

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE EL HADJ LAKHDAR-BATNA  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

## Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER EN CHIMIE PHYSIQUE**

Présenté par :

**M<sup>me</sup> ROUICHI SIHAM**

***THEME***

*Etude théorique de la cinétique de l'isomérisation du  
n-heptane sur catalyseurs zéolithiques*

Soutenu le 23 novembre 2006 devant le jury:

Dr. DIBI Ammar

Pr. U-Batna

Président

Dr. BELLOUM Mohamed

M.C. U-Batna

Rapporteur

Dr. GUEMINI Miloud

M.C. C.U.O.E. Bouaghi

Examineur

Dr. DJEBAILI Abdelbaki

M.C. U-Batna

Examineur

## *REMERCIEMENTS*

Sous la direction du Docteur M. Belloum, je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir permis de préparer mon Magister dans les meilleures conditions, tout particulièrement pour tous ses efforts et pour son soutien morale tout au long de cette étude placée sous sa direction.

Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements au professeur A. Dibi, qui ma fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Je remercie vivement :

Docteur M. Guemini, Maître de conférences à C.U.O E. Bouaghi,  
Docteur A. Djebaili, Maître de conférences à l'université de Batna qui ont bien voulu examiner mon travail et faire partie du jury.

Enfin je remercie tous ceux et celles qui ont de près ou de loin contribués à la réalisation de ce travail.

Ø à mes très chers parents

Ø à mes beaux- parents

Ø à mon cher époux

Ø à ma très chère fille ARIDJE

SIHAM

# ABRÉVIATIONS

HF: HARTREE-FOCK.

SCF: SELF CONSISTANT FIELD.

AM1: AUSTIN METHOD 1.

PM3: PARAMETRIC METHOD 3.

PES: POTENTIEL ENERGY SURFACE.

E<sub>I</sub>: ETAT INITIAL.

E<sub>TR</sub>: ETAT DE TRANSITION.

E<sub>F</sub> : ETAT FINAL.

E<sub>A</sub>: ENERGIE D'ACTIVATION.

DFT: DENSITY FUNCTIONNEL THEORY.

**PPH**: La vitesse spatiale (poids par poids par heure).

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
PARTIE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1 GENERALITES.....	4
1.1 Procédé d'isomérisation des paraffines.....	4
1.2 Le catalyseur d'hydroisomérisation.....	8
2 LES CATALYSEURS ZEOLITHIQUES.....	9
2.1 Les zéolithes.....	9
2.2 Quelques types de zéolithes.....	11
2.3 Modification des zéolithes.....	11
2.3.1 L'échange d'ions.....	12
2.3.1.1 Echange par des ions ammonium.....	12
2.3.1.2 Forme protonée des zéolithes.....	13
2.3.1.3 Echange par des ions multivalents.....	13
2.3.2 La désalumination.....	14
2.4 Propriétés acides des zéolithes.....	17
2.4.1 L'acidité de Brønsted.....	17
2.4.2 L'acidité de Lewis.....	18
2.5 Caractérisation de l'acidité des zéolithes.....	20
2.5.1 Technique de thermodesorption programmée d'ammoniac (TPD NH <sub>3</sub> ).....	20
2.5.2 Adsorption pyridine.....	21
2.6 La fonction métallique.....	22
2.6.1 Caractérisation de la phase métallique.....	23
2.6.1.1 Chimisorption.....	23
2.6.1.2 Microscopie électronique.....	24
3 ISOMERISATION DES PARAFFINES.....	26
3.1 Aspect thermodynamique.....	26
3.3 Mécanismes de l'isomérisation des alcanes.....	29
3.3.1 Transformation monofonctionnelle métallique.....	29
3.3.2 Transformation monofonctionnelle acide.....	30
3.3.3 Transformation bifonctionnelle.....	32
3.3.4 Détermination de la contribution de chacun des mécanismes.....	33

