patel MK, Blok K. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy* **2008**; 33:817-33.
- [69] http://sfpin2p3fr/Debat/debat_energie/websfp/PrixetCoutshtm.
- [70] Methanol Intitute MI. *Global Methanol Capacity* **2010**.

- [71] Tabak SA, Yurchak S. Conversion of methanol over ZSM-5 to fuels and chemicals. *Catalysis Today* **1990**; 6:307-27.
- [72] Focus on Catalysts **2006**; 11:5.
- [73] Ballerini D, Casanave D, Forestière A, Lacombe S, Montagne X. L'éthanol et l'ETBE. In : *Les Biocarburants : Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement* (IFP Publications) **2006**; Chap2:348.
- [74] Johansson R, Hruba S, Rass-Hansen J, Christensen C. The Hydrocarbon Pool in Ethanol-to-Gasoline over HZSM-5 catalysts. *Catalysis Letters* **2009**; 127:1-6.
- [75] Chang CD, Silvestri AJ. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis* **1977**; 47:249-59.
- [76] Chang CD. *Catalysis Reviews, Science and Engineering* **1983**; 25:1.
- [77] Chu CTW, Chang CD. Methanol conversion to olefins over ZSM-5: II. Olefin distribution. *Journal of Catalysis* **1984**; 86:297-300.
- [78] Chang CD. *Catalysis Reviews. Science and Engineering* **1984**; 26:323.
- [79] Guisnet M, Magnoux P. Coking and deactivation of zeolites: Influence of the Pore Structure. *Applied Catalysis* **1989**; 54:1-27.
- [80] Guisnet M, Magnoux P, Canaff C. in: R Setton (Ed), *Chemical reactions in organic and inorganic constrained it systems*. Reidel Publishing, Dordrecht **1986**.
- [81] Kolboe S. Hydrocarbon formation from methanol/dimethyl ether over protonated zeolites and molecular sieves. New insights from recent experiments. *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier* **1993**; 75:449-61.
- [82] Kolboe S. 24-P-18-Studies of the methanol to hydrocarbons reaction using isotopic labelling. Mounting evidence for a hydrocarbon pool mechanism. *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier* **2001**; 135:275.
- [83] Bjørgen M, Akyalcin S, Olsbye U, Benard S, Kolboe S, Svelle S. Methanol to hydrocarbons over large cavity zeolites: Toward a unified description of catalyst deactivation and the reaction mechanism. *Journal of Catalysis* **2004**; 275:170-80.
- [84] Bjørgen M, Olsbye U, Petersen D, Kolboe S. The methanol-to-hydrocarbons reaction: insight into the reaction mechanism from [¹²C]benzene and [¹³C]methanol coreactions over zeolite H-beta. *Journal of Catalysis* **2004**; 221:1-10.
- [85] Bjørgen M, Olsbye U, Svelle S, Kolboe S. Conversion of methanol to hydrocarbons: the reactions of the heptamethylbenzenium cation over zeolite H-Beta. *Catalysis Letters* **2004**; 93:37-40.

- [86] Bleken F, Skistad W, Barbera K, Kustova M, Bordiga S, Beato P, Lillerud KP, Svelle S, Olsbye U. Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**; 13:2539-49.
- [87] Svelle S, Olsbye U, Joensen F, Bjørgen M. Conversion of methanol to alkenes over medium- and large-Pore acidic zeolites: steric manipulation of the reaction intermediates governs the Ethene/Propene product selectivity. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**; 111:17981-4.
- [88] Olsbye U, Bjørgen M, Svelle S, Lillerud K-P, Kolboe S. Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction. *Catalysis Today* **2005**; 106:108-11.
- [89] Olsbye U, Svelle S, Bjørgen M, Beato P, Janssens TVW, Joensen F, Bordiga S, Lillerud KP. Conversion of methanol to hydrocarbons: how zeolite cavity and pore size controls product selectivity. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**; 51:5810-31.
- [90] Schulz H, Wei M. Deactivation and thermal regeneration of zeolite HZSM-5 for methanol conversion at low temperature (260–290°C). *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**; 29:205-18.
- [91] Vedrine JC, Dejaifive P, Garbowski ED, Derouane EG. In : *Catalysis by Zeolites* (Imelik B et al, Eds), *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier **1980**; 5:29-37.
- [92] Chang CD, Lang WH, Bell WK. In: *Catalysis of Organic Reactions* (WR Moser, Ed) **1981**; Marcel Dekker:73-94.
- [93] Chang CD. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (G Ertl, H Knözinger, J Weitkamp Eds) VCH **1997**; 4 (Chap3.7):1894-908.
- [94] Rabo JA, Schoonover MW. Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis. *Applied Catalysis A: General* **2001**; 222:261-75.
- [95] Chen NY, Reagan WJ. Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis* **1979**; 59:123-9.
- [96] Dessau RM, LaPierre RB. On the mechanism of methanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5. *Journal of Catalysis* **1982**; 78:136-41.
- [97] Cormerais FX. Thèse, Université de Poitiers - France **1981**.
- [98] Dahl IM, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: 2. Isotopic labeling studies of the co-reaction of propene and methanol. *Journal of Catalysis* **1996**; 161:304-9.

- [99] Dahl IM, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: I. Isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol. *Journal of Catalysis* **1994**; 149:458-64.
- [100] Dahl I, Kolboe S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34. *Catalysis Letters* **1993**; 20:329-36.
- [101] Sullivan RF, Egan CJ, Langlois GE, Sieg RP. A new reaction that occurs in the hydrocracking of certain aromatic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **1961**; 83:1156-60.
- [102] Haw JF, Song W, Marcus DM, Nicholas JB. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis. *Accounts of Chemical Research* **2003**; 36:317-26.
- [103] Guisnet M, Ribeiro FR. In: *Les Zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse* (Eds) **2006**; Chap2:30.
- [104] Bjørgen M, Svelle S, Joensen F, Nerlov J, Kolboe S, Bonino F, Palumbo L, Bordiga S, Olsbye U. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species. *Journal of Catalysis* **2007**; 249:195-207.
- [105] Marchi AJ, Froment GF. Catalytic conversion of methanol to light alkenes on SAPO molecular sieves. *Applied Catalysis* **1991**; 71:139-52.
- [106] Guisnet M, Magnoux P, Martin D, Bartholomew CH, Fuentes GA. Roles of acidity and pore structure in the deactivation of zeolites by carbonaceous deposits. *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier*, **1997**; 111:1-19.
- [107] Pinard L, Bichon P, Popov A, Lemberon JL, Canaff C, Maugé F, Bazin P, S.-Aguiar EF, Magnoux P. Identification of the carbonaceous compounds present on a deactivated cobalt based Fischer-Tropsch catalyst resistant to "rejuvenation treatment". *Applied Catalysis A: General* **2011**; 406:73-80.
- [108] Asachenko EV, Rodina OV, Ordonskii VV, Gur'ev YV, Ivanova II. Specifics of the deactivation of acid and zinc-containing propane aromatization catalysts. *Petroleum Chemistry* **2008**; 48:100-4.
- [109] Corio PL, Shih S. Aromatic radical cation formation on catalytic materials. *Journal of Catalysis* **1970**; 18:126-9.
- [110] Corio PL, Shih S. Electron spin resonance studies of adsorbed alkene molecules on synthetic zeolites. Cation radicals of tetramethylethylene and cyclopentene. *The Journal of Physical Chemistry* **1971**; 75:3475-8.

- [111] Madeira FF, Gnep NS, Magnoux P, Vezin H, Maury S, Cadran N. Mechanistic insights on the ethanol transformation into hydrocarbons over HZSM-5 zeolite. *Chemical Engineering Journal* **2010**; 161:403-8.
- [112] Kim SJ, Jang H-G, Lee JK, Min H-K, Hong SB, Seo G. Direct observation of hexamethylbenzenium radical cations generated during zeolite methanol-to-olefin catalysis: an ESR study. *Chemical Communications* **2011**; 47:9498-500.
- [113] Zatorski W, Krzyzanowski S. *Acta Physica Chemica* **1978**; 29:347.
- [114] Clarke JKA, Darcy R, Hegarty BF, O'Donoghue E, Amir-Ebrahimi V, Rooney JJ. Free radicals in dimethyl ether on H-ZSM-5 zeolite. A novel dimension of heterogeneous catalysis. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1986**; 0:425-6.
- [115] Jang H-G, Min H-K, Hong SB, Seo G. Tetramethylbenzenium radical cations as major active intermediates of methanol-to-olefin conversions over phosphorous-modified HZSM-5 zeolites. *Journal of Catalysis* **2013**; 299:240-8.
- [116] Ben Tayeb K, Pinard L, Touati N, Vezin H, Maury S, Delpoux O. Ethanol transformation into higher hydrocarbons over HZSM-5 zeolite: Direct detection of radical species by in situ EPR spectroscopy. *Catalysis Communications* **2012**; 27:119-23.
- [117] Madeira FF. Compréhension du mécanisme réactionnel de la déshydratation / oligomérisation de l'éthanol en une étape sur catalyseurs solides et étude de leur désactivation. Thèse, Université de Poitiers - France **2009**.

Chapitre II

Partie Expérimentale

Table de matières

1. Transformation des alcools en hydrocarbures	56
1.1. Conditions standards	56
1.2. Appareillage	56
1.3. Interprétation des résultats	58
1.3.1. Système analytique	58
1.3.2. Exploitation	61
2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs frais et cokés	62
2.1. Quantité et nature du « coke »	62
2.1.1. Taux de carbone.....	62
2.1.2. Nature radicalaire du « coke »	63
<i>a) Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue (CW)</i>	63
<i>b) Résonance Paramagnétique Electronique en onde pulsée (P)</i>	64
2.2. Effet désactivant des molécules du « coke » sur :	65
2.2.1. Propriétés texturales	65
<i>a) Procédure expérimentale</i>	65
<i>b) Exploitation des résultats</i>	65
2.2.2. Empoisonnement des sites acides.....	66
<i>a) Procédure expérimentale</i>	66
<i>b) Exploitation des résultats</i>	67
2.3. Composition chimique du « coke »	68
2.3.1. Extraction du « coke » soluble en surface externe.....	68
2.3.2. Extraction de la totalité du « coke » soluble.....	69
2.4. Identification du « coke » soluble par GC-MS	69
2.5. Etude approfondie du « coke » par une nouvelle technique : la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF)	70
2.5.1. Analyse du « macro-coke soluble » par la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI)	72
<i>a) Préparation de l'échantillon</i>	72
<i>b) Analyse et acquisition du spectre</i>	72
2.5.2. Caractérisation directe du « macro-coke externe » par la désorption-ionisation (LDI)..	73
2.5.3. La quantification du « coke » par la spectrométrie de masse à temps de vol est-elle possible ? Et quelle est l'avantage de cette dernière ?.....	74
3. Localisation du « coke » par modélisation moléculaire	74
3.1. Champ de forces	74
3.2. Modélisation de l'adsorption : méthode « Monte Carlo »	75
3.3. Caractéristiques des zéolithes étudiées	76
Références bibliographiques	77

1. Transformation des alcools en hydrocarbures

1.1. Conditions standards

Les tests catalytiques sont menés à 350°C sous une pression totale de 30 bar. Le réactif liquide est dilué dans l'azote et son débit est calculé afin d'obtenir un rapport molaire N₂/Alcool égal à 4. Le **Tableau II.1** résume les conditions opératoires standards utilisées.

Tableau II.1. Conditions opératoires pour les tests catalytiques

Conditions opératoires standards	
Température (°C)	350
Pression totale (bar)	30
Masse de catalyseur (g)	0,3
Débit d'azote (L/h)	3,3
N ₂ /EtOH (molaire)	4
V.V.H (h ⁻¹)*	5,26

* Vitesse Volumique Horaire

1.2. Appareillage

Le dispositif expérimental (**Schéma II.1**) est composé de quatre parties : le réacteur, le système de chauffage, le circuit d'alimentation en réactifs liquides et gazeux et le système de condensation des produits.

La mesure de l'activité catalytique est effectuée dans un réacteur dynamique à lit fixe en flux descendant. Le réacteur est un tube en acier inoxydable dont les caractéristiques sont les suivantes : 40 cm de longueur, 1,72 cm de diamètre extérieur, 1,26 cm de diamètre intérieur et 250 bar de pression d'essai. L'extrémité inférieure du réacteur est équipée d'un puits thermométrique permettant de mesurer précisément la température au centre du lit catalytique. Afin de limiter les passages préférentiels, d'éviter les limitations diffusionnelles et d'assurer un mélange homogène, le lit catalytique constitué de grains de catalyseur compris entre 0,2 et 0,4 mm est placé entre deux couches de billes de verre (**Schéma II.2**). Il est à noter que dans le cas des tests avec la zéolithe HZSM-5, le catalyseur est dilué avec du carborundum dans les proportions 0,3g/1,7g. Pour tous les tests catalytiques, 0,3 g de catalyseur sont placés au centre du lit catalytique puis activés à 500°C sous azote pendant 2 h.

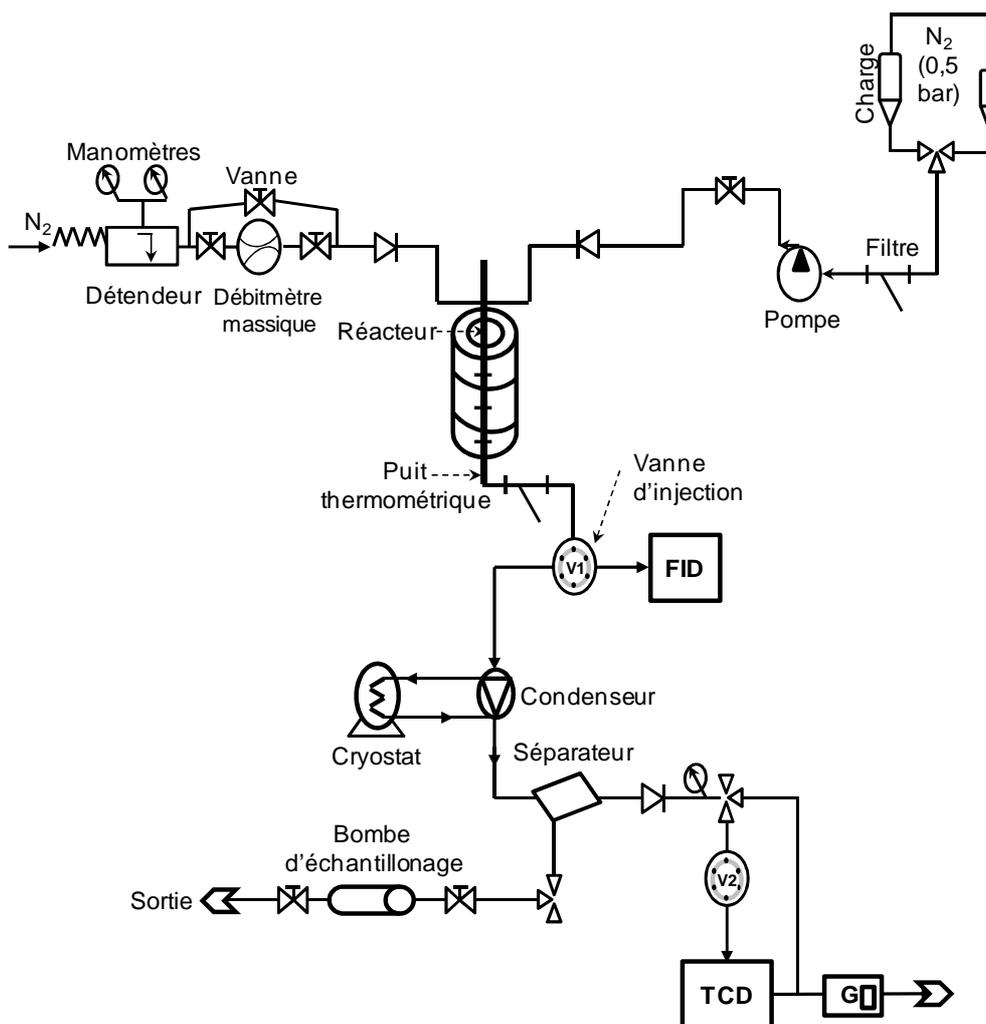


Schéma II.1 – Dispositif expérimental

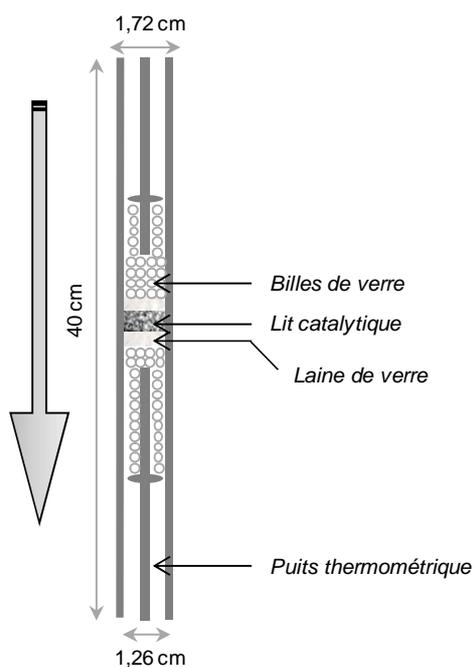


Schéma II.2 – Vue en coupe du réacteur chargé

Le chauffage est assuré par trois paires de demi-coquilles chauffantes VINCI, équipées de thermocouples reliés à des régulateurs électroniques qui gèrent la consigne et dans certains cas permettent de couper l'alimentation du montage si les écarts de températures sont trop importants.

L'alimentation en gaz, principalement N₂, est effectuée directement depuis des bouteilles (Pureté > 99,9999 % ; Air Liquide). Les pressions sont détendues à 40 bar à l'entrée du montage et les débits sont contrôlés par des débitmètres massiques "Brooks 5850TR". Les réactifs liquides stockés dans une burette, maintenue sous pression d'azote (0,5 bar), sont injectés dans le réacteur à l'aide d'une pompe HPLC "Gilson 307".

Le méthanol (Pureté > 99,8 % ; "Sigma Aldrich"), l'éthanol (Pureté = 96 % V/V ; "Carlos Erba"), le 2-propanol (Pureté ≥ 99,5 % ; "Sigma Aldrich") et le butan-1-ol (Pureté > 99 % ; "Carlos Erba") sont utilisés sans purification préalable. Lors des tests d'empoisonnement des radicaux, l'hydroquinone (Pureté ~ 99,5 % ; "Acros Organics"), est diluée dans les alcools.

La ligne qui relie la sortie du réacteur au système d'injection "online" est constituée de 2 vannes d'injection 6 voies de type "VALCO". Afin d'éviter une possible condensation des produits, toutes les lignes en sortie du réacteur sont chauffées à 290°C, les vannes à 300°C. Les vannes en position chargement permettent une circulation des effluents dans la boucle d'injection puis dans un séparateur gaz/liquide maintenu à 0°C par un cryostat de type "Minichiller Hüber". Les gaz non condensables sont envoyés à l'extérieur via le déverseur "Brooks 5866" qui permet de réguler la pression de réaction. Le basculement des vannes (V1 et V2) en position injection conduit à un balayage des boucles d'échantillonnage par le gaz vecteur du chromatographe permettant ainsi une analyse en ligne.

1.3. Interprétation des résultats

1.3.1. Système analytique

Les produits de réaction sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type "Varian 3800" équipé de 2 détecteurs, un détecteur à ionisation de flamme (en anglais *Flame Ionization Detector* ou FID) pour l'analyse des composés organiques (alcools, diméthyléther, diéthyléther et hydrocarbures), et un détecteur à conductivité thermique (en anglais *Thermal Conductivity Detector* ou TCD) pour l'analyse des gaz (monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO₂), azote (N₂), méthane (CH₄) et oxygène (O₂)). L'injection est effectuée en ligne et en parallèle sur les deux détecteurs. Afin d'analyser les

produits organiques, la charge est séparée sur une colonne capillaire de type PONA dont les caractéristiques sont présentées **Tableau II.2**. La séparation des gaz est réalisée par un passage sur une colonne double montée en parallèle (**Tableau II.2**). La programmation de la température du four et les conditions d'analyses pour les détecteurs sont reportées **Schéma II.3** et **Tableau II.3**. Il est à noter que la température relativement basse (20°C) du début d'analyse permet d'obtenir une bonne séparation des produits légers comme l'éthylène, l'éthane, le propène, le propane, l'iso(n)-butane, l'iso(n)-butène, l'iso(n)-pentane, l'iso(n)-pentène, les alcools légers (méthanol et éthanol), le diméthyléther et le diéthyléther. Cette température est obtenue grâce à un système de cryogénie avec de l'azote liquide.

Tableau II.2. Caractéristiques des colonnes

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

Tableau II.3. Conditions d'analyse

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

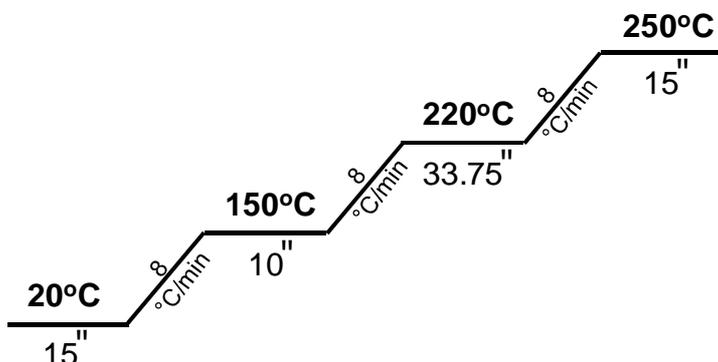
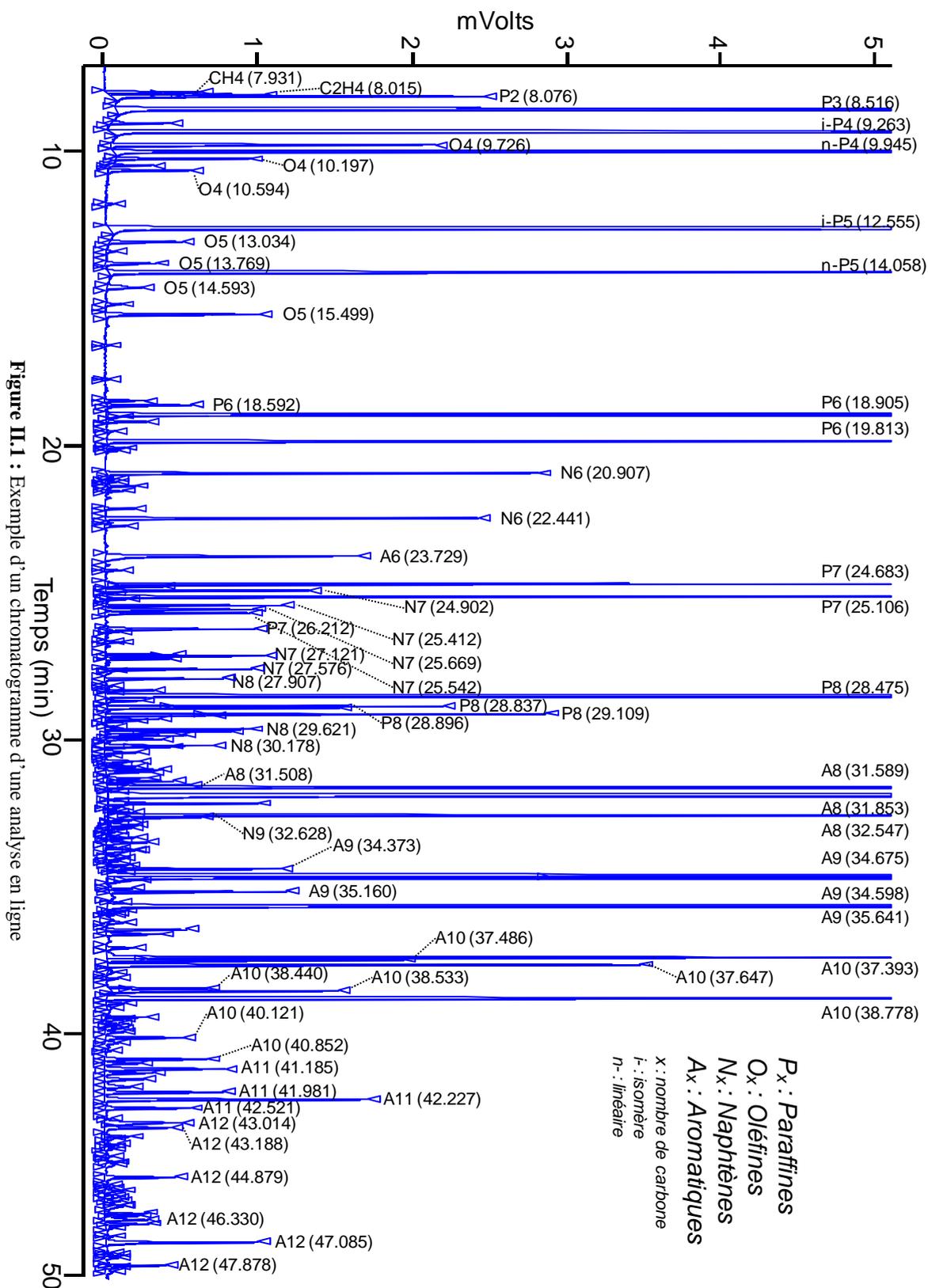


Schéma II.3 – Programmation de la température de chauffage du four du chromatographe



La **Figure II.1** est un exemple d'un chromatogramme d'une analyse en ligne. Tous les pics ont été au préalable identifiés par GC-MS.

1.3.2. Exploitation

Pour les calculs des rendements en hydrocarbures, nous avons admis que les aires des pics chromatographiques sont proportionnels au nombre d'atomes de carbone des composés détectés et à leurs concentrations massiques dans le mélange.

La conversion (X) est donnée par la relation suivante :

$$X(\%) = 100 - 100 * \frac{100 \times a_r}{\sum a_r + a_i} \quad (\text{Equation 1})$$

où a_r représente l'aire du pic correspondant au réactif et a_i représente l'aire du pic attribué au composé i .

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

$$X_i (\text{mol. \%}) = 100 * \frac{\frac{a_i}{M_i \times nC_i}}{\sum \frac{a_i}{M_i \times nC_i}} \quad (\text{Equation 2})$$

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

Les sélectivités (S_i) massiques sont données par la formule suivante :

$$S_i (\text{pds. \%}) = \frac{\text{Rendements (pds.\%)}_i}{\text{conversion}} \cdot 100 \quad (\text{Equation 3})$$

2. Méthodes de caractérisation des catalyseurs frais et cokés

Le Schéma II.4 résume les méthodes d'analyses et de traitements appliqués sur les échantillons de zéolithes cokées afin d'étudier en détail la structure, la nature, la composition et la distribution en masse du « coke » formé lors de la transformation des alcools (méthanol et éthanol) en hydrocarbures.

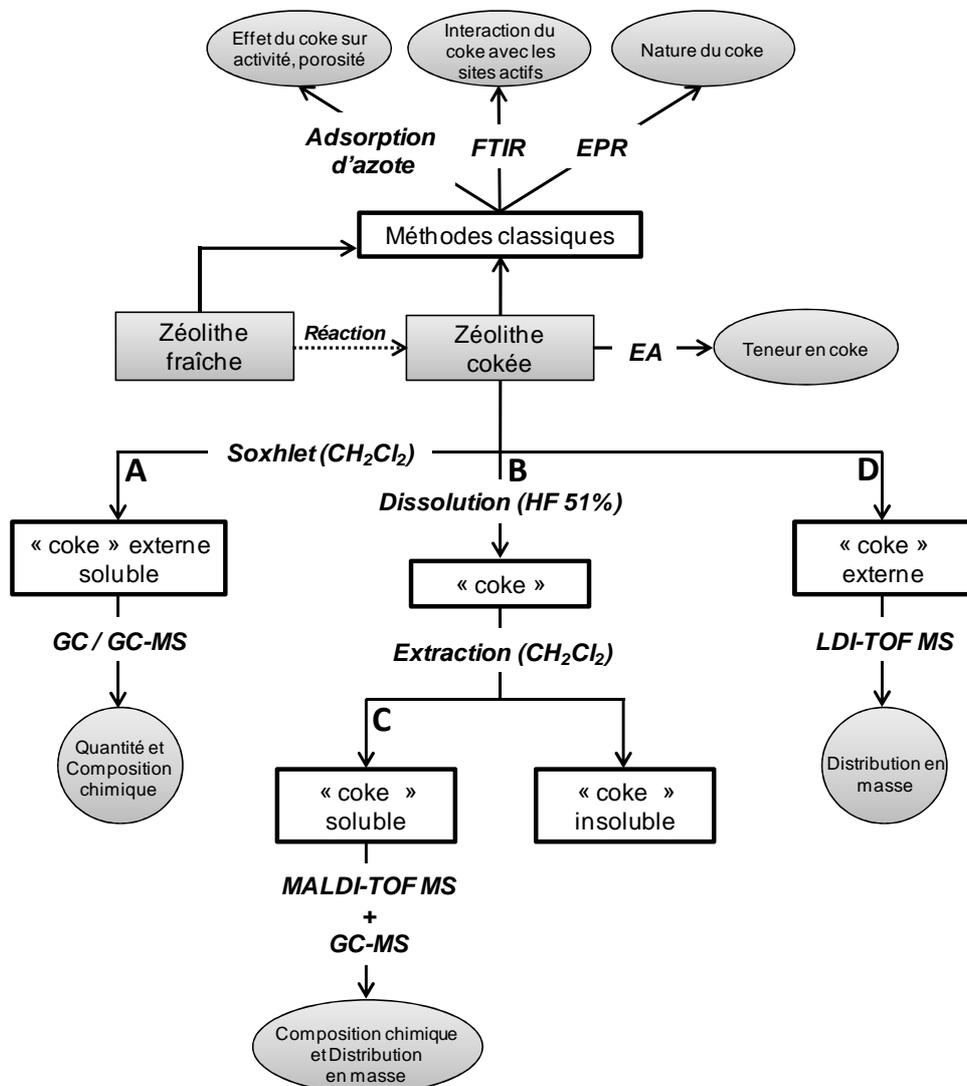


Schéma II.4 – Méthodes de caractérisation du catalyseur frais, du catalyseur coké et du « coke », et informations obtenues

2.1. Quantité et nature du « coke »

2.1.1. Taux de carbone

L'analyse élémentaire (EA) des catalyseurs désactivés permet de connaître la quantité d'espèces désactivantes présentes et de préciser leur nature. Cette méthode classique d'analyse élémentaire, basée sur la combustion des catalyseurs désactivés avec analyse quantitative des produits, permet d'obtenir aisément les teneurs en C, H, N et S. Ainsi, la

teneur en carbone est mesurée par combustion totale sous oxygène, à 1020°C, dans un analyseur "Thermoquest NA 2100". Les effluents gazeux sont envoyés sous hélium, via un tube en téflon, dans la colonne d'un chromatographe en phase gazeuse muni d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD), et couplé à un ordinateur. Les résultats sont traités par la méthode "EAGER 200".

2.1.2. Nature radicalaire du « coke »

La **résonance paramagnétique électronique** (en anglais *Electron Paramagnetic Resonance* ou EPR) consiste en l'étude de molécules contenant des électrons non appariés par observation des champs magnétiques pour lesquels ces électrons entrent en résonance avec une radiation monochromatique [1, 2]. C'est une technique relativement sensible (10^{13} spins. $G^{-1}.cm^{-3}$) pour déterminer les propriétés paramagnétiques d'un échantillon.

a) Résonance Paramagnétique Electronique en onde continue (CW)

La technique EPR en onde continue (en anglais *Continuous Wave* ou CW) est utilisée pour déterminer le nombre de spins d'un catalyseur coké. Ainsi, l'existence et la quantification des radicaux sont obtenues grâce à la **résonance paramagnétique électronique en onde continue** (EPR-CW selon l'acronyme anglais). Ces expériences sont réalisées sur un spectromètre "Bruker ELEXSYS 500-FT" en bande X. Les spectres sont enregistrés à une fréquence du champ de modulation de 100 KHz, une fréquence micro-onde de 9,8 GHz, avec une amplitude de modulation de 2 G et une puissance micro-onde de 1,6 mW, qui correspondent aux conditions de non-saturation. On évalue la quantité totale de spins (N) dans l'échantillon par comparaison à une autre quantité connue, d'une substance de référence (utilisation du "Weak Pitch de Bruker", $N = 1,29.10^{13}$ spins. g^{-1}), dont on mesure l'intensité EPR sous les mêmes conditions expérimentales (ex. **Figure II.2**). En effet, l'intensité du signal est proportionnelle au nombre total de spins de l'échantillon. L'un des inconvénients de l'EPR-CW est son manque de résolution, notamment à cause des effets d'anisotropie. Pour cette raison, l'EPR en onde pulsée est utilisée comme technique complémentaire.

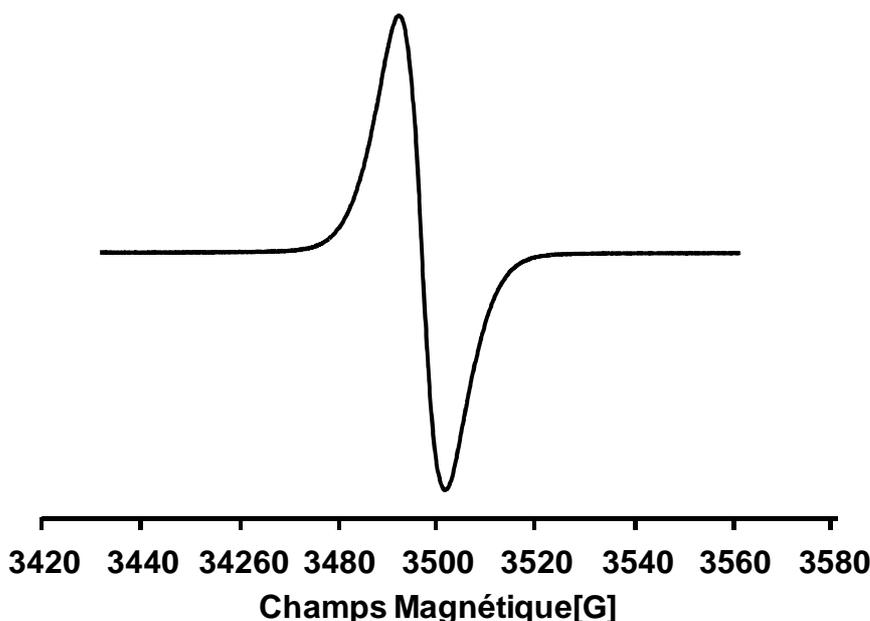


Figure II.2 : Spectre EPR-CW d'un catalyseur coké

b) Résonance Paramagnétique Electronique en onde pulsée (P)

Il existe également la technique spectroscopique de **résonance paramagnétique électronique en onde pulsée**, désignée par P-EPR selon l'acronyme anglophone, qui est très sensible à l'environnement local de l'espèce paramagnétique, permettant de dévoiler la structure moléculaire proche de l'électron non-apparié. L'avantage de cette technique est de combiner la résolution de la résonance magnétique nucléaire (NMR selon l'acronyme anglais) avec la sensibilité de l'EPR. Cette technique repose sur le fait que la raie EPR soit inhomogène, c'est-à-dire composée d'un ensemble de paquets de spins qui peuvent être refocalisés pour donner un écho de spin. Les expériences de P-EPR sont réalisées sur le même spectromètre "*Bruker ELEXSYS E580*" opérant aussi en bande X. Les expériences "*echo field sweep*" sont effectuées en appliquant la séquence $\pi/2-\tau-\pi$, séparée d'un temps τ , dans le but de séparer les différentes espèces radicalaires par l'effet du temps de relaxation T_2 (spin-spin). Les expériences P-EPR sont réalisées en utilisant la séquence HYSORE (pour *Hyperfine Sublevel Correlation Spectroscopy*) de quatre impulsions ($\pi/2-\pi/2-\pi-\pi/2$). Une seconde technique a été utilisée pour déterminer la distance séparant deux ou plusieurs centres paramagnétiques. Ces expériences sont réalisées en utilisant la séquence DEER (pour *Double Electron Electron Resonance*) de quatre impulsions ($(\pi/2)\nu_1-\tau_1-(\pi)\nu_1-\tau-(\pi)\nu_2-(\tau_1 + \tau_2)-\tau-(\pi)\nu_1-\tau_2$ -écho) [3]. Le traitement du signal est obtenu en utilisant le logiciel "*DeerAnalysis2011*" sous Matlab [4]. La régularisation de Tikhonov est appliquée pour obtenir les distributions de distance [5].

2.2. Effet désactivant des molécules du « coke » sur :

2.2.1. Propriétés texturales

L'adsorption d'azote est utilisée pour quantifier les volumes poreux, les surfaces externes et les surfaces BET des zéolithes fraîches et cokées.

a) Procédure expérimentale

Tout d'abord, les échantillons à analyser sont traités *in situ*, sous vide primaire puis sous vide secondaire, afin d'éliminer l'eau et les impuretés adsorbées dans les pores du catalyseur. Les programmes de températures choisis sont détaillés **Schéma II.5**. Les isothermes d'adsorption d'azote à -196°C sont établies à l'aide d'un appareil "Micromeritics ASAP 2010" par injections automatiques d'azote. La gestion de la mesure est assistée par un ordinateur, 52 mesures sont effectuées à des valeurs de pression relative d'azote P/P_0 variant entre 0 et 1.

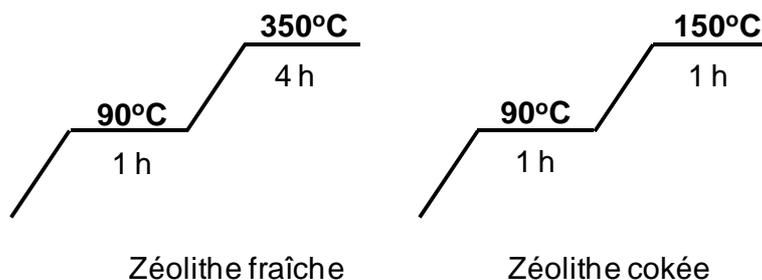


Schéma II.5 – Programmation de température du traitement de l'échantillon avant l'analyse de physisorption à l'azote

b) Exploitation des résultats

Les calculs des surfaces spécifiques sont effectués selon la formule de BET (pour Brunauer Emmett Teller) [6] basée sur les hypothèses et la formule de Langmuir [7]. Le volume microporeux des échantillons testés est déterminé par la méthode du t -plot et calculé à partir de l'Equation 4 de Dubinin-Raduskevitch [8].

$$\log V = \log V_0 - 0,4343 B \log^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad \text{Equation 4}$$

La valeur du volume microporeux est donnée par l'extrapolation à l'origine de la tangente au premier plateau de la courbe, comme indiqué sur la **Figure II.3**. Le volume mésoporeux est obtenu par différence entre le volume poreux total (à $P/P_0 = 0,97$) et le volume microporeux. Enfin, la surface externe des échantillons est estimée à partir du t -plot [9] et sa valeur est obtenue à partir de la pente de la tangente à la courbe tracée sur la **Figure II.3**.

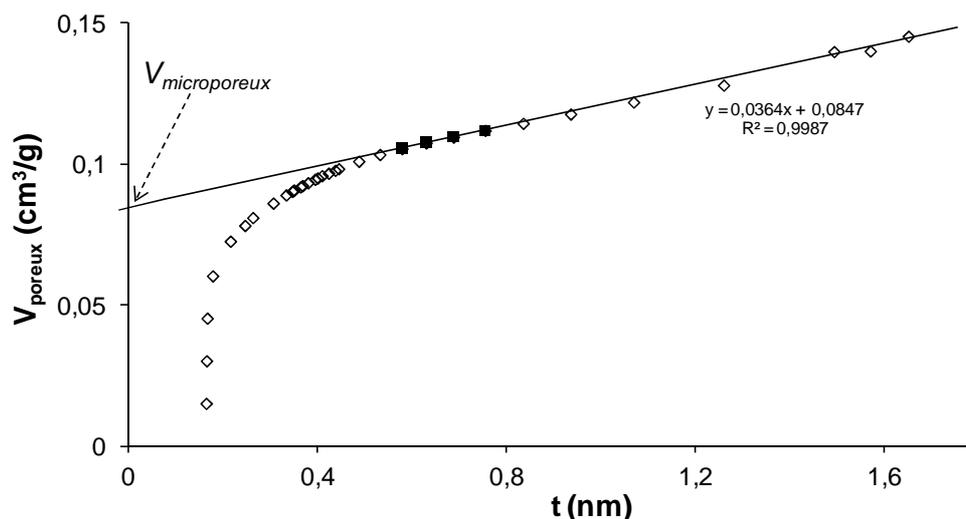


Figure II.3 : Détermination du volume microporeux par la méthode du t -plot

2.2.2. Empoisonnement des sites acides

Cette technique est utilisée pour déterminer l'acidité des catalyseurs zéolithiques par **thermodésorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge**. Il s'agit de quantifier le nombre et la nature des sites acides initiaux (PyH^+ de Brønsted et PyL de Lewis) sur les catalyseurs frais, et le nombre de sites acides résiduels sur les catalyseurs désactivés (**Schéma II.4**).

a) Procédure expérimentale

Une pastille du catalyseur frais (environ 10 mg), de 16 mm de diamètre et de 2 cm² de surface, est préparée à l'aide d'une presse hydraulique (0,5 tonnes.cm⁻²). Elle est ensuite prétraitée pendant une nuit à 450°C (2 °C.min⁻¹) sous air (~ 100 mL.min⁻¹) puis refroidie jusqu'à 400°C sous vide secondaire (8.10⁻³ Pa) pendant une heure. Dans le cas des catalyseurs cokés, le prétraitement s'effectue pendant deux heures à une température inférieure à 100°C. Le montage permettant la mesure de l'acidité par **adsorption de pyridine** est représenté **Schéma II.6**. Ce montage est composé d'un spectromètre et d'un banc à vide qui permet d'injecter des quantités déterminées de pyridine sur le catalyseur prétraité.