3.2 Données cinétiques de l'isomérisation des alcanes C <sub>6</sub> et C <sub>7</sub> .....	34
3.2.1 Isomérisation du n-hexane.....	34
3.2.2 Isomérisation du n-heptane.....	38
4. CONCLUSION.....	42
<b>PARTIE II: ETUDE CINETIQUE : CALCULS ET RESULTATS.....</b>	<b>44</b>
1 INTRODUCTION.....	45
2 DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES.....	45
2.1 Etude de l'influence de la température.....	45
2.1.1 Calcul des énergies d'activation.....	46
2.1.2 Calcul des constantes de vitesse.....	46
2.1.3 Discussion.....	52
2.2 Influence des pressions partielles.....	53
2.2.1 Influence de la pression partielle du n-heptane.....	57
2.2.2 Influence de la pression d'hydrogène.....	58
2.2.3 Discussion.....	63
3 CONCLUSIONS .....	64
BIBLIOGRAPHIE.....	66
<b>PARTIE III: CALCULS QUANTIQUES: RESULTATS &amp; DISCUSSIONS.....</b>	<b>70</b>
1 INTRODUCTION.....	71
2 PRINCIPE DES CALCULS.....	71
3 METHODES DE CALCUL.....	72
3.1 Les méthodes semi-empiriques.....	72
3.2 Les méthodes ab-initio.....	73
4 TYPES DE CALCUL.....	73
4.1 Calculs d'optimisation de la géométrie .....	73
4.2 Calcul de point simple ( <i>single point</i> ) .....	74
4.3 Recherche de l'état de transition.....	74
5 Résultats des calculs.....	82
6 Conclusions.....	83
BIBLIOGRAPHIE.....	84
CONCLUSION GENERALE.....	85
ANNEXES.....	87

## TABLE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1.1 Evolution du nombre d'octane des hydrocarbures.....	4
Figure 1.2 Implantation de l'unité d'isomérisation dans un schéma de raffinage simplifié.....	7
Figure 1.3 Evolution de valeurs de RON typiques, obtenues en hydroisomérisation de paraffines C5/C6 par simple passe (HYSOMER), et avec recyclage des n-paraffines.....	7
Figure 1.4 Structure générale d'une zéolithe.....	10
Figure 1.5 Représentation schématique de la formation de mesopores à l'issue du traitement hydrothermique.....	16
Figure 1.6 Site acide de Brønsted.....	18
Figure 1.7 Site acide de Lewis.....	19
Figure 1.8 Diagramme TPD NH <sub>3</sub> typique d'une zéolithe NH <sub>4</sub> Y.....	21
Figure 1.9 Spectre FTIR d'adsorption de pyridine.....	22
Figure 1.10 Image C.T.E.M de Pt/zéolithe Y, activé sous O <sub>2</sub> et réduit sous H <sub>2</sub> .....	25
Figure 1.11 Répartition thermodynamique des hexanes en phase vapeur en fonction de la température.....	27
Figure 1.12 Répartition thermodynamique des heptanes en phase vapeur en fonction de la température.....	28
Figure 1.13 Comparaison des activités et des sélectivités en isomérisation du n-heptane en présence de PtHY, PtHZSM5 et PtHM.....	41
Figure 2.1 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température (Pour ZSM5-40).....	47
Figure 2.2 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température (Pour Beta-30).....	48
Figure 2.3 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température (Pour Mor-35).....	49
Figure 2.4 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température (Pour ZSM12-31).....	50
Figure 2.5 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température (Pour Y-30).....	51

Figure 2.6 Variation de la vitesse globale en fonction de la pression de n-heptane.....	57
Figure 2.7 Variation de l'inverse de la vitesse globale en fonction de l'inverse de la pression de n-heptane.....	58
Figure 2.8 Variation de la vitesse de réaction globale en fonction de pression d'hydrogène.....	59
Figure 2.9 Variation de l'inverse de la vitesse globale en fonction de la pression d'hydrogène.....	59
Figure 2.10 Variation de vitesse de la réaction d'isomérisation en fonction de pression d'hydrocarbure, comparaison entre le modèle théorique et les valeurs expérimentales.....	61
Figure 2.11 Variation de vitesse de la réaction d'isomérisation en fonction de pression d'hydrogène, comparaison entre le modèle théorique et les valeurs expérimentales.....	62
Figure 3.1 Les énergies totales dans la protonation de nO <sub>7</sub> .....	76
Figure 3.2 les énergies en fonction de coordonnées de la réaction (la protonation de nO <sub>7</sub> ).....	77
Figure 3.3 Les énergies totales dans le réarrangement de l'oléfine protonée (shift de méthyl).....	78
Figure 3.4 les énergies en fonction de coordonnées de la réaction [le réarrangement de l'oléfine protonée (shift de méthyl)].....	79
Figure 3.5 Les énergies totales dans le réarrangement de l'oléfine protonée (shift de propyl).....	80
Figure 3.6 les énergies en fonction de coordonnées de la réaction [le réarrangement de l'oléfine protonée (shift de propyl) ].....	80
Tableau 1.1 Indices d'octane des hydrocarbures purs.....	6
Tableau 1.2 Caractéristique de certaines zéolithes utilisées dans le raffinage.....	11
Tableau 1.3 Caractéristiques cinétiques de l'isomérisation des alcanes.....	34
Tableau 1.4 Données cinétiques de l'isomérisation du n-hexane.....	35
Tableau 2.1 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T(pour ZSM5-40).....	47