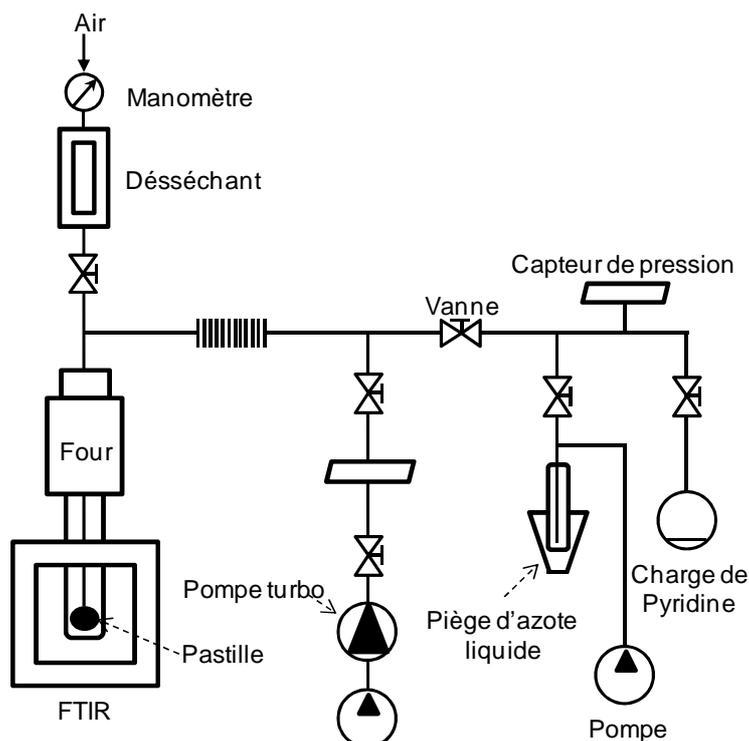


Schéma II.6 – Montage de thermosorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge

Grâce à un spectromètre à transformée de Fourier "Nexus NICOLET", équipé d'un détecteur DTGS (pour *Deuterium TriGlyceride Sulfur*) et d'un diviseur de faisceau au KBr (résolution 2 cm^{-1} , 64 scans), le spectre de référence (pris juste après l'activation du catalyseur), le spectre obtenu après injection de pyridine et les autres spectres obtenus après traitement d'élimination de pyridine physisorbées (à 150, 250, 350 et 450°C) sont enregistrés dans la région $1300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. La molécule de pyridine est adsorbée sur les sites acides du catalyseur (frais ou coké) par injection de 2 mbar à 150°C pendant 10 minutes. L'excès de pyridine ainsi que la fraction physisorbée est éliminée par un traitement pendant une heure sous vide secondaire à la même température.

b) Exploitation des résultats

La chimisorption de pyridine sur les sites acides de Brønsted (formation d'ions pyridinium, PyH^+) et sur les sites acides de Lewis (coordination, PyL) se traduit par l'apparition de bandes caractéristiques dans la région $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (**Figure II.4**). Les quantités de sites acides de Brønsted et de Lewis sont déterminées par intégration des bandes caractéristiques en utilisant les coefficients d'extinction préalablement déterminés au laboratoire, soit $1,13$ et $1,28\text{ cm}^2 \cdot \mu\text{mol}^{-1}$ [10].

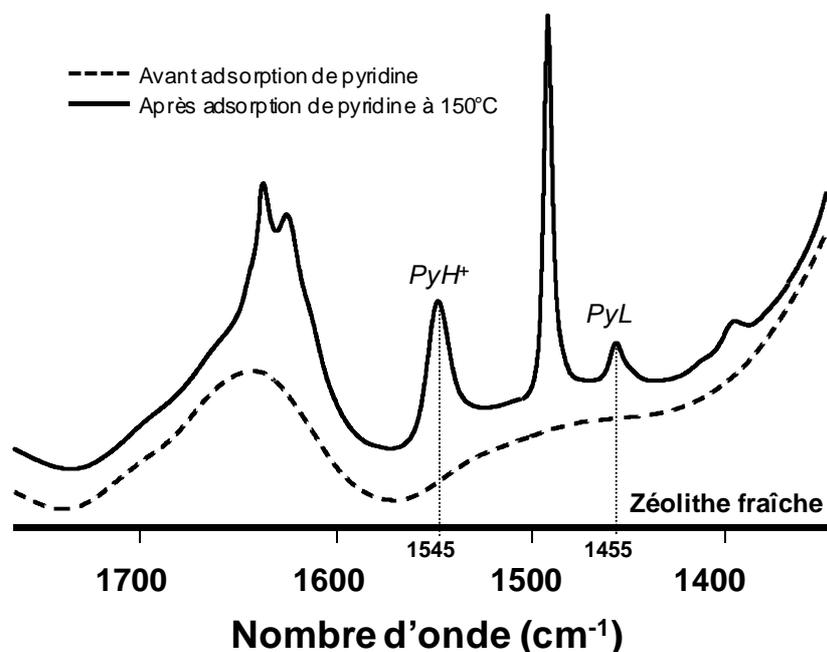


Figure II.4 : Spectres IR de la zéolithe HMF fraîche (trait pointillé) et cokée obtenu après adsorption de pyridine à 150°C (trait plein)

2.3. Composition chimique du « coke »

L'identification des molécules de « coke » et leur distribution quantitative sont obtenues par les procédés d'extraction détaillés dans cette partie.

2.3.1. Extraction du « coke » soluble en surface externe

Le dépôt carboné soluble, déposé uniquement sur la surface externe du catalyseur (A, Schéma II.4), peut être extrait par le dichlorométhane en utilisant un traitement par lavage au soxhlet à 40°C pendant 7 heures environ (Figure II.5). Les constituants du « coke » en surface externe soluble dans CH_2Cl_2 sont récupérés, analysés et identifiés par GC-MS.

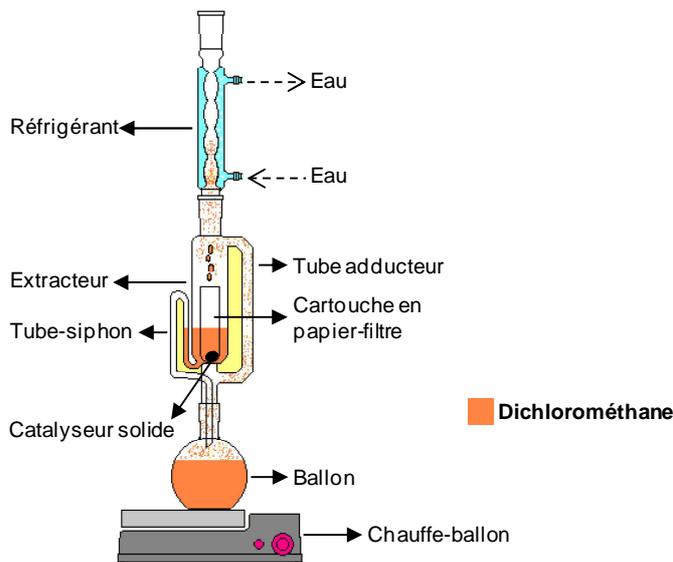


Figure II.5 : Dispositif expérimental du traitement d'extraction direct au soxhlet

2.3.2. Extraction de la totalité du « coke » soluble

Pour analyser la totalité du « coke » soluble, un procédé destructif de dissolution de la zéolithe, développé à Poitiers [11], a été utilisé (B, **Schéma II.4**). Ce procédé comprend cinq étapes :

- dissolution de la charpente zéolithique à température ambiante dans de l'acide fluorhydrique (HF) à 51 % afin de libérer les molécules organiques piégées dans les pores ou adsorbées sur la surface externe,
- neutralisation des ions fluorures par une solution d'acide borique puis d'hydrogénocarbonate de sodium afin de ramener le pH entre 3 et 4,
- solubilisation des molécules de « coke » libérées de la zéolithe dans un solvant comme le dichlorométhane,
- extraction sur une cartouche SPE avec phase en silice (en anglais *Solid-Phase Extraction* ou SPE) préalablement conditionnée avec un solvant apolaire,
- récupération des analytes présents dans la phase organique afin de réaliser les analyses nécessaires.

2.4. Identification du « coke » soluble par GC-MS

Tout d'abord, le « coke » soluble est analysé par **chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse** (en anglais *Gaz Chromatography coupled to Mass Spectrometry* ou GC-MS) (C, **Schéma II.4**). Les analyses sont réalisées sur un appareil "Thermo Electron DSQ" équipé d'une colonne DB5ms (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). La programmation de la température de la colonne est montrée **Schéma II.7**. L'injecteur split/splitless chauffé à 280°C est utilisé en mode split (20 mL.min⁻¹). Les conditions d'analyses sont les suivantes : ionisation par impact électronique (70 eV) et température de la source (250°C). Le chromatogramme type sous le mode d'acquisition "*full scan*" est montré **Figure II.6**.

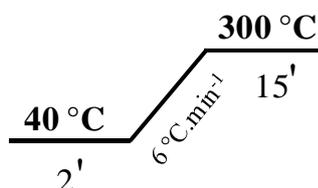


Schéma II.7 – Programmation de la température de chauffage de la colonne

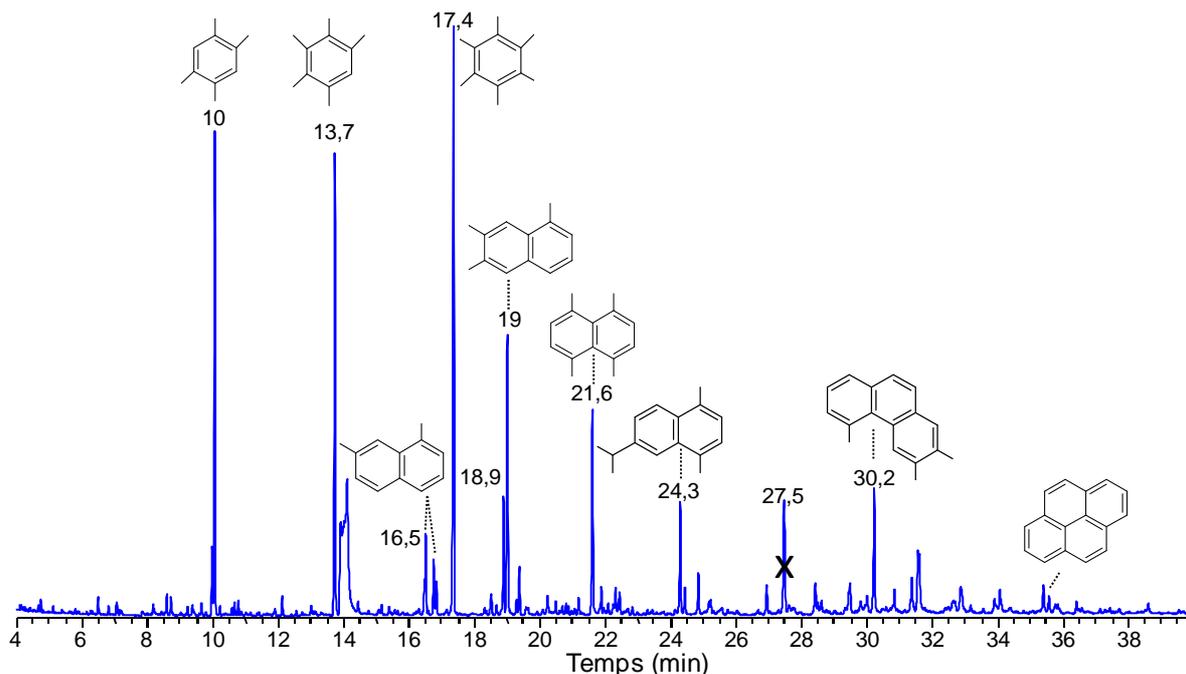


Figure II.6 : Exemple d'un chromatogramme d'une analyse GC-MS du « coke » soluble

Le même échantillon du « coke » soluble est analysé par **chromatographie gazeuse** (GC) afin de quantifier les molécules du « coke » déjà identifiées en GC-MS. Les analyses sont réalisées sur un appareil "Varian 3800" équipé d'un détecteur FID et d'une colonne DB5ms (30 m x 0,25 m x 0,25 m).

2.5. Etude approfondie du « coke » par une nouvelle technique : la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF)

Le « coke » est analysé en **désorption/ionisation laser**, désignée par l'acronyme anglophone LDI (pour *Laser Desorption Ionisation*), dans le but d'obtenir sa distribution en masse. Le principe de cette méthode est l'irradiation de la substance recouverte de molécules organiques. Sous l'effet de l'irradiation, les molécules se subliment et les ions formés en phase gazeuse sont ensuite séparés en fonction de leur rapport *masse/charge* (m/z) par un analyseur. Ainsi, la **spectrométrie de masse à temps de vol** (en anglais *Time of Flight Mass Spectrometry* ou TOF-MS) est une méthode dans laquelle on mesure le temps mis par une particule chargée pour atteindre un détecteur situé à une distance connue, qui est proportionnel à m/z de la particule considérée (Equation 5). Son principe de fonctionnement peut être résumé selon l'illustration du **Schéma II.8**.

$$t = (2x_s + L) \sqrt{\frac{m}{2zeV}}$$

Equation 5

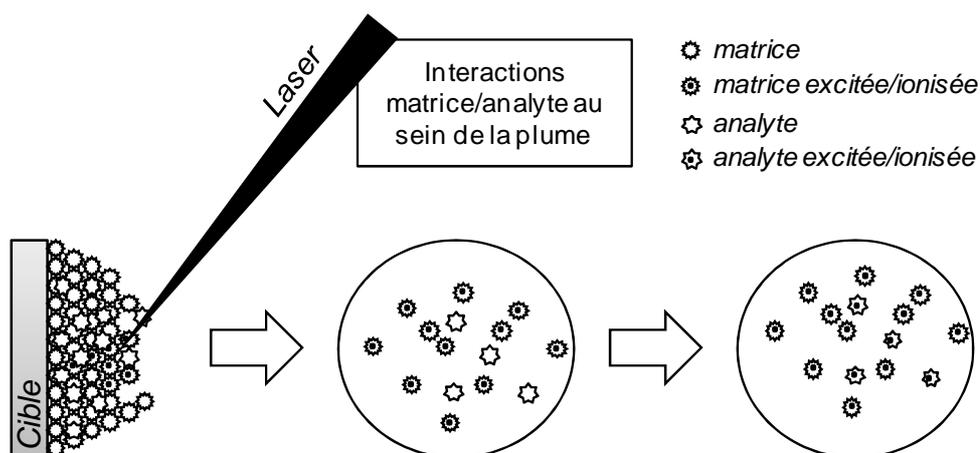


Schéma II.8 – Les différentes étapes de la désorption/ionisation laser assistée par matrice

Le spectromètre de masse de type "Bruker Autoflex Speed" est en mode de réflectron positif où les ions sont générés par un faisceau laser d'azote de puissance réglée à une valeur légèrement supérieure au seuil du processus de désorption/ionisation. Il est équipé des principales améliorations comme le montre le schéma de fonctionnement (Schéma II.9).

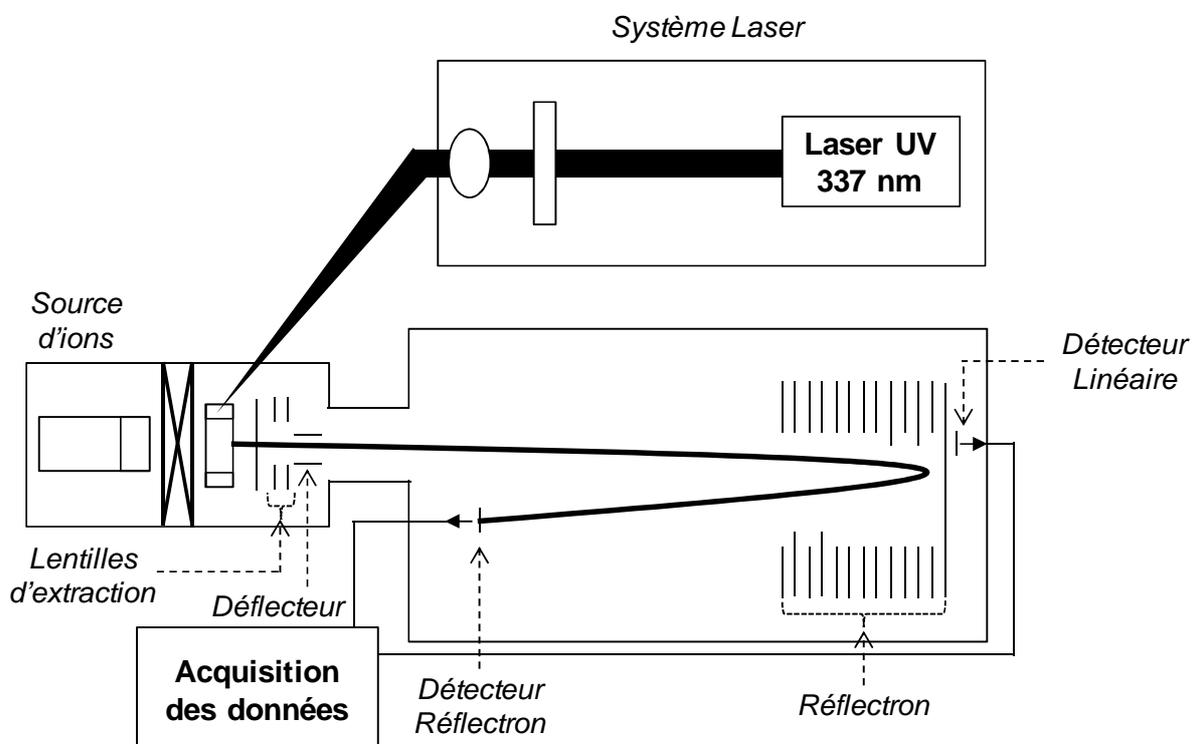


Schéma II.9 – Représentation schématique du spectromètre de masse (MALDI-TOF) "Bruker"

2.5.1. Analyse du « macro-coke soluble » par la désorption-ionisation laser assistée par matrice (MALDI)

La méthode de **désorption/ionisation laser assistée par matrice** (en anglais *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation* ou MALDI) est à l'heure actuelle couramment utilisée lors des analyses protéomiques et est devenue une méthode incontournable pour l'analyse de molécules de haut poids moléculaire comme les biopolymères (peptides, protéines, oligonucléotides, oligosaccharides...). Cette technique douce d'ionisation semble alors adaptée à l'analyse des grosses molécules organiques comme le « *macro-coke soluble* » (C, Schéma II.4).

a) Préparation de l'échantillon

Dans un premier temps, une solution composée de 10 mg de l'échantillon du « coke » soluble dans CH_2Cl_2 (substance à analyser), 500 μL de tétrahydrofurane (THF) mélangé avec du dithranol utilisé comme **matrice** (possédant une forte absorption dans l'ultraviolet) est préparée. Après sonication, un volume de 0,5 μL de cette solution est déposé sur une surface métallique appelée la cible. La cible (**Figure II.7**) est une plaque métallique en acier inoxydable qui peut supporter jusqu'à 384 dépôts différents. L'évaporation du solvant avant analyse aboutit à la formation d'un dépôt de **matrice**/analyte cocristallisé.



Figure II.7 : Photographie d'une cible MALDI

b) Analyse et acquisition du spectre

La deuxième étape se produit sous vide après transfert de la plaque dans la chambre d'ionisation du spectromètre. Le dépôt est irradié par des impulsions laser intenses d'une durée de l'ordre de quelques nanosecondes, répétées à une fréquence de quelques Hertz. Le laser utilisé émet un faisceau de longueur d'onde de 337 nm. L'énergie transmise par le laser est absorbée par la **matrice**, et cette irradiation induit l'accumulation d'énergie dans la phase condensée sous la forme d'excitation des molécules de la **matrice**. Cet apport d'énergie très

localisé cause l'ablation d'une portion de la surface du cristal et/ou la sublimation des cristaux, suivie de l'expansion d'agrégats de la **matrice** en phase gazeuse (**Schéma II.8**) entraînant l'analyte intact dans le panache d'expansion [12]. Le mécanisme le plus largement admis pour la formation des ions implique le transfert de protons soit avant désorption en phase solide, soit dans le panache d'expansion en phase gazeuse. Ce dernier modèle explique l'ionisation de l'analyte par un mécanisme en plusieurs étapes. Une molécule de **matrice** est ionisée dans l'agrégat, formant ainsi un cluster protoné (dont l'affinité protonique est supérieure à celle de l'analyte). Après désolvatation de l'agrégat le proton est transféré à l'analyte (par coopérativité des molécules de la **matrice**) [13]. Les ions formés sont alors accélérés à l'aide d'un champ électrostatique vers l'analyseur.

Ainsi, l'acquisition d'un spectre de masse se fera par accumulation d'un certain nombre d'impulsions laser, de l'ordre de plusieurs centaines. Les spectres présentés dans ce manuscrit sont avec une correction de la ligne de base sans lissage du signal. La calibration de l'échelle massique a été réalisée avec un mélange composé de polyéthylèneglycol (PEG), dont le nombre de monomères varie de 200 à 600 (PEG200, PEG400 et PEG600), et effectuée sous les mêmes conditions sur l'emplacement de la cible le plus proche de la substance à analyser. Afin d'améliorer la précision et l'exactitude en masse, la calibration est également faite sur le même endroit par étalonnage interne.

2.5.2. Caractérisation directe du « macro-coke externe » par la désorption-ionisation (LDI)

L'innovation se poursuit avec l'utilisation **directe** de la technique de **désorptions/ionisation dite libre de matrice (LDI) sur les catalyseurs cokés (D, Schéma II.4)**. Sous l'effet de l'irradiation directe de la surface du catalyseur, seules les molécules de « coke » localisées dans les mésopores interparticulaires et en surface externe nommé « **macro-coke externe** » sont alors desorbées/ionisées. Ainsi, le « **macro-coke externe** » est analysé par désorption-ionisation couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (LDI-TOF MS selon l'acronyme anglais). Les expériences sont menées avec les mêmes paramètres de mesure utilisés en MALDI. La poudre du catalyseur est broyée puis déposée sur un emplacement connu de la plaque de façon à bien se coller et résister à la puissance du bombardement du faisceau laser pour éviter la pollution de l'appareil d'analyse.

2.5.3. La quantification du « coke » par spectrométrie de masse à temps de vol est-elle possible ? Et quelle est l'avantage de cette dernière ?

Les techniques de **spectrométrie de masse à temps de vol** sont toujours considérées comme des procédures **non fidèles pour la quantification**. Pour cette raison, les résultats obtenus ne sont pas quantifiés. La nouvelle approche dans cette étude est que les deux techniques d'analyses, MALDI-TOF MS et LDI-TOF MS, permettent de réaliser une cartographie de la répartition de la totalité des molécules du « coke » et de discriminer entre le « *macro-coke externe* » (soluble et/ou insoluble) localisé uniquement sur la surface du catalyseur et le « coke » localisé uniquement à l'intérieur du catalyseur (forcément soluble).

3. Localisation du « coke » par modélisation moléculaire

La modélisation moléculaire est un outil couramment utilisé pour prédire les propriétés d'adsorption des molécules organiques dans le volume poreux de zéolithe [14-19].

3.1. Champ de forces

Les forces d'interactions interatomiques et intermoléculaires doivent être bien décrites pour étudier les interactions zéolithes-molécules. La description de ces forces est faite en se basant sur les lois de la mécanique de Newton. Le paramétrage d'un tel champ de forces, spécifique à une zéolithe et une molécule données, est un travail long fastidieux comme l'ont montré Ermoshin *et al.* [20, 21]. Aussi, notre intérêt s'est porté sur l'utilisation de programmes existants incluant un champ de forces Dreiding [22], adapté à notre problématique et utilisé pour modéliser les molécules de « coke ». Les interactions croisées sont calculées à partir des règles de combinaisons usuelles (Lorentz Berthelot).

Toutes les simulations d'adsorption sont effectuées à l'aide du logiciel "*Cerius² version 3.8*" développé par Molecular Simulation Incorporation (MSI) Monte Carlo simulations (MC) dans l'ensemble grand cationique (GCMC). Ce logiciel est implanté sur une station de travail Silicon Graphics.

L'énergie d'un système moléculaire est la somme de deux termes principaux ; l'énergie potentielle intramoléculaire ou énergie liante (E_{pot}^{intra}) correspondant aux forces covalentes régissant la flexibilité du réseau ou de la molécule, et l'énergie potentielle intermoléculaire ou énergie non liante (E_{pot}^{inter}) décrivant les interactions des atomes avec leur environnement. L'énergie potentielle intermoléculaire ou extramoléculaire est composée de deux types

d'interactions ; les interactions électrostatiques modélisées par un potentiel coulombien (calculé par un potentiel électrostatique classique) résultant de l'interaction entre charges partielles des atomes, et les interactions de Van der Waals représentées classiquement par un potentiel attraction/répulsion de Lennard-Jones (V_{LJ} ; Equation 6) [23, 24]:

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \sum_{ij (i \neq j)} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{Equation 6})$$

Où r_{ij} , la distance entre les atomes i et j .

Dans le cas de la zéolithe, seuls les atomes d'oxygène (O) du réseau interagissent avec leur environnement. Les interactions intermoléculaires avec les atomes de silicium (Si) sont donc négligées car ces derniers sont écartés par les O du réseau. Les règles de combinaison Lorentz Berthelot sont utilisées pour le calcul des interactions entre les atomes d'oxygène du réseau et les atomes des molécules adsorbées.

3.2. Modélisation de l'adsorption : méthode « Monte Carlo »

Dans une simulation Monte-Carlo grand cationique (GCMC), les molécules sont insérées rigides dans un réseau zéolithique figé. Cette approximation est valable si le diamètre des molécules est inférieur au diamètre des pores. Les calculs GCMC sont réalisés dans les conditions de la réaction de transformation de l'éthanol (30 bar de pression et 350 °C).

Pour chaque simulation, un nombre de pas de 10 000 à 80 000 000 est utilisé, pour permettre une bonne convergence du système vers un état d'équilibre. A chaque pas de calcul, une nouvelle configuration est générée sur la base de quatre possibilités :

1. insertion d'une molécule aléatoire
2. retrait d'une molécule, mouvement inverse du précédent,
3. translation d'une molécule déjà insérée,
4. rotation d'une molécule déjà insérée.

La nouvelle configuration générée est acceptée ou rejetée selon un critère de probabilité lié au mouvement. Le calcul MC donne une bonne représentation des sites d'adsorption. Il contraint cependant le système à une certaine rigidité. Aussi, la configuration issue d'une simulation MC ne correspond pas toujours à une configuration d'énergie minimale. Une étape de relaxation du système afin de rechercher son minimum est donc nécessaire. Lors de cette étape, les positions et les conformations des molécules sont optimisés.

3.3. Caractéristiques des zéolithes étudiées

Le réseau de la zéolithe est considéré comme rigide au cours des simulations MC afin de réduire le temps de calcul. Les caractéristiques des zéolithes utilisées sont regroupées dans le **Tableau II.4**. Les charges atomiques partielles des atomes constituant la zéolithe (**Tableau II.4**) sont issues de la littérature.

Tableau II.4. Caractéristiques des zéolithes modélisées

	Charges atomiques partielles [25]		Groupe d'espace	Paramètres de maille (Å)		
	Si	O		a	b	c
MFI [26]	1,48	-0,74	Pnma	20,070	19,920	13,420
BEA [27]	1,48	-0,74	P4 ₁ 22	52,323	25,323	26,406

Les charges atomiques partielles des molécules aromatiques sont calculées en utilisant la méthode développée par Rappé et Goddard III [28].

Références bibliographiques

- [1] Kim SJ, Jang H-G, Lee JK, Min H-K, Hong SB, Seo G. Direct observation of hexamethylbenzenium radical cations generated during zeolite methanol-to-olefin catalysis: an ESR study. *Chemical Communications* **2011**; 47:9498-500.
- [2] Lund A, Shiotani M, Shimada S. Applications to catalysis and environmental science. Principles and applications of ESR spectroscopy: Springer Netherlands, **2011**:273-320.
- [3] Jeschke G. Distance measurements in the nanometer range by Pulse EPR. *ChemPhysChem* **2002**; 3:927-32.
- [4] Jeschke G, Chechik V, Ionita P, Godt A, Zimmermann H, Banham J, Timmel CR, Hilger D, Jung H. DeerAnalysis2006-a comprehensive software package for analyzing pulsed ELDOR data. *Applied Magnetic Resonance* **2006**; 30:473-98.
- [5] Tikhonov AN, Arsenin VY. Solutions of Ill-posed Problems. John Wiley & Sons, New York **1977**:1-272.
- [6] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**; 60:309-19.
- [7] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society* **1916**; 38:2221-95.
- [8] Lynch J, Raatz F, Dufresne P. Characterization of the textural properties of dealuminated HY forms. *Zeolites* **1987**; 7:333-40.
- [9] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, Venturelli B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* **1998**; 41:207-19.
- [10] Guisnet M, Ayrault P, Datka J. Acid properties of dealuminated mordenites studied by IR spectroscopy. 2. Concentration, acid strength and heterogeneity of OH groups. *Polish Journal of Chemistry* **1997**; 71:1455-61.
- [11] Magnoux P, Roger P, Canaff C, Fouche V, Gnep NS, Guisnet M. New technique for the characterization of carbonaceous compounds responsible for zeolite deactivation. *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier* **1987**; 34:317-330.
- [12] Dreisewerd K. The desorption process in MALDI. *Chemical Reviews* **2003**; 103:395-426.
- [13] Alves S, Fournier F, Afonso C, Wind F, Tabeta J-C. Gas-phase ionization/desolvation processes and their effect on protein charge state distribution under matrix-assisted laser desorption/ionization conditions. *European Journal of Mass Spectrometry* **2006**; 12:369-83.

- [14] Chihara K, Watanabe M, Sasaki T, Miyamoto S, Mellot-Draznieks CF, Cheetham AK, E. van Steen MC, Callanan LH. Molecular simulation for adsorption of chlorinated hydrocarbon in Y-type zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis: Elsevier*, **2004**;154:1849-57.
- [15] Sato T, Sugao K, Oumi Y, Vetrivel R, Chatterjee M, Chatterjee A, Kubo M, Stirling A, Fahmi A, Miyamoto A. Molecular dynamics simulation of metal porphyrin complex encapsulated in zeolite. *Applied Surface Science* **1997**; 119:346-50.
- [16] Zeng Y, Ju S. Adsorption of thiophene and benzene in sodium-exchanged MFI- and MOR-type zeolites: A molecular simulation study. *Separation and Purification Technology* **2009**; 67:71-8.
- [17] Marguta R, Khatib SJ, Guil JM, Lomba E, Noya EG, Perdigón-Melón JA, Valencia S. Molecular simulation and adsorption studies of n-hexane in ZSM-11 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**; 142:258-67.
- [18] Guo S, Yu C, Gu X, Jin W, Zhong J, Chen C-I. Simulation of adsorption, diffusion, and permeability of water and ethanol in NaA zeolite membranes. *Journal of Membrane Science* **2011**; 376:40-9.
- [19] Krishna R, van Baten JM. Insights into diffusion of gases in zeolites gained from molecular dynamics simulations. *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**; 109:91-108.
- [20] Ermoshin VA, Smirnov KS, Bougeard D. Ab initio force field for aluminosilicates; molecular dynamics simulation of the infrared spectra of zeolites. *Journal of Molecular Structure* **1997**; 410-411:371-4.
- [21] Ermoshin VA, Smirnov KS, Bougeard D. Ab initio generalized valence force field for zeolite modelling. 1. Siliceous zeolites. *Chemical Physics* **1996**; 202:53-61.
- [22] Mayo SL, Olafson BD, Goddard WA. DREIDING: a generic force field for molecular simulations. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**; 94:8897-909.
- [23] Klein H, Fuess H, Schimpf G. Mobility of aromatic molecules in zeolite NaY by molecular dynamics simulation. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**; 100:11101-12.
- [24] Trzpit M, Soulard M, Patarin J, Desbiens N, Cailliez F, Boutin A, Demachy I, Fuchs AH. The effect of local defects on water adsorption in silicalite-1 zeolite: A Joint Experimental and Molecular Simulation Study. *Langmuir* **2007**; 23:10131-9.
- [25] White JC, Hess AC. An examination of the electrostatic potential of silicalite using periodic Hartree-Fock theory. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**; 97:8703-6.

- [26] Van Koningsveld H. High-temperature (350 K) orthorhombic framework structure of zeolite H-ZSM-5. *Acta Crystallographica Section B* **1990**; 46:731-5.
- [27] Higgins JB, LaPierre RB, Schlenker JL, Rohrman AC, Wood JD, Kerr GT, Rohrbaugh WJ. The framework topology of zeolite beta. *Zeolites* **1988**; 8:446-52.
- [28] Rappe AK, Goddard WA. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry* **1991**; 95:3358-63.

Chapitre III

*Mécanisme de croissance du
« coke » sur la zéolithe HBEA
lors de la transformation de
l'éthanol*

Table de matières

Introduction	81
1. Caractérisation de la zéolithe HBEA(18).....	82
2. Transformation catalytique de l'éthanol sur HBEA(18).....	82
3. Composition et localisation du « coke »	85
3.1. Composition du « coke » soluble dans CH₂Cl₂ déterminée par GC-MS	85
3.2. Composition du « coke » soluble déterminée par MALDI-TOF MS.....	89
3.3. Modélisation de la localisation des molécules de « coke »	91
3.4. Composition du « coke » externe déterminée par LDI-TOF MS.....	93
4. Proposition du mécanisme de croissance du « coke » interne et externe.....	95
5. Nature radicalaire des molécules de « coke » déterminée par résonance paramagnétique électronique	98
Conclusion.....	100
Références bibliographiques	102

Introduction

La synthèse bibliographique sur les méthodes de caractérisation du « coke » a montré que les techniques permettant d'estimer la composition chimique des « cokes » très lourds (« macro-coke ») sont limitées. Actuellement, la caractérisation de cette fraction se limite à déterminer sa composition élémentaire.

La désorption-ionisation laser assistée par matrice couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (MALDI-TOF MS) permet d'analyser les molécules à haut poids moléculaire [1-3]. Cette technique, utilisée avec succès pour la caractérisation de cires [4], de biomolécules [5], d'alcane du pétrole à hauts poids moléculaires [6] et de macromolécules organiques, comme les polymères [7], est par conséquent adaptée à l'analyse des molécules constituant le « macro-coke ». Le MALDI est une technique d'ionisation douce et non destructive. L'ionisation est provoquée par un faisceau laser sur une matrice organique mélangée avec l'échantillon à analyser. La matrice, en absorbant une grande partie de l'énergie du laser, évite la fragmentation des molécules organiques, elle permet de transférer suffisamment d'énergie pour permettre leurs sublimations. Les ions observés après cette étape sont quasi-moléculaires, ionisés par l'addition d'un proton en $[M+H]^+$, ou d'un autre cation comme l'ion sodium $[M+Na]^+$, ou par la soustraction d'un proton $[M-H]^-$ [8].

La technique de désorptions/ionisation dite libre de matrice (LDI) peut être utilisée directement sur les catalyseurs cokés. Seules les molécules de « coke » localisées dans les mésopores interparticulaires et en surface externe sont alors desorbées/ionisées par le laser. Cette technique de caractérisation directe du « coke » en surface externe est analogue à la technique désorption/ionisation sur silice poreuse (DIOS) qui a vu le jour en 1999 [9]. Dans notre cas, le dépôt d'énergie par pulse laser dans la zéolithe va provoquer un échauffement rapide de la surface, ce qui entraînera la désorption et l'ionisation des molécules de « coke » uniquement localisées en surface externe. Les molécules de « coke » dans le réseau microporeux dont le diamètre cinétique est supérieur au diamètre des pores ne peuvent pas se désorber.

L'objectif de ce chapitre est de développer une technique de caractérisation du « macro-coke » dont la formation est favorisée sur les zéolithes à larges pores qui possèdent une densité et une force de sites acides élevée ainsi que des cristallites de très petites tailles (**c.f. Chapitre I**). Le catalyseur utilisé est la zéolithe HBEA de rapport Si/Al égal à 18, la réaction de cokage est la transformation de l'éthanol en hydrocarbures à haute température (350°C).

1. Caractérisation de la zéolithe HBEA(18)

La zéolithe HBEA utilisée a un rapport Si/Al de réseau de 18. Cette zéolithe est constituée de très petites cristallites de 40 nm de diamètre [10] qui sont agglomérées créant ainsi des mésopores interparticulaires (**Tableau III.1**).

Le spectre infrarouge (IR) de la zéolithe HBEA(18) (**Figure III.1**) est constitué de quatre bandes OH à 3605, 3660, 3746 et 3780 cm^{-1} qui sont attribuées aux groupements silanols (3745 cm^{-1}), aux OH pontés Si–OH–Al (3605 cm^{-1}), et aux aluminiums extra-réseaux ALER (3660 et 3780 cm^{-1}) [11-13]. L'intensité importante des silanols est due à la petite taille des cristallites de la zéolithe (40 nm) [11, 12].

L'adsorption de pyridine à 150°C conduit à la disparition totale des OH pontés et des ALER ainsi qu'à 11 % des silanols. Les ALER et les silanols qui sont localisés dans les mésopores interparticulaires sont acides. Les concentrations des sites acides de Brønsted et de Lewis sont respectivement de 266 et 249 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ (**Tableau III.1**).

Tableau III.1. Volumes poreux et acidité de la zéolithe HBEA(18)

Acidité ¹ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)		
Brønsted	Lewis	Totale	micro	méso
266	249	0,835	0,271	0,563

¹ Nombre des sites acides capables de retenir la molécule de pyridine à 150°C

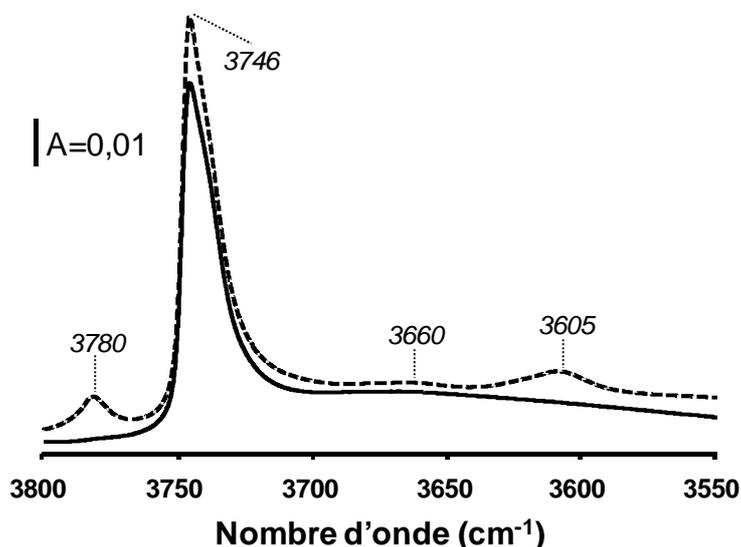


Figure III.1 : Bandes OH totales de la zéolithe HBEA(18) fraîche (trait pointillé) et bandes OH non acides après adsorption de pyridine à 150°C (trait plein)

2. Transformation catalytique de l'éthanol sur HBEA(18)

La transformation de l'éthanol en hydrocarbures a été étudiée à 350°C sous une pression totale de 30 bar. La **Figure III.2.a** représente la conversion de l'éthanol et les

rendements en différents produits en fonction du temps de réaction. L'éthanol est transformé en eau, diéthyléther (DEE) et éthylène, qui sont des produits de déshydratation, et en hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone varie entre 3 et 18 (C₃₊). Des traces de méthane et d'éthane ont été détectées contrairement au CO, CO₂ et H₂. Les hydrocarbures C₃₊ sont divisés et classés en trois fractions selon le nombre de carbone, C₃-C₄, C₅-C₁₁, et C₁₂₊ (**Figures III.2.b**), ainsi qu'en quatre familles selon la structure chimique, paraffines (P), oléfines (O), naphènes (N) et aromatiques (A) (**Figures III.2.c**). Les deux histogrammes comparent les sélectivités de ces fractions à 0,8 h et 16 h de réaction.

Après 0,8 h de réaction, la conversion de l'éthanol est totale, et les rendements en éthylène et en hydrocarbures C₃₊ sont de 80 % et 20 % respectivement (**Figure III.2.a**). Les hydrocarbures sont composés de cinq fois plus de paraffines que d'aromatiques (**Figure III.2.c**). Après 2 h de réaction, le rendement en DEE augmente, coïncidant avec la diminution des rendements en éthylène et en hydrocarbures C₃₊, ils sont après 16 h de réaction respectivement de 62 et 2 % (**Figure III.2.a**). Cette désactivation est due au dépôt de carbone, après 16 h de réaction le pourcentage de « coke » est de 10,5 pds.%.

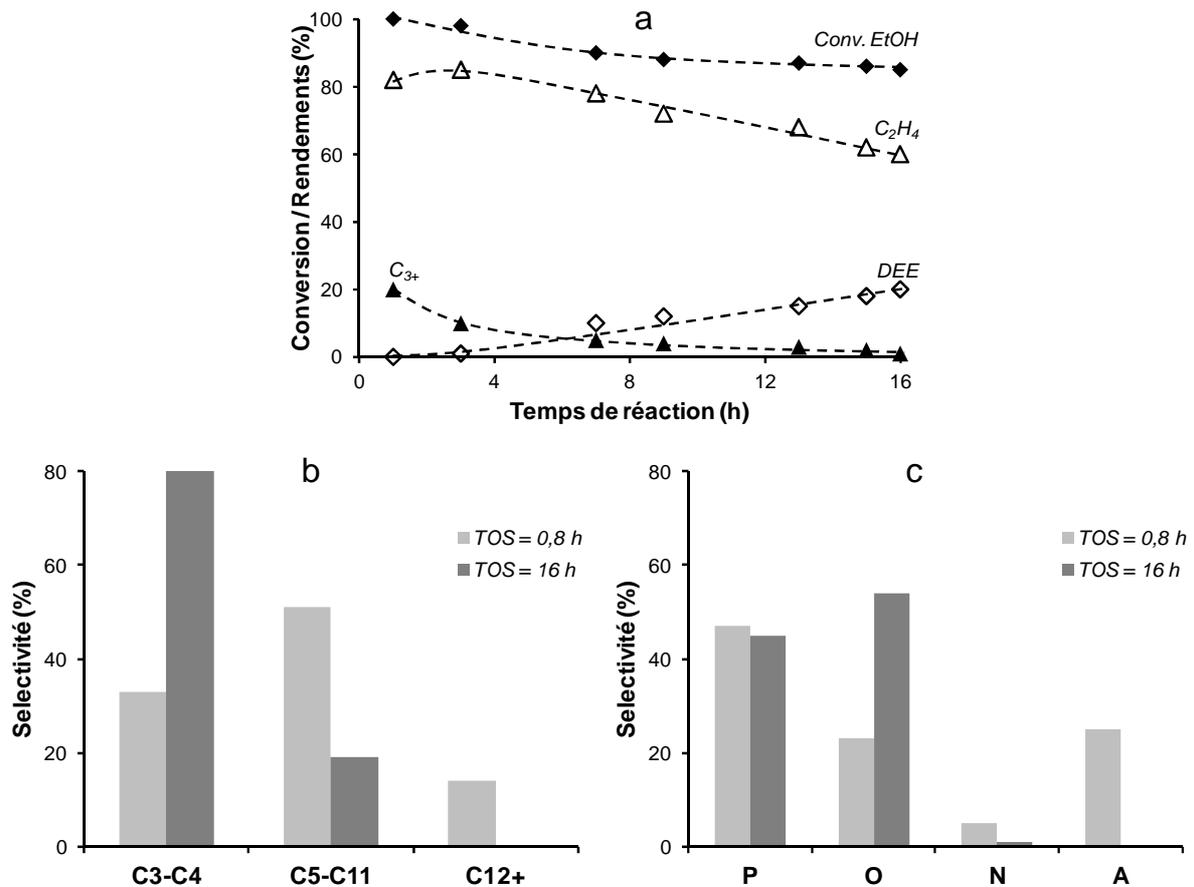


Figure III.2 : Conversion de l'éthanol (◆), rendements (pds.%) en diéthyléther (◇), en éthylène (△) et en hydrocarbures (▲) (a) ; distribution massique des hydrocarbures C₃₊ par fractions (C₁-C₄, C₅-C₁₁, C₁₂₊) (b) et par familles (PONA) (c). Tests catalytiques réalisés sur la zéolithe HBEA(18) à 350°C et 30 bar de pression totale

Tableau III.2. Volumes poreux et acidité de la zéolithe HBEA(18) après 16 h de réaction

%C (pds.%)	Acidité ¹ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		Volume poreux ² ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)		
	Brønsted	Lewis	Total	micro	mésoporeux
10,5	13 (95%)	32 (87%)	0,15 (82%)	0,052 (81%)	0,098 (83%)

¹ Nombre des sites acides capables de retenir la molécule de pyridine à 150°C

² Obtenus par adsorption d'azote

(XX%) = perte

La diminution du volume mésoporeux et de l'intensité des silanols externes indiquent qu'une partie du « coke » est localisée dans la mésoporosité interparticulaire. Le dépôt de carbone sur la zéolithe HBEA conduit à l'apparition de nouvelles bandes (**Figure III.3**) à 2965 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$), 2930 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$), 2874 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$) et à 1593 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$). Toutes ces bandes sont représentatives d'un « coke » constitué de noyaux aromatiques condensés et très alkylés [14]. La désactivation est due à un empoisonnement et/ou à un blocage de l'accès aux sites acides par le « coke ». Après 16 h de réaction, le nombre de sites acides de Brønsted et de Lewis et les volumes microporeux et mésoporeux ont diminué de $\approx 80\text{-}95\%$ (**Tableau III.2**). La désactivation ne résulte pas d'une désalumination par l'eau produite lors de la réaction (vérifié par DRX ; **Annexe I**). En effet, les rapports Si/Al de charpente de la zéolithe fraîche et cokée, déterminés à partir des bandes de structures (**Figure III.4**), sont identiques.

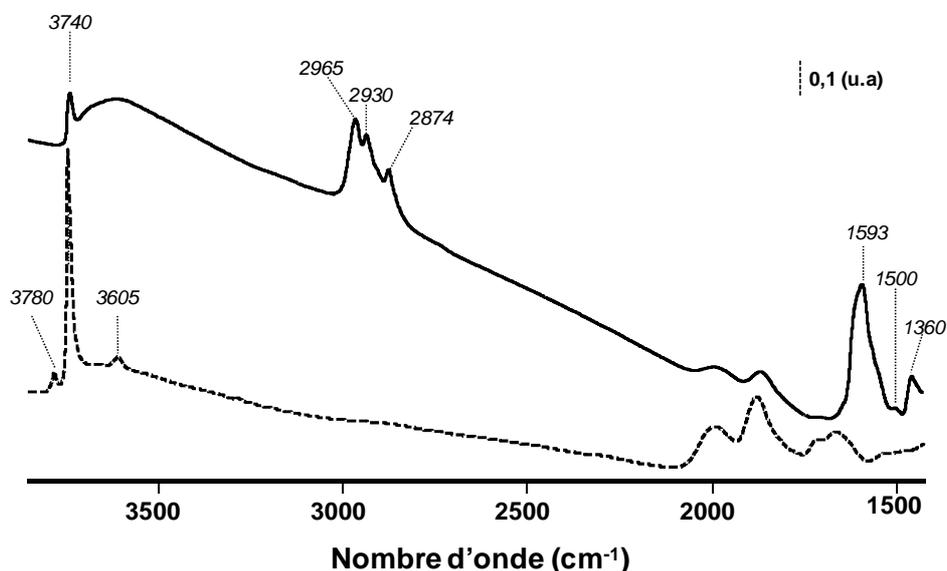


Figure III.3 : Région 1300-3800 des spectres IR pour la zéolithe HBEA fraîche (trait pointillé) et cokée après 16 h de réaction (trait plein)

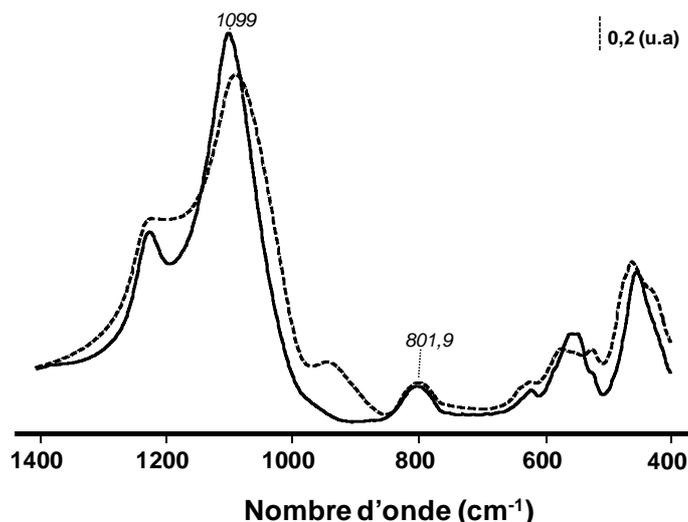


Figure III.4 : Spectres de bandes TOT de la zéolithe HBEA fraîche (trait pointillé) et cokée (trait plein) obtenus par un mélange de KBr / échantillon

3. Composition et localisation du « coke »

3.1. Composition du « coke » soluble dans CH₂Cl₂ déterminée par GC-MS

Le « coke » formé lors de la transformation de l'éthanol peut être soit localisé dans les micropores, ou soit dans les mésopores interparticulaires. Afin de déterminer le pourcentage de « coke » localisé en surface externe, le catalyseur est lavé par soxhlet pendant 7 h avec du dichlorométhane. Moins de 10 % du « coke » total est solubilisé par ce lavage, il est constitué d'hexaméthylbenzène (HMB) et de traces de polyéthylbenzène.

Les molécules de « coke » piégées dans les mésopores interparticulaires et micropores du catalyseur ont été extraites avec le dichlorométhane après dissolution par HF de la charpente zéolithique. Cette technique ne permet pas de discriminer les molécules de « coke » localisées dans les pores de la zéolithe et celles dans le volume mésoporeux interparticulaire. La **Figure III.5** montre le chromatogramme du « coke » obtenu en GC-MS. Au delà de 30 minutes d'analyse, les molécules à haut poids moléculaires ne sont plus séparées formant un massif et rendant alors leur identification impossible. Six familles (A-F) ont pu néanmoins être identifiées par GC-MS. Ces familles sont classées selon leur nombre d'insaturation (NI) :

- famille A, NI = 4, alkylbenzènes tels que l'hexaméthylbenzène (HMB), attribués grâce aux fragments de masse m/z de 91, 105, 119 et 139 ;
- famille B, NI = 5, dihydro-naphtalène et indène, identifiés par les fragments de masse m/z de 104, 118, 145 et 159 ;

Chapitre III : Mécanisme de croissance du « coke » sur la zéolithe HBEA lors de la transformation de l'éthanol

- famille C, NI = 7, alkylnaphtalènes, identifiés par les fragments de masse m/z de 141, 155 et 169 ;
- famille D, NI = 10, phénanthrènes / anthracènes, identifiés par les fragments de masse m/z de 191 et 205 ;
- famille E, NI = 11, cyclopentaphénanthrènes, identifiés par les fragments de masse m/z de 189 et 203 ;
- famille F, NI = 12, pyrènes, par les fragments de masse m/z de 215 et 219.

Dans le **Tableau III.3**, est reporté pour chaque famille : le nombre d'insaturation, le nombre de groupement alkyle, la masse molaire et le diamètre cinétique correspondant ainsi que l'abondance relative déterminée par GC équipée d'un FID. Le nombre de groupement alkyle (groupement CH₂) est très élevé, confirmant ainsi le haut degré d'alkylation des noyaux aromatiques. De plus, le nombre impair de CH₂ indique que les groupements alkyles sont soit des CH₃ soit des CH₃-CH₂. Par ailleurs, le groupement C₃H₇ a aussi été détecté grâce aux fragments de masse m/z 120 et 134. Les alkylbenzènes (famille A) et les alkylnaphtalènes (famille C) représentent 40 % du « coke » soluble. On peut alors noter que plus de 50 % du « coke » soluble n'a pas pu être identifié.

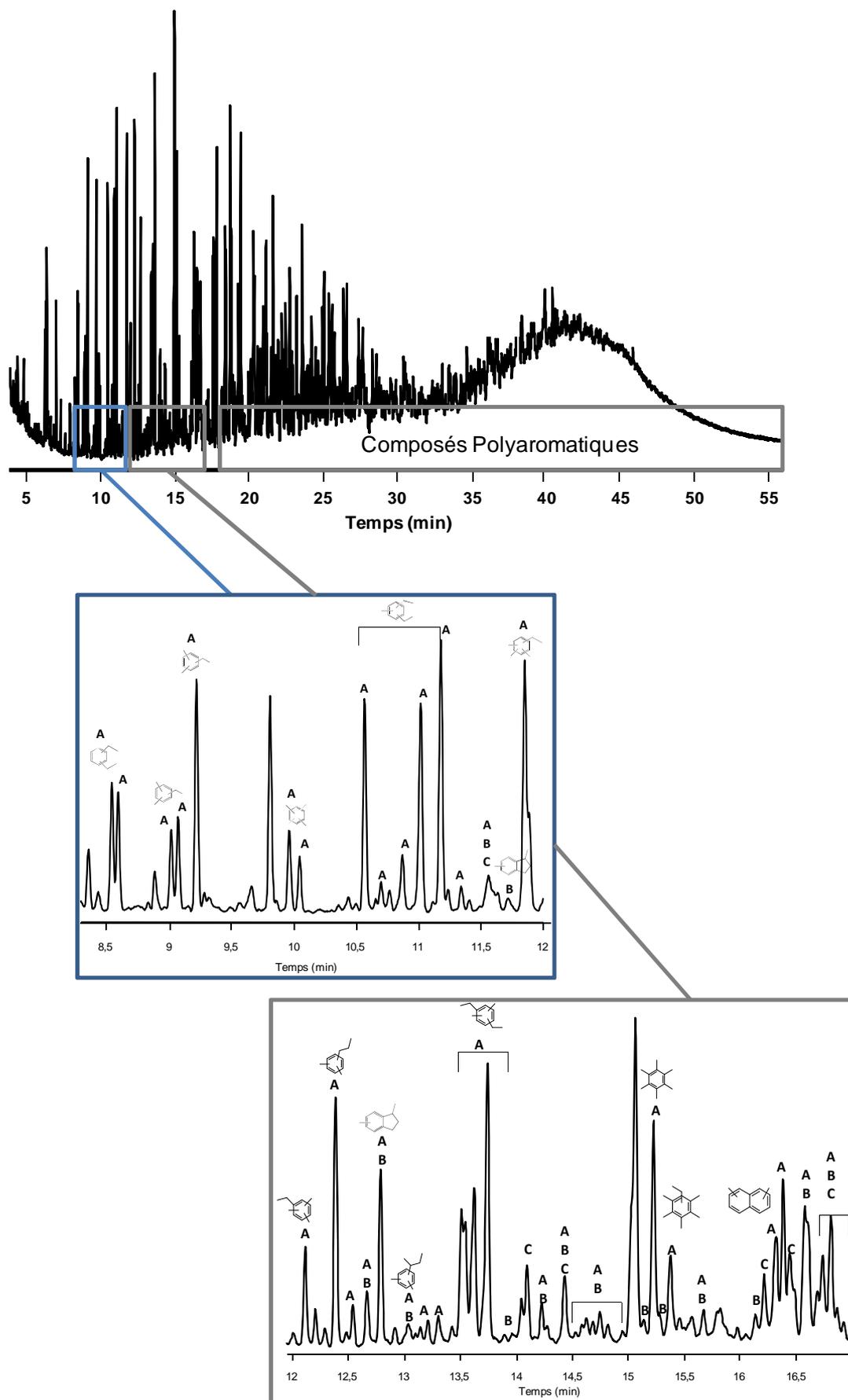
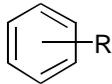
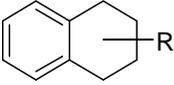
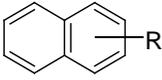
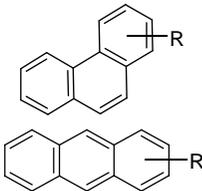
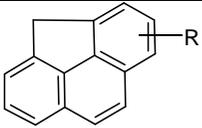
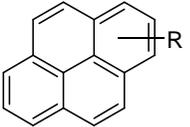


Figure III.5 : Chromatogramme ionique GC-MS du « coke » soluble dans CH_2Cl_2 après 16 h de réaction sur HBEA

Chapitre III : Mécanisme de croissance du « coke » sur la zéolithe HBEA lors de la transformation de l'éthanol

Tableau III.3. Composition moléculaire du « coke » soluble déterminée par GC-MS

Famille	Formule	NI ¹	R	Intervalle (m/z)	Structure moléculaire ²	Diamètre cinétique ³ (Å)	Abondance relative (pds.%)
A <i>Alkylbenzène</i>	C _n H _{2n-6} (n≥6)	4	3-11	120-232		R = 3 : 6,8 x 5,9 R = 11 : 9,7 x 9,2	15
B <i>2H-Alkylphthalène</i>	C _n H _{2n-8} (n≥10)	5	2-5	160-202		R = 2 : 6,8 x 6,7 R = 5 : 8,1 x 7	2
C <i>Alkylphthalène</i>	C _n H _{2n-12} (n≥10)	7	0-12	128-296		R = 0 : 7,2 x 5,6 R = 12 : 10,3 x 8,8	24
D <i>Alkylphénanthrène</i> <i>Alkylanthracène</i>	C _n H _{2n-18} (n≥14)	10	3-6	220-262		R = 3 : 10,3 x 6,6 R = 6 : 11,2 x 6,6 R = 3 : 10,7 x 6,7 R = 6 : 11,8 x 6,9	8
E <i>4H-Cyclopentaphénanthrène</i>	C _n H _{2n-20} (n≥15)	11	4-14	246-386		R = 4 : 9,7 x 7,8 R = 14 : 9,6 x 12,5	2
F <i>Alkylpyrène</i>	C _n H _{2n-22} (n≥16)	12	3-15	244-412		R = 3 : 9,16 x 8 R = 15 : 14,4 x 11	n.d. ⁴

¹ Nombre d'Insaturation (NI)

² R= groupements alkyles (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, etc.)

³ Taille (longueur x largeur) dans la conformation détendue, déterminée par modélisation moléculaire

⁴ n.d. : non déterminé

3.2. Composition du « coke » soluble déterminée par MALDI-TOF MS

Par rappel, la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF MS) est une méthode dans laquelle les molécules de « coke » sont ionisées par un faisceau laser sur les cristaux du spot MALDI. Notons que les composés polyaromatiques, comme c'est le cas pour les molécules de « coke », s'ionisent spontanément, donnant directement l'ion moléculaire qui est accéléré par un champ électrique de valeur connue. Il résulte de cette accélération que les ions de même charge électrique acquièrent la même énergie cinétique. Par contre, la vitesse des ions dépend du rapport *masse/charge* (m/z). On mesure le temps mis par une particule chargée pour atteindre un détecteur, situé à une distance connue, qui dépendra donc du rapport m/z de la particule considérée. Ce sont les particules les plus lourdes qui seront accélérées aux vitesses les plus basses. Il en découle alors une distribution en masse des constituants composant l'échantillon. Il est évident que chaque masse correspond à un ensemble d'isomères.

La **Figure III.6** présente la distribution des masses molaires des constituants du « coke » soluble dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2), obtenu après dissolution de la zéolithe HBEA cokée après 16 h de réaction.

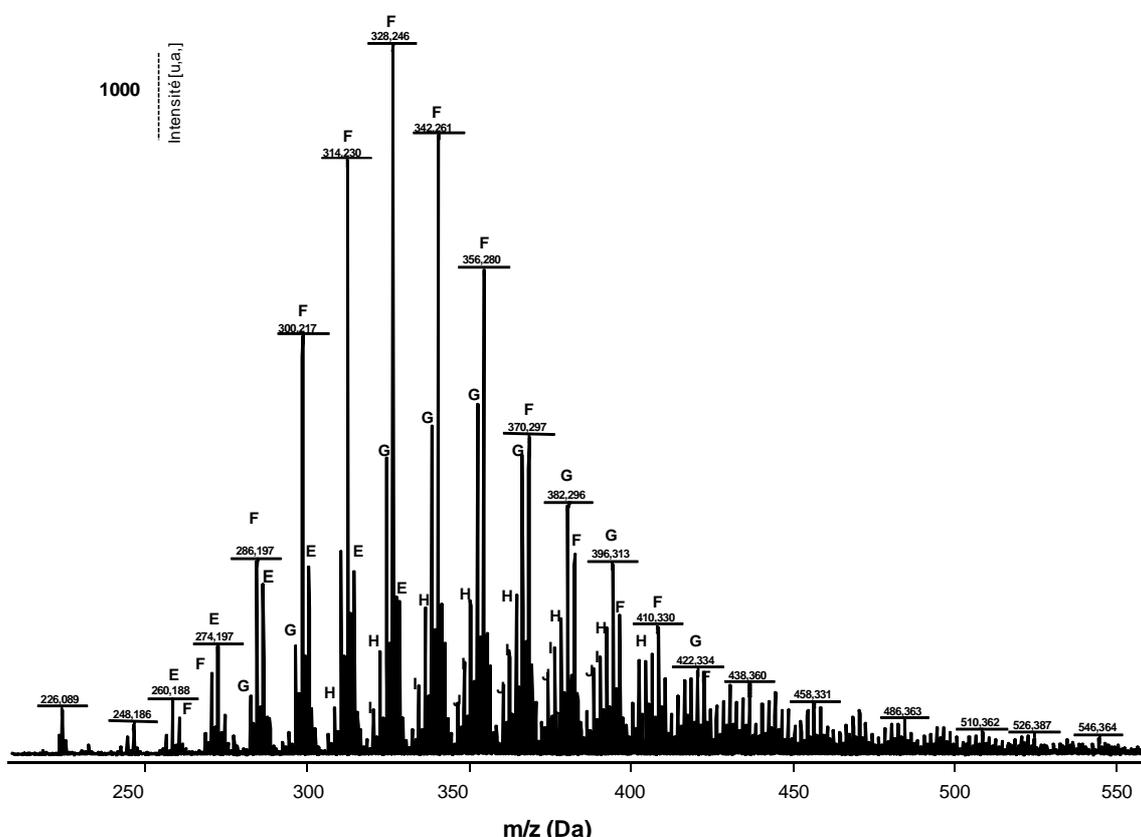
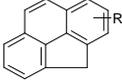
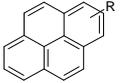
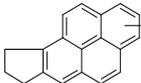
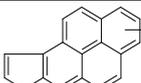
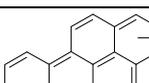
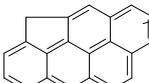


Figure III.6 : Spectre de masse du « coke » soluble dans CH_2Cl_2 obtenu par MALDI-TOF MS

Chapitre III : Mécanisme de croissance du « coke » sur la zéolithe HBEA lors de la transformation de l'éthanol

De type gaussien, la distribution est comprise entre 250 et 450 Da, avec un maximum à 328 Da. A partir des résultats obtenus précédemment en GC-MS, le maximum est assigné au polyalkylpyrène avec 9 groupements CH₂ (famille F). Par conséquent, la série de pics à 286, 300, 314, 328, 342, 356, 370, 384 et 398 Da, sont des alkylpyrènes possédant entre 5 et 14 groupements. En supposant que la désorption-ionisation de ces composés soit indépendante du nombre de groupements alkyles, une distribution quantitative du nombre de CH₂ sur le pyrène est alors possible (**Figure III.7**). Le pic à 326 Da, qui est inférieur de 2 Da au composé majoritaire, indique que ce composé possède une insaturation supplémentaire soit 13 au total. Une possibilité pour avoir une insaturation supplémentaire est de rajouter au pyrène un cycle à 5 donnant ainsi une structure dihydro-cyclopentapyrène (famille G). Les pics à 324 Da et 322 Da sont des composés avec un nombre d'insaturation de 14 et 16 respectivement. Ces pics ont alors été attribués en suivant une logique de croissance du « coke » étape par étape à des alkylcyclopentapyrènes (famille H) et alkylbenzo[a]pyrènes (famille I). Le **Tableau III.4** résume la structure moléculaire des différentes familles identifiées dans le « coke » soluble. Pour chacune des familles identifiées (E, G, H, I et J), comme pour la famille F, une distribution quantitative du nombre de groupement CH₂ a pu être établie. Le nombre de groupement CH₂ dans chacune des familles est compris entre 2 et 15 avec un maximum autour de 9 (**Figure III.7**).

Tableau III.4. Composition moléculaire du « coke » soluble déterminée par MALDI-TOF MS

Famille	Formule	NI ¹	R	Intervalle m/z	Exemple sur la structure moléculaire ⁵
E ^{2,3} <i>4H-Cyclopentaphenanthrène</i>	C _n H _{2n-20} (n≥15)	11	4-14	246-386	
F ^{2,3,4} <i>Alkylpyrène</i>	C _n H _{2n-22} (n≥16)	12	3-17	244-440	
G ^{3,4} <i>2H-AlkylCyclopentapyrène</i>	C _n H _{2n-24} (n≥19)	13	2-15	270-452	
H ^{3,4} <i>Alkylcyclopentapyrène</i>	C _n H _{2n-26} (n≥19)	14	4-15	296-450	
I ^{3,4} <i>Alkylbenzo[a]pyrène</i>	C _n H _{2n-28} (n≥20)	15	4-15	308-462	
J ^{3,4}	C _n H _{2n-30} (n≥21)	16	5-12	334-432	

¹ nombre d'insaturation (NI)

² « coke » soluble identifié par l'analyse GC-MS

³ « coke » soluble identifié par l'analyse MALDI-TOF MS

Chapitre III : Mécanisme de croissance du « coke » sur la zéolithe HBEA lors de la transformation de l'éthanol

⁴ « coke » externe identifié par l'analyse LDI-TOF MS

⁵ R = nombre de groupement alkyle (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ,...)

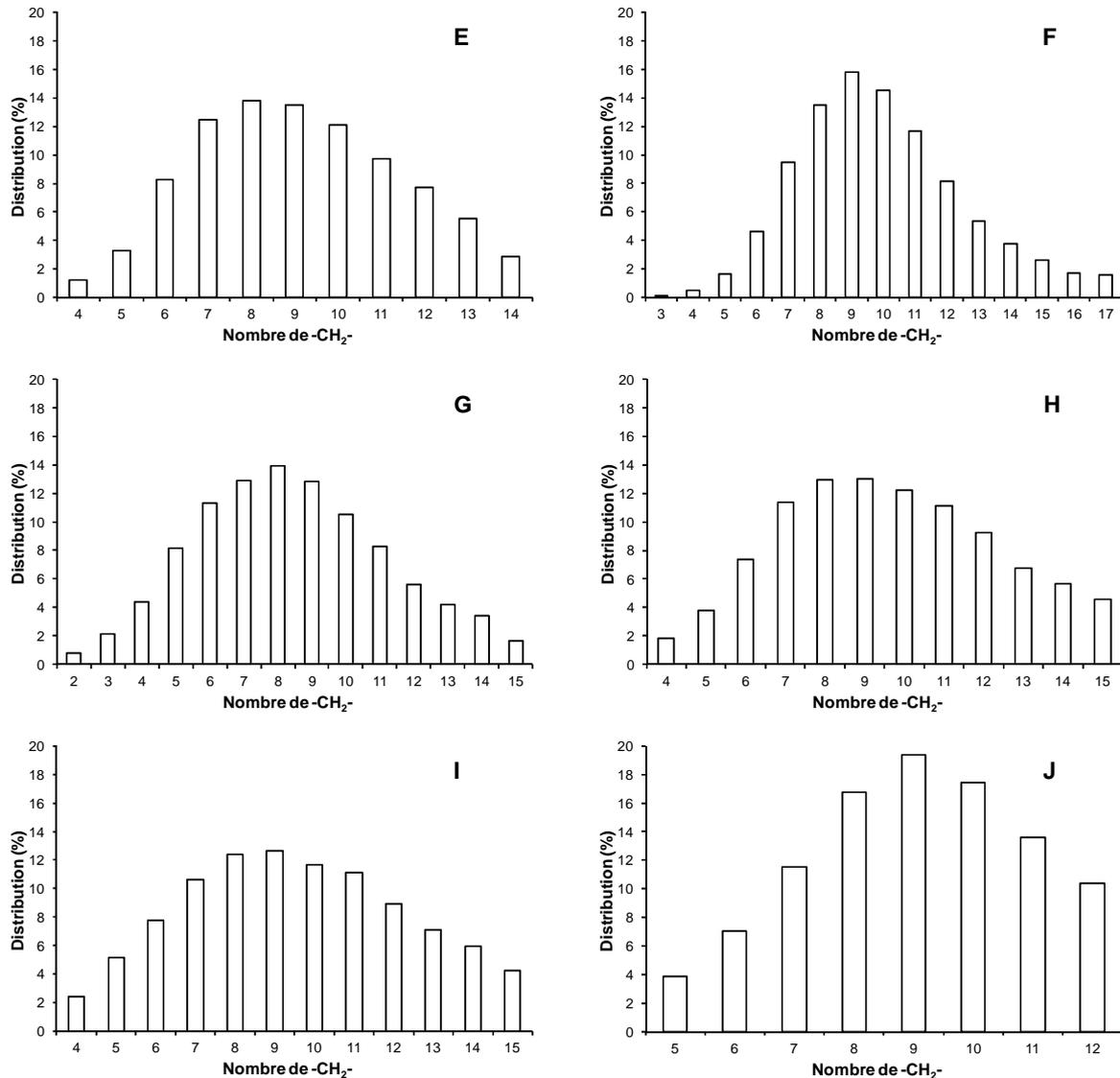


Figure III.7 : Nombre de fragments alkyles (groupement CH_2) sur les différentes familles du « coke » déterminé par MALDI-TOF MS

3.3. Modélisation de la localisation des molécules de « coke »

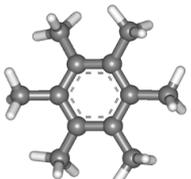
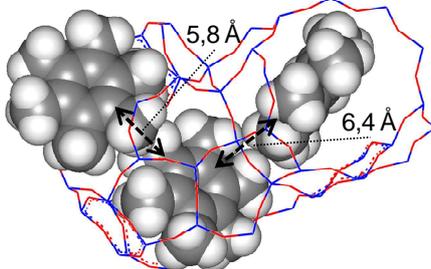
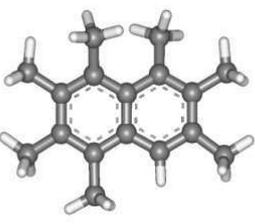
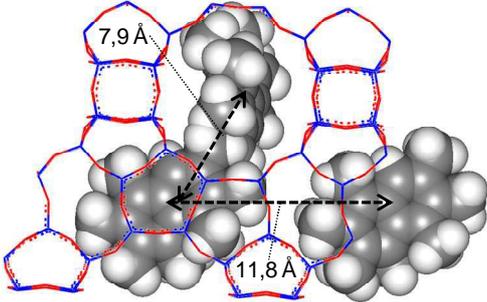
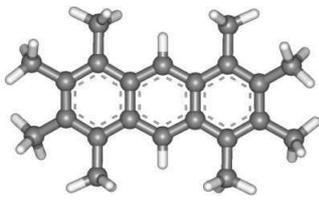
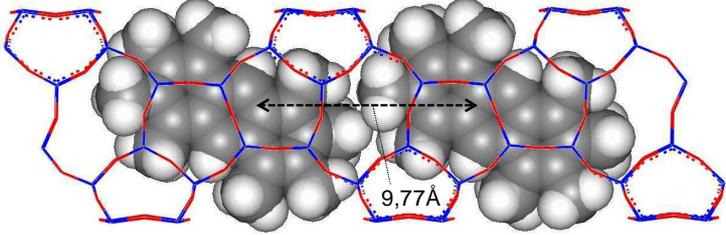
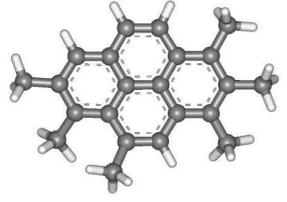
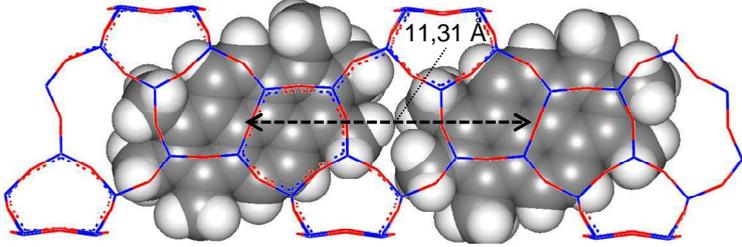
La localisation des molécules de « coke » à l'intérieur des pores de la zéolithe a été modélisée en utilisant le logiciel Cerius². Les conditions imposées pour l'optimisation sont celles utilisées lors de la transformation de l'éthanol : 350°C et 30 bar. Cet outil permet de discriminer parmi les molécules de « coke » identifiées celles qui peuvent être localisées dans les pores de la zéolithe HBEA de celles qui peuvent être formées en surface externe.

La taille de l'hexaméthylbenzène (HMB), dans sa conformation relaxée (0,65 x 0,69 nm) est proche de l'ouverture des pores (0,66 x 0,67 nm), et rend ainsi possible sa migration vers la surface externe. Le nombre de HMB par maille est 3,25 et les molécules sont distantes

Chapitre III : Mécanisme de croissance du « coke » sur la zéolithe HBEA lors de la transformation de l'éthanol

de 0,6 nm (**Tableau III.5**). Tout comme la molécule de HMB, les hexaméthylnaphthalènes (2 par maille) sont localisés soit dans les canaux soit aux intersections de canaux (**Tableau III.5**). Par contre, l'hexaméthylantracène (famille D ; 0,69 x 1,17 nm) et l'hexaméthylpyrène (famille F ; 0,72 x 1,11 nm) plus volumineux sont localisés exclusivement aux intersections des canaux. L'octaméthylpyrène, est volumineux (0,93 x 0,7 nm) et trop encombrant pour se former à l'intérieur de la zéolithe HBEA, il est par conséquent localisé dans le volume interparticulaire.

Tableau III.5. Localisation et distance entre les molécules du « coke » à l'intérieur de la zéolithe HBEA à 30 bar et 350°C obtenues par simulation moléculaire

Famille (taille, nm) ¹	Molécules du « coke » / maille	Localisation
<p align="center">A</p>  <p align="center">(0,65 x 0,69 nm)</p>	26/8	
<p align="center">C</p>  <p align="center">(0,69 x 0,93 nm)</p>	16/8	
<p align="center">D</p>  <p align="center">(0,69 x 1,17nm)</p>	11/8	
<p align="center">F</p>  <p align="center">(0,72 x 1,11 nm)</p>	12/8	

¹Taille (longueur x largeur) dans la conformation détendue, calculée par le logiciel Cerius².

3.4. Composition du « coke » externe déterminée par LDI-TOF MS

La technique de désorption/ionisation dite libre de matrice (LDI) permet de désorber sélectivement les molécules de « coke » localisées dans les mésopores interparticulaires et en surface externe. La distribution des masses molaires de ces molécules est présentée **Figure III.8**.

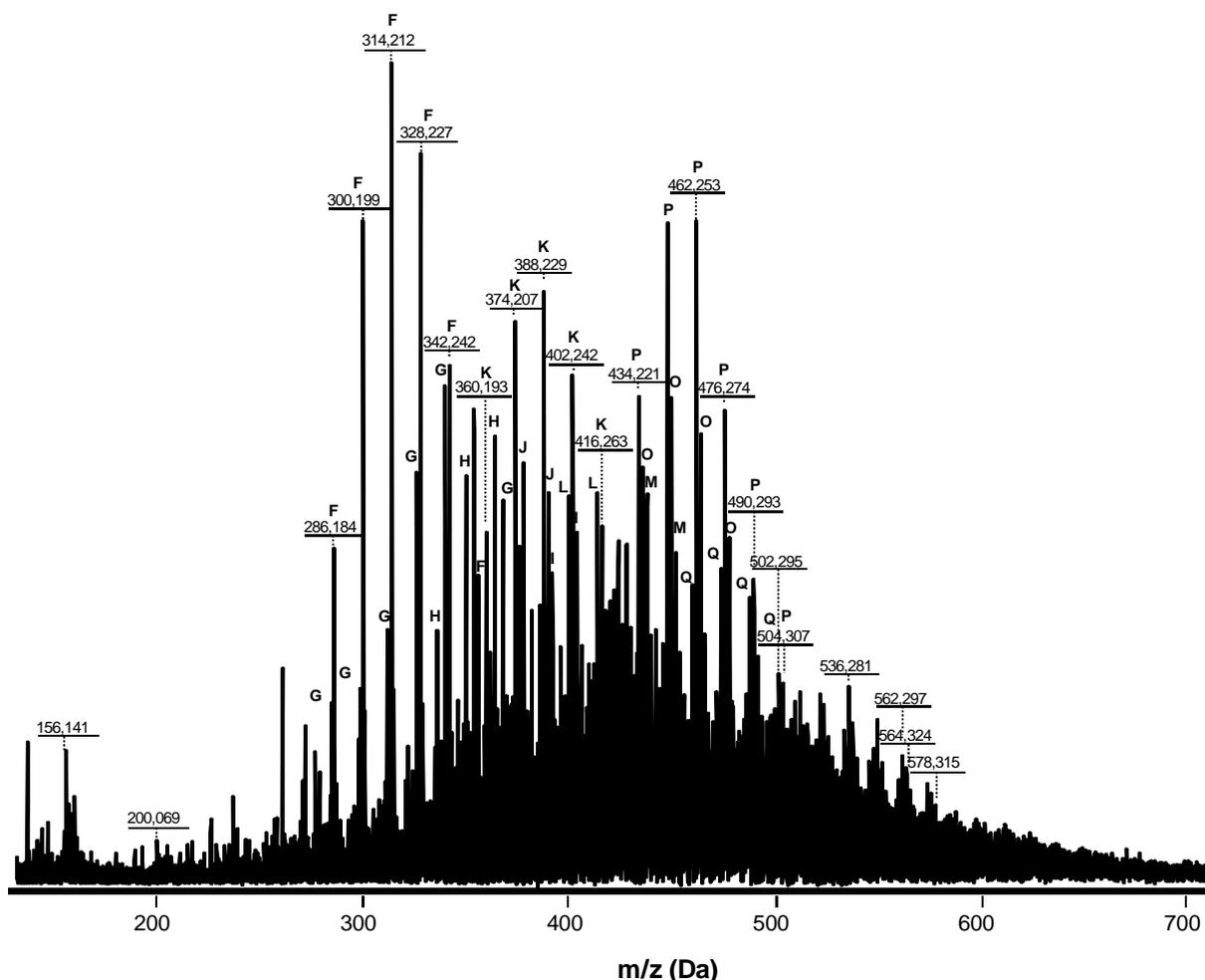


Figure III.8 : Spectre de masse du « coke » en surface externe LDI-TOF MS obtenu directement de la zéolithe HBEA cokée après 16 h de réaction

Le spectre de masse qui varie entre 280 et 650 Da (**Figure III.8**), présente trois maximums à 314, 388 et 462 Da. Le premier, déjà observé dans le « coke » soluble dans CH_2Cl_2 par MALDI-TOF MS, est attribué aux isomères de l'alkylpyrène avec 8 groupements CH_2 (famille F). La présence de ce composé dans le réseau mésoporeux interparticulaire montre que les molécules formées à l'intérieur des canaux de la zéolithe peuvent migrer en surface externe et continuer à croître ; leur croissance n'est plus limitée par des contraintes stériques dues au réseau zéolithique.

Chapitre III : Mécanisme de croissance du « coke » sur la zéolithe HBEA lors de la transformation de l'éthanol

En utilisant la même méthodologie que précédemment, il est alors possible d'identifier 12 familles d'isomères (F-Q) qui sont constituées entre 4 et 9 cycles aromatiques et contiennent jusqu'à 40 atomes de carbone (**Tableau III.6**). Pour les familles de K à Q, une distribution du nombre de groupement CH₂ a également été établie (**Figure III.9**).

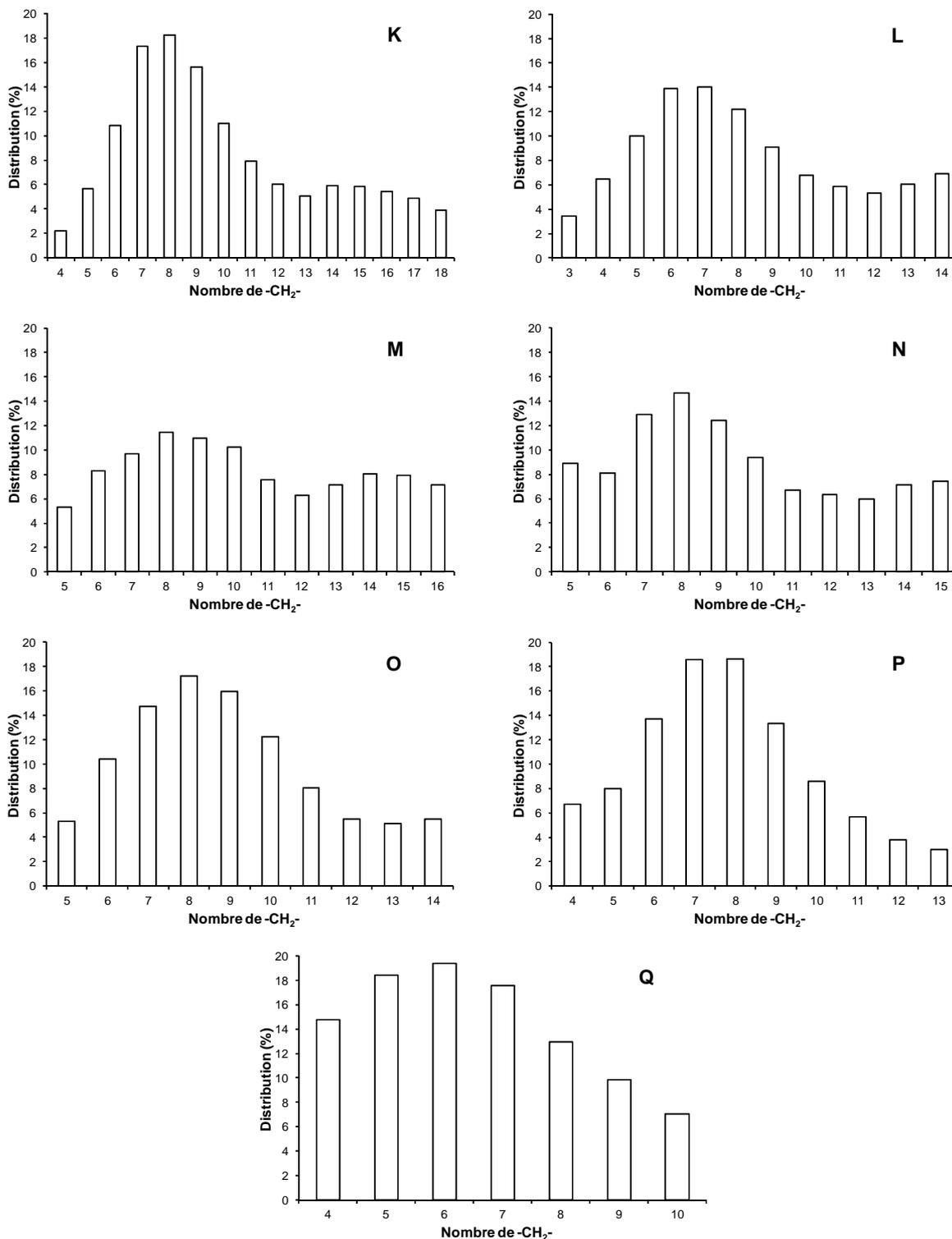
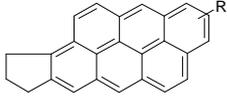
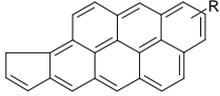
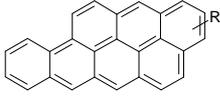
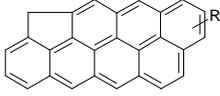
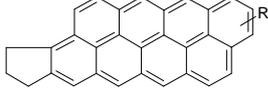


Figure III.9 : Nombre de fragment alkyle (groupement CH₂) sur les différentes familles du « coke » déterminé par LDI-TOF MS

Chapitre III : Mécanisme de croissance du « coke » sur la zéolithe HBEA lors de la transformation de l'éthanol

Tableau III.6. Composition moléculaire du « coke » externe identifié directement sur la zéolithe utilisée par LDI-TOF MS

Famille	Formule	NI ¹	R	Intervalle m/z	Exemple sur la structure moléculaire ⁵
K ⁴	C _n H _{2n-32} (n≥22)	17	4-18	332-528	
L ⁴	C _n H _{2n-34} (n≥25)	18	3-14	358-512	
M ⁴	C _n H _{2n-36} (n≥25)	19	5-16	384-538	
N ⁴	C _n H _{2n-38} (n≥26)	20	5-15	396-536	
O ⁴	C _n H _{2n-40} (n≥27)	21	5-14	408-534	
P ⁴	C _n H _{2n-42} (n≥28)	22	4-13	406-532	
Q ⁴	C _n H _{2n-44} (n≥31)	23	4-10	446-530	

¹ nombre d'insaturation (NI)

² « coke » soluble identifié par l'analyse GC-MS

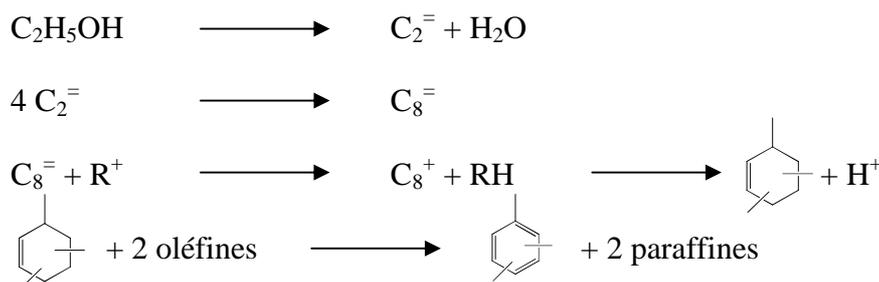
³ « coke » soluble identifié par l'analyse MALDI-TOF MS

⁴ « coke » externe identifié par l'analyse LDI-TOF MS

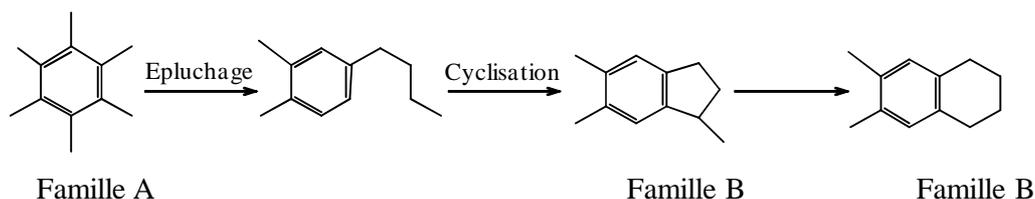
⁵ R = groupements alkyles (CH₃, C₂H₅, C₃H₇,...)