Tableau 2.2 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T (pour Beta-30).....	48
Tableau 2.3 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T (pour Mor-35).....	49
Tableau 2.4 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T (pour ZSM12-31).....	50
Tableau 2.5 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T (pour Y-30).....	51
Tableau 2.6 Résultats de l'influence de la température obtenus en présence des différents catalyseurs zéolithiques.....	52
Tableau 3.1 Les principaux paramètres géométriques dans la protonation de $nO_7$ et leur état de transition.....	76
Tableau 3.2 Les principaux paramètres géométriques de $nC_7^+$ et leur état de transition (shift de méthyl).....	79
Tableau 3.3 Les principaux paramètres géométriques de $nC_7^+$ et leur état de transition (shift de propyl).....	81

## INTRODUCTION

Le développement de la civilisation et de l'industrialisation se sont indéniablement accompagnés d'une consommation d'énergie de plus en plus importante. Par ailleurs, comme la majeure partie d'un baril de pétrole est consommée sous forme d'énergie, d'énormes problèmes d'environnement ont progressivement imposé des modes de consommation plus contraignants, afin de préserver les équilibres fragiles de la vie sur terre.

C'est donc dans le but de permettre l'utilisation des pots catalytiques sur les véhicules à moteurs, et de pouvoir effectuer des traitements post-combustion, visant à réduire la pollution par les gaz d'échappement que les législations des pays industrialisés ont depuis déjà longtemps décidé la suppression pure et simple des alkyls de plomb (promoteurs d'octane) dans les essences.

La solution envisagée pour compenser au moins partiellement le déficit en indice d'octane<sup>1</sup>, serait de produire des essences riches en isoparaffines. Cette décision a donné un regain d'intérêt pour les procédés d'isomérisation des paraffines normales, issues en particulier de la coupe de distillation du pétrole brut (RON 70).

Au regard de la quantité considérable de carburant consommé annuellement dans le monde [1], plusieurs procédés de raffinage ont été développés utilisant des catalyseurs dans le but de faciliter la conversion des hydrocarbures aliphatiques zéolithiques en base pour carburants à haut indice d'octane.

Le travail présenté dans cette thèse fait partie d'un plus grand effort pour comprendre les mécanismes d'activation des alcanes en présence de catalyseurs zéolithiques bifonctionnels. Notre travail se présente sous forme d'une étude théorique détaillée de la cinétique de la réaction d'isomérisation du normal heptane, et d'une étude par méthode semi-empirique des états de transition lors du réarrangement de squelette d'un intermédiaire oléfinique sur site acide du catalyseur zéolithique.

---

<sup>1</sup> Voir annexe 1

Ce travail se présente en trois parties :

- première partie : consacrée à une étude bibliographique présentant l'état des connaissances concernant (i) le procédé d'isomérisation des paraffines, (ii) les catalyseurs zéolithiques bifonctionnels et (iii) la réaction d'isomérisation avec ses aspects thermodynamiques et cinétiques.
- deuxième partie : une étude par simulation numérique de l'activité d'isomérisation en fonction de la température et les pressions partielles d'hydrocarbure et d'hydrogène, qui ont permis de vérifier la validité du modèle bifonctionnel d'isomérisation, établissement d'une équation de vitesse en accord avec les résultats de l'expérience puis de déterminer les paramètres cinétiques.
- troisième partie : une étude de chimie quantique par simulation des états de transitions permettant d'identifier certains intermédiaires réactionnels et leurs états énergétiques.