4. Proposition du mécanisme de croissance du « coke » interne et externe

Les monoaromatiques peuvent être formés successivement par des étapes de déshydratation de l'éthanol, oligomérisation de l'éthylène et cyclisation, suivies par une étape de déshydrogénation par des réactions de transfert d'hydrogène *via* une oléfine qui est un accepteur d'hydrogène [15]. Ce mécanisme, similaire à celui proposé par Vedrine *et al.* [16] (c.f. Chapitre I, Figure I.23).



Plusieurs alkylations par l'éthylène de molécules monoaromatiques aboutissent à la formation de polyalkylbenzène avec un nombre de groupement CH₂ pouvant aller jusqu'à 15. Les polyalkylbenzènes, comme l'hexaméthylbenzène et l'heptaméthylbenzène, sont généralement considérés comme des espèces constituant l'« *Hydrocarbon pool* » [17]. Ces espèces peuvent, à leur tour, induire des réactions de réarrangements moléculaires *via* la réaction d'épluchage [18-20]. Ce mécanisme proposé en premier, par Sullivan [18] (c.f. **Chapitre I, Figure I.24 et Annexe II**) montre que la croissance des chaînes alkyles latérales se fait par une succession de contraction et d'expansion du cycle aromatique. En effet, la chaîne propyle a été détectée sur des monoaromatiques, parmi les molécules de « coke », confirmant que la réaction d'épluchage a lieu. Le mécanisme d'épluchage produit majoritairement du propène et des isobutènes par des réactions de désalkylation, coïncidant avec la formation de polyméthylbenzènes légèrement substitués (xylènes, toluènes...). La croissance des chaînes alkyles latérales sur le noyau benzénique peut aboutir à la formation de chaînes butyles, qui peuvent se cycliser en indène par des réactions d'auto-alkylation. Ensuite, ces butyles peuvent également s'isomériser en dihydro-naphtalène (2HN) appartenant à la famille B (**Schéma III.1**) [21, 22].



Le transfert d'hydrogène se produit du 2HN au naphthalène (famille C), et tous les composés aromatiques peuvent subir une série d'étapes d'alkylation. Les réactions de cyclisation sont plus favorisées sur les zéolithes à larges pores (i.e. HBEA). La séquence de croissance du « coke » est donc la suivante (**Schéma III.2**) :

- croissance des chaînes alkyles latérales *via* le mécanisme de Sullivan [18],
- formation d'un cycle à cinq par auto-alkylation,
- isomérisation du cycle à cinq en cycle à six, suivie par le transfert d'hydrogène.

Après chaque étape, le nombre d'insaturation augmente de 1. La formation des familles A, B, C, D, E et F prend place dans les pores de la zéolithe, causant sa désactivation par l'empoisonnement des sites acides ou par l'obstruction de leur accès (**Tableau III.2**). Ces molécules peuvent migrer vers la surface externe et continuer à se développer sans contrainte stérique suivant une incrémentation du nombre d'insaturation de 1, même séquence en formant du « coke » qui correspond aux familles plus lourdes (G-Q) (**Schéma III.3**).

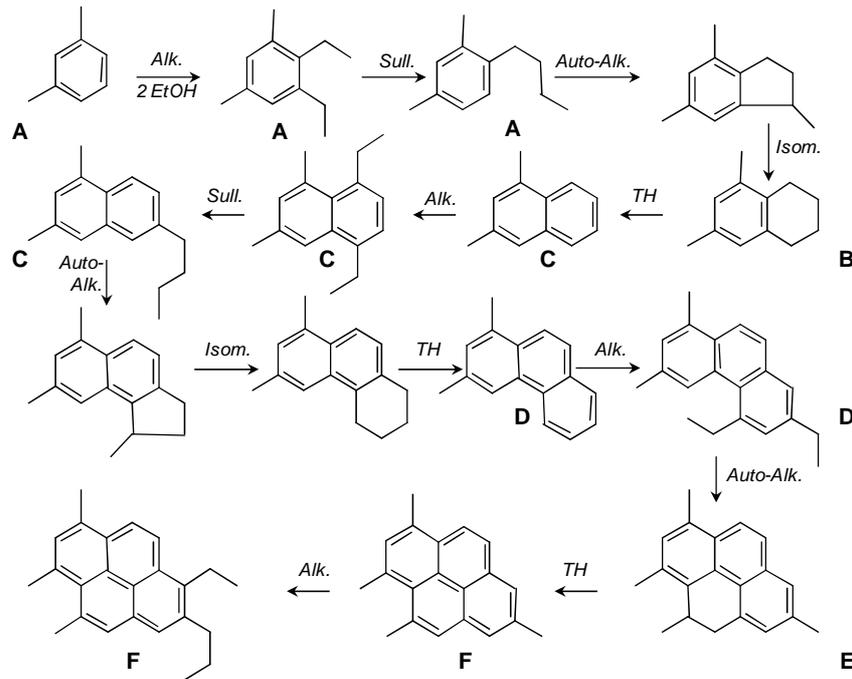


Schéma III.2 – Représentation schématique de la croissance des dépôts carbonés polyaromatiques formés à l'intérieur de la zéolithe HBEA par une succession de réaction d'Alkylation (Alk.), d'Auto-Alkylation (Auto-Alk.), de mécanisme de Sullivan (Sull.), de Réarrangement (Rearr.) et de Transfert d'Hydrogène (TH)

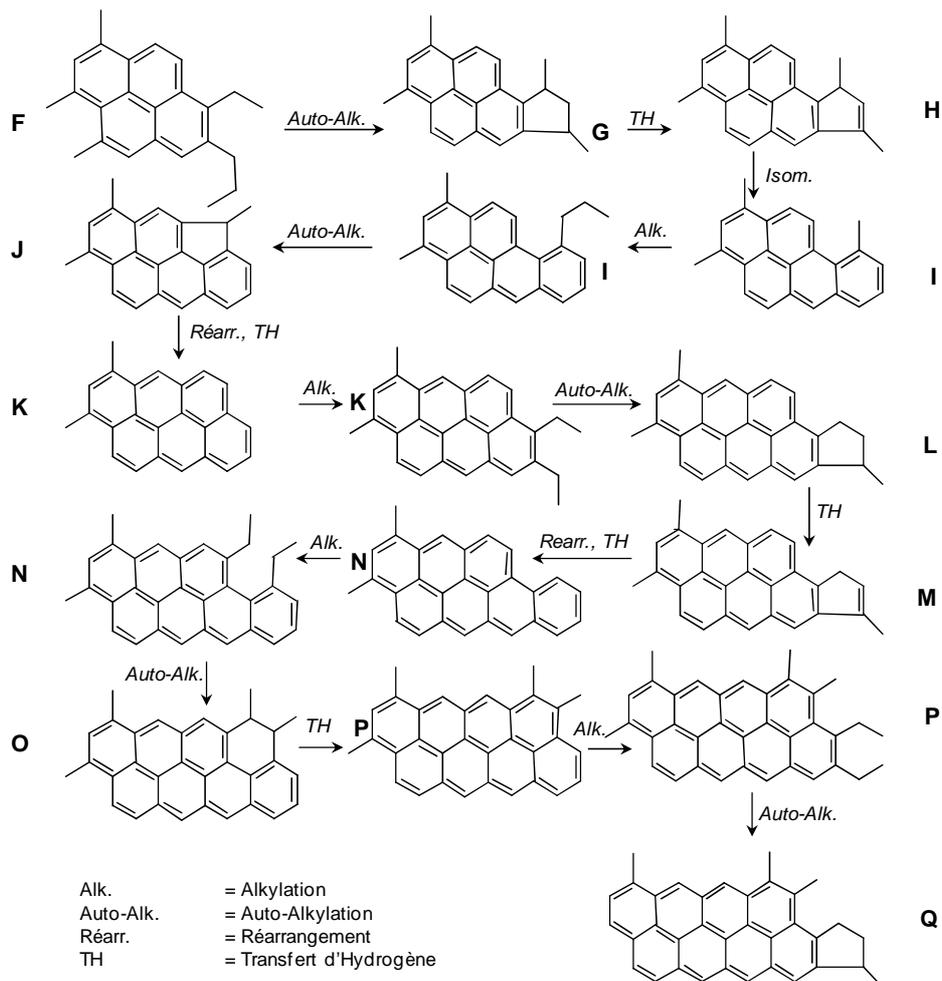


Schéma III.3 – Représentation schématique de la croissance des dépôts carbonés polyaromatiques formés sur la surface externe de la zéolithe HBEA

5. Nature radicalaire des molécules de « coke » déterminée par résonance paramagnétique électronique

Il a été déjà évoqué dans la littérature [23, 24] que l'adsorption des molécules organiques neutres sur la zéolithe, comme l'hexaméthylbenzène (HMB), aboutit à la formation d'un radical cationique, l'HMB^{•+}, dont le cycle protoné est stabilisé par une charge négative. Pour une meilleure compréhension de la structure, de la localisation et de la distribution du radical à l'intérieur de la zéolithe, des expériences de résonance paramagnétique électronique pulsée (P-EPR) ont été effectuées. L'expérience "echo field sweep" à deux impulsions (**Figure III.10**) a montré une bande gaussienne intense, dont la largeur de raie est de 40 MHz centrée à $g = 2,0067$, pour l'échantillon de la zéolithe HBEA cokée indiquant la présence de radicaux organiques dans les pores de la zéolithe.

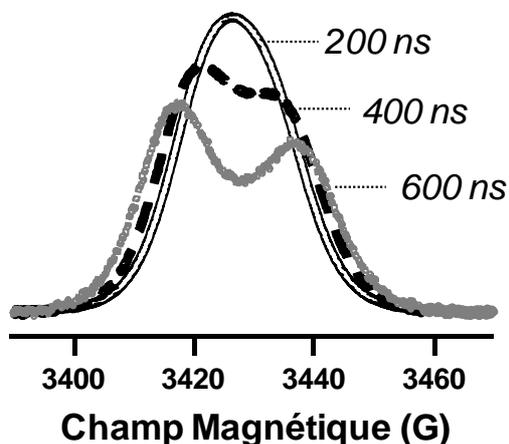


Figure III.10 : Expériences "echo field sweep" enregistrées à température ambiante. Les spectres ont été enregistrés pour 3 valeurs de τ : 200, 400 et 600 ns

En faisant varier τ dans la séquence de Hahn, les différentes espèces chimiques sont séparées par un mécanisme de relaxation T_2 (spin-spin). En effet, en augmentant cette valeur τ jusqu'à 600 ns, on observe un changement de l'allure de la courbe se traduisant par l'apparition de deux bandes dues à la présence de deux espèces qui possèdent une valeur de facteur g très proche ($\Delta g = 0,003$). Ces espèces peuvent être distinguées pour une valeur de τ optimum de 600 ns. Au-delà, l'augmentation de la valeur τ jusqu'à $2\mu s$ entraîne la diminution de l'intensité du signal.

Afin de résoudre l'interaction hyperfine des protons des espèces radicalaires, des expériences de match HYSCORE ont été effectuées et les résultats sont représentés **Figure III.11**. Les spectres se présentent sous forme de quatre quadrants : deux quadrants supérieurs (-,+) et (+,+), et deux quadrants inférieurs symétriques des premiers par rapport à l'origine.

Dans le quadrant $(-,+)$ vont apparaître les couplages forts des noyaux pour lesquels l'interaction de Zeeman nucléaire est plus petite que l'interaction hyperfine, tandis que, dans le quadrant $(+,+)$ vont apparaître les couplages pour lesquels l'interaction hyperfine est plus importante que l'interaction de Zeeman.

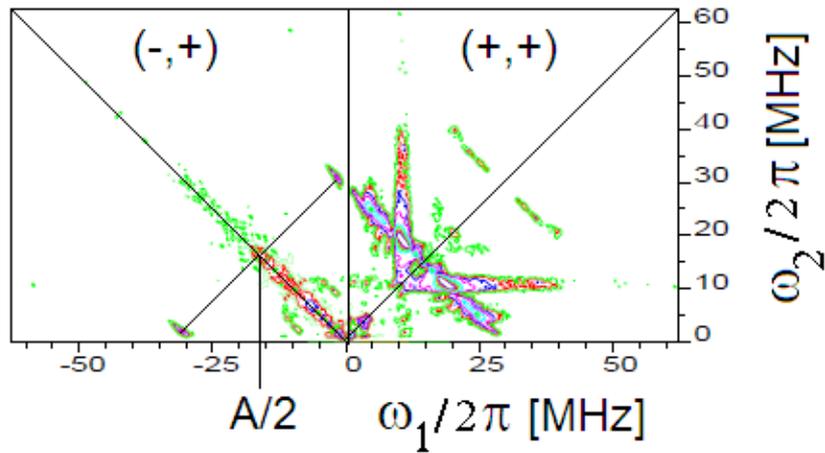


Figure III.11 : Expériences d'HYSORE de Protons appariés enregistrées à température ambiante. L'impulsion appariée pour la détection du noyau ^1H a été fixée à 72 ns

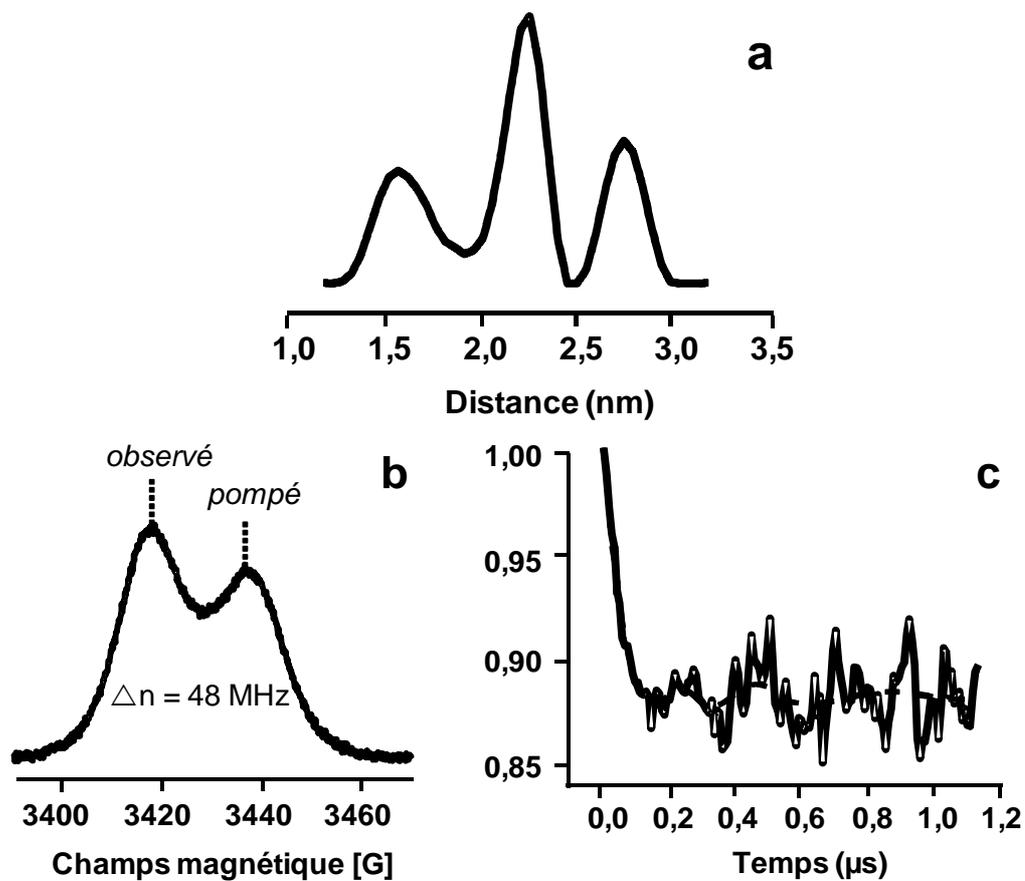


Figure III.12 : Spectre correspondant aux expériences d'excitations DEER (b), évolution dipolaire (a) et distribution de distance en utilisant la régularisation de Tikhonov (c)

Dans le quadrant (-,+), (**Figure III.11**), un pic s'étend sur 30 MHz, ce qui correspond à environ deux fois la fréquence nucléaire du proton ^1H (14,5 MHz), indiquant un couplage fort avec les protons. Ce pic est centré à la valeur $A/2$ fournissant une interaction hyperfine de 36 MHz pour un seul proton. Dans le quadrant (+,+), les expériences de match HYSCORE permettent la détection de 2ν ^1H . Le couplage maximum de protons est de 27 MHz. La séquence match HYSCORE a permis de détecter différents types de protons avec des couplages hyperfins de 8, 19 et 12,7 MHz. Comme observé précédemment par la séquence à 2 impulsions "echo field sweep", deux pics sont éloignés de 48 MHz.

L'expérience DEER est utilisée pour recentrer l'interaction dipolaire électron-électron de ces espèces. On observe clairement (**Figure III.12**) que la modulation de l'électron provient d'une interaction dipolaire entre les deux espèces radicalaires. L'extraction de la distance montre principalement trois larges bandes à 1,6, 2,2 et 2,8 nm, indiquant que les deux espèces radicalaires ont été séparées de 0,6 nm l'une de l'autre. Ces résultats sont en accord avec la distance obtenue par simulation moléculaire dans le cas de HMB.

Conclusion

Lors de la transformation de l'éthanol en hydrocarbures à 350°C sous 30 bar de pression totale, le « coke » provoque une désactivation rapide de la zéolithe HBEA(18) par l'empoisonnement des sites acides et l'obstruction de leur accès en remplissant les pores. L'identification avancée de la structure moléculaire et la localisation du « coke » ont été obtenues par la combinaison d'une large gamme de techniques : MALDI-TOF MS (désorption-ionisation laser assistée par matrice couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol) et GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) sur le « coke » soluble ; LDI-TOF MS (désorption-ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol) et EPR (résonance paramagnétique électronique) directement sur le catalyseur coké.

Le « coke » est composé de 17 familles dont le nombre d'insaturation varie de 4 à 23. Tous ces composés sont très alkylés, possédant plus de 15 fragments alkyles (groupements CH_2). Dans le pore de la zéolithe, les composés majoritaires sont des polyaromatiques alkylés, en particulier, l'hexaméthylbenzène et l'alkylnaphtalène (CI, **Schéma III.4**). Certains de ces composés deviennent des cations radicalaires distants de 6 Å, et d'autres composés des précurseurs du « coke » externe qui migrent vers la surface externe et continuent à croître formant ainsi le « **macro-coke externe** » (MCE, **Schéma III.4**). Des molécules de « coke »

Chapitre III : Mécanisme de croissance du « coke » sur la zéolithe HBEA lors de la transformation de l'éthanol

jusqu'à 9 cycles aromatiques ont pu être identifiées. L'analyse de tous les constituants du « coke » nous a permis d'établir un mécanisme de croissance du « coke » interne et du « **macro-coke externe** » étape par étape.

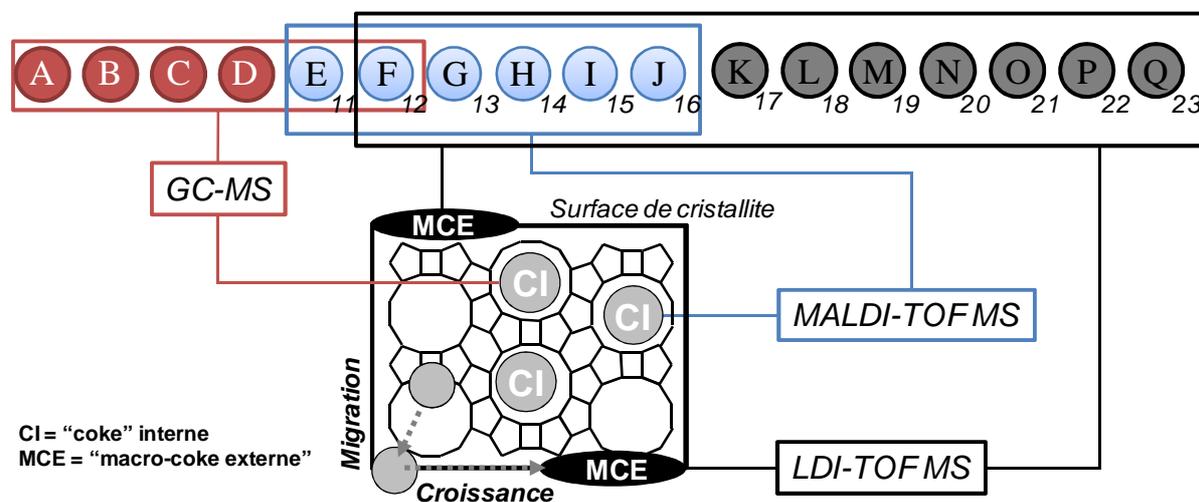


Schéma III.4 – Illustration schématique du mécanisme de croissance du « coke » formé sur la zéolithe HBEA

Références bibliographiques

- [1] Feller A, Barth J-O, Guzman A, Zuazo I, Lercher JA. Deactivation pathways in zeolite-catalyzed isobutane/butene alkylation. *Journal of Catalysis* 2003; 220:192-206.
- [2] Bauer F, Karge H. Characterization of Coke on Zeolites: Characterization II. Springer Berlin / Heidelberg, **2007**:249-364.
- [3] Meloni D, Laforge S, Martin D, Guisnet M, Rombi E, Solinas V. Acidic and catalytic properties of H-MCM-22 zeolites: 1. Characterization of the acidity by pyridine adsorption. *Applied Catalysis A: General* **2001**; 215:55-66.
- [4] Kühn G, Weidner S, Just U, Hohner G. Characterization of technical waxes comparison of chromatographic techniques and matrix-assisted laser-desorption/ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1996**; 732:111-7.
- [5] Fitzgerald MC, Siuzdak G. Biochemical mass spectrometry: worth the weight? *Chemistry & Biology* **1996**; 3:707-15.
- [6] Dutta TK, Harayama S. Time-of-Flight Mass Spectrometric analysis of high-molecular-weight alkanes in crude oil by silver nitrate chemical ionization after laser desorption. *Analytical Chemistry* **2001**; 73:864-9.
- [7] Hanton SD. Mass Spectrometry of polymers and polymer surfaces. *Chemical Reviews* **2001**; 101:527-70.
- [8] Zenobi R, Knochenmuss R. Ion formation in MALDI mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews* **1998**; 17:337-66.
- [9] Merchant M, Weinberger SR. Recent advancements in surface-enhanced laser desorption/ionization-time of flight-mass spectrometry. *Electrophoresis* **2000**; 21 1164-77.
- [10] Batalha N, Soualah A, Pinard L, Pouilloux Y, Lemos F, Belin T. Impact of the BEA zeolite morphology on isobutane adsorption followed by Reversed-Flow Inverse Gas Chromatography. *Journal of Chromatography A* **2012**; 1260:206-14.
- [11] Simon-Masseron A, Marques JP, Lopes JM, Ribeiro FRa, Gener I, Guisnet M. Influence of the Si/Al ratio and crystal size on the acidity and activity of HBEA zeolites. *Applied Catalysis A: General* **2007**; 316:75-82.
- [12] Trombetta M, Busca G, Storaro L, Lenarda M, Casagrande M, Zambon A. Surface acidity modifications induced by thermal treatments and acid leaching on

- microcrystalline H-BEA zeolite. A FTIR, XRD and MAS-NMR study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**; 2:3529-37.
- [13] Janin A, Maache M, Lavalley JC, Joly JF, Raatz F, Szydlowski N. FTIR study of the silanol groups in dealuminated HY zeolites: Nature of the extraframework debris. *Zeolites* **1991**; 11:391-6.
- [14] Cerqueira HS, Ayrault P, Datka J, Guisnet M. Influence of coke on the acid properties of a USHY zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**; 38:197-205.
- [15] Magnoux P, Rabearitsara A, Cerqueira HS. Influence of reaction temperature and crystallite size on HBEA zeolite deactivation by coke. *Applied Catalysis A: General* **2006**; 304:142-51.
- [16] Vedrine JC, Dejaifive P, Garbowski ED, Derouane EG. In : *Catalysis by Zeolites* (Imelik B et al, Eds), *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier **1980**; 5:29-37.
- [17] Bjørgen M, Akyalcin S, Olsbye U, Benard S, Kolboe S, Svelle S. Methanol to hydrocarbons over large cavity zeolites: Toward a unified description of catalyst deactivation and the reaction mechanism. *Journal of Catalysis* **2010**; 275:170-80.
- [18] Sullivan RF, Egan CJ, Langlois GE, Sieg RP. A new reaction that occurs in the hydrocracking of certain aromatic hydrocarbons. *Journal of the American Chemical Society* **1961**; 83:1156-60.
- [19] Svelle S, Bjørgen M, Kolboe S, Kuck D, Letzel M, Olsbye U, Sekiguchi O, Uggerud E. Intermediates in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction: A gas phase study of the unimolecular reactivity of multiply methylated benzenium cations. *Catalysis Letters* **2006**; 109:25-35.
- [20] Kolboe S, Svelle S, Arstad Br. Theoretical study of ethylbenzenium ions: The mechanism for splitting off ethene, and the formation of a π complex of ethene and the benzenium ion. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**; 113:917-23.
- [21] Sullivan RF, Egan CJ, Langlois GE. Hydrocracking of alkylbenzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons on acidic catalysts. Evidence for cyclization of the side chains. *Journal of Catalysis* **1964**; 3:183-95.
- [22] Corma A, Miguel PJ, Orchilles AV, Koermer G. Zeolite effects on the cracking of long chain alkyl aromatics. *Journal of Catalysis* **1994**; 145:181-6.
- [23] Corio PL, Shih S. Aromatic radical cation formation on catalytic materials. *Journal of Catalysis* **1970**; 18:126-9.

- [24] Corio PL, Shih S. Electron spin resonance studies of adsorbed alkene molecules on synthetic zeolites. Cation radicals of tetramethylethylene and cyclopentene. *The Journal of Physical Chemistry* **1971**; 75:3475-8.

Chapitre IV

Nature du « coke actif » pour la conversion de l'éthanol en hydrocarbures sur la zéolithe HZSM-5

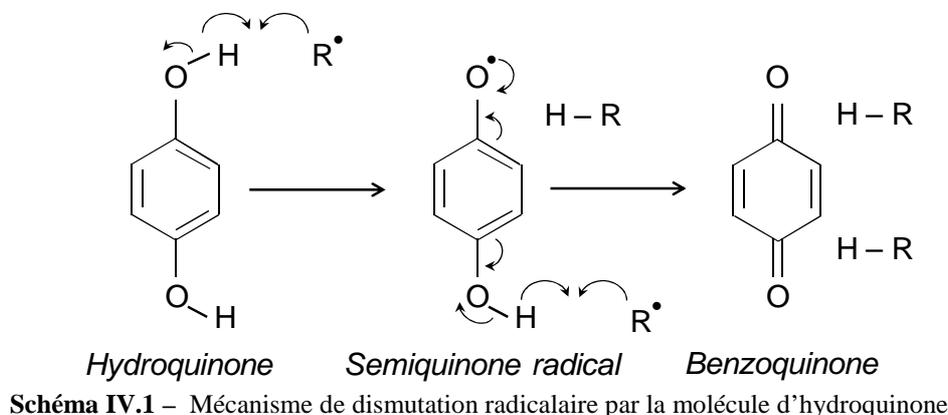
Table de matières

Introduction	106
1. Propriétés physico-chimiques de la zéolithe HZSM-5(40)	106
2. Interaction de l'hydroquinone (HQ) avec les sites acides	108
3. Impact de HQ sur la transformation de l'éthanol	110
4. Effet de HQ sur la concentration des radicaux	114
5. Effet de HQ sur la composition du « coke »	116
5.1. Evolution de la nature du « coke »	116
5.2. Structure chimique et localisation du « coke »	118
5.2.1. Composition du « coke » externe	118
5.2.2. Composition du « coke » interne	118
6. Détermination du mode de cokage	125
Discussion & conclusion	128
Références bibliographiques	131

Introduction

La transformation de l'éthanol (EtOH) en hydrocarbures (C_{3+}) est catalysée par les sites acides de Brønsted mais, comme mentionné dans la partie bibliographique (c.f. **Chapitre I, § 4.4**), elle pourrait l'être par des espèces carbonées radicalaires. Pour valider cette hypothèse, deux stratégies sont possibles : soit en créant des radicaux au sein de la zéolithe, soit en les détruisant. La création artificielle de radicaux peut se faire en imprégnant le catalyseur par un initiateur de radicaux ; méthodologie déjà employée par Madeira *et al.* pour cette réaction. Ils ont obtenu l'amélioration des performances catalytiques d'une zéolithe peu acide, la HZSM-5(140), en l'imprégnant préalablement avec 1-méthyl-naphtalène qui est un générateur de radicaux.

Dans cette étude, la deuxième méthodologie basée sur la destruction des radicaux est privilégiée. Elle consiste à ajouter dans la charge réactionnelle un inhibiteur de radicaux, le benzène-1,4-diol. Ce composé organique, aussi appelé hydroquinone (HQ), peut capter des radicaux en se transformant en benzoquinone (**Schéma IV.1**) ; il est couramment utilisé pour la stabilisation de monomères dans la polymérisation radicalaire [1]. Ainsi, une comparaison des performances catalytiques avec et sans HQ permettra de vérifier le rôle des radicaux dans la transformation de l'éthanol, la stabilité et la sélectivité de la zéolithe HZSM-5(40).



1. Propriétés physico-chimiques de la zéolithe HZSM-5(40)

La zéolithe commerciale HZSM-5(40), fournie par *Zeolite International* (Réf : CBV8020), a un rapport molaire Si/Al de charpente de 40. Son spectre infrarouge dans la région des hydroxyles ($3400-3800\text{ cm}^{-1}$) est constitué de six bandes : 3743, 3725, 3685, 3660, 3610 et 3490 cm^{-1} (**Figure IV.1**). La bande intense à 3610 cm^{-1} est attribuée aux OH acides pontés Si-OH-Al. La bande étroite à 3743 cm^{-1} et son épaulement à 3725 cm^{-1} sont assignés respectivement aux groupements Si-OH localisés en surface externe et interne [2]. Ces

silanols ont une acidité limitée, seulement 10 % des Si-OH sont neutralisés par la pyridine à 150°C. Leurs « faibles » intensités par rapport aux autres bandes indiquent que cette zéolithe est constituée de gros cristaux. En effet, la taille des cristallites mesurée par microscopie électronique à balayage est entre 1 et 2 μm . Les microcristaux ont, comme attendu, une surface externe faible ($85 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) comparée à la surface BET ($441 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (**Tableau IV.1**). La bande à 3660 cm^{-1} , de faible intensité, est attribuée aux aluminiums extra-réseaux (ALER), formés par désalumination de la charpente zéolithique probablement lors de la calcination ou de l'activation du catalyseur [3]. La désalumination crée des défauts dans le réseau cristallin en générant des nids hydroxyles [4] qui vibrent à 3490 et 3685 cm^{-1} . Notons que ces derniers sont peu acides car ils n'interagissent pratiquement pas avec la pyridine à 150°C (**Figure IV.1**). Il faut toutefois souligner que la désalumination lors de la calcination ou de l'activation du catalyseur reste limitée puisque la quantité des sites de Lewis mesurée par adsorption de pyridine suivie par IR et le volume mésoporeux intracristallin sont faibles ; ils sont respectivement égaux à $49 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ et à $0,085 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tableau IV.1. Propriétés physico-chimiques de la zéolithe HZSM-5(40)

Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)		Surfaces ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)		Acidité ¹ ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	
Microporeux	Mésoporeux	Externe	BET	Brønsted	Lewis
0,177	0,085	85	441	297	47

¹Nombre de sites acides capables de retenir la pyridine à 150°C

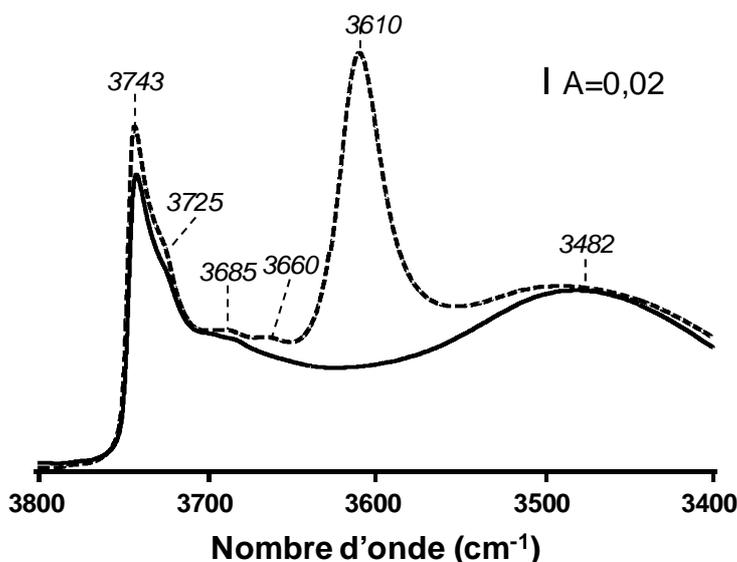


Figure IV.1 : Bandes OH totales (trait pointillé) et bandes OH non acides après adsorption de pyridine à 150°C (trait plein) de la zéolithe HZSM-5(40)

2. Interaction de l'hydroquinone (HQ) avec les sites acides

Afin de valider l'hypothèse de l'«*Hydrocarbon pool radicalaire*», il est indispensable de vérifier l'absence d'interaction entre HQ et les sites acides de la zéolithe HZSM-5(40).

Etant solide à température ambiante ($T_{\text{éb.}} = 312^{\circ}\text{C}$), HQ est adsorbée dans les pores de la zéolithe par sublimation. Cette méthode consiste à faire un simple mélange mécanique du composé organique avec le catalyseur. A ce moment là, les spectres du mélange mécanique et de HQ seule sont identiques et constitués de deux bandes à 1510 et 1475 cm^{-1} (**Figure IV.2.a**). Le vide est ensuite réalisé dans la cellule afin de sublimer l'hydroquinone. A 25°C, la sublimation de HQ dans les pores de la zéolithe HZSM-5 conduit à la disparition d'une bande à 1475 cm^{-1} (**Figure IV.2.b**) ; l'adsorption de composés organiques sur un solide conduit à la perte d'au moins un mode de vibration. L'adsorption de HQ sur le catalyseur ne se fait pas sur les hydroxyles, puisque les intensités des bandes silanols à 3740 cm^{-1} et des bandes correspondant aux OH acides à 3610 cm^{-1} sont quasiment les mêmes, avant et après sublimation de HQ (**Figure IV.2.c**). Par conséquent, l'inhibiteur de radicaux n'interagit pas avec les sites acides de la zéolithe.

De plus, les spectres à 150 et 350°C (**Figure IV.2.b**) montrent que HQ est stable thermiquement. Ce composé peut alors être utilisé comme piège à radicaux dans la réaction de transformation de l'éthanol à 350°C.

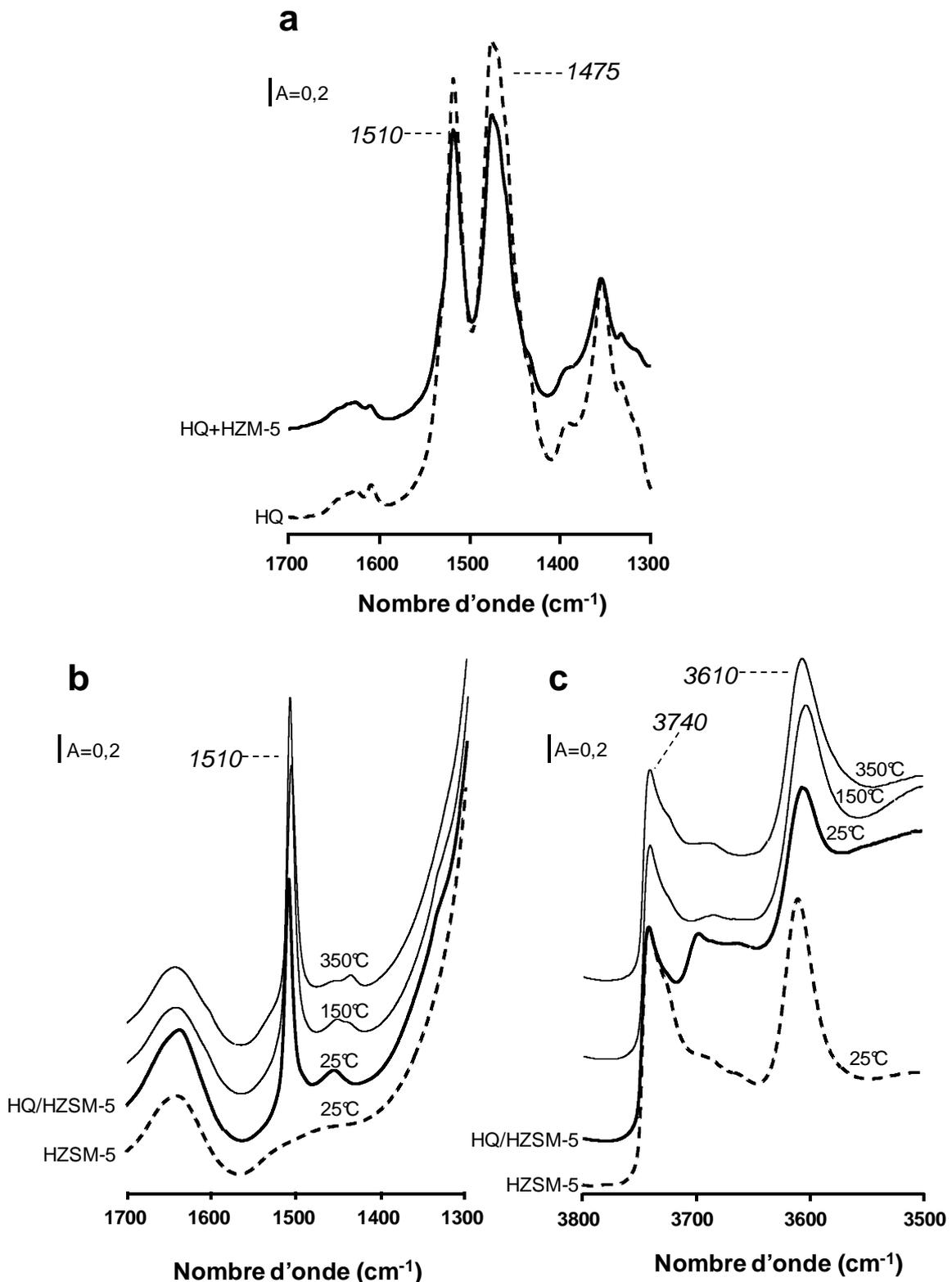


Figure IV.2 : Spectre IR (a) de HQ pure (trait pointillé) et de HQ (12 pds.%) mélangée avec HZSM-5(40) à 25°C (trait plein) ; (b) de HZSM-5(40) avant (trait pointillé) et après adsorption de HQ à trois températures différentes (trait plein) dans la région 1700-1300 cm^{-1} et (c) 3800-3500 cm^{-1}

3. Impact de HQ sur la transformation de l'éthanol

L'impact de HQ sur la conversion de l'éthanol et sur la distribution des produits sont reportés à différents temps de réaction dans le **Tableau IV.2**. HQ n'a pas d'effet sur la conversion de l'éthanol qui est totale quel que soit le temps de réaction. Par contre, l'ajout de HQ modifie les rendements en hydrocarbures C_{3+} et en éthylène (C_2H_4) (**Figure IV.3**).

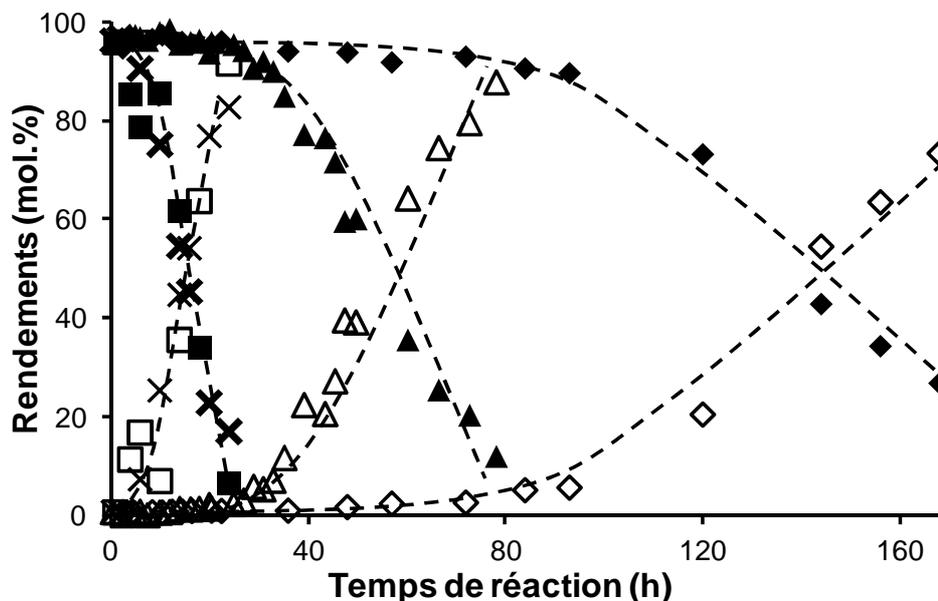


Figure IV.3 : Rendements (mol.%) en hydrocarbures C_{3+} (symbole plein) et en C_2H_4 (symbole vide) en fonction du temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul ($\blacklozenge, \blacklozenge$) et en présence de HQ : 0,25 pds.% ($\blacktriangle, \blacktriangle$), 1 pds.% ($\blacksquare, \blacksquare$) et 2 pds.% (\blackcross, \blackcross)

Avec l'éthanol pur, le rendement initial en hydrocarbures C_{3+} est élevé et égal à 95 % ; à partir de 72 h de réaction il diminue lentement. Cette diminution est concomitante avec l'apparition de l'éthylène dans la phase gaz. En présence de HQ, la diminution du rendement en C_{3+} est plus rapide, et dépend entre autre de la teneur de l'inhibiteur de radicaux : avec 0,25 pds.% elle débute à partir de 40 h, avec 1 et 2 pds.% elle est quasi immédiate. Il est important de souligner que la conversion de HQ est totale, mais que la benzoquinone (BQ), son produit de transformation (**Schéma IV.1**), n'a pas pu être quantifié : dans nos conditions d'analyse, BQ a le même temps de rétention qu'un aromatique en A_8 (temps de rétention = 32,054 min).

Chapitre IV : Nature du « coke actif » pour la conversion de l'éthanol en hydrocarbures sur la zéolithe HZSM-5

Tableau IV.2. Conversion de l'éthanol, rendements (mol.%) en éthylène (C₂H₄), en diéthyléther (DEE), en hydrocarbures (C₃₊), et en différents produits obtenus à 5, 24, 72 et 168 h de réaction avec EtOH seul à 1 et 24 h de réaction et en présence de HQ (1 pds.%)

HQ (pds.%)		0				1	
Temps de réaction (h)		2	24	72	168	1	24
Conv. EtOH (%)		~ 100					
<i>Rendements molaires</i>							
	DEE	0,3	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0
	C ₂ H ₄	0,6	0,8	2,6	73,4	0,6	91,6
	C ₃₊	94,2	96	92,9	26,8	95,2	6,5
<i>Distribution des produits (mol.%)</i>							
P a r a f f i n e s	CH ₄	1,3	1,2	0,5	1,4	0,7	1,9
	C ₂ H ₆	3,2	1,8	4,1	0,4	3,2	0,0
	C ₃ H ₈	22,9	9,3	11,4	0,0	23,6	0,0
	C ₄ H ₁₀	33	19	27,2	2,9	34,0	0,8
	C ₅ H ₁₂	14,1	11,5	15,2	2,0	14,4	0,6
	C ₆ H ₁₄	4,9	5,8	7,1	1,6	4,8	0,0
	C ₇ H ₁₆	1,2	2,9	2,2	0,5	1,2	0,0
	C ₈ H ₁₈	0,1	5,4	0,7	0,4	0,2	0,0
	Σ Paraffines (P ₁₊)	80,6	56,9	68,3	9,3	82,2	3,3
O l é f i n e s	C ₃ H ₆	0,0	0,0	3,2	5,2	0,0	1,9
	C ₄ H ₈	1,2	1,9	5,4	6,0	0,9	2,1
	C ₅ H ₁₀	0,3	1	2,7	3,8	0,1	1,1
	C ₆ H ₁₂	0,0	0,18	0,5	1,2	0,1	0,0
	Σ Oléfines (O ₃₊)	1,6	3,18	11,9	16,4	1,1	5,1
	Σ Naphtènes (N ₅₊)	1,1	4,22	2,4	1,1	1,5	0,0
A r o m a t i q u e s	Benzène	1,2	0,6	0,4	0,2	1,2	0,0
	Toluène	4,4	0,01	1,9	0,0	4,8	0,0
	A ₈	4,1	11,6	3,8	0,2	4,4	0,0
	A ₉	2,2	11,5	4,2	0,3	2,4	0,0
	A ₁₀	0,7	4,7	2,1	0,1	0,6	0,0
	A ₁₁₊	1,0	1,7	0,6	0,0	1,0	0,0
	Σ Aromatiques (A ₆₊)	13,8	30,11	13	0,9	14,3	0,0
« Coke » (pds.%)		2,5	6,1	10,7	10,8	6,6	9,84
<i>Rapports molaires</i>							
	C ₃ /C ₅	1,6	0,74	0,8	0,9	1,6	1,1
	<i>i/n</i> -P ₅	4,5	3,8	4,0	8,4	4,2	6,0
	<i>i/n</i> -P ₄	2,3	2,6	2,9	4,1	2,3	3,3
	ΣP/ΣA	5,9	1,9	5,3	10,3	5,7	0,0
	ΣO/ΣP	0,0	0,0	0,2	9,7	0,0	29,1

Initialement, quelle que soit la composition de la charge, les produits majoritaires sont des paraffines légères (C₃-C₇ ; ~ 80 %) et des aromatiques (A₆-A₁₄ ; ~ 14 %) (**Tableau IV.2**). Les composés aromatiques détectés, qui possèdent plus de 10 atomes de carbones, sont constitués d'un seul cycle aromatique alkylé par des groupements méthyle ou éthyle. Le CO, CO₂ et H₂, ne sont pas formés même à l'état de traces.

Sur le catalyseur « frais », l'éthylène s'oligomérisse en oléfines qui subissent soit des réactions de craquage en alcènes, appartenant à la coupe C₃-C₅, soit des cyclisations suivies par des aromatisations rapides (c.f. **Chapitre I, Figure I.23**). La présence du méthane en très faible quantité indique que le craquage protolytique est limité dans nos conditions opératoires. Les rapports iso sur linéaire (*i/n*) des paraffines à 4 et 5 atomes de carbones sont élevés (*i/n*-P₅ ~ 4 et *i/n*-P₄ ~ 2,5), cela montre que l'isomérisation joue un rôle très important dans la réaction. En effet, le craquage de l'ion carbénium (méthyl-heptanium) produit uniquement des composés linéaires. Ce craquage, qui fait intervenir des ions carbénium secondaires (Mode C), est très lent par rapport à l'isomérisation [5, 6]. Par contre le craquage d'un diméthylhexène est plus rapide (Mode A ou B) et conduit à la formation de produits branchés comme l'isobutène et l'isopentène.

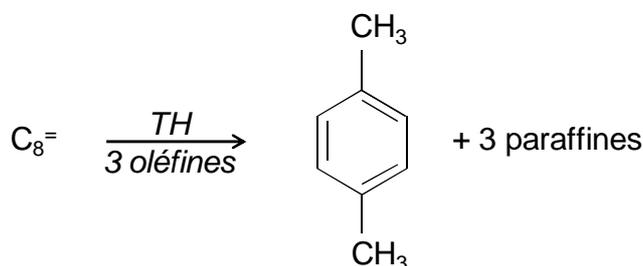


Schéma IV.2 – Schéma de transfert d'hydrogène classique en partant d'une oléfine en C₈ pour former un monoaromatique et trois paraffines

La formation des alcanes et des aromatiques résultent d'un transfert d'hydrogène rapide entre les naphènes (N₅₊) et les oléfines (O₃₊) [7] (**Schéma IV.2**). Cette dernière réaction qui nécessite une consommation importante d'oléfines, est confirmée par l'absence d'hydrogène et par un rapport molaire oléfines sur paraffines (O/P) nul (**Tableau IV.2**). Si cette réaction est seulement prise en compte, le rapport molaire alcanes sur aromatiques (P/A) doit être égal à 3. Or dans notre cas, il est voisin de 6 puisqu'une partie des alkylbenzènes se transforme en « coke ».

La vitesse de formation du « coke » dépend de la composition de la charge (**Figure IV.4**). En présence de HQ (1 pds.%), la vitesse de cokage est initialement très rapide. Un taux de carbone de ~ 11 % est atteint après seulement 24 h de réaction ; dans ce cas, le catalyseur

est totalement désactivé (Rdt C_{3+} = 6,5 %). Il est à noter que la désactivation ne résulte pas d'une désalumination par l'eau produite lors de la réaction (vérifié par DRX ; **Annexe I**). En présence uniquement d'éthanol, la vitesse de cokage qui est initialement aussi rapide qu'avec HQ, diminue fortement après 15 minutes de réaction. En dépit d'une teneur en « coke » élevée de ~ 11 % (après 72 h de réaction), le catalyseur est toujours capable de convertir l'éthanol en hydrocarbures C_{3+} avec un rendement élevé de ~ 93 mol.% (**Tableau IV.2**). Cependant, à partir de 72 h de réaction, la teneur en « coke » reste constante (**Figure IV.4**), mais le catalyseur se désactive très lentement. Après 168 h de réaction, le rendement en C_{3+} est pratiquement divisé par 4, il est seulement de 26,8 mol.%.

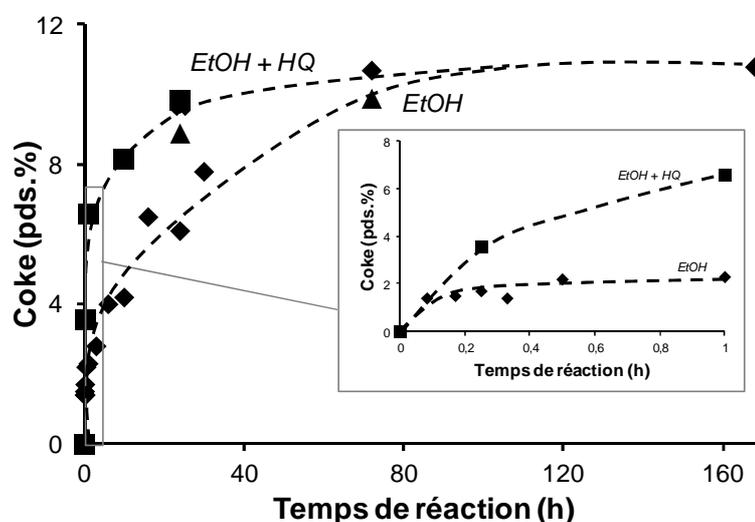


Figure IV.4 : Taux de carbone (pds.%) en fonction du temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (◆) et en présence de HQ : 0,25 pds.% (▲), 1 pds.% (■) et 2 pds.% (×)

4. Effet de HQ sur la concentration des radicaux

Le cokage de la zéolithe conduit à la formation de radicaux libres quantifiables par spectroscopie EPR en onde continue (CW) (c.f. Chapitre, § I 2.1.1) [8]. Les spectres EPR du catalyseur, obtenus à différents temps de réaction, sont présentés **Figure IV.5** et les différents paramètres spectraux (largeur de raie, facteur de Landé, concentrations de spins et de radicaux) sont résumés dans le **Tableau IV.3**.

Tableau IV.3. Paramètres expérimentaux d'EPR-CW de la zéolithe HZSM-5(40) fraîche et cokée après transformation de EtOH seul et en présence de HQ (1 pds.%)

	Temps de réaction (h)	Teneur en coke (%pds.)	ΔH^a (G)	g ($\pm 0,001$)	χ^b ($\times 10^{18} \cdot g^{-1}$)	[Rad.] ^c ($\mu mol \cdot g^{-1}$)	
Sans HQ	0	0	0	0	0	0	
	0,083 (5 min)	1,4	6,5	2,0026	0,11	0,18	
	0,17 (15 min)	1,5	8,0	2,0026	0,25	0,42	
	0,33 (20 min)	2	11,3	n.d	n.d	0,95	
	0,5 (30 min)	2,2	10	n.d	n.d	0,94	
	1	2,3	8,7	2,0027	0,57	0,95	
	3	2,8	8,7	2,0027	0,55	0,91	
	6	4	9,1	n.d	n.d	2,47	
	10	3,6	8,9	n.d	n.d	2,33	
	24	6,1	9,4	2,0026	2,74	4,55	
	72	10,7	10,2	2,0025	2,67	4,43	
	168	10,8	4,0	2,0024	0,77	1,28	
	Avec 1 pds.% HQ	0,25	3,6	12,3	2,0028	0,41	0,68
		1	6,6	9,2	2,0028	0,69	1,15
24		9,84	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

^aLargeur de raie

^bConcentration de spins par gramme de catalyseur

^cConcentration des radicaux par gramme de catalyseur

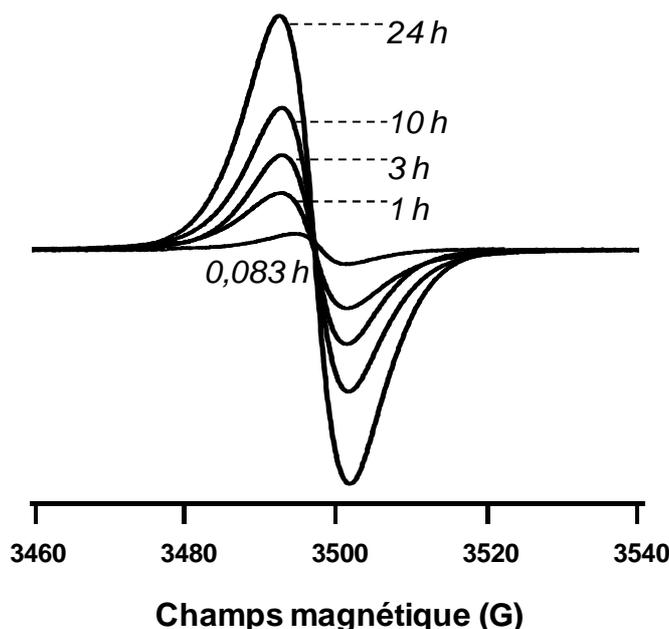


Figure IV.5 : Influence du temps de réaction de la transformation de l'éthanol sur les Spectres EPR-CW des catalyseurs cokés

Quel que soit le temps de réaction, tous les spectres ont une forme de raie lorentzienne centrée à la valeur du facteur de Landé (g) très proche de 2,0027. De plus, l'existence d'un signal après quelques minutes de réaction (5 min), indique que la formation des espèces radicalaires a lieu dès le début. La largeur de la bande EPR (ΔH) ainsi que la concentration de spin (χ) et de radicaux ($[Rad.]$), augmentent avec le temps de réaction jusqu'à 72 h. Les concentrations χ et $[Rad.]$ sont proportionnelles à partir de 1 % de « coke » (**Figure IV.6**). Par contre, après 72 h de réaction, les χ $[Rad.]$ et ΔH diminuent, indiquant que la nature du « coke » radicalaire a changé. Ce changement coïncide avec la diminution des rendements en C_{3+} (**Figure IV.3**).

A iso-teneur en « coke » la concentration de spin est environ divisée par 4 en présence de HQ (**Figure IV.7** et **Tableau IV.3**) ; l'hydroquinone neutralise, comme attendu, les radicaux.

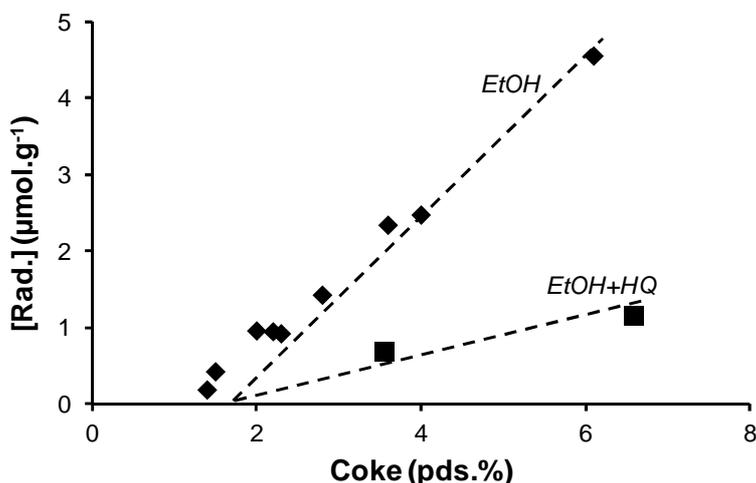


Figure IV.6 : Concentration des radicaux ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) en fonction de la teneur en « coke » (pds.%). Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (◆) et en présence de HQ (1 pds.%) (■)

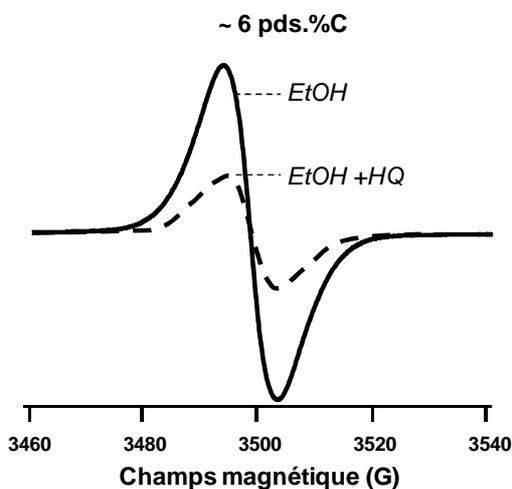


Figure IV.7 : Spectres EPR-CW des catalyseurs cokés à iso-teneur en carbone (~ 6 pds.%C) après transformation de EtOH seul (trait plein) et en présence de HQ (1 pds.%) (trait pointillé)

5. Effet de HQ sur la composition du « coke »

5.1. Evolution de la nature du « coke »

Les évolutions des bandes IR des molécules de « coke » avec le temps de réaction sont reportées **Figures IV.8** (EtOH) et **IV.9** (EtOH+ HQ). Indépendamment de la composition de la charge, trois bandes dans la région IR 2800-3050 cm^{-1} apparaissent dès le début de la réaction (5 min) (**Figures IV.8.a** et **IV.9.a**).

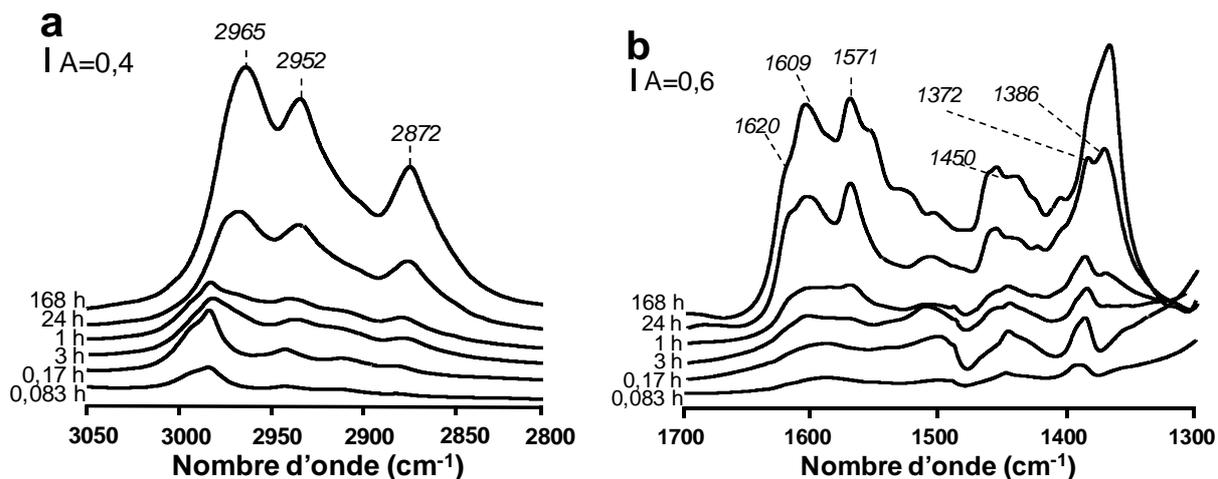


Figure IV.8 : Spectres IR des catalyseurs cokés en fonction du temps de réaction ; (a) région 1700-1300 cm^{-1} , (b) région 3050-2800 cm^{-1} . Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul

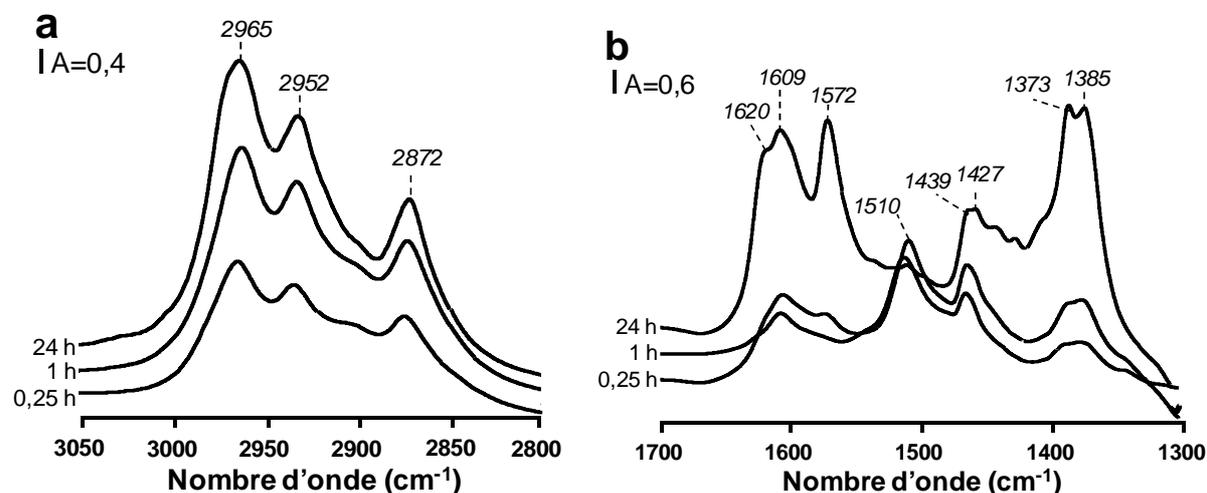


Figure IV.9 : Spectres IR des catalyseurs cokés en fonction du temps de réaction ; (a) région 1700-1300 cm^{-1} , (b) région 3050-2800 cm^{-1} . Tests catalytiques réalisés en présence de HQ (1 pds.%)

Ces bandes sont attribuées aux groupements alkyles des noyaux aromatiques : 2965 et 2872 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique du groupement CH_3 , et 2952 cm^{-1} à l'élongation symétrique de CH_2 . L'absence vers 3050 cm^{-1} de bandes caractéristiques de l'élongation des hydrogènes phéniliques, indique que le « coke » est constitué de molécules aromatiques très alkylées. La région 1700-1300 cm^{-1} est plus

complexe (**Figures IV.8.b et IV.9.b**). Le massif entre 1570-1620 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation C-C propres au cycle aromatique, et la bande à 1510 cm^{-1} sont respectivement attribués dans la littérature aux aromatiques polycondensés (≥ 3 cycles) et simples avec 1 à 2 cycles [9]. Quant aux vibrations à 1372 et 1386 cm^{-1} , ce sont des déformations angulaires des C-H. L'absence de bande entre 1690 et 1750 cm^{-1} indique que le « coke » ne contient pas de groupement carbonyle. En effet, la fréquence d'élongation du C=O donne lieu à une bande intense qui apparaît typiquement dans ce domaine. Par conséquent la benzoquinone, produit de transformation de HQ, n'est pas présente sur la zéolithe cokée (**Figures IV.9.b**).

Avec ou sans HQ, le degré d'insaturation du « coke » augmente avec le temps de réaction. L'intensité du massif 1570-1620 cm^{-1} croît au profit de la bande à 1510 cm^{-1} . Le « coke » est de plus en plus polyaromatique, surtout en présence de HQ. En effet, l'aire des bandes assignées aux aliphatiques (**Figure IV.10.a**) et aux aromatiques (**Figure IV.10.b**) augmentent plus rapidement en sa présence mais deviennent équivalentes à forte teneur en « coke » ($> 6\%$). Il est à noter que les surfaces des bandes dans les deux domaines sont proportionnelles avec la teneur en carbone déposé et cela indépendamment de la composition de la charge (**Figure IV.10.c**).

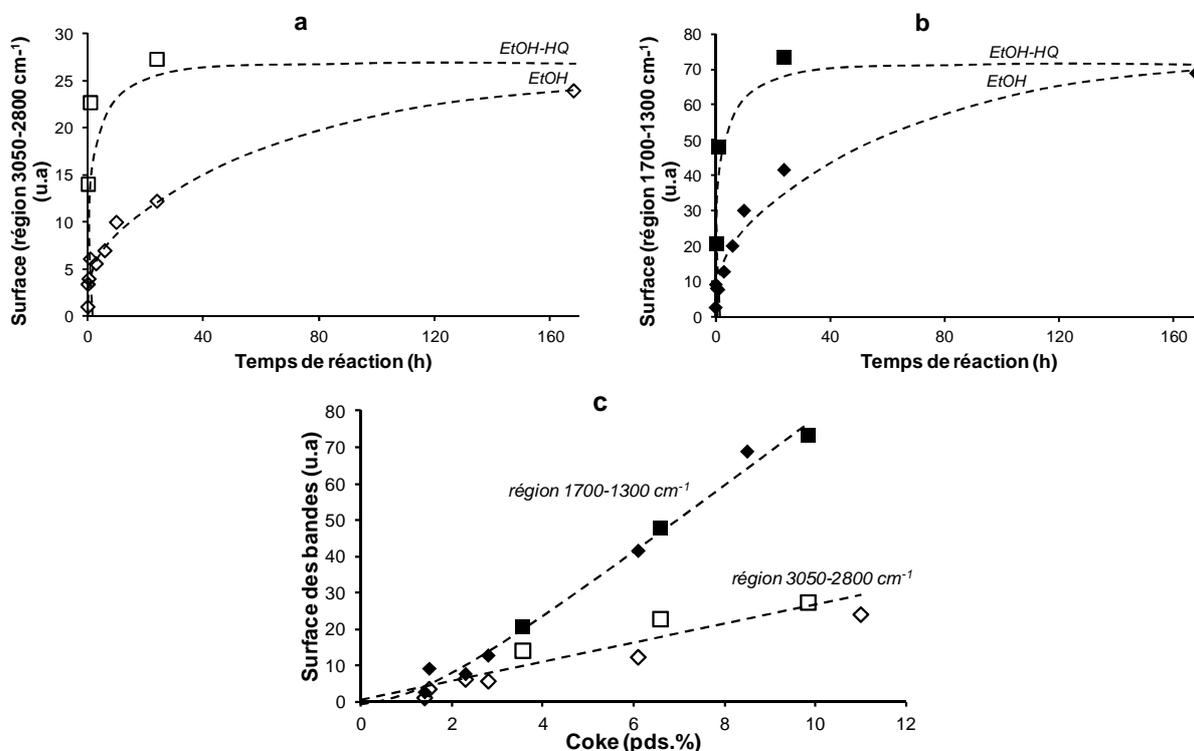


Figure IV.10 : Surface des bandes IR (u.a) dans la région 3050-2800 cm^{-1} (a) et 1700-1300 cm^{-1} (b), en fonction du temps de réaction (h) ; Surface des bandes IR (u.a) en fonction de la teneur en « coke » (pds.%) (c)

5.2. Structure chimique et localisation du « coke »

5.2.1. Composition du « coke » externe

Sur le catalyseur ayant travaillé 24 h (%C = 6,1 %), aucune molécule de « coke » localisée en surface externe n'a été détectée que ce soit par lavage soxhlet (extraction du « coke » léger) ou par LDI-TOF (désorption des molécules de « macro-coke ») (**Figure IV.11**). Par conséquent, la totalité du dépôt carboné est localisée à l'intérieur des pores (canaux, intersection de canaux). Cette absence de « macro-coke » en surface externe est due aux propriétés physico-chimiques de la zéolithe. Contrairement à la zéolithe HBEA (**Chapitre III**), la zéolithe HZSM-5 est constituée de larges cristaux et possède très peu de silanols en surface externe qui sont des sites d'ancrage et de croissance du « macro-coke ».

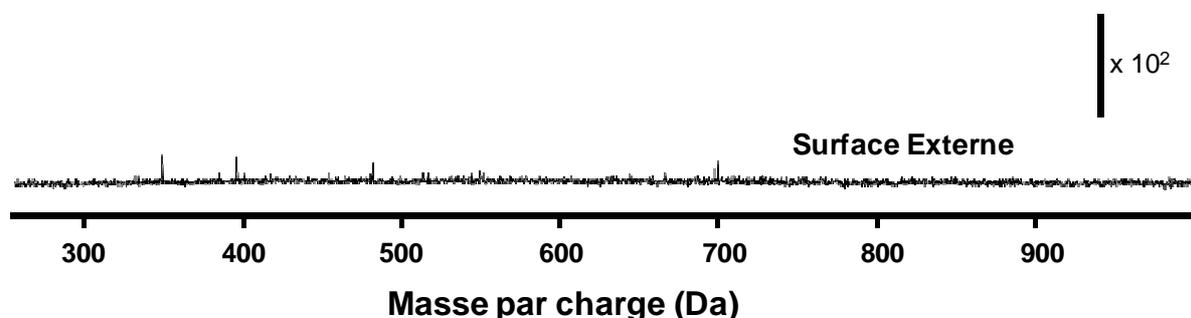


Figure IV.11 : Spectre de masse LDI-TOF MS effectué directement sur la zéolithe HZSM-5(40) cokée après 24 h de réaction avec de EtOH seul

5.2.2. Composition du « coke » interne

Les molécules de « coke » piégées dans les micropores du catalyseur ont été extraites après dissolution par HF de la charpente zéolithique avec le dichlorométhane. Il est à noter que quels que soient le temps de réaction et la composition de la charge réactionnelle (avec ou sans HQ), le « coke » est entièrement soluble dans le dichlorométhane.

Après 30 min de réaction (%C = 2,2 %), il est constitué majoritairement d'alkylbenzènes substitués par des groupements propyle, éthyle et méthyle. Après 24 h (%C = 6,1 %), 4 familles (A-D) ont été identifiées par spectrométrie de masse comme les alkylbenzènes, alkylnaphtalènes, alkylphénalènes, et les alkylpyrènes (**Figure IV.12**). Le nombre de groupement alkyle (groupement CH₂) est très élevé, confirmant ainsi le haut degré d'alkylation des noyaux aromatiques. Le « coke » est également constitué de composés plus lourds donc la structure a pu être identifiée par MALDI-TOF MS (**Figure IV.13**). Ces espèces sont minoritaires. Le spectre de distribution des masses, présenté **Figure IV.13**, est constitué de trois massifs de pics à 286, 336/350 et 424 Da dans lesquels chaque pic est séparé de 14

Da. Chaque massif correspond à une famille plus ou moins alkylée, le premier correspond aux alkylpyrènes (famille D) avec un nombre de groupement CH_2 compris entre 3 et 12 et un maximum égal à 6 (**Figure IV.14**). Les second et troisième massifs sont constitués de molécules ayant respectivement pour formule brutes $\text{C}_n\text{H}_{2n-28}$ (Famille E) et $\text{C}_n\text{H}_{2n-38}$ (Famille F). Ces molécules sont également très alkylées, le nombre de groupement CH_2 est compris entre 2 et 14 avec un maximum de 6 (famille E) et 8 (famille F) (**Figure IV.14**). Les familles E et F sont issues de la condensation de deux naphthalènes et d'un naphthalène avec un pyrène (**Schéma IV.3**).

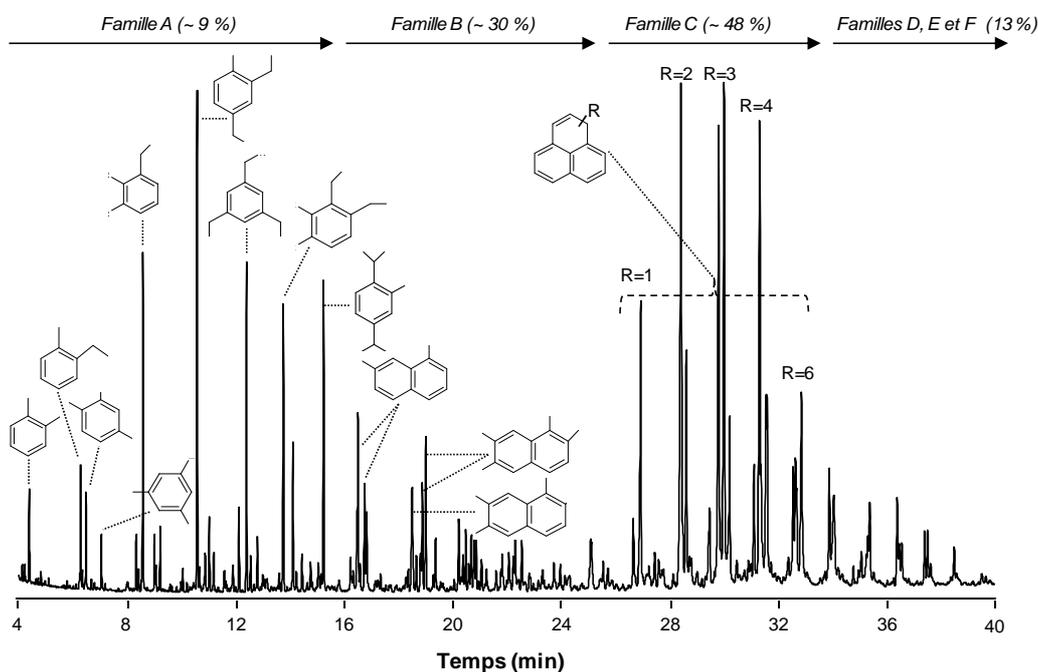


Figure IV.12 : Chromatogramme du « coke » soluble dans CH_2Cl_2 obtenu par GC-MS après 24 h de réaction de transformation de EtOH seul

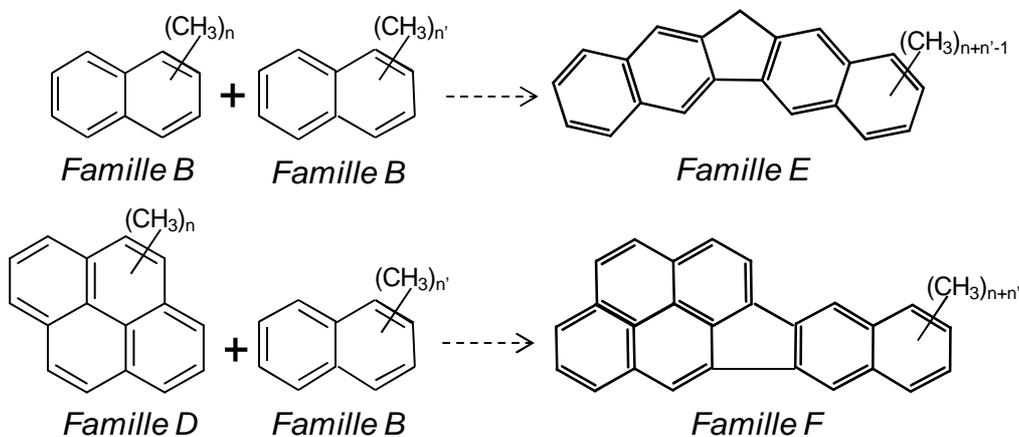


Schéma IV.3 – Formation des familles E et F par réaction de condensation de B et D

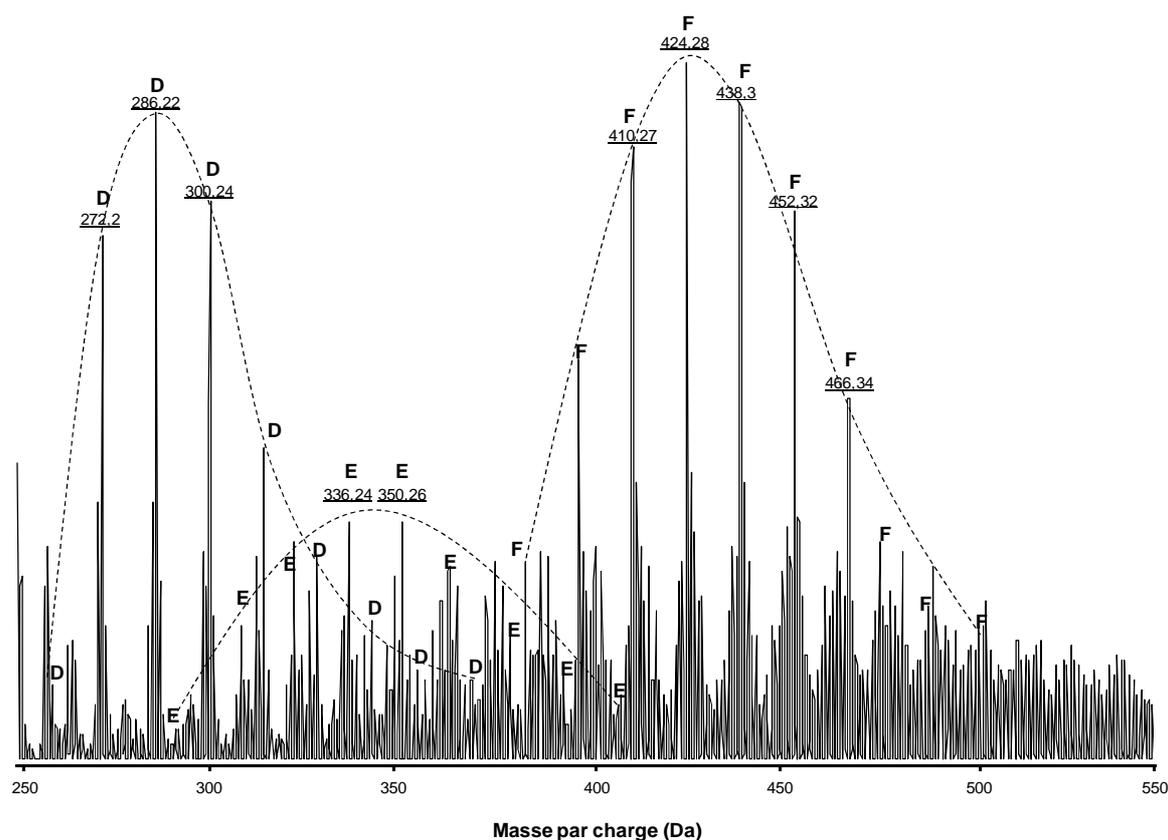


Figure IV.13 : Spectre de masse du « coke » soluble dans CH_2Cl_2 après 24 h de réaction de transformation de EtOH seul obtenu par MALDI-TOF MS

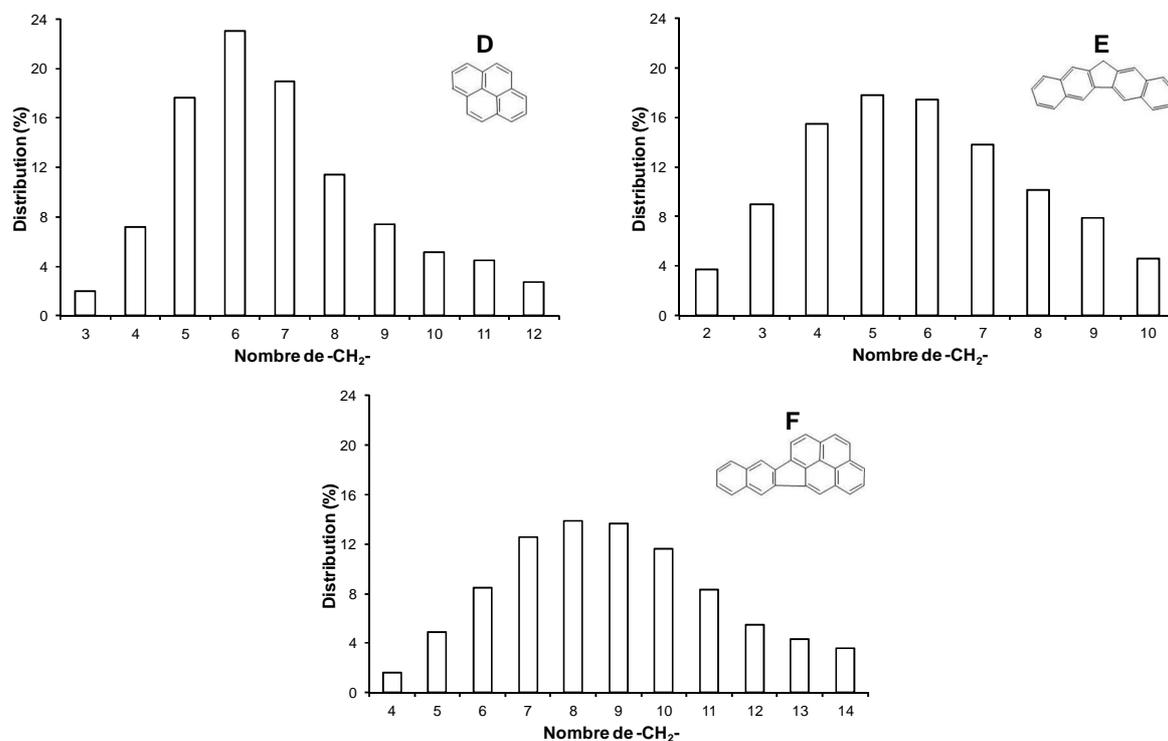
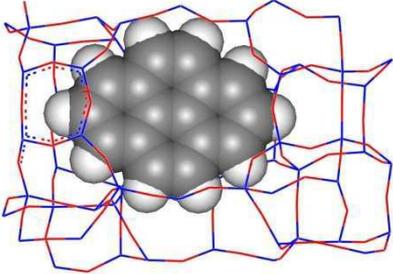
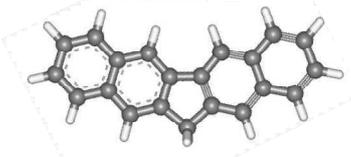
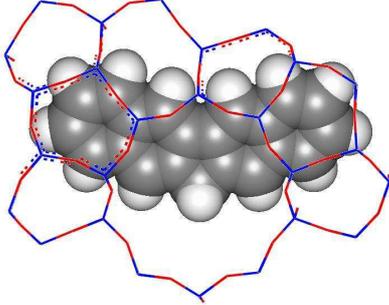
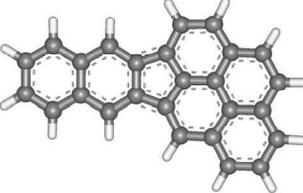
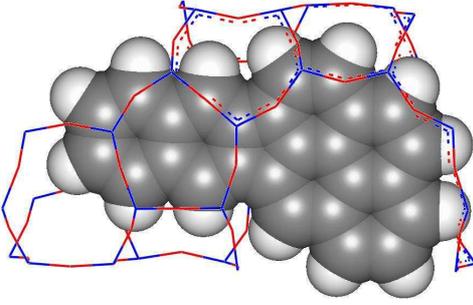


Figure IV.14 : Nombre de fragment alkyle (groupement CH_2) sur les familles D, E et F du « coke » obtenus par MALDI-TOF MS

Chapitre IV : Nature du « coke actif » pour la conversion de l'éthanol en hydrocarbures sur la zéolithe HZSM-5

La localisation des molécules de « coke » (Famille D et F) à l'intérieur des pores de la zéolithe a été modélisée sur une silicalite MFI (**Tableau IV.4**). Les modélisations concernant les familles A à C sont reportées **Tableau IV.5**. Les conditions imposées pour l'optimisation sont 350°C et 30 bar.

Tableau IV.4. Modélisation de la localisation des familles D, E et F dans les micropores de la silicalite MFI à 350°C et 30 bar

Molécule (taille, nm) ¹	Energie (Kcal)	Localisation
<p>Famille E</p>  <p><chem>C16H10</chem> (0,92 x 0,68 nm)</p>	-118,26	
<p>Famille E</p>  <p><chem>C21H14</chem> (0,52 x 1,3 nm)</p>	-3,34	
<p>Famille F</p>  <p><chem>C26H14</chem> (0,72 x 1,3 nm)</p>	-761,12	

¹Taille (longueur x largeur) dans la conformation détendue, calculée par le logiciel Cerius².

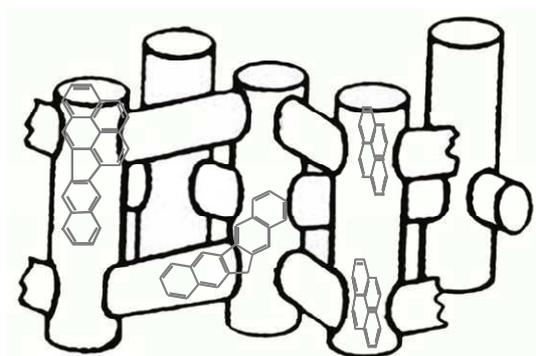
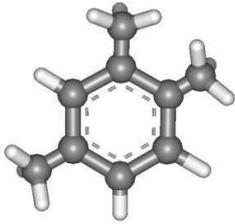
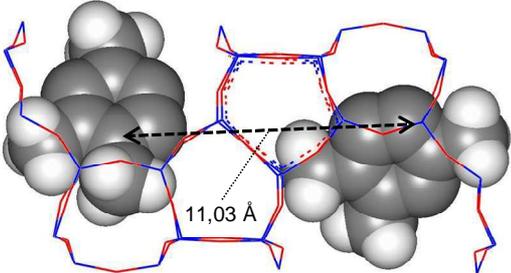
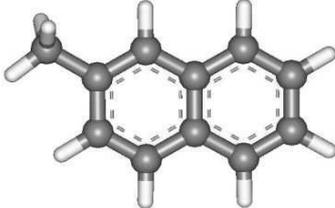
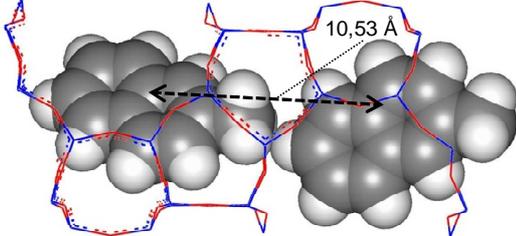
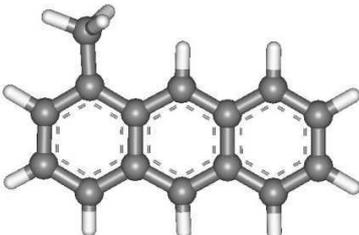
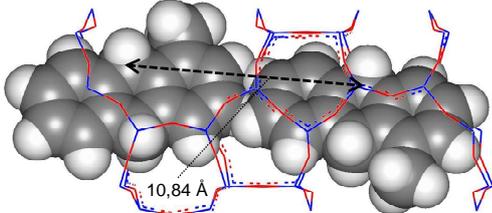


Schéma IV.4 – Représentation schématique des familles D, E et F dans les pores de la silicalite MFI

Tableau IV.5. Localisation des molécules du « coke » à l'intérieur de la zéolithe MFI à 30 bar et 350°C obtenues par simulation moléculaire

Famille (taille, nm) ¹	Molécules du « coke » / maille	Localisation
<p style="text-align: center;">A</p>  <p style="text-align: center;">(0,59 x 0,68 nm)</p>	16/2	
<p style="text-align: center;">C</p>  <p style="text-align: center;">(0,5 x 0,82 nm)</p>	8/2	
<p style="text-align: center;">D</p>  <p style="text-align: center;">(0,59 x 0,96 nm)</p>	8/2	

¹Taille (longueur x largeur) dans la conformation détendue, calculée par le logiciel Cerius².