PARTIE I  
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

# 1 GENERALITES

## 1.1 Procédé d'isomérisation des paraffines

L'isomérisation des paraffines de faible poids moléculaire est industriellement utilisée depuis déjà plusieurs dizaines d'années pour augmenter l'indice d'octane des essences légères. En effet, l'évolution du nombre d'octane en fonction de la température d'ébullition (Fig.1.1) montre une chute importante du RON<sup>2</sup>, dans la famille des alcanes supérieurs au n-butane. Cette carence a été comblée par l'incorporation à l'essence d'alkyls de plomb.

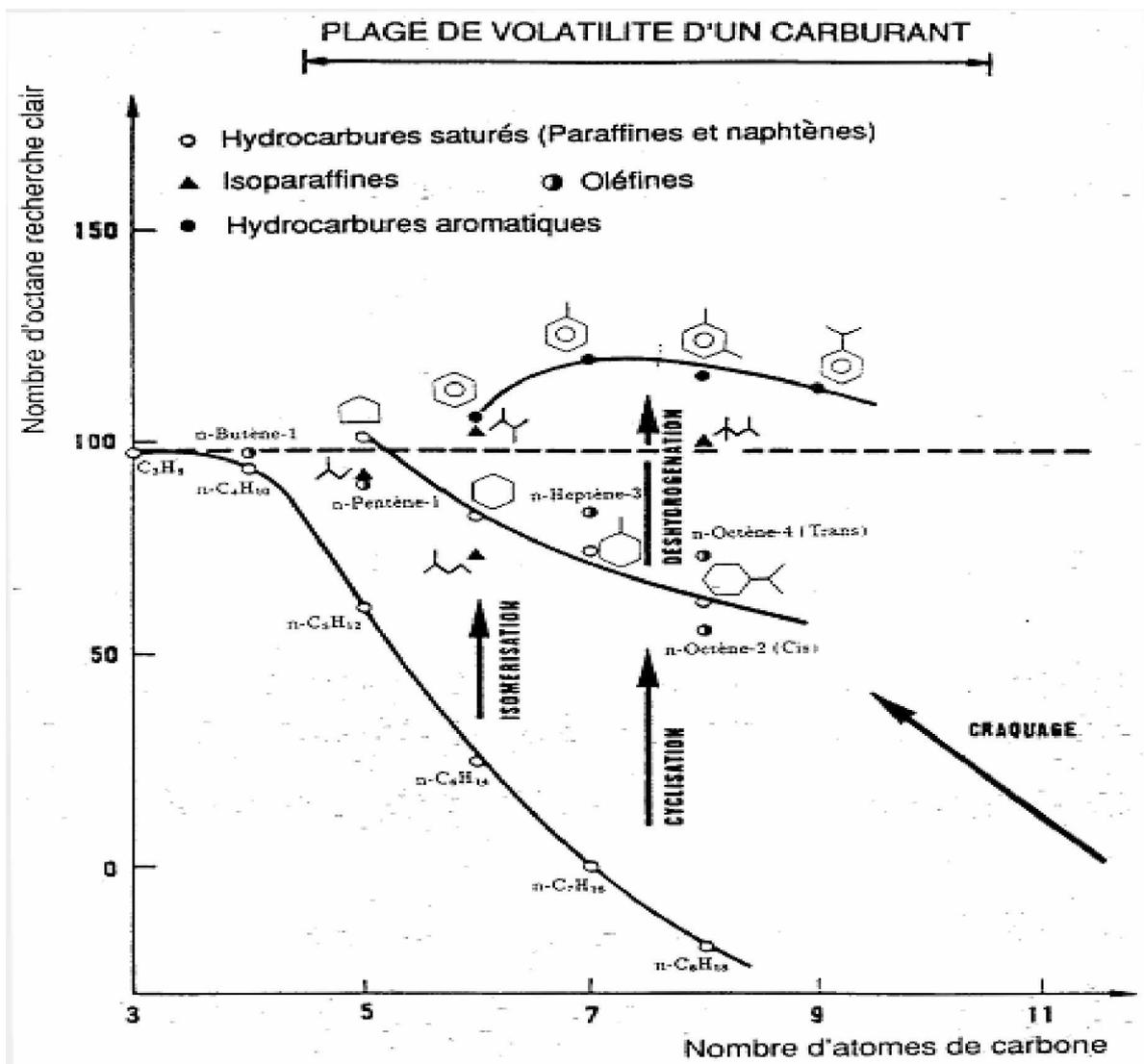


Figure 1.1 Evolution du nombre d'octane des hydrocarbures [66].