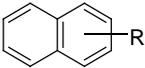
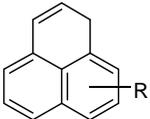
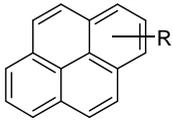
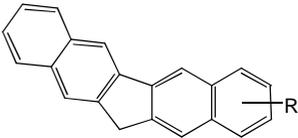
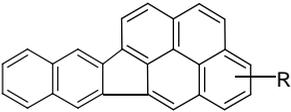
La simulation moléculaire montre que les contraintes stériques sont élevées, la taille des molécules étant comprise entre celle de l'ouverture du pore (0,55 nm) et de l'intersection de ses canaux (0,8 – 0,9 nm). La molécule C_nH_{2n-28} (famille E) ayant une géométrie coudée est localisée par conséquent dans un canal sinusoïdal ; le pyrène (famille D) se situe à l'intersection des canaux comme la partie pyrénique de C_nH_{2n-38} (famille F) et sa partie naphthalénique étant dans le canal (**Schéma IV.4**).

Le **Tableau IV.6** reporte la quantification des familles A à F obtenue par chromatographie gazeuse équipée d'un FID. Après 24 h de réaction, la composition molaire du « coke » est de 8,9 % d'alkylbenzènes, 30,2 % d'alkylnaphtalènes, et de 48,1 % d'alkylphénalènes, les molécules les plus lourdes (D-F) représentent seulement 12,4 %. A partir de cette quantification, il est possible de calculer une masse molaire du « coke » (M_{coke}) et une densité moyenne (d_{coke}). Après 24 h de réaction M_{coke} et d_{coke} sont respectivement de $235 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

La présence de HQ ne modifie pas la nature des molécules de « coke » (**Tableau IV.6**). De plus, il doit être noté que ni HQ et ni la benzoquinone ont été retrouvées parmi les molécules piégées dans les pores de la zéolithe. Ceci indique que l'augmentation de la vitesse du cokage n'est pas liée à la rétention de l'inhibiteur des radicaux et de son produit de décomposition dans la zéolithe.

Chapitre IV : Nature du « coke actif » pour la conversion de l'éthanol en hydrocarbures sur la zéolithe HZSM-5

Tableau IV.6. Composition moléculaire du « coke » soluble déterminée par GC-MS

Famille	Formule	NI ¹	R ²	Masse / charge (m/z)	Structure moléculaire	Diamètre cinétique ³ (Å)	Densité (g.cm ⁻³) à 20°C	Abondance relative (mol.%)	
								Avec de l'éthanol seul	Avec 1 pds.% d'HQ ajouté ⁴
A <i>Alkylbenzène</i>	C _n H _{2n-6} (n≥6)	4	2-7	106-176		R = 2 : 6 x 5,9 R = 7 : 9,2 x 8,3	0,87	8,9	n.d.
B <i>Alkylnaphthalène</i>	C _n H _{2n-12} (n≥10)	7	2-4	156-184		R = 2 : 8,3 x 5,9 R = 4 : 8,3 x 6,8	1,162	30,2	n.d.
C <i>Alkylphénalène</i>	C _n H _{2n-16} (n≥13)	9	1-4, 6	180-222, 250		R = 1 : 7,8 x 7,2 R = 6 : 8,8, x 7,6	1,27	48,1	n.d.
D <i>Alkylpyrène</i>	C _n H _{2n-22} (n≥16)	12	3-12	244-370		R = 3 : 10,2 x 6,8 R = 12 : 12,2 x 8,8	1,27	9,1	n.d.
E	C _n H _{2n-28} (n≥21)	15	2-10	294-406		R = 2 : 13 x 5,9 R = 10 : 14,7 x 7,9	n.d.	3,3	n.d.
F	C _n H _{2n-38} (n≥26)	20	4-14	368-508		R = 4 : 14 x 9,2 R = 14 : 9,9 x 15,4	n.d.		

¹ Nombre d'Insaturation (NI)

² R= groupements alkyles (CH₃, C₂H₅, C₃H₇, etc.)

³ Taille (longueur x largeur) dans la conformation détendue, déterminée par modélisation moléculaire

⁴ n.d. : non déterminé

6. Détermination du mode de cokage

Les concentrations en sites acides de Brønsted et de Lewis des échantillons cokés ont été estimées à partir des intensités des bandes à 1545 (ion pyridinium, PyH^+) et 1450 cm^{-1} (molécule coordonnée aux sites acide de Lewis, PyL). Le nombre de sites acides de Brønsted diminue proportionnellement avec l'augmentation de la teneur en « coke », quant aux sites de Lewis, leur quantité ne change pas aux faibles teneurs ($< 6\%$) (**Figure IV.15**). Il n'y a pas d'interaction entre les composés polyaromatiques et les sites de Lewis. La diminution de PyL aux fortes teneurs ($> 8\%$) est donc due à une diminution de l'accessibilité de la pyridine aux sites acides de Lewis.

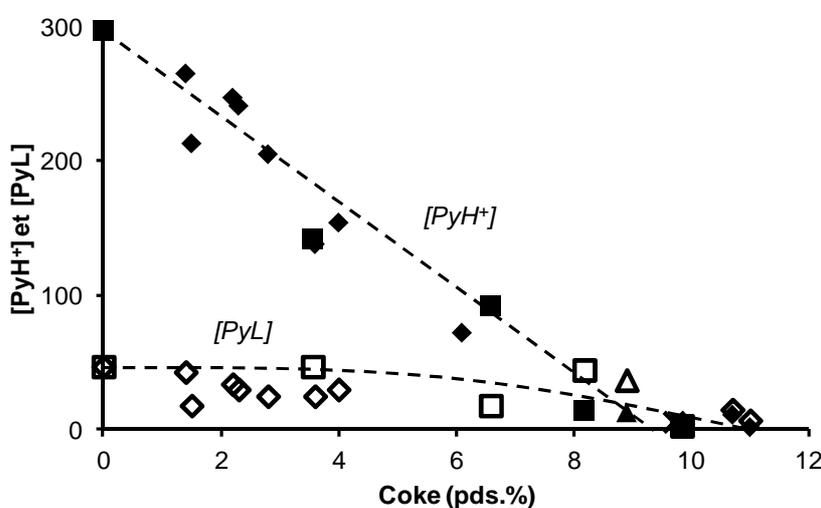


Figure IV.15 : Concentration des ions pyridinium (PyH^+) et des molécules de pyridine associées aux sites acides de Lewis (PyL) en fonction de la teneur en « coke ». Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (\blacklozenge, \diamond), et en présence de HQ : 0,25 ($\blacktriangle, \triangle$) et 1 (\blacksquare, \square) pds.%

Quelle que soient la teneur en dépôt carboné et la composition de la charge réactionnelle, la proportion de sites acides de Brønsted désactivés est voisine du rapport $C_k/[\text{PyH}^+]_0$ des concentrations de molécule de « coke » et des sites actifs de la zéolithe fraîche (**Figure IV.16**). Cela signifie que la toxicité du « coke » (Tox) est de 1 ; c'est-à-dire que seul un site acide est désactivé par une molécule de « coke ».

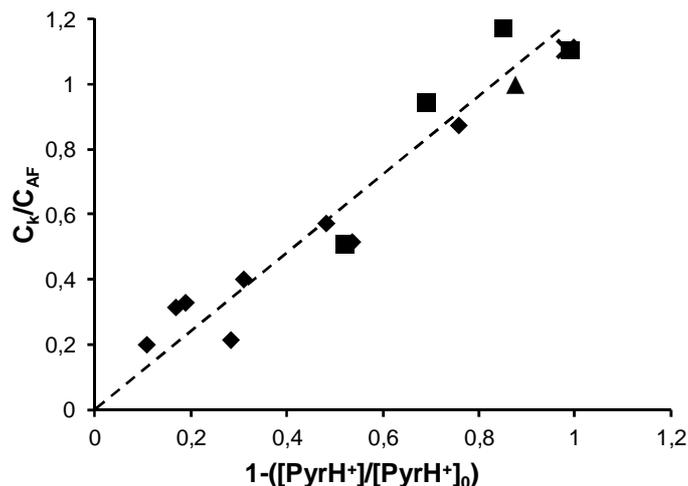


Figure IV.16 : Rapport de concentration de « coke » (C_k) sur les sites actifs de la zéolithe fraîche ($C_{AF} = [PyH^+]_0$) en fonction de la proportion de sites acides de Brønsted désactivés. Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (◆) et en présence de HQ : 0,25 (▲), 1 (■) et 2 (×) pds.%

La diminution du volume microporeux $(V/V_0)_{micro}$ de la zéolithe HZSM-5(40) lors de la transformation de l'éthanol à 350°C est plus marquée que celle du volume mésoporeux $(V/V_0)_{més}$ (**Figure IV.17**). $(V/V_0)_{micro}$ accessible à l'azote, diminue régulièrement avec l'augmentation de la teneur en carbone déposé sur la zéolithe jusqu'à 6 % de « coke », coïncidant alors avec la diminution de $(V/V_0)_{més}$. Cette observation s'explique par le fait que le « coke » est un produit de réaction non désorbé, et qu'il est d'abord formé sur les sites acides de Brønsted qui sont localisés dans les micropores. Dans le cas de la zéolithe HZSM-5, il a été montré que les sites protoniques sont localisés aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux.

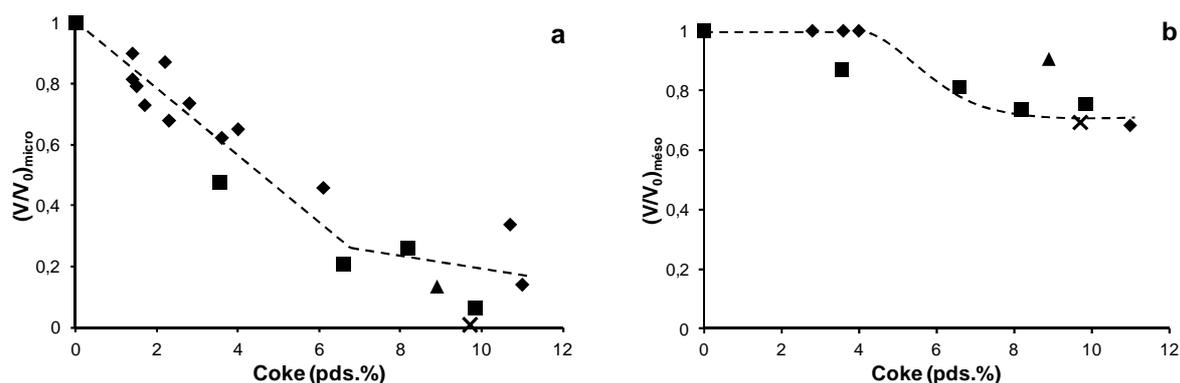


Figure IV.17 : Volumes microporeux (a) et mésoporeux (b) résiduels accessibles à l'azote en fonction de la teneur en « coke ». Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (◆), et en présence de HQ : 0,25 (▲) et 1 (■) et 2 (×) pds.%

Le rapport des volumes apparemment (V_A) et réellement (V_R) occupés par les molécules de « coke » permet d'estimer l'importance du blocage par les composés polyaromatiques de l'accès des sites actifs au réactif ou de la désorption des molécules des

produits. V_A est déduit des mesures de physisorption à l'azote, V_R est calculé à partir de la teneur en « coke » et la densité moyenne du « coke » ($d_{\text{coke}} = 1,15 \text{ g.cm}^{-3}$; %C > 2 %).

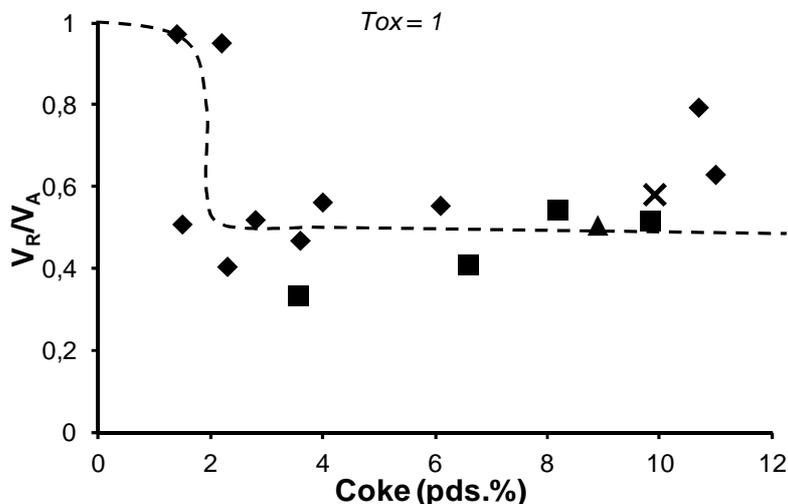


Figure IV.18 : Volumes réellement sur volumes apparemment occupés par les molécules de « coke » (V_A/V_R) en fonction de la teneur en « coke » (pds.%). Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (◆) et en présence de HQ : 0,25 (▲), 1 (■) et 2 (×) pds.%

Quelles que soient la composition de la charge et la teneur en carbone déposé, le rapport V_R/V_A est égal à 0,5, excepté pour les faibles teneurs en « coke », il est de 1 (**Figure IV.18**). V_R/V_A plus petit que 1 indique un blocage de l'accès des molécules d'azote à une partie de la microporosité non occupée par des molécules de « coke ». Or Tox est égal 1. Ce désaccord apparent s'explique si les molécules de « coke » qui sont piégées aux intersections de canaux bloquent totalement leur accès sans occuper la totalité de leur volume (**Schéma IV.5**).

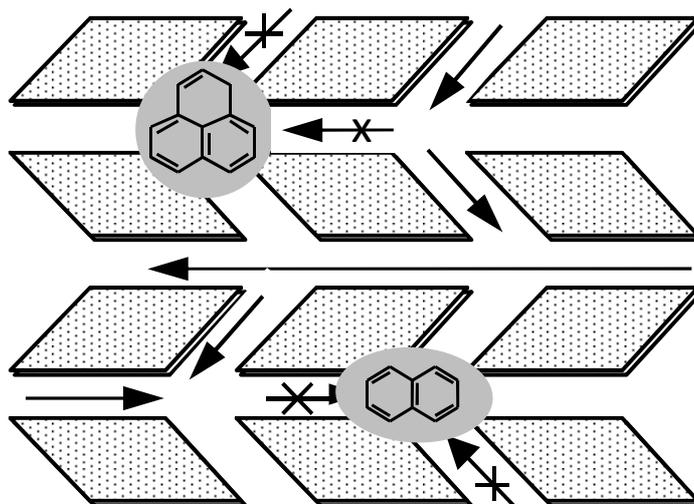


Schéma IV.5 – Mode de désactivation de la zéolithe HZSM-5(40) avec $Tox = 1$ et $V_R/V_A = 0,5$

Discussion & conclusion

La transformation de l'éthanol en hydrocarbures (ETH) sur la zéolithe HZSM-5(40), à 350°C et 30 bar, a lieu initialement sur les sites acides de Brønsted. Les produits de déshydratation de EtOH, l'éthylène et le diméthyléther, subissent *via* une catalyse acide classique une succession de réactions d'oligomérisation, cyclisation, isomérisation, craquage et de transfert d'hydrogène. Les hydrocarbures (C_{3+}) sont constitués de 80 % de paraffines légères (C_3 , $i-C_4$ et $i-C_5$) et de 14 % d'aromatiques (toluène, xylènes et A_9) (Tableau IV.2.). De plus, une partie de l'alcool est convertie en « coke ». Il est à noter que la vitesse de cokage change avec le temps de réaction, très élevée initialement, elle diminue rapidement pour être nulle après 24 h de réaction (Figure IV.4). La combinaison d'une méthode permettant l'analyse à la fois qualitative et (semi) quantitative (extraction HF) aux méthodes physiques et physico-chimiques a permis de préciser la composition et la localisation du « coke ». Constitué initialement de polyalkylbenzènes, sa structure moléculaire évolue avec le temps de réaction ; après 24 h il se compose majoritairement de naphthalènes et de phénalènes, tout les deux très alkylés (Figure IV.12).

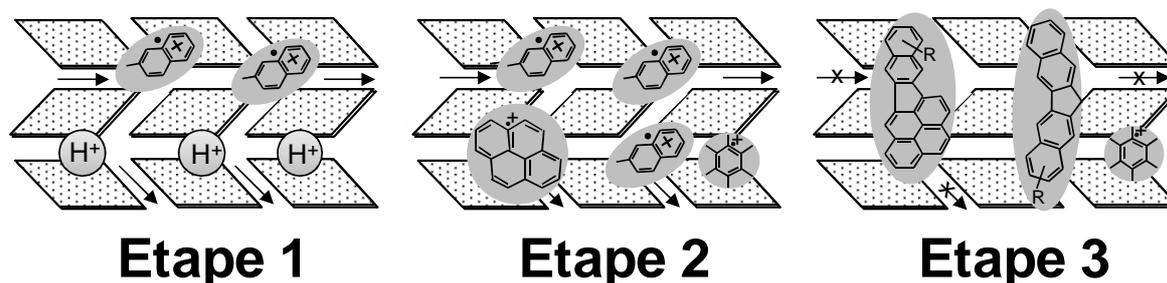


Schéma IV.6 – Mécanisme de transformation de l'éthanol sur HZSM-5(40) en présence des espèces radicalaires

Toutes les molécules de « coke » sont localisées dans les micropores de la zéolithe (Tableau IV.4) puisque leur diamètre cinétique est supérieur à la taille de l'ouverture des pores (Tableau IV.5). De plus, le « coke » ne conduit pas à un blocage total de la porosité (Figures IV.17 et IV.18) mais à l'empoisonnement sélectif de tous les sites acides de Brønsted ; après 72 h de réaction, la proportion de molécule de « coke » par site acide est de 1 (Figure IV.16). En dépit de cela, le catalyseur continue de convertir l'éthanol en hydrocarbures C_{3+} à hauteur de 90 % (Figure IV.3 et Tableau IV.2). Le « coke » qui est un poison devient alors un site catalytique (Etape 2, Schéma IV. 6) capable de transformer les produits de déshydratation de l'alcool (éthylène) *via* des réactions de méthylation des noyaux aromatiques endo et/ou exocyclique (*c.f.* Chapitre I, § 4.2.4). Ce mécanisme de participation

du « coke » dans la transformation des hydrocarbures, généralement admis par la communauté scientifique pour le méthanol [10, 11], est appelé : « **Hydrocarbon pool** ».

Le rôle actif du dépôt carboné sur la transformation de l'éthanol explique alors pourquoi la vitesse de cokage diminue (*Figure IV.4*). Mais comme pour tous les sites catalytiques, le « coke actif » peut se désactiver soit par blocage de son accès au réactif soit par un changement de sa structure moléculaire. La désactivation n'est pas due à un blocage total de la porosité (*Figure IV.17*), mais à un changement de la nature du « coke ». Une analyse fine de la composition du dépôt carboné après 24 h de réaction, en utilisant la méthodologie développée dans le **Chapitre III** (MALDI-TOF MS), a permis de montrer que les molécules de « coke » en raison des contraintes stériques de la charpente zéolithique peuvent évoluer uniquement en se condensant entre elles (*Schéma IV.3*). Ces macromolécules qui sont alors une empreinte négative de la structure poreuse (*Tableau IV.4*) deviennent inactives vis-à-vis de l'éthylène. Le « coke actif » se désactive donc par un changement de sa structure moléculaire (*Etape 3, Schéma IV.6*).

Il y a actuellement un débat concernant la nature du « coke actif » ; il peut être soit cationique, soit être un radical cation (*c.f. Chapitre I, § 4.24*). Comme chaque molécule de « coke » interagit avec les sites acides de Brønsted (H^+), le « coke » est de nature cationique. Or, certaines molécules de « coke » s'ionisent spontanément en radicaux. Notons qu'une faible proportion d'atome de carbone génère des radicaux, 1 radical pour 10 000 atomes de carbone de « coke » est formé durant la transformation de l'éthanol. Ces espèces sont des biradicaux cationiques présentant une signature en EPR (*Figure IV.7*). La proportion de ces espèces radicalaires ($n_{spin}/n_{carbone}$) augmente linéairement avec la teneur en « coke » pour atteindre un maximum après 24 h de réaction puis elle diminue. Cette diminution coïncide avec la croissance des molécules de coke par condensation et par conséquent avec la diminution des rendements en C_{3+} .

La présence de radicaux n'est donc pas une preuve suffisante pour affirmer qu'ils ont un rôle actif dans la transformation de l'éthanol. Le seul moyen pour prouver que le caractère radicalaire du « coke » est indispensable à la transformation de l'éthanol, est d'empoisonner les radicaux. En effet la présence d'hydroquinone, un inhibiteur de radicaux, dans la charge réactionnelle provoque une désactivation rapide de la zéolithe (*Figure IV.3*). L'hydroquinone ne change ni la composition (*Tableau IV.6*) et la localisation du « coke » (*Figure IV.16*) ni son impact sur l'acidité (*Figure IV.15*) et la porosité (*Figure IV.17*). HQ augmente uniquement la vitesse de cokage (*Figure IV.4*) et neutralise en partie les radicaux (*Figure IV.19*). La

neutralisation du « coke » radicalaire rend inactif l'« **Hydrocarbon pool** » en transformation de l'éthanol en hydrocarbures. L'« **Hydrocarbon pool** » est donc très probablement de nature radicalaire.

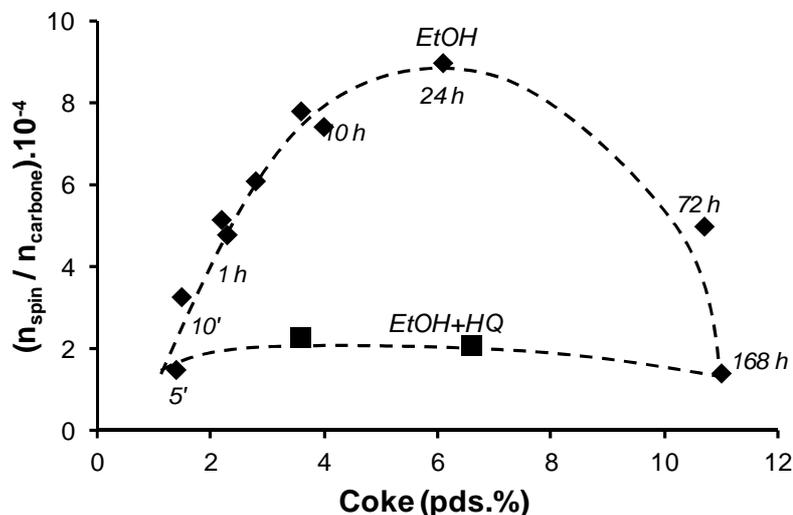


Figure IV.19 : Evolution de la teneur en spin par atome de carbone en fonction du pourcentage de « coke ». Tests catalytiques réalisés avec EtOH seul (◆) et en présence de HQ (1 pds.%) (■)

Pour vérifier cette affirmation, l'influence de HQ sur la transformation du méthanol en hydrocarbures, dont la participation active du « coke » est déjà démontrée dans la littérature, sera développé dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1] Lipatov YS, Fainerman AY, Shrubovich VA, Shevchenko VV. *Dopovidi Akademii Nauk Ukrain's'koi RSR, Seriya B: Geologichni, Khimichni ta Biologichni Nauki* **1984**; 10:41.
- [2] Setiabudi HD, Jalil AA, Triwahyono S, Kamarudin NHN, Mukti RR. IR study of iridium bonded to perturbed silanol groups of Pt-HZSM5 for n-pentane isomerization. *Applied Catalysis A: General* **2012**; 417-418:190-9.
- [3] Szanyi J, Paffett MT. The adsorption of carbon monoxide on H-ZSM-5 and hydrothermally treated H-ZSM-5. *Microporous Materials* **1996**; 7:201-18.
- [4] Lercher AJ. *Infrared and raman spectroscopy for characterizing zeolites. Introduction to Zeolite Science and Practice - 3rd Revised Edition* **2007**.
- [5] Weitkamp J. Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeolite catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **1982**; 21:550-8.
- [6] Alvarez F, Ribeiro FR, Perot G, Thomazeau C, Guisnet M. Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes: 7. Influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on PtHY catalysts. *Journal of Catalysis* **1996**; 162:179-89.
- [7] Madeira FF. Compréhension du mécanisme réactionnel de la déshydratation / oligomérisation de l'éthanol en une étape sur catalyseurs solides et étude de leur désactivation. Thèse, Université de Poitiers - France **2009**.
- [8] Moissette A, Luchez F, Bremard C, Vezin H, Hureau M. Spontaneous charge separation induced by phenothiazine sorption within acidic HnZSM-5. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**; 11:4286-97.
- [9] Karge HG, Nießen W, Bludau H. In-situ FTIR measurements of diffusion in coking zeolite catalysts. *Applied Catalysis A: General* **1996**; 146:339-49.
- [10] Bleken F, Bjørgen M, Palumbo L, Bordiga S, Svelle S, Lillerud K-P, Olsbye U. The effect of acid strength on the conversion of methanol to olefins over acidic microporous catalysts with the CHA topology. *Topics in Catalysis* **2009**; 52:218-28.
- [11] Bleken F, Skistad W, Barbera K, Kustova M, Bordiga S, Beato P, Lillerud KP, Svelle S, Olsbye U. Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**; 13:2539-49.

Chapitre V

*« Hydrocarbon pool » et/ou
polymérisation carbénique ?*

Table de matières

Introduction	133
1. Influence de la nature de l'alcool sur la sélectivité et la stabilité du catalyseur	134
1.1. Stabilité & mode de désactivation	134
1.2. Sélectivités & mécanismes de formation de la première liaison carbone-carbone ..	138
2. Composition & nature du « coke »	143
2.1. Structure moléculaire de l' « Hydrocarbon Pool »	144
2.2. Nature du « coke » : cationique ou radicalaire	147
Discussion & conclusion	150
Références bibliographiques	153

Introduction

Le bioéthanol peut être mélangé avec le méthanol pour être converti en hydrocarbures *via* le procédé MTO-MTH [1]. Cette réaction combinée (METH ou METO) est possible car la transformation de l'éthanol et du méthanol sur zéolithes protoniques donne les mêmes hydrocarbures, qui plus est, dans des proportions voisines [1, 2]. Ce constat est néanmoins très surprenant puisque les deux réactifs sont de nature très différente. En effet, il ne faut pas considérer l'éthanol comme un alcool mais comme un mélange équimolaire d'eau et d'éthylène (la déshydratation étant très facile à température élevée).

Pour expliquer cette similitude, un raisonnement rapide et simpliste consisterait à dire que l'éthylène (C_2H_4) est l'intermédiaire réactionnel de la transformation du méthanol (CH_3OH) en hydrocarbures. Par conséquent, lors de la transformation de CH_3OH sur zéolithe, C_2H_4 devrait apparaître comme un produit primaire s'il était directement formé. Ceci ne semble pas le cas ni sur des zéolithes HZSM-5 de rapport Si/Al de 35 et de 800 [3] ni sur une mordénite de rapport Si/Al égal à 80 [4]. En effet, jusqu'à 20 % de conversion de méthanol sur HMOR, bien que sa réactivité en catalyse acide soit faible, l'éthylène n'est pas observé alors que les oléfines O_3-O_7 apparaissent à très faible conversion ; il en est de même sur la zéolithe HZSM-5 [3]. Le caractère secondaire de la formation de l'éthylène a été confirmé en étudiant la conversion du méthanol sur PtHZSM-5 en présence d'hydrogène : l'éthane n'est pratiquement pas présent parmi les produits de réaction [5].

L'éthylène n'est donc pas l'intermédiaire réactionnel commun (IRC) à l'éthanol et au méthanol pouvant expliquer la formation similaire d'hydrocarbures. Plutôt que de chercher IRC parmi les produits de transformation du méthanol, prenons le problème en sens inverse et focalisons nous à déterminer l'intermédiaire réactionnel dans le mécanisme de transformation de l'éthanol (l'éthylène) en hydrocarbures. L'identification de l'IRC permettra de répondre à la sempiternelle question à savoir depuis 30 ans : quel est le mécanisme de formation de la première liaison carbone-carbone lors de la transformation du méthanol en hydrocarbures ?

Pour répondre à cette problématique, la réactivité du méthanol et celle de l'éthanol obtenues sur la zéolithe HZSM-5(40) seront analysées et comparées en termes de stabilité/sélectivité et de composition/localisation/nature de « coke ».

1. Influence de la nature de l'alcool sur la sélectivité et la stabilité du catalyseur

1.1. Stabilité & mode de désactivation

La conversion du méthanol et de l'éthanol en hydrocarbures sur la zéolithe HZSM-5(40), à 350°C et 30 bar, est totale quel que soit le temps de réaction. Ces alcools sont transformés majoritairement en hydrocarbures C₃₊, constitués de paraffines (P), d'oléfines (O), de naphènes (N) et d'aromatiques (A) (**Figure V.1**). Les oléfines et les paraffines ont un nombre de carbone compris entre 3 et 8, les aromatiques entre 6 et 14. Ni l'hydrogène (H₂), ni le CO et ni le CO₂ n'ont été détectés parmi les produits de réaction.

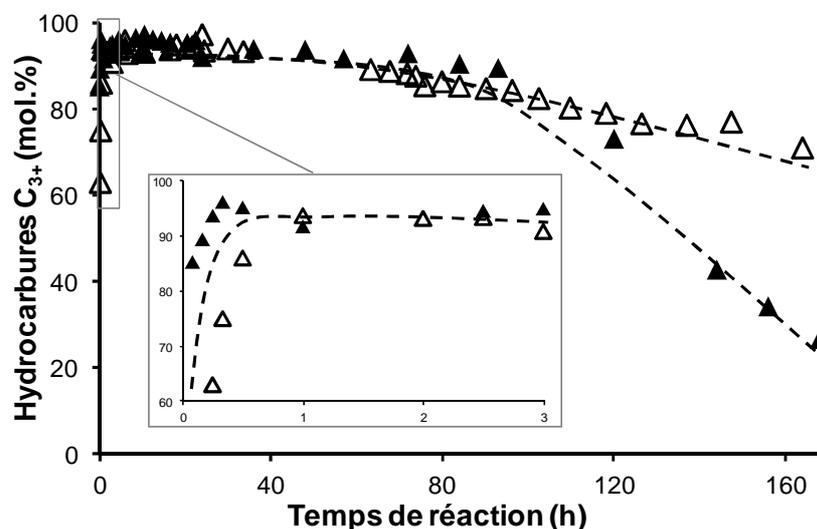


Figure V.1 : Rendements (mol.%) en hydrocarbures C₃₊ vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (△) et EtOH (▲)

Durant une courte période de mise en régime (30 minutes), caractérisée par une augmentation des rendements en C₃₊ (**Figure V.1**), les réactions de transfert d'hydrogène (TH), qui consomment des oléfines et des naphènes pour former des aromatiques et des paraffines, voire des précurseurs de « coke » (c.f. **Chapitre IV, Schéma IV.2**), sont clairement responsables d'un rapport initial O/P nul (**Figure V.2.f**). L'apparition des oléfines coïncidant avec celle des naphènes, indique que TH devient moins efficace au cours du temps (**Figure V.2.c et d**).

La formation du méthane et de l'éthane dont les teneurs sont constantes avec le temps de réaction (**Tableau V.1**) est plus favorable par un mécanisme de TH entre réactif et produits (**Schéma V.1**) que par α -scission (hydrogénolyse) des C₅₊.



Schéma V.1 – Formation du méthane (CH₄) à partir du méthanol (CH₃OH) et de l'éthane (C₂H₆) à partir de l'éthanol (C₂H₅OH)

Tableau V.1. Conversion de EtOH et MeOH, et rendement (mol.%) en méthane (CH₄), éthylène (C₂H₄), éthane (C₂H₆), diméthyléther (DME) et diéthyléther (DEE), obtenus après 2, 24, 72 et 168 h de réaction

Réactif	MeOH				EtOH			
	2	24	72	168	2	24	72	168
Temps de réaction (h)								
Conv. (%)	100	100	100	100	100	100	100	100
DME/DEE	0	0,1	0,0	4,3	0,3	0	0	0,0
CH ₄	3,9	3,8	3,6	3,2	1,3	1,2	0,5	1,4
C ₂ H ₄	1,0	1,6	7,4	21,7	0,6	0,9	2,6	73,4
C ₂ H ₆	1,6	1,2	0,7	0	3,2	1,8	4,1	0,4
C ₃₊	93,2	93,5	88,2	71	94,2	96	92,9	26,8

Lorsque le régime stationnaire est atteint, les rendements en aromatiques (A ~ 23 %) et en aliphatiques non cycliques (ANC ~ 65 %) sont constants et identiques quel que soit l'alcool (**Figure V.2.b et g**). Cependant, comme la conversion en paraffines diminue de manière concomitante et quantitative avec l'augmentation de celle en oléfines (**Figure V.2.a et c**), le rapport O/P croît, et cela de manière plus accentuée avec l'éthanol (**Figure V.2.f**). Le même comportement est observé indépendamment de la longueur de la chaîne carbonée des ANC. En effet, la somme des rendements de chacun des alcanes avec son alcène correspondant est constante bien que les rendements en oléfines légères augmentent au détriment de leurs homologues paraffiniques. Ce phénomène est d'autant plus marqué avec les C₃ et C₄ et surtout lorsque le réactif est l'éthanol (**Figure V.3**).

Après 120 h de réaction, la conversion des alcools est toujours totale mais le rendement en C₃₊ diminue. La désactivation, qui est plus rapide avec C₂H₅OH (**Figure V.1**), coïncide avec l'apparition de l'éthylène et dans le cas du méthanol avec celle du diméthyléther (**Tableau V.1**). Ce comportement catalytique particulier, longue période de stabilité suivie par une désactivation plus ou moins rapide, peut être attribué tout simplement à un surdimensionnement du lit catalytique dont le comportement serait analogue à celui d'un cigare allumé. La période d'induction est assimilée à l'allumage du cigare. Une fois que le lit (le cigare) est actif (allumé), il y a une zone de catalyseur actif (combustion du tabac) qui se déplace en aval, laissant le catalyseur désactivé (cendres) dans son sillage. Lorsque le lit catalytique (le cigare) est pratiquement désactivé (consommé), les rendements en C₃₊ diminuent.

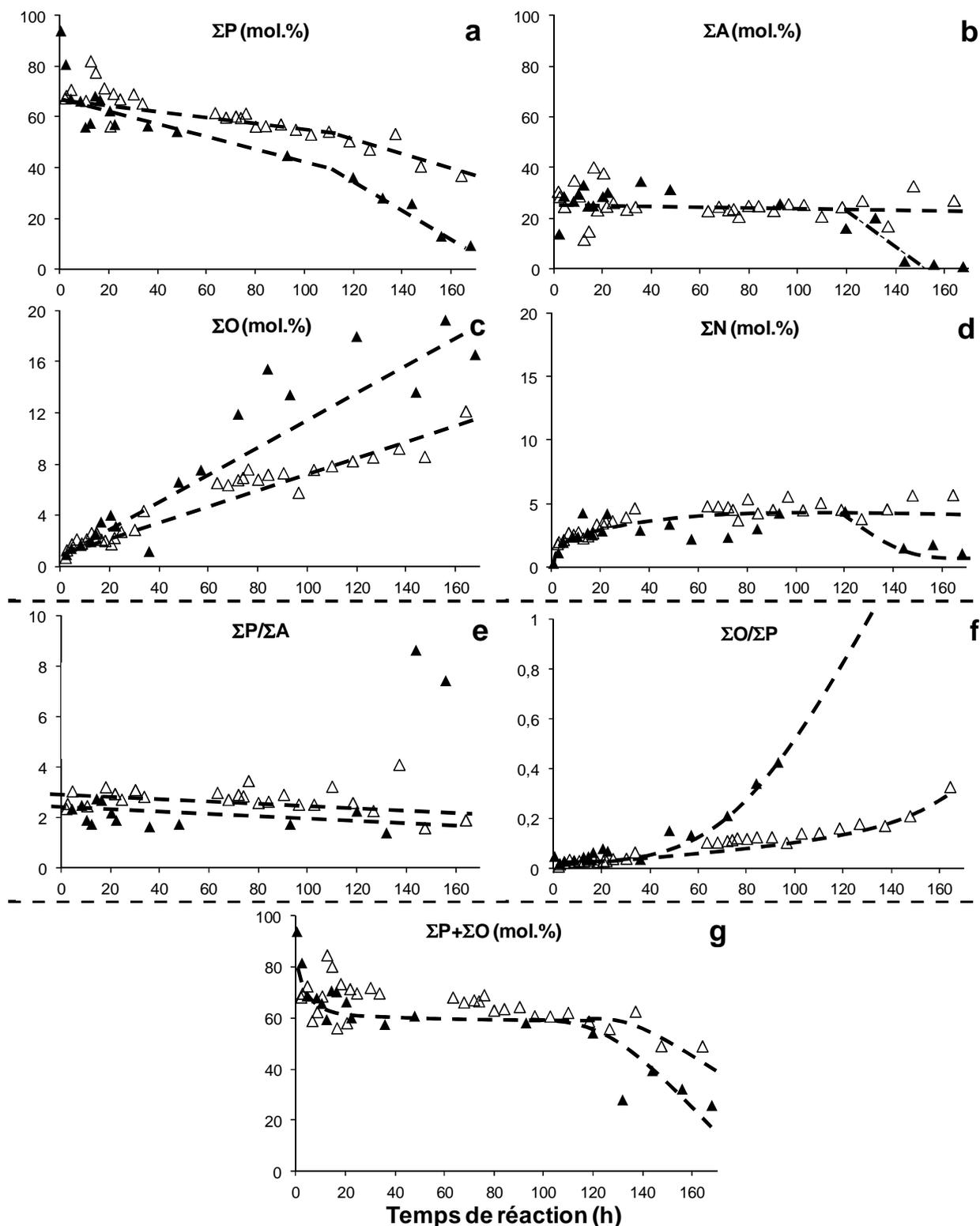


Figure V.2 : Rendements (mol.%) en paraffines (P) (a), oléfines (O) (b), naphènes (N) (c), aromatiques (A) (d) ; rapports molaires de $\Sigma P/\Sigma A$ (e), $\Sigma O/\Sigma P$ (f) ; et somme de rendements (mol.%) $\Sigma P+\Sigma O$ (g), vs. temps de réaction, Tests catalytiques réalisés avec MeOH (Δ) et EtOH (\blacktriangle)

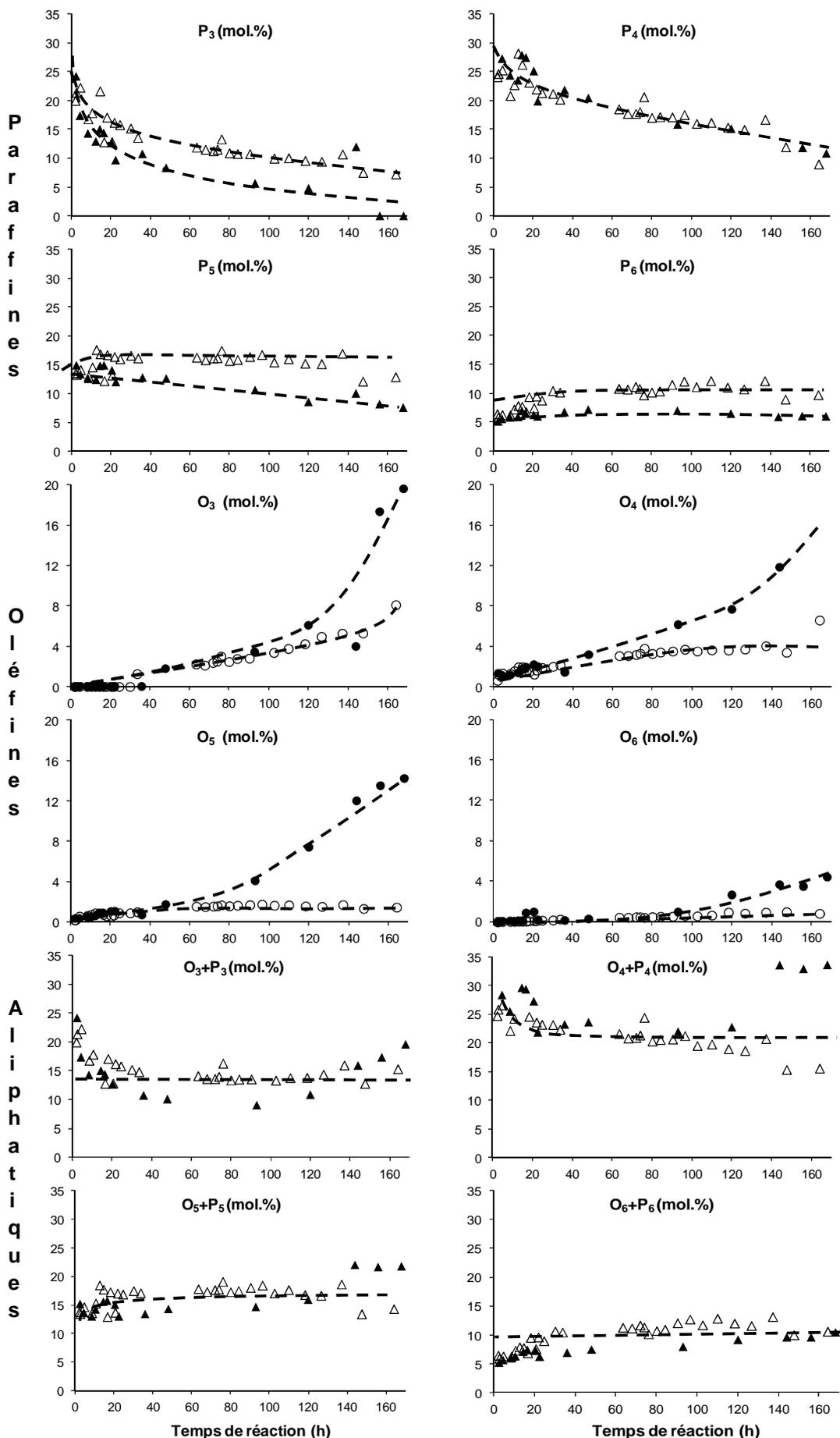


Figure V.3 : Sélectivités (mol.%) en paraffines (P_x , $3 < x < 6$), oléfines (O_x , $3 < x < 6$) et aliphatiques non cycliques ($O_x + P_x$) vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (Δ) et EtOH (\blacktriangle)

Ce comportement a notamment été confirmé par Schulz *et al.* lors de la transformation du méthanol sur HZSM-5 [6]. La photographie du lit catalytique, tirée de la référence [6], montre qu'un gradient de « coke » opère durant le régime stationnaire. Notons que la couleur bleu du « coke » indique la présence de radicaux.

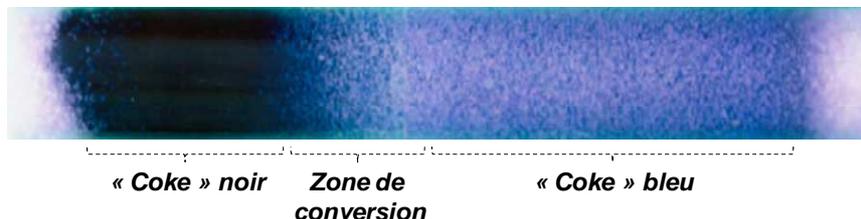


Figure V.4 : Lit catalytique constitué de HZSM-5 après conversion du méthanol à 475°C, photographie tirée de la référence [6]

Cette stabilité apparente est également due à la topologie singulière de la zéolithe HZSM-5. En effet, les zéolithes à larges pores HBEA et HFAU de même acidité que la zéolithe MFI se désactivent directement (**Chapitre III** et [7, 8]). D'autre part, Bleken *et al.* [9] ont comparé, lors de la réaction MTH, la stabilité des zéolithes tridimensionnelles à taille de pores intermédiaire ayant des intersections de canaux larges (IMF et TUN) ou étroites (MFI et MEL). Seules les zéolithes ayant des intersections de petite taille (0,65 x 0,7 nm) se désactivent après une période de stabilité. Cette porosité étroite limite les réactions de condensation qui conduisent à la formation de polyaromatiques (**c.f. Chapitre IV**).

1.2. Sélectivités & mécanismes de formation de la première liaison carbone-carbone

Les rendements en hydrocarbures aliphatiques non cycliques (ANC) obtenus avec le méthanol et l'éthanol, sont reportés **Figure V.5** en fonction de la longueur de la chaîne carbonée pour trois temps de réaction (24, 36 et 90 h). Les ANC majoritaires sont des C₄ et C₅ très ramifiés puisque les rapports branché sur linéaire (*i/n*) de ces composés sont dans tous les cas supérieurs à 2. Ces rapports, relativement élevés, sont constants au cours du temps, excepté pour les P₅ obtenus avec le méthanol ; le rapport *i-P₅/n-P₅* initialement de 10 ne cesse d'augmenter (**Figure V.6**). La transformation du méthanol devient alors de plus en plus sélective en *i-P₅*.

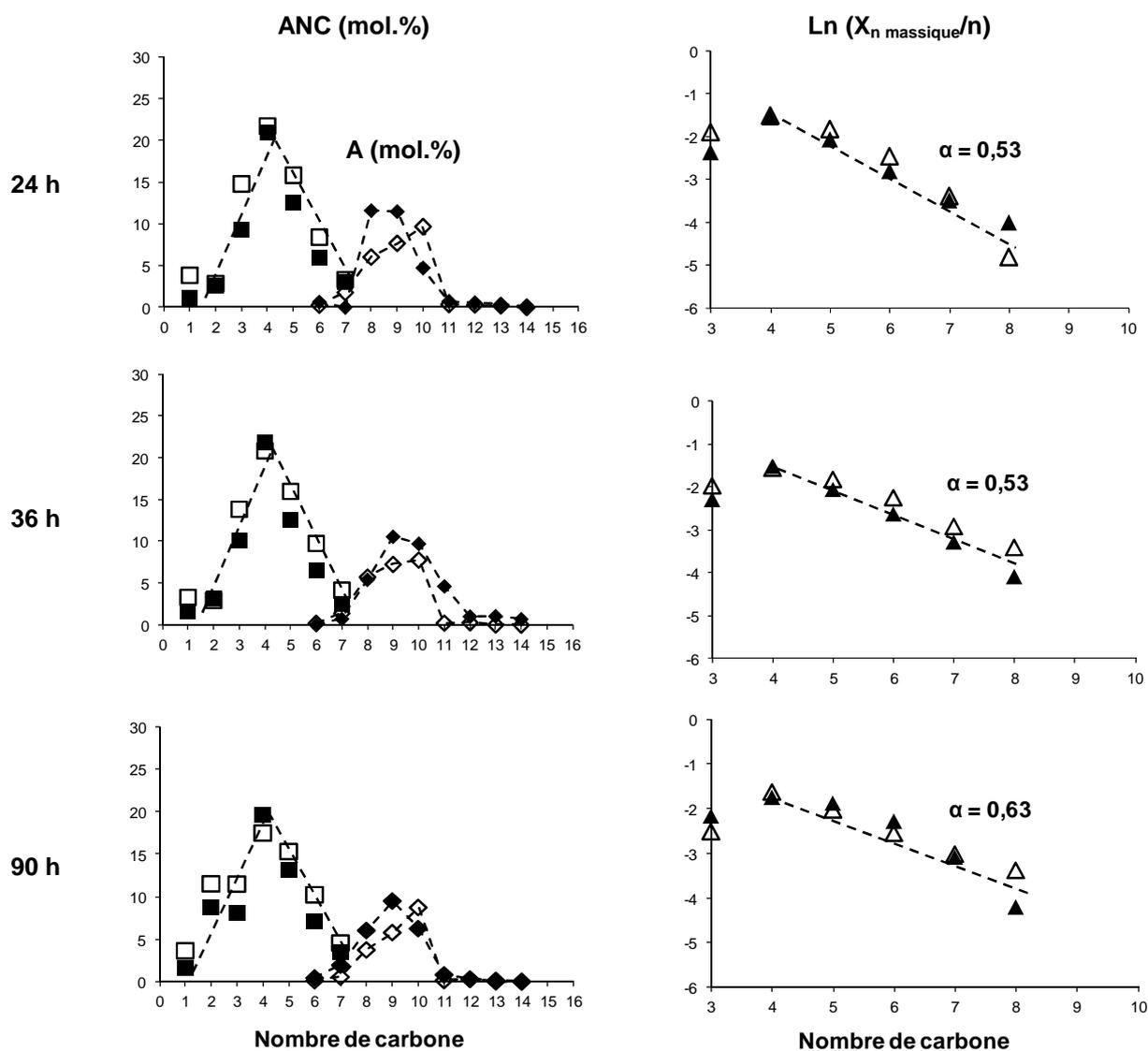


Figure V.5 : Rendements (mol.%) en aliphatiques non cycliques (ANC), et en aromatiques (A) ; et variation de l'équation de Flory (Eq1) vs. nombre de carbone à trois temps de réaction différents : 24, 36 et 90 h. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (symbole vide) et EtOH (symbole plein)

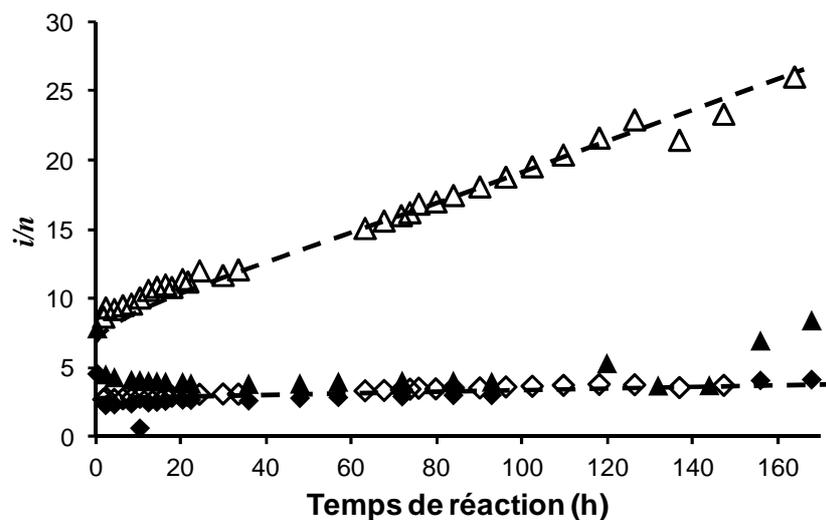


Figure V.6 : Rapports molaires de $i-P_4/n-P_4$ (◆,◇) et $i-P_5/n-P_5$ (▲,△) vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (symbole vide) et EtOH (symbole plein)

Etonnamment, les distributions de ces hydrocarbures obtenues avec le méthanol et l'éthanol sont identiques quel que soit le temps de réaction (**Figure V.5**). La croissance de chaîne ne peut donc pas se produire selon un mécanisme d'alkylation directe des oléfines par les alcools sur une zéolithe acide (**Schéma V.2**). Si c'était le cas, la distribution des hydrocarbures dépendrait du nombre d'atomes de carbone dans le réactif [10, 11]. Par exemple, l'éthanol favoriserait la formation d'hydrocarbures ayant un nombre pair de C.

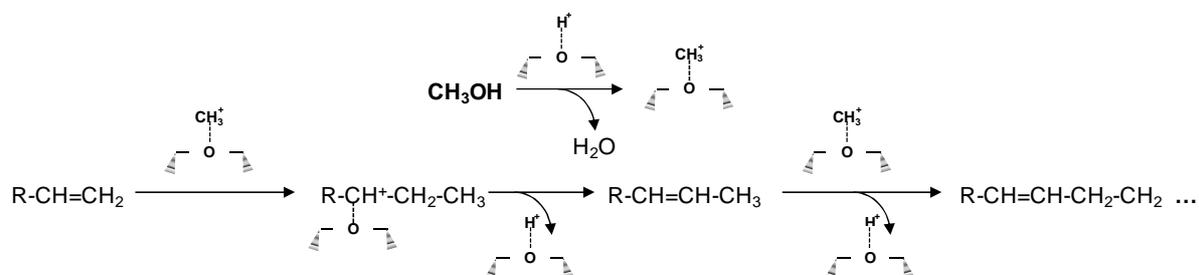


Schéma V.2 – Mécanisme d'alkylation des oléfines par le méthanol *via* l'intermédiaire carbénium, adapté des références [10, 11]

La distribution similaire des ANC (**Figure V.5**) à partir de CH₃OH et C₂H₅OH peut être expliquée par une croissance de la chaîne carbonée *via* une polymérisation du monomère carbénique :CH₂. En effet, le méthanol, par α -élimination d'eau, conduit à la formation de diradicaux carbènes [12]. La formation de :CH₂ à partir de l'éthanol (ou plutôt de l'éthylène), est plus compliquée. Elle passe par la formation d'un complexe π formé par l'interaction de CH₂=CH₂ avec les hydroxyles de la zéolithe acide (**Figure V.7**). Cette interaction, qui est notamment très forte avec la HZSM-5, affaiblit la liaison C-C favorisant ainsi la dissociation du complexe π en deux carbènes [13, 14].

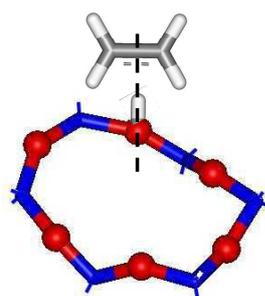


Figure V.7 : Interaction de l'éthylène avec les hydroxyles de la HZSM-5, adaptée de la référence [14]

L'équation de Schulz-Flory a été appliquée à nos résultats (**Equation 1**) :

$$\ln \left(\frac{X_{n, \text{massique}}}{n} \right) = n \cdot \ln(\alpha) + \ln \left(\frac{1-\alpha}{\alpha} \right) \quad \text{Equation 1}$$

où $X_{n, \text{massique}}$ est le rendement massique d'un aliphatique non cyclique constitué de n atomes de carbone, α le facteur de probabilité de croissance, c'est-à-dire la probabilité qu'une molécule continue à réagir pour former une chaîne plus longue.

Cette équation, issue d'un traitement statistique, se base sur l'hypothèse que la réactivité des espèces intervenant dans le processus de polymérisation est la même [15]. Elle est aussi appliquée avec succès pour modéliser les distributions des hydrocarbures synthétisés par la réaction de Fischer-Tropsch [16]. La corrélation avec la distribution d'Anderson [17] tirée de nos résultats est excellente à partir des C₄ (**Figure V.5**) ; la probabilité de croissance calculée est aux alentours de 0,5. Par conséquent, la formation des ANC *via* une polymérisation des diradicaux carbènes est fortement possible. Il est néanmoins important de souligner que la polymérisation des carbènes (**Schéma V.3**) a été l'un des premiers mécanismes envisagés pour expliquer la formation de la première liaison C-C dans la transformation de CH₃OH en hydrocarbures [18-20]. Par conséquent, le premier hydrocarbure formé et désorbé (produit primaire) serait, comme proposé par Dessau *et al.*, le propylène voire le butène [3] (**c.f. Chapitre I, Schéma I.3**).

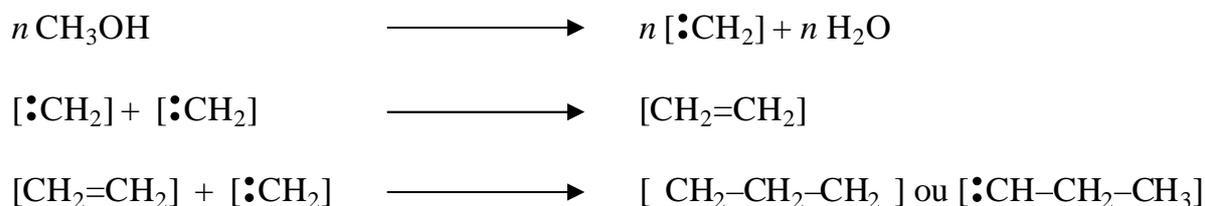


Schéma V.3 – Polymérisation de diradicaux carbènes formés par α -élimination d'eau

La transformation de l'isopropanol et du butan-1-ol sur la zéolithe HZSM-5(40) à 350°C donne quasiment les mêmes hydrocarbures et dans des proportions (quasi) similaires à celles obtenues avec le méthanol et l'éthanol (**Figure V.8**). Le propène semble donc être l'intermédiaire réactionnel commun (IRC) du méthanol et de l'éthanol. Il se transforme en aromatiques par une succession de réactions d'oligomérisation, cyclisation et transfert d'hydrogène (**c.f. Chapitre I, Figure I.23**), ce qui explique ainsi la déviation observée dans la distribution de Flory (**Figure V.5**).

Par contre, la formation des oléfines légères par oligomérisation des carbènes (OC) ne permet pas d'expliquer le taux important de molécules branchées dans les produits. L'isomérisation des oléfines légères, et plus particulièrement des butènes, est cependant possible soit par un mécanisme de dimérisation-craquage bimoléculaire soit par un mécanisme pseudo moléculaire *via* un carbocation benzylique localisé en bouche de pore [21].

Le mécanisme OC n'est pas le seul à pouvoir expliquer la distribution très singulière des ANC. En effet, la répartition des alkylaromatiques centrés sur des A₈ et A₉ et la formation importante de propane, *n*-pentane et surtout *i*-butane est typique d'une distribution provenant de la réaction d'épluchage (« *paring reaction* » ; **Annexe II**) des polyalkylbenzènes, comme l'hexaméthylbenzène (**Schéma V.4**) [22] et l'hexaéthylbenzène [23].

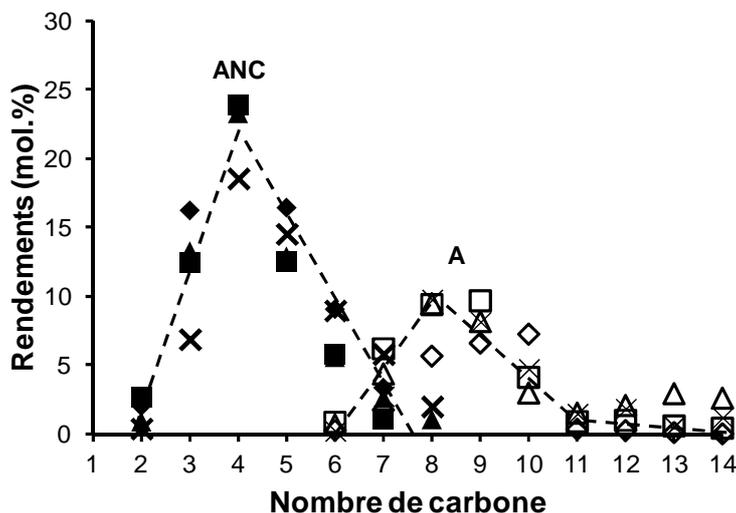


Figure V.8 : Rendements (mol.%) en aliphatiques non cycliques (ANC ; symbole plein) et en aromatiques (A ; symbole vide) vs. nombre de carbone à iso temps de réaction (16 h). Tests catalytiques réalisés avec MeOH (◆,◇), EtOH (■,□), *i*-PrOH (▲,△) et *n*-BuOH (×,×)

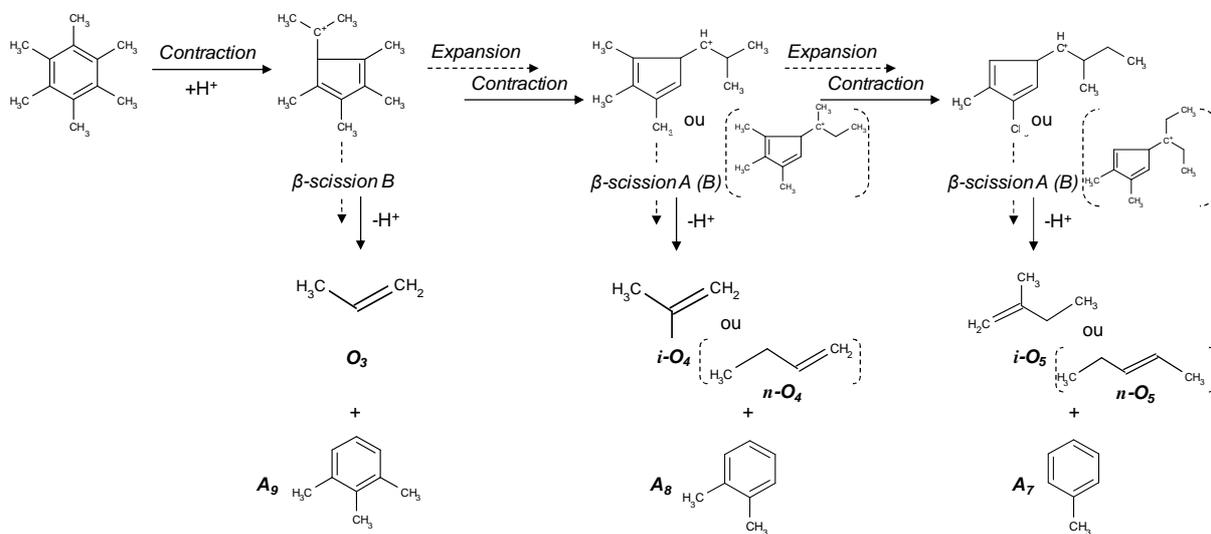


Schéma V.4 – Formation des oléfines légères (O₃, *i*-O₄, *n*-O₄, *i*-O₅ et *n*-O₅) par β-scission via l'épluchage de l'hexaméthylbenzène

Il permet, en passant d'un ion alkylocyclohexadiénique à un ion alkylocyclopentadiénique, d'augmenter d'un seul carbone (quelle que soit la longueur de l'alkyle initial) la chaîne latérale par isomérisation B. Les groupes alkyles formés successivement (**Schéma V.4**) sont séparés du cycle par β-scission A (tertbutyl-, isopentyl-,...) et beaucoup plus lentement par β-scission B (propyl-, butyl-, pentyl-,...). C'est cette différence de vitesse de craquage qui est à

l'origine de la distribution gaussienne des ANC centrée en C₄ (**Figure V.5 et V.8**). Ce mécanisme, certes complexe vu le nombre d'étapes (> 10 ; **Annexe II**), permet de justifier, et non de modéliser, comme c'est le cas avec l'oligomérisation carbénique, la distribution des ANC. Le mécanisme de l'« **Hydrocarbon Pool** » permet également de rendre compte du caractère très ramifié des produits contrairement à l'OC ($i/n > 2$; **Figure V.6**).

Il est cependant peu vraisemblable que les aromatiques et oléfines légères proviennent simultanément de la réaction d'épluchage en raison du trop grand nombre d'étapes nécessaires, à savoir :

- i) addition, cyclisation et transfert d'hydrogène : formation du cycle aromatique à partir des réactifs,
- ii) formation des polyalkylbenzènes : alkylation du cycle par les alcools (**Schéma V.5**),
- iii) regroupement de plusieurs chaînes alkyles en une seule par une succession d'étapes d'isomérisation du cation alkylbenzénium suivie de son élimination par β -scission : « *paring réaction* » (**Annexe II**),
- iv) désorption des produits et libération du site protonique.

Pour respecter la distribution des produits (P/A voisin de 3 ; **Figure V.2.e**), il faudrait que, dans le cas du méthanol, l'aromatique (étape *i*) subisse au moins 3 fois les étapes *ii* à *iii* avant de se désorber. Cela semble évidemment peu probable. Par contre, si on considère que les alkylbenzènes restent piégés dans la porosité, et plus particulièrement dans les intersections des canaux, seules les étapes d'alkylation du cycle aromatique par les alcools et de son épluchage sont à considérer. Par conséquent, les aromatiques sont des produits secondaires issus de la transformation des oléfines légères par un mécanisme de cyclisation-aromatisation.

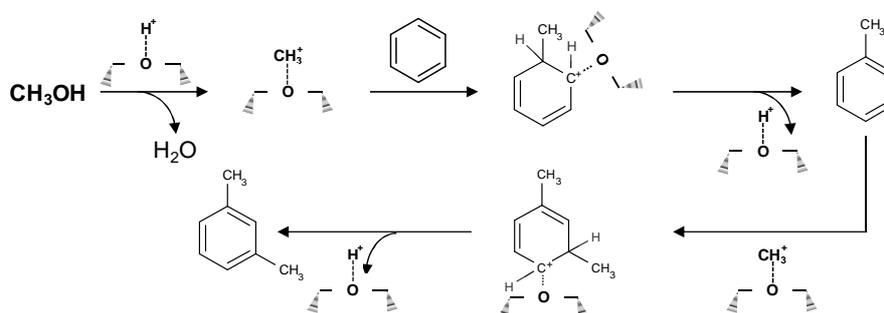


Schéma V.5 – Mécanisme de l'alkylation du benzène par le MeOH, adapté de la référence [24]

2. Composition & nature du « coke »

Quel que soit le réactif (méthanol ou éthanol), la nature et la distribution des produits sont les mêmes, la seule différence concerne la stabilité du catalyseur ; la désactivation

est entre guillemets « plus rapide » avec l'éthanol qu'avec le méthanol. Deux mécanismes peuvent expliquer la formation des ANC : un radicalaire *via* des carbènes, l'autre cationique *via* des molécules aromatiques piégées dans les pores. Une analyse fine du « coke » piégé dans le catalyseur (nature et composition) permettra de choisir entre ces deux mécanismes.

2.1. Structure moléculaire de l'« Hydrocarbon Pool »

Après minéralisation de la charpente zéolithique et extraction avec CH_2Cl_2 , les molécules de « coke » ont été analysées par GC-MS (**Figure V.9**) et MALDI-TOF MS (**Figure V.10**). Les molécules formées et piégées dans les micropores après 24 h de réaction de MTH, se composent majoritairement de tétra, penta et hexaméthylbenzènes (~ 60 %) ainsi que de quelques molécules de naphthalènes polyméthylés (**Figure V.9**). Cette composition est très classique pour cette réaction [25]. Par contre, avec l'éthanol et l'isopropanol, le « coke » est plus complexe et plus « lourd ». Il est principalement constitué de bi voire de tri cycles aromatiques (70-80 %) substitués par de nombreux groupements méthyles et éthyles, et dans une moindre proportion de polyméthyl(éthyl)benzènes (5-9 %), ainsi que de molécules avec plus de 4 cycles (traces) (**Figure V.10**). Il est possible que le précurseur de ces bicycles soit le même que celui qui conduit à la formation de n-pentane (**Figure V.6**). Le **Schéma V.6** montre, à partir du triéthylbenzène, le mécanisme de croissance de la chaîne latérale jusqu'au pentyle par contraction-expansion du cycle aromatique cationique. Ce groupement peut soit subir une désalkylation soit s'auto-alkyler pour aboutir à la formation d'un nouveau cycle.

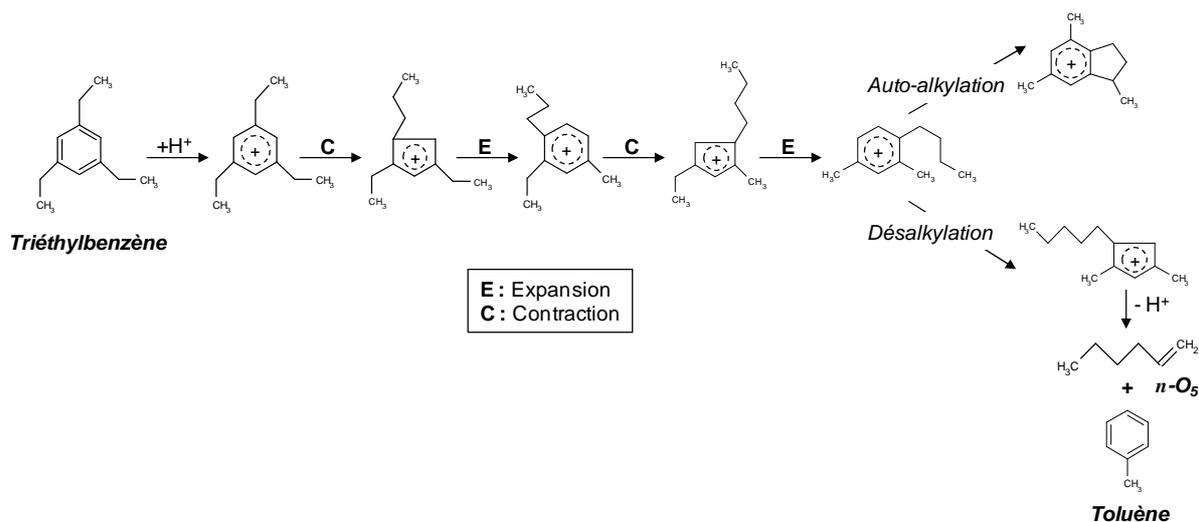


Schéma V.6 – Mécanisme de formation du n-pentène ($n\text{-O}_5$) et des indènes à partir du triéthylbenzène

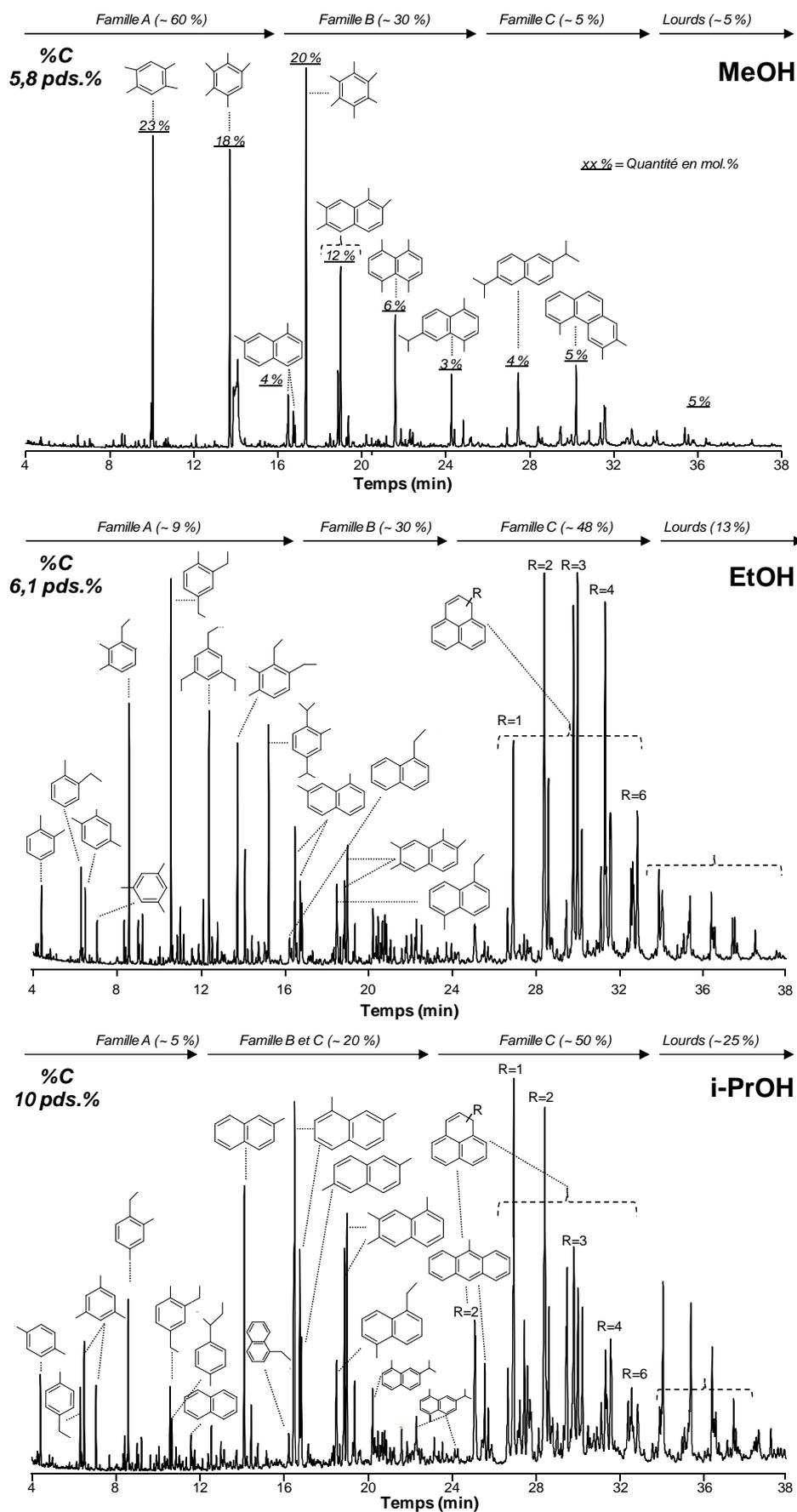


Figure V.9 : Spectre GC-MS des molécules constituant le « coke » retenues dans la zéolithe HZSM-5 après 24 h de réaction de transformation du MeOH, EtOH et *i*-PrOH

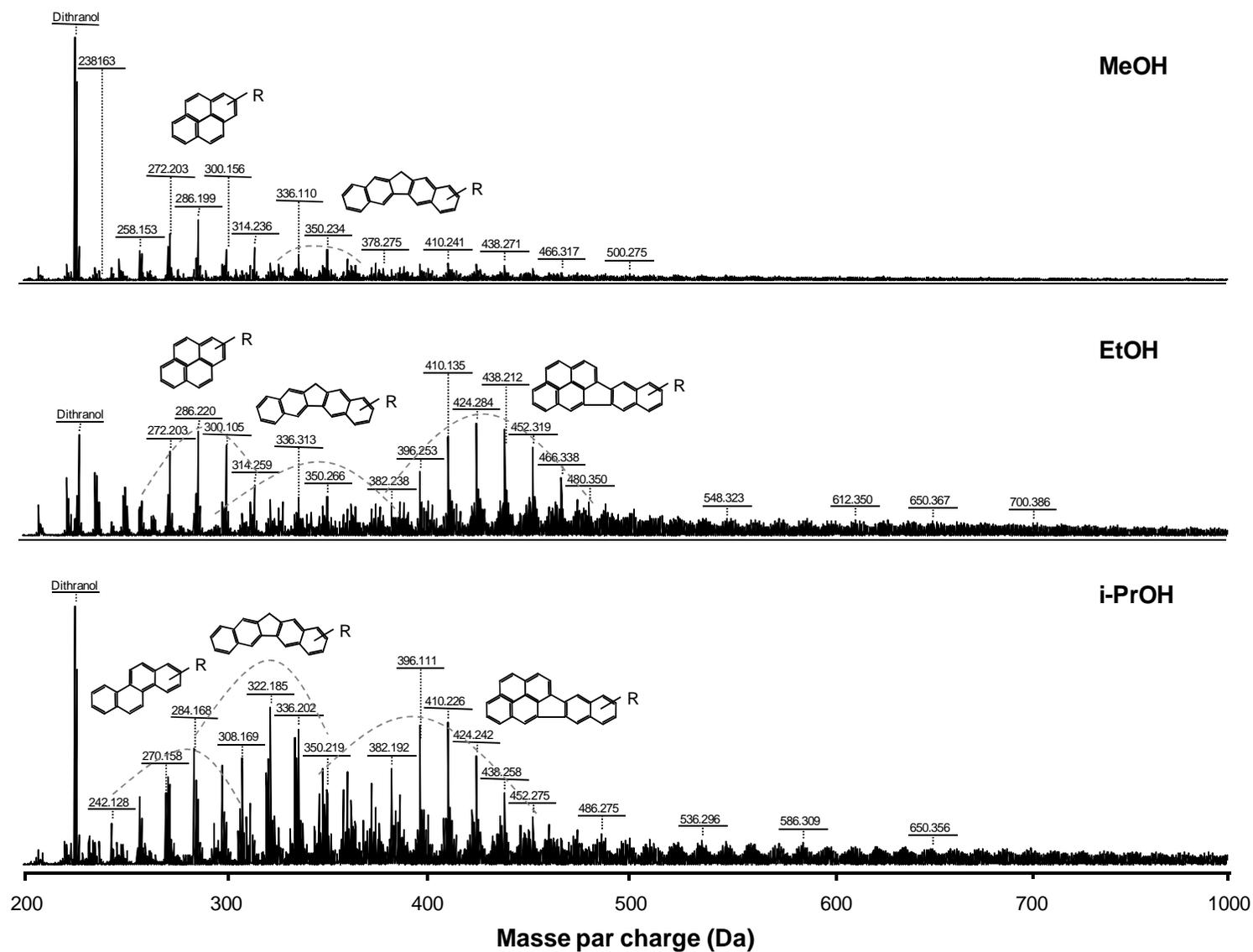


Figure V.10 : Spectre de masse du « coke » soluble dans CH_2Cl_2 obtenu par MALDI-TOF MS après 24 h de réaction de transformation du MeOH, EtOH et *i*-PrOH

La présence de méthyles sur les polyaromatiques, en dépit de la présence d'un agent alkylant comme l'éthanol et l'isopropanol, indique que la réaction d'épluchage se produit, mais certainement pas aussi rapidement qu'avec les polyalkylbenzènes en raison de contraintes stériques plus sévères. Ces résultats montrent clairement que la nature de l'éventuel « *Hydrocarbon pool* » ne se limite pas à des polyalkylbenzènes mais aussi à des polyalkyl-polyaromatiques.

2.2. Nature du « coke » : cationique ou radicalaire ?

Malgré des compositions chimiques différentes, le « coke » obtenu avec le méthanol et l'éthanol est de nature radicalaire (**Tableau V.2**), tandis que, celui obtenu avec l'isopropanol est quasi neutre en raison d'une faible concentration de spin. Il a été au préalable mentionné que le MeOH et l'EtOH pouvaient donner des diradicaux carbènes ($:\text{CH}_2$) (c.f. § 1.2 p. 136). Sans préjuger de la structure des radicaux, ils ont néanmoins les mêmes caractéristiques spectrales (ΔH et g ; **Tableau V.2**), et leur concentration, qui est légèrement plus importante avec l'EtOH, évolue de la même manière au cours de la réaction : augmentation proportionnelle avec la teneur en « coke » jusqu'à un plateau, puis diminution concomitante avec la désactivation du catalyseur (**Figure V.11**). La désactivation plus accentuée avec l'éthanol qu'avec le méthanol coïncide avec un nombre de radicaux plus faible.

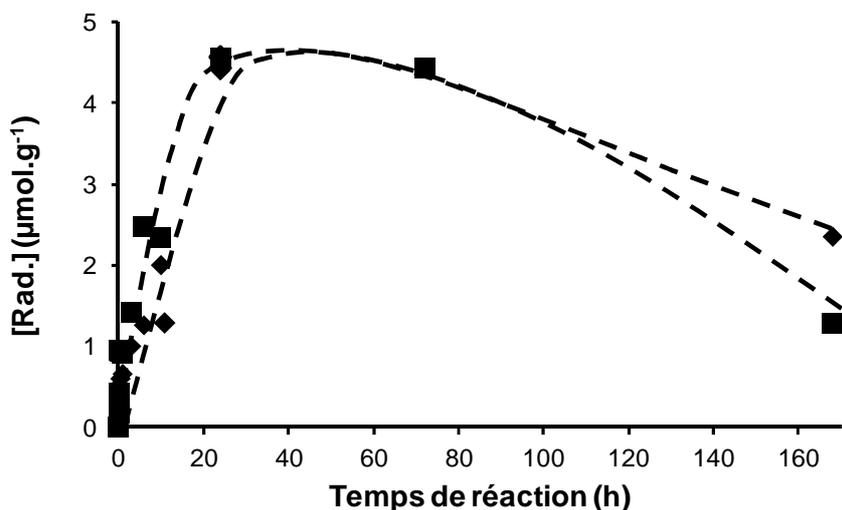


Figure V.11 : Concentrations des radicaux ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec MeOH (◆) et EtOH (■)

Tableau V.2. Paramètres expérimentaux d'EPR-CW de la zéolithe HZSM-5(40) cokée après transformation du MeOH, EtOH et *i*-PrOH

Réactif	Teneur en coke (pds.%)	ΔH^a (G)	g ($\pm 0,001$)	χ^b ($\times 10^{18} \cdot g^{-1}$)	[Rad.] ^c ($\mu mol \cdot g^{-1}$)
MeOH	5,6	9,3	2,0027	2,7	4,4
EtOH	6,1	9,4	2,0026	2,74	4,6
<i>i</i> -PrOH	10,0	10,7	2,0026	0,48	0,8

^aLargeur de raie

^bConcentration de spins, en nombre par gramme de catalyseur

^cConcentration de radicaux par gramme de catalyseur

L'ajout d'hydroquinone (HQ) dans la charge réactionnelle confirme l'importance du rôle des radicaux dans la transformation du méthanol et de l'éthanol puisque sa présence accélère la désactivation (**Figure V.12**). Le méthanol est moins sensible à HQ puisque 2 % sont nécessaires pour observer une désactivation instantanée contre la moitié dans le cas de l'éthanol (**Figure V.12**). La désactivation est due à une consommation des radicaux, et non à la modification de la nature des molécules de « coke » (**Figure V.13**).