<sup>2</sup> Voir annexe 1

L'effet néfaste des additifs de plomb sur la durée de vie des pots catalytiques d'une part, et les spécifications de plus en plus sévères en matière de normes sur les carburants, en particulier vis à vis des composés aromatiques d'autre part, ont orienté le choix des raffineurs vers la valorisation de la coupe paraffinique C5/C7 en essence à haut indice d'octane par isomérisation.

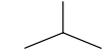
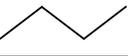
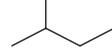
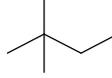
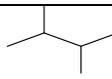
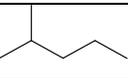
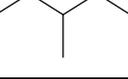
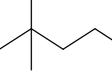
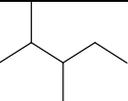
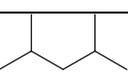
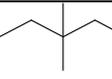
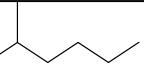
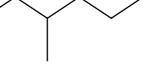
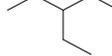
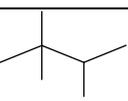
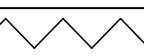
En effet, on peut remarquer à titre d'exemple, que l'isomérisation du n-heptane en triméthyl 2,2,3-butane permet d'atteindre un indice d'octane proche de celui du benzène (Fig.1.1), avec cependant l'avantage d'une sensibilité RON/MON réduite (tableau1.1).

Comme il est plus aisé d'effectuer l'isomérisation que la déshydrocyclisation des paraffines à 6 ou 7 atomes de carbone, il devient plus judicieux de produire des bases pour carburant à haut indice d'octane par isomérisation de la coupe C5/C7, et également de valoriser les n-heptane, n-octane en toluène et xylènes respectivement. Avec la découverte de nouveaux catalyseurs, on s'oriente vers la transformation privilégiée du normal-heptane sous forme de carburant à haut indice d'octane.

La charge du réacteur d'isomérisation peut être issue de la distillation directe ou du reformage catalytique (Fig1.2). Le procédé d'isomérisation est d'autant plus économique que les anciennes unités de reformage catalytique peuvent être modifiées à moindre frais en unité d'isomérisation. Les conditions opératoires étant généralement moins sévères que celles du reformage (température de 230 à 300°C, pression de 20 à 35 bar et rapport molaire H<sub>2</sub>/HC de 1 à 4).

Dans le domaine de température, considérée l'indice d'octane atteint est limité à 82-84. Le recyclage des n-paraffines non transformées jusqu'à extinction permet un gain de 6 à 8 points d'octane supplémentaires (Fig1.3).

Tableau 1.1 Indices d'octane des hydrocarbures purs [66].

Hydrocarbure		Indice d'octane clair	
		RON	MON
isobutane		100	99
n-butane		94	89,1
isopentane		92,3	90,3
n-pentane		61,7	61,9
diméthyl - 2,2 butane		91,8	93,4
diméthyl - 2,3 butane		100,5	94,3
méthyl - 2 pentane		73,4	73,5
méthyl - 3 pentane		74,5	74,3
n-hexane		24,8	26,0
diméthyl - 2,2 pentane		92,8	93
diméthyl - 2,3 pentane		91,1	89
diméthyl - 2,4 pentane		83,1	82
diméthyl - 3,3 pentane		80,8	84
méthyl - 2 hexane		42,4	45
méthyl - 3 hexane		52	55,8
éthyl - 3 pentane		65	69,3
triméthyl - 2, 2, 3 butane		112,1	101
n - heptane		0	0
benzène		108	98

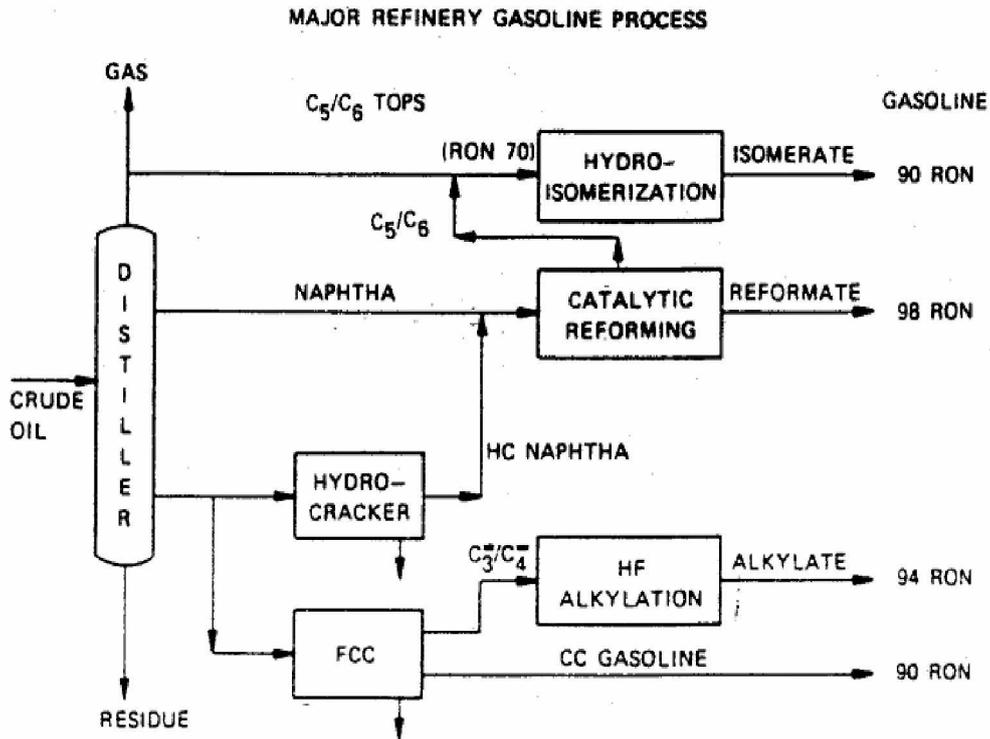


Figure 1.2 Implantation de l'unité d'isomérisation dans un schéma de raffinage simplifié [66].

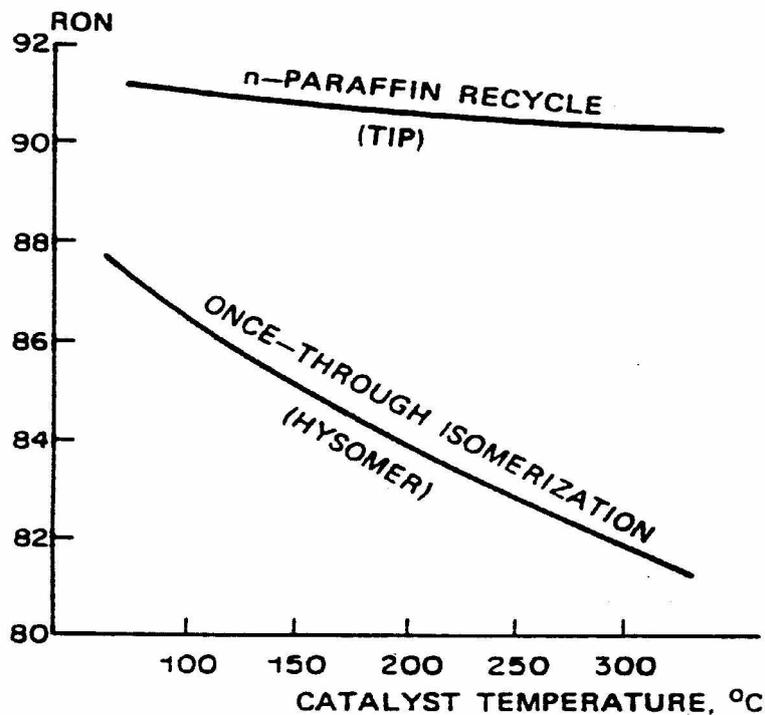


Figure 1.3 Evolution de valeurs de RON typiques, obtenues en hydroisomérisation de paraffines C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> par simple passe (HYSOMER), et avec recyclage des n-paraffines [66].

## 1.2 Le catalyseur d'hydroisomérisation

Le catalyseur traditionnel ( $\text{Pt}/\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Cl}_2$ ) pour l'hydroisomérisation est le platine sur alumine chlorée. Ce catalyseur est très actif et peut opérer à des températures relativement basses ( $< 125^\circ\text{C}$ ) [2] donnant une grande proportion d'alcane branchés en tirant avantage de l'équilibre thermodynamique favorable. Cependant, les catalyseurs à base de  $\text{AlCl}_3$  sont à l'origine de problèmes de corrosion et de pollution