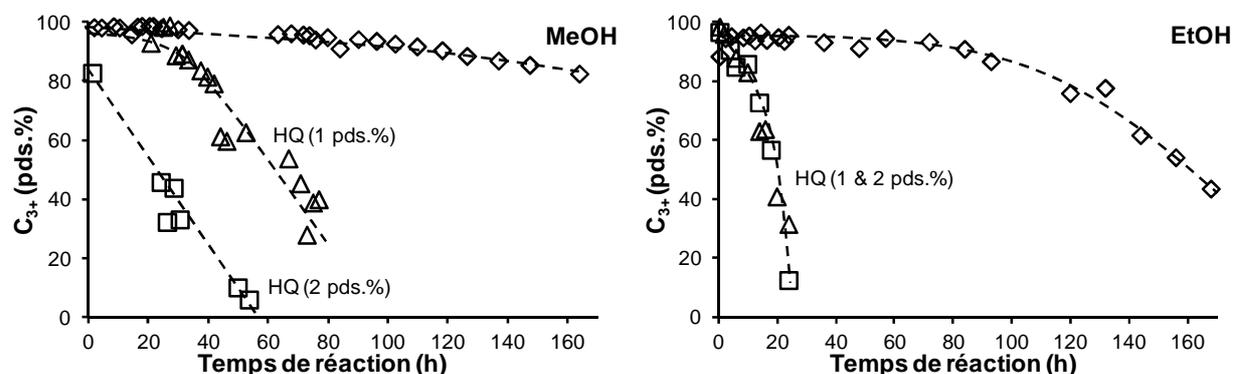


Figure V.12 : Rendements (pds.%) en hydrocarbures C_{3+} obtenus avec MeOH et EtOH vs. temps de réaction. Tests catalytiques réalisés avec le réactif seul (\diamond) et en présence de 1 pds.% (\triangle) et 2 pds.% (\square) de HQ

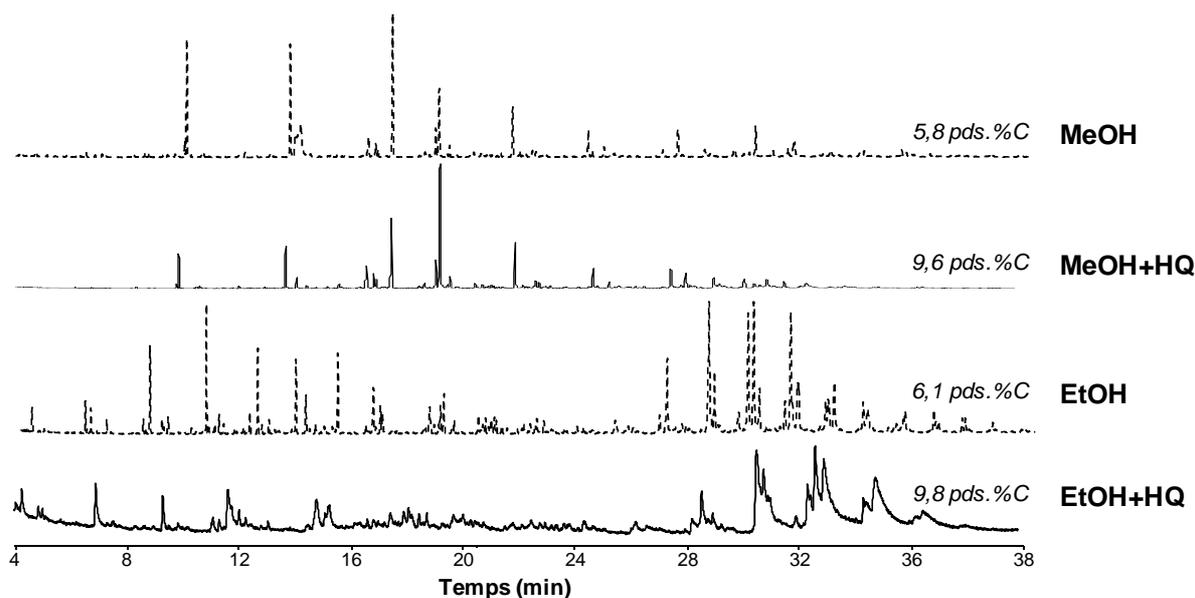


Figure V.13 : Chromatogrammes GC-MS des molécules constituant le « coke » retenues dans la zéolithe HZSM-5 après 24 h de réaction de transformation du MeOH et EtOH seuls et en présence de 1 pds.% de HQ

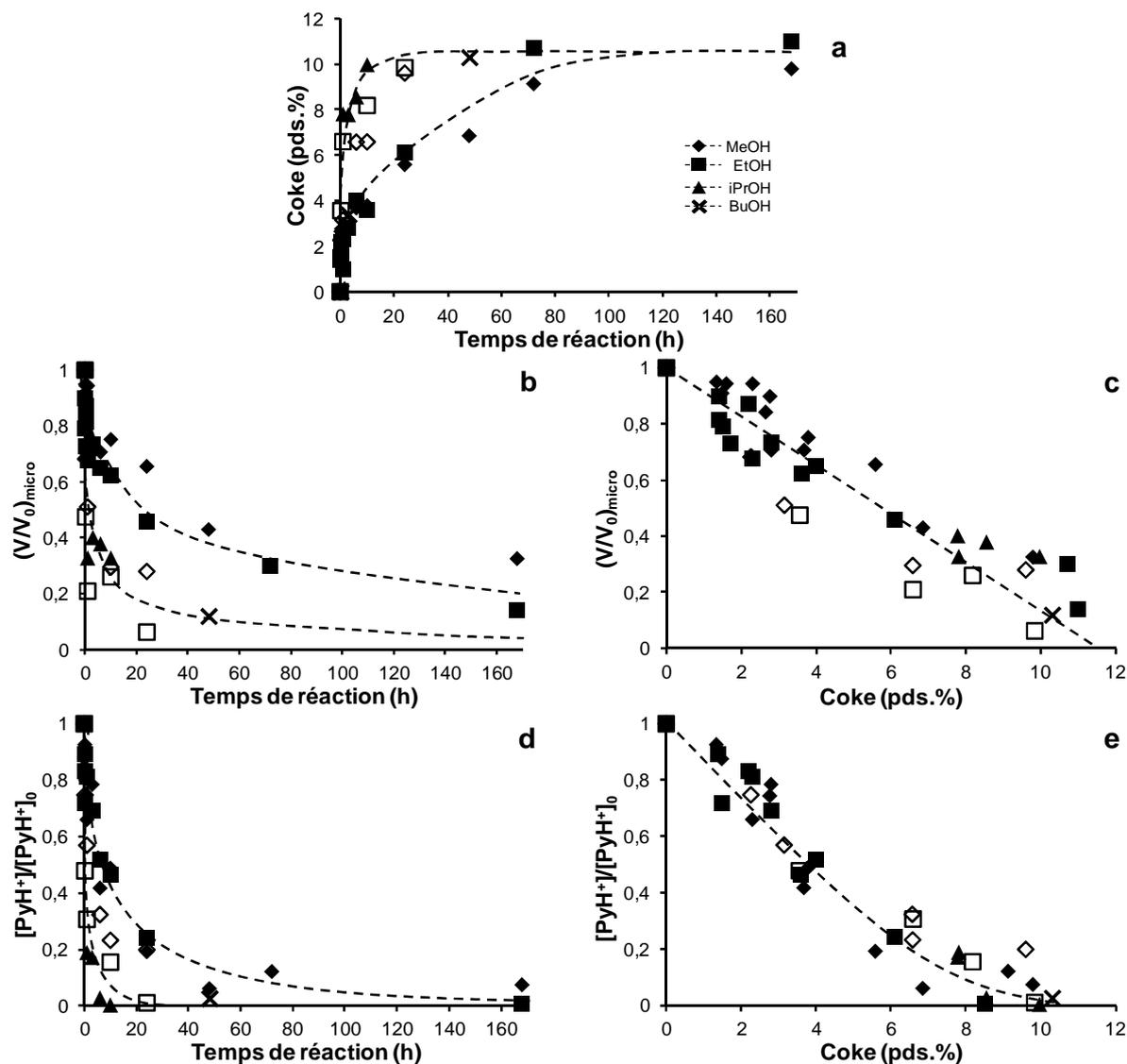


Figure V.14 : (a) Teneur en « coke » (pds.%) vs. temps de réaction ; (b,c) volumes microporeux accessibles à l'azote ; et (d,e) acidité de Brønsted résiduels, vs. temps de réaction et de la teneur en « coke » (pds.%). Tests catalytiques réalisés avec MeOH (◆,◇), EtOH (■,□), *i*-PrOH (▲,△) et *n*-BuOH (×,×), seuls (symbole plein) et en présence de 1 pds.% de HQ (symbole vide)

La vitesse de cokage (r_{cokage}) dépend de la composition de la charge réactionnelle. Très rapide avec l'isopropanol (*i*-PrOH), le butan-1-ol (*n*-BuOH) et les charges contenant HQ (Figure V.14.a), elles sont avec MeOH et EtOH identiques, discontinues et beaucoup plus lentes. Bien évidemment, r_{cokage} a une incidence à la fois sur les vitesses de diminution de la microporosité (Figure V.14.b) et sur celles de la disparition des sites acides de Brønsted (Figure V.14.d). En effet, la transformation de *i*-PrOH, *n*-BuOH et les charges contenant HQ, conduit (quasi) instantanément et simultanément à une perte de 80 % des micropores et de la totalité de l'acidité, tandis qu'avec MeOH et EtOH seuls, ces diminutions sont plus lentes. Malgré des r_{cokage} très différentes entre les divers charges, les diminutions des volumes poreux et de l'acidité résiduelle sont identiques et inversement proportionnelles à la teneur en

« coke » (**Figure V.14.c et d**). Le « coke » a une toxicité (Tox) de 1 et son mode de formation de type B (**c.f. Chapitre I, Figure I.18**). Malgré une disparition des sites et de la porosité, la zéolithe est toujours capable de transformer les alcools en paraffines, oléfines légères et aromatiques.

Discussion & conclusion

La zéolithe HZSM-5(40) est capable à 350°C avec une grande stabilité de transformer totalement le méthanol, l'éthanol (*Figure V.1, V.2 et V.3*), l'isopropanol ainsi que le butan-1-ol en aromatiques et en aliphatiques légers (oléfines + paraffines). Que l'alcool de départ soit constitué de 1, 2, 3 ou 4 atomes de carbone, les distributions des aromatiques (A₆-A₁₄) et des aliphatiques non cycliques sont étonnamment-identiques (*Figure V.8*). Par contre, la nature du réactif a une incidence sur la composition et la vitesse de formation du « coke ». Elles sont identiques avec le méthanol et l'éthanol et « plus faibles » qu'avec l'isopropanol et le butan-1-ol (*Figure V.14*). Le mode de cokage reste néanmoins le même avec les quatre alcools, il est de type B : la toxicité du « coke » est de 1 (une molécule de « coke » par site acide) et les pores sont partiellement bloqués. Quant à la composition du « coke » très simple avec le MeOH (monoaromatiques polyméthylés), elle est plus complexe avec EtOH et *i*-PrOH (bi et tricycle aromatiques très alkylés) (*Figure V.9*).

Les rendements en aromatiques et aliphatiques légers, qui sont indépendants de la nature de l'alcool, laisse à penser que le méthanol et l'éthanol (ou plutôt l'éthylène) ont un intermédiaire commun, qui est très probablement le propène (voire le butène). Il est connu que cette oléfine par une succession de réactions acides d'oligomérisation, craquage, cyclisation et transfert d'hydrogène forment très facilement et rapidement des aromatiques et des alcanes légers (*c.f. Chapitre I, Figure I.23*).

Cet intermédiaire commun amène une nouvelle question à savoir comment est-il formé ? Y répondre se ramène à résoudre la question fondamentale : quel est le mécanisme de la formation de la première liaison carbone-carbone ?

Le mécanisme de l'« **Hydrocarbon pool** » permet d'expliquer à la fois la formation du propène à partir du méthanol et de l'éthanol (*c.f. Chapitre I, Figure I.24 et I.25*) ainsi que la stabilité de la zéolithe HZSM-5 en dépit d'un empoisonnement total des sites acides (*Figure V.1 et 14.d*). D'après Kolboe et coll. [26-28], la formation de la première liaison C-C débute par une alkylation acide d'un méthoxy (*Schéma V.5*) sur un composé aromatique (en phase gaz). Le confinement des polyméthylbenzènes, localisés dans les intersections étroites des

canaux de la zéolithe HZSM-5(40), limite les réactions de condensation des aromatiques mais favorise les réactions d'isomérisation B. Cette spatiosélectivité entraîne une croissance des chaînes propyl, butyl, terbutyl, pentyl et isopentyl, qui sont très labiles par β -scission A et B (Schéma V.4). Cette différence de vitesse de craquage explique à la fois la distribution gaussienne des aliphatiques non cycliques centrée en C₄ (Figure V.5), et leur rapport i/n relativement élevé (Figure V.6). Au bilan, ce mécanisme, très complexe, implique que les hydroxyles réagissent continuellement avec les alcools pour alimenter en espèces méthoxy (ou éthoxy) la réaction d'épluchage des noyaux aromatiques confinés. Cependant, l'« **Hydrocarbon pool** » ne permet ni d'expliquer la concomitance de la formation des aromatiques avec celle des oléfines légères, ni les premiers instants de la réaction, c'est-à-dire la formation des toutes premières liaisons carbone-carbone. De plus, si les polyalkylbenzènes peuvent être considérés comme des sites catalytiques, il est très surprenant que des composés avec 2 ou 3 cycles aromatiques puissent donner des performances similaires en production d'oléfines légères.

Trois types d'intermédiaires sont proposés dans la littérature pour expliquer la formation de la toute **première liaison C-C** : les carbocations (CH₃⁺, C₂H₅⁺) [29, 30], les ions oxonium (CH₃OH₂⁺, C₂H₅OH₂⁺) [31-33] ainsi que les diradicaux carbènes (:CH₂) [2, 12, 34]. Des radicaux ont notamment été détectés et quantifiés par EPR *ex situ*. Leur présence ne garantit pas qu'il s'agisse de carbènes ; les radicaux peuvent tout « simplement » provenir d'une ionisation spontanée de composés aromatiques confinés [35, 36]. Bien que les compositions et localisations du « coke » issues de la transformation de l'éthanol et l'isopropanol soient quasiment les mêmes (Figure V.9), la teneur en radicaux est beaucoup plus élevée avec EtOH (Tableau V.2). La différence est donc due à des espèces non aromatiques, et probablement à des :CH₂. Ces radicaux participent à la réaction puisque l'ajout d'un inhibiteur radicalaire dans la charge réactionnelle, l'hydroquinone (HQ), provoque la désactivation du catalyseur (Figure V.12), HQ ne change ni la composition ni la localisation du « coke » (Figure V.13 et V.14). La désactivation du catalyseur (Figure V.1) est également observée lorsque la concentration des spins diminue (Figure V.11). Enfin, la distribution des aliphatiques non cycliques corrèle parfaitement avec la loi mathématique de polymérisation (Figure V.5).

Le mécanisme radicalaire *via* des diradicaux carbènes permet de rendre compte uniquement de la formation des oléfines linéaires. Par conséquent, pour tenir compte du rapport i/n élevé, l'isomérisation des oléfines légères doit tenir compte des caractéristiques suivantes : *i*) l'isomérisation des *n*-butènes (et *n*-pentènes) doit conduire sélectivement à

l'isobutène (et à l'isopentène) sans formation simultanée de propène (et de pentènes) ; *ii*) elle n'est probablement pas catalysée par des sites présents sur le catalyseur frais mais plutôt par des carbocations benzyliques bloqués dans les pores. Un mécanisme d'isomérisation pseudomonomoléculaire proposé par Guisnet *et al.* [21] respecte ces contraintes. Il a été proposé pour expliquer l'isomérisation sélective des *n*-butènes sur une zéolithe ferrierite cokée (Schéma V.7).

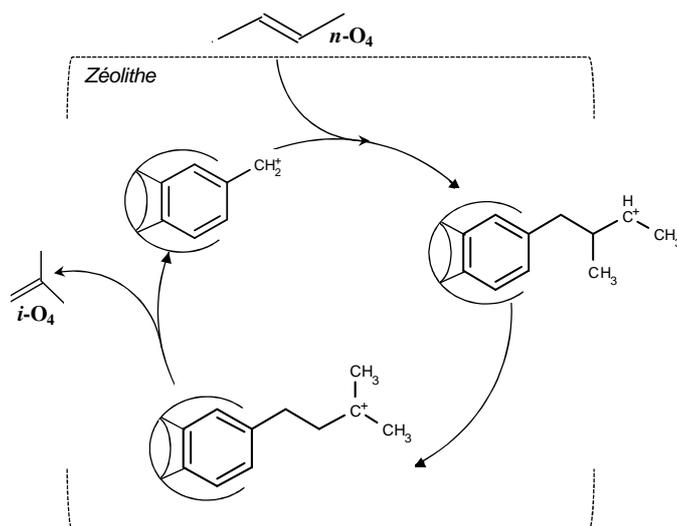


Schéma V.7 – Mécanisme d'isomérisation des *n*-butènes (*n*-O₄) en *i*-butènes (*i*-O₄) sur les carbocations benzyliques résultants de l'adsorption de méthyl polyaromatiques bloqués en bouche de pore de la zéolithe HFER, adapté de la référence [21]

En conclusion, bien que le mécanisme d'« Hydrocarbon pool » ait supplanté tous les autres mécanismes pour expliquer le comportement catalytique de la zéolithe HZSM-5 en transformation du méthanol, le mécanisme de polymérisation radicalaire des carbènes couplé à un mécanisme d'isomérisation *via* le « coke » est à considérer.

Références bibliographiques

- [1] Johansson R, Hruba S, Rass-Hansen J, Christensen C. The Hydrocarbon Pool in Ethanol-to-Gasoline over HZSM-5 catalysts. *Catalysis Letters* **2009**; 127:1-6.
- [2] Chang CD, Silvestri AJ. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. *Journal of Catalysis* **1977**; 47:249-59.
- [3] Dessau RM. On the H-ZSM-5 catalyzed formation of ethylene from methanol or higher olefins. *Journal of Catalysis* **1986**; 99:111-6.
- [4] Fougerit JM, Gnep NS, Guisnet M. Selective transformation of methanol into light olefins over a mordenite catalyst: reaction scheme and mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**; 29:79-89.
- [5] Kanazirev V, Tsoncheva T. Reaction pathways of methanol over Pt/zeolite catalysts: effect of different active sites. *Zeolites* **1989**; 9:516-20.
- [6] Schulz H. "Coking" of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes. *Catalysis Today* **2010**; 154:183-94.
- [7] Madeira FF, Gnep NS, Magnoux P, Maury S, Cadran N. Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity. *Applied Catalysis A: General* **2009**; 367:39-46.
- [8] Madeira FF. Compréhension du mécanisme réactionnel de la déshydratation / oligomérisation de l'éthanol en une étape sur catalyseurs solides et étude de leur désactivation. Thèse, Université de Poitiers - France **2009**.
- [9] Bleken F, Skistad W, Barbera K, Kustova M, Bordiga S, Beato P, Lillerud KP, Svelle S, Olsbye U. Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**; 13:2539-49.
- [10] Kaeding WW, Butter SA. Production of chemicals from methanol: I. Low molecular weight olefins. *Journal of Catalysis* **1980**; 61:155-64.
- [11] Anderson JR, Mole T, Christov V. Mechanism of some conversions over ZSM-5 catalyst. *Journal of Catalysis* **1980**; 61:477-84.
- [12] Swabb EA, Gates BC. Diffusion, reaction, and fouling in H-mordenite crystallites. The catalytic dehydration of methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1972**; 11:540-5.

- [13] Beran S, Jíru P, Kobelková L. Quantum chemical study of the interaction of ethylene and propylene with the hydroxyl groups of zeolites. *Journal of Molecular Catalysis* **1981**; 12:341-9.
- [14] Beran S. Quantum chemical study of the interaction of ethylene with hydroxyl groups of HZSM-5 zeolites. *Journal of Molecular Catalysis* **1985**; 30:95-9.
- [15] Wu MM, Kaeding WW. Conversion of methanol to hydrocarbons: II. Reaction paths for olefin formation over HZSM-5 zeolite catalyst. *Journal of Catalysis* **1984**; 88:478-89.
- [16] Anderson RB, Friedel RA, Storch HH. Fischer-Tropsch reaction mechanism involving stepwise growth of carbon chain. *The Journal of Chemical Physics* **1951**; 19:313-9.
- [17] Anderson RB. Schulz-Flory equation. *Journal of Catalysis* **1978**; 55:114-5.
- [18] Chang CD, Lang WH, Bell WK. In: *Catalysis of Organic Reactions* (WR Moser, Ed) **1981**; Marcel Dekker:73-94.
- [19] Rabo JA, Schoonover MW. Early discoveries in zeolite chemistry and catalysis at Union Carbide, and follow-up in industrial catalysis. *Applied Catalysis A: General* **2001**; 222:261-75.
- [20] Froment GF, Dehertog WJH, Marchi AJ. In: *Zeolite Catalysis in the conversion of methanol into Olefins*. *Catalysis* **1992**; 9 (ChapI):1-64.
- [21] de Ménorval B, Ayrault P, Gnep NS, Guisnet M. Mechanism of n-butene skeletal isomerization over HFER zeolites: a new proposal. *Journal of Catalysis* **2005**; 230:38-51.
- [22] Sullivan RF, Egan CJ, Langlois GE. Hydrocracking of alkylbenzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons on acidic catalysts. Evidence for cyclization of the side chains. *Journal of Catalysis* **1964**; 3:183-95.
- [23] Marcilly C. *Catalyse acido-basique. Application au raffinage et à la pétrochimie*. Editions Technip. **2003**; Chap4:305.
- [24] Odedairo T, Al-Khattaf S. Comparative study of zeolite catalyzed alkylation of benzene with alcohols of different chain length: H-ZSM-5 versus mordenite. *Catalysis Today* **2013**; 204:73-84.
- [25] Caeiro G, Lopes JM, Magnoux P, Ayrault P, Ramôa Ribeiro F. A FT-IR study of deactivation phenomena during methylcyclohexane transformation on H-USY zeolites: Nitrogen poisoning, coke formation, and acidity-activity correlations. *Journal of Catalysis* **2007**; 249:234-43.

- [26] Dahl IM, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: 2. Isotopic labeling studies of the co-reaction of propene and methanol. *Journal of Catalysis* **1996**; 161:304-9.
- [27] Dahl IM, Kolboe S. On the reaction mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: I. Isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol. *Journal of Catalysis* **1994**; 149:458-64.
- [28] Dahl I, Kolboe S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34. *Catalysis Letters* **1993**; 20:329-36.
- [29] Kagi D. In re: Mechanism of conversion of methanol over ZSM-5 catalyst. *Journal of Catalysis* **1981**; 69:242-3.
- [30] Olah GA, Schilling P, Staral JS, Halpern Y, Olah JA. Electrophilic reactions at single bonds. XIV. Anhydrous fluoroantimonic acid catalyzed alkylation of benzene with alkanes and alkane-alkene and alkane-alkylbenzene mixtures. *Journal of the American Chemical Society* **1975**; 97:6807-10.
- [31] Olah GA, Doggweiler H, Felberg JD, Frohlich S, Grdina MJ, Karpeles R, Keumi T, Inaba S-i, Ip WM, Lammertsma K, Salem G, Tabor D. Oxonium Ylide chemistry. 1. Bifunctional acid-base-catalyzed conversion of heterosubstituted methanes into ethylene and derived hydrocarbons. The onium ylide mechanism of the C₁ to C₂ conversion. *Journal of the American Chemical Society* **1984**; 106:2143-9.
- [32] van den Berg JP, Wolthuizen JP, Clague ADH, Hays GR, Huis R, van Hooff JHC. Low-temperature oligomerization of small olefins on zeolite H-ZSM-5. An investigation with high-resolution solid-state ¹³C-NMR. *Journal of Catalysis* **1983**; 80:130-8.
- [33] van den Berg JP, Wolthuizen JP, van Hooff JHC. In: LV Rees (Ed), *Proceedings 5th International Zeolite Conference (Naples)*, Heyden, London **1980**:649.
- [34] Chang CD. A reply to Kagi: Mechanism of conversion of methanol over ZSM-5 catalyst. *Journal of Catalysis* **1981**; 69:244-5.
- [35] Corio PL, Shih S. Aromatic radical cation formation on catalytic materials. *Journal of Catalysis* **1970**; 18:126-9.
- [36] Corio PL, Shih S. Electron spin resonance studies of adsorbed alkene molecules on synthetic zeolites. Cation radicals of tetramethylethylene and cyclopentene. *The Journal of Physical Chemistry* **1971**; 75:3475-8.

Conclusion générale & Perspectives

L'éthanol, produit de fermentation de la biomasse, est converti sur des zéolithes protoniques en un mélange de paraffines légères et d'aromatiques ; ces produits sont facilement incorporables dans le *pool* essence. Cependant à 350°C, la transformation de EtOH sur zéolithes acides conduit par déshydratation à la formation d'eau mais aussi à celle de « coke ». Ce dernier, empoisonne les sites acides ; quant à H₂O, elle ne provoque pas, dans nos conditions opératoires de désalumination de la charpente zéolithique et n'est donc pas à l'origine d'une désactivation éventuelle.

Des techniques physiques avancées, en particulier les techniques de spectrométrie de masse MALDI et LDI-TOF couplées à la méthode d'analyse de « coke », historique à Poitiers, permettent dorénavant de déterminer de manière extrêmement pointue la structure moléculaire des dépôts carbonés piégés dans les micropores et mésopores voire macropores. De plus la RPE pulsée combinée avec la modélisation moléculaire conduit à faire une cartographie de ces molécules au sein de la cristallite.

La composition du « coke » dépend à la fois de la structure de la zéolithe et de sa morphologie (dimension des cristallites, présence de mésopores-macropores, etc.). Sur la zéolithe HBEA(11), il est constitué de 17 familles d'aromatiques polycycliques différenciables par leur nombre d'insaturation. La taille des pores et celle des cristallites (40 nm) favorisent la diffusion/désorption des molécules de « coke » (polyalkyl/benzènes/naphthalènes/pyrènes) des canaux vers la surface externe. Ces molécules sont ensuite piégées sur les nombreux silanols externes et continuent à croître formant ainsi le « macro-coke ». Sur cette zéolithe à larges pores, la croissance du « coke » se fait étape par étape c'est-à-dire atome par atome de carbone. La taille de pores intermédiaire de la zéolithe HZSM-5(40), génère des contraintes stériques qui limitent le nombre de familles à quatre. Ces molécules exclusivement localisées à l'intersection des canaux ont une toxicité vis-à-vis des sites acides de Brønsted de 1. Or, en dépit d'un empoisonnement total, le catalyseur est toujours capable de convertir l'alcool éthylénique, tout comme le méthanol, en un mélange d'aromatiques et de paraffines légères et qui plus est avec les mêmes sélectivités et cela pendant plus de cent heures.

L'éthanol et le méthanol (issu de ressources fossiles) sont transformés, à 350°C et 30 bar sur HZSM-5(40), en carburants de compositions identiques. Ce constat est industriellement très intéressant puisqu'il démontre qu'il est possible d'incorporer une large part de carbone renouvelable dans le procédé MTO/H et donc de passer sans investissements trop coûteux à un procédé combiné de type METO/H (Methanol, Ethanol-to-Olefins/Hydrocarbons).

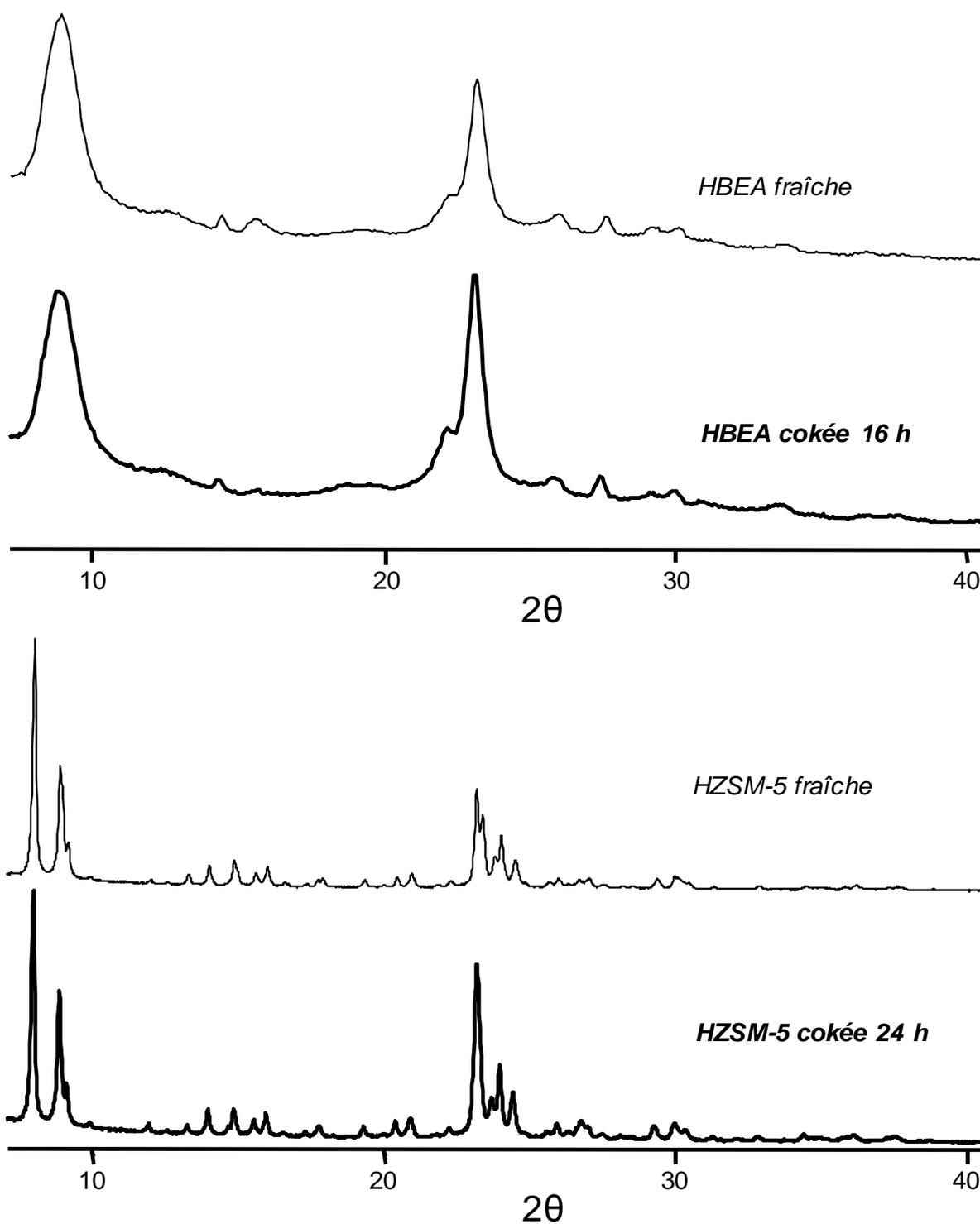
Il est cependant surprenant d'obtenir de tels résultats puisque les deux réactifs ne sont pas de même nature ; l'éthanol est en réalité un mélange équimolaire d'eau et d'éthylène. La transformation de C_2H_4 et de CH_3OH ne peut pas s'expliquer par un mécanisme classique de catalyse acide, mais par un mécanisme radicalaire-acide concerté. En effet, des radicaux ont été détectés et quantifiés par RPE. Leur présence ne garantit pas leur participation à la réaction ; ils peuvent tout « simplement » provenir d'une ionisation spontanée de composés aromatiques confinés et être entre guillemets que « spectateurs ». Le seul moyen pour prouver que la transformation passe par un mécanisme radicalaire, est d'ajouter dans la charge réactionnelle un inhibiteur de radicaux comme l'hydroquinone. La présence de ce poison, qui s'avère sélectif, provoque une désactivation immédiate et une diminution de la concentration des radicaux.

La transformation de EtOH ($C_2H_4 + H_2O$) et MeOH passe donc par un intermédiaire réactionnel commun, le carbène ($:CH_2$), qui s'oligomérisent en oléfines légères (propène, *n*-butènes, *n*-pentènes...), produits plus réactifs que les alcools de départ. Ces oléfines se transforment alors facilement en aromatiques par catalyse acide classique (oligomérisation/cyclisation/transfert d'hydrogène) ou s'isomérisent de manière moins conventionnelle *via* un ion benzylium. Leur isomérisation n'est qu'une variante de l'« *Hydrocarbon pool* » et illustre le rôle paradoxal du « coke » : il est à la fois poison et site catalytique.

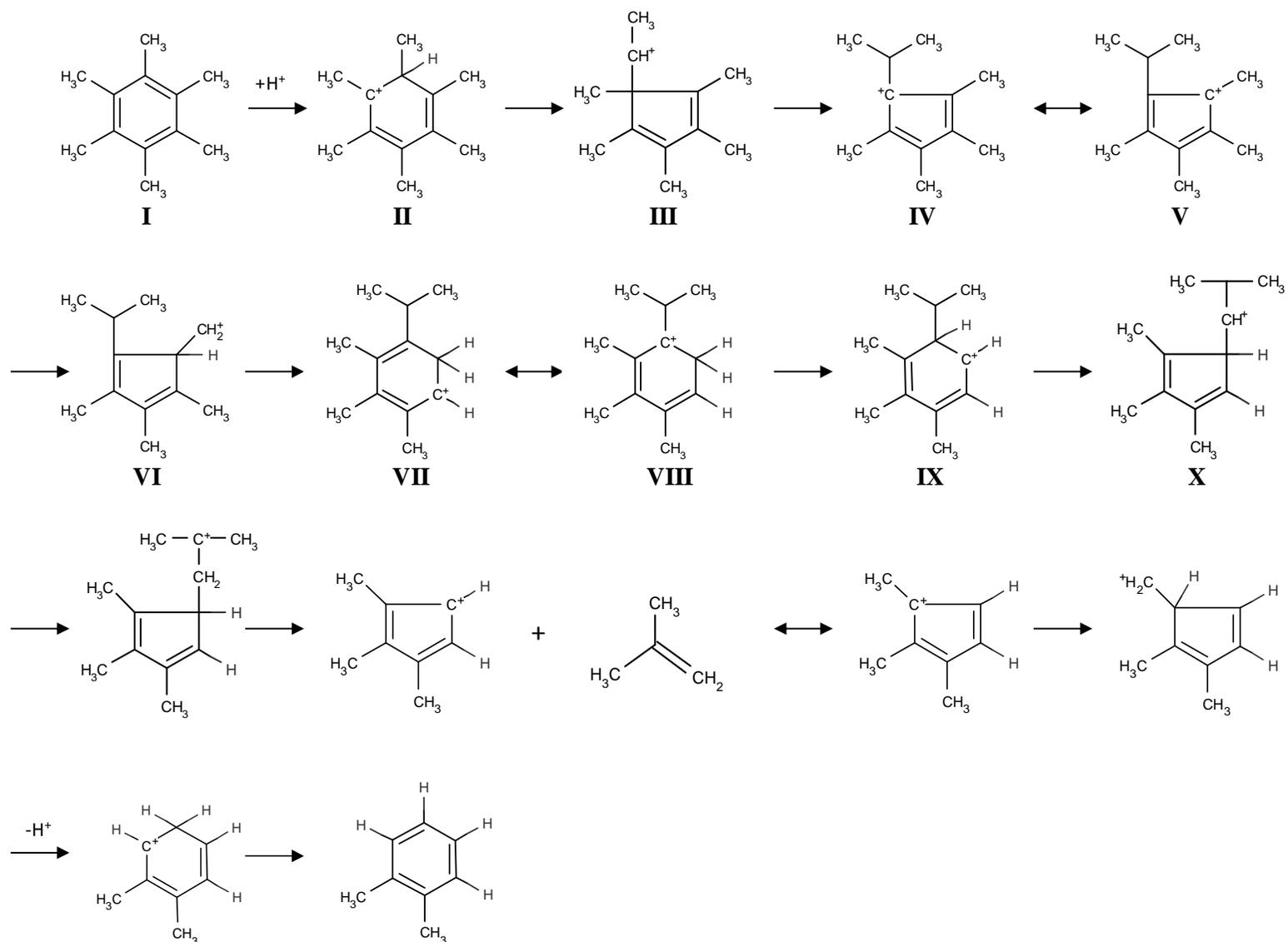
Les techniques spectroscopiques d'aujourd'hui, permettent d'envisager, contrairement il y a 30 ans, des expériences de RPE et RMN *operando*. Ces expériences qui doivent être menées en collaboration avec des spécialistes comme le LASIR et LCS permettront à la fois de confirmer le mécanisme radicalaire de la formation de première liaison C-C à partir du méthanol et de l'éthanol et de comprendre celui de la formation (ou non) des carbènes sur plusieurs zéolithes (HBEA, SAPO-34, ZSM-22, etc.).

Enfin, les méthodologies développées dans ce travail de thèse, comme la caractérisation discriminante du « coke » interne et externe, seront des outils uniques et précieux pour évaluer la résistance au cokage des nouveaux matériaux zéolithiques dont la porosité est de plus en plus ordonnancée, soit par des traitements post-synthèses (désilication, désalumination, etc.), soit par le biais de synthèses spécifiques (micro et nano cristaux, nano feuilletts, etc.).

Annexes



Annexe I : Diffractogrammes X-Ray des zéolithes HBEA et HZSM-5 fraîches et cokées.



Annexe II : Mécanisme de Sullivan pour la réaction d'épluchage du cycle de l'hexaméthylbenzène sur catalyseur purement acide SiO₂-Al₂O₃ à 344°C en absence d'H₂ [23] , adapté de la référence : « Sullivan RF *et al.*, Journal of Catalysis 1964; 3:183-95 ».



Production
Scientifique

1. Articles

1. **“Growth mechanism of coke on HBEA zeolite during ethanol transformation”**
L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, F. Ferreira Madeira, I. Batonneau-Gener, S. Maury, O. Deploux, K. Ben Tayeb, Y. Pouilloux, H. Vezin. *Journal of Catalysis* 299 (2013) 284-297
2. **“On the involvement of radical "coke" in ethanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 zeolite”**
L. Pinard, K. Ben Tayeb, S. Hamieh, H. Vezin, C. Canaff, S. Maury, O. Delpoux, Y. Pouilloux. *Catalysis Today*, DOI: 10.1016/j.cattod.2013.03.039

2. Communications orales

2.1. Dans des congrès internationaux

2.1.1. Avec actes

1. **“Coke growth mechanism on HBEA zeolite during ethanol transformation”**
L. Pinard, K. Ben Tayeb, S. Hamieh, C. Canaff, H. Vezin, I. Batonneau-Gener¹, Y. Pouilloux, S. Maury, O. Delpoux. *XIth International Symposium on Environment, Catalysis and Process Engineering (ECGP'11)*, Villeneuve d'Ascq – France, 26-28 june 2013

2.1.2. Sans actes

2. **“Radicalar "coke" as active species in ethanol transformation into hydrocarbons”**
L. Pinard, S. Hamieh, P. Magnoux, Y. Pouilloux. *Symposium in honour of Fernando Ramôa Ribeiro*, Lisbonne – Portugal, 8-9 octobre 2012
3. **« Transformation de l'éthanol en hydrocarbures sur HZSM-5 : utilisation d'un inhibiteur de radicaux »**
K. Ben Tayeb, H. Vezin, L. Pinard, S. Hamieh, S. Maury, O. Delpoux. *GECAT*, Kerjouanno – Morbihan, mai 2012
4. **“Highlighting of ethanol transformation over zeolite into hydrocarbons by radical species”**
S. Hamieh, L. Pinard, C. Canaff, P. Magnoux. *Eigth International Conference on Material Sciences (CSM8-ISM5)*, Beyrouth – Liban, 28-30 mai 2012
5. **“Growth mechanism of coke on outside and inside HBEA zeolite pore during ethanol transformation”**
L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, M. Tarighi, I. Batonneau-Gener, S. Maury, O. Delpoux, K. Ben Tayeb, Y. Pouilloux, H. Vezin. *Europacat XI*, Lyon – France, 1-6 september 2013

6. **“On the involvement of radical "coke" in ethanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 zeolite”**

L. Pinard, K. Ben Tayeb, S. Hamieh, H. Vezin, C. Canaff, S. Maury, O. Delpoux, Y. Pouilloux. *Europacat XI, Lyon – France, 1-6 septembre 2013*

7. **“"Design of coke" in zeolite materials”**

L. Pinard, S. Hamieh, K. Ben Tayeb, H. Vezin, C. Canaff, Y. Pouilloux, S. Maury, O. Delpoux. *5th Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Bulgarie, 6-9 septembre 2013*

2.2. Dans des congrès nationaux

8. **“"Topographie du coke" dans les zéolithes”**

F. Ngoye, S. Hamieh, C. Canaff, M. Tarighi, K. Ben Tayeb, H. Vezin, Y. Pouilloux, L. Pinard. *29^{ème} Réunion du Groupe Français des Zéolithes (GFZ), Semur-en-aulois – France, 27-29 Mars 2013*

3. Communications par affiches

3.1. Dans des congrès internationaux

1. **“Highlighting of ethanol transformation into hydrocarbons over HZSM-5 by radical carbonaceous species**

L. Pinard, S. Hamieh, C. Canaff, P. Magnoux, H. Vézin, K. Ben Tayeb, S. Maury, N. Cadran. *15th International Congress on Catalysis, Munich/Germany, 01-06 Juillet, 2012*

2. **“On the involvement of radical "coke" in ethanol conversion to hydrocarbons over HZSM-5 zeolite**

L. Pinard, K. Ben Tayeb, S. Hamieh, H. Vezin, C. Canaff, S. Maury, O. Delpoux, Y. Pouilloux. *Europacat XI, Lyon – France, 1-6 septembre 2013*

3. **“"Design of coke" in zeolite materials”**

L. Pinard, S. Hamieh, K. Ben Tayeb, H. Vezin, C. Canaff, Y. Pouilloux, S. Maury, O. Delpoux. *5th Advanced Micro- and Mesoporous Materials, Bulgarie, 6-9 septembre 2013*

3.2. Dans des congrès nationaux

4. **“Mapping of coke in HBEA zeolite during ethanol transformation”**

L. Pinard, S. Hamieh, K. Ben Tayeb, H. Vezin, C. Canaff, I. Gener-Batonneau, Y. Pouilloux, S. Maury, O. Delpoux. *Xième Journées scientifiques de la RPE, Autrans (Isère), 18-20 mars 2013*

5. **« Caractérisation par (MA)LDI-TOF du "coke" soluble et insoluble sur zéolithe BEA cokée »**

C. Canaff, L. Pinard, S. Hamieh, M. Tarighi, Y. Pouilloux. *29^{ème} journées française de spectrométrie de masse, Orléans, 17-20 septembre, 2012*

Résumé

L'éthanol est converti, à 350°C sous 30 bar et sur des zéolithes protoniques, en un mélange de paraffines légères et d'aromatiques ; produits incorporables dans le *pool* essence. Cependant, la transformation de EtOH sur zéolithes acides conduit à la formation du *coke*. Des techniques physiques avancées, en particulier les techniques MALDI et LDI-TOF MS, couplées à la méthode d'analyse qui consiste à récupérer dans un solvant les molécules carbonées après dissolution de la zéolithe dans HF, contribuent à caractériser finement le *coke*. Sa composition dépend du catalyseur : sur HBEA(11), zéolithe à larges pores, 17 familles ont été détectées contre 4 sur HZSM-5(40) de taille de pore intermédiaire. Sur cette dernière, le *coke*, composé de polyalkylbenzènes / naphthalènes / phénalènes et pyrènes, est localisé à l'intersection des canaux et a une toxicité vis-à-vis des sites acides de Brønsted de 1. En dépit d'un empoisonnement total, cette zéolithe est toujours capable de convertir EtOH, comme MeOH, en hydrocarbures et qui plus est avec les mêmes sélectivités en produits. La transformation de ces deux alcools ne s'explique pas par un mécanisme classique de catalyse acide, mais par un mécanisme concerté radicalaire-acide. La présence d'un inhibiteur de radicaux dans la charge réactionnelle, l'hydroquinone, provoque une désactivation immédiate et une diminution de la concentration des radicaux. La transformation de EtOH et MeOH passe par un intermédiaire réactionnel commun, le carbène :CH_2 , dont l'oligomérisation radicalaire conduit à la formation d'oléfines. Ces oléfines légères ($n\text{-O}_3\text{-}n\text{-O}_5$) sont très réactives et se transforment par catalyse acide (oligomérisation / cyclisation / transfert d'hydrogène) en aromatiques ou s'isomérisent *via* des ions benzyliques provenant des molécules de *coke*. L'isomérisation des oléfines légères par les polyméthylbenzènes n'est qu'une variante de l'*Hydrocarbon pool* et illustre le rôle paradoxal du *coke* : poison / site catalytique.

Mots clés : HZSM-5, HBEA, Ethanol, Méthanol, Radicaux, Hydrocarbon pool, Coke.

Abstract

Ethanol is converted into light paraffins and aromatics mixture at 350°C under 30 bar over protonic zeolites. These products can be incorporated in the gasoline pool. Nevertheless, EtOH transformation over acid zeolites leads to the formation of the coke. Advanced physical techniques, in particular MALDI and LDI-TOF MS, were coupled to the coke analysis method. This method consists of the recovery of the carbonaceous molecules in a solvent after zeolite dissolution in hydrofluoric acid solution. This coupling allows characterizing the coke through an extensive way. The coke composition depends on the catalyst morphology: over HBEA(11) zeolite of large pores, 17 families were detected while 4 over HZSM-5(40) of intermediate pore size. Over this latter, the coke, composed of polyalkylbenzenes / naphthalenes / phenalenes and pyrenes, is located in the channels intersections and has toxicity of 1 towards Brønsted acid sites. In spite of a total poisoning, HZSM-5 zeolite is always able to convert EtOH, like MeOH, into hydrocarbons with the same products selectivity. The transformation of the two alcohols cannot be explained by a classical mechanism of acid catalysis, but by a cooperative radical-acid mechanism. The presence of a radical inhibitor in the feed, the hydroquinone, causes an immediate deactivation and a decrease in the concentration of radicals. The transformation of EtOH and MeOH passed by the common reaction intermediate, the :CH_2 carbene, which its radical oligomerization leads to the formation of olefins. Olefins ($n\text{-O}_3\text{-}n\text{-O}_5$) are very active and can be transformed through acid catalysis (oligomerization / cyclisation / Hydrogen transfer) into aromatics or undergo isomerization *via* benzylic ions coming from coke molecules. The isomerization of light olefins by polymethylbenzenes is just a variant of the Hydrocarbon pool and shows the paradoxal role of coke: poison / catalytic site.

Keywords: HZSM-5, HBEA, Ethanol, Methanol, Radicals, Hydrocarbon pool, Coke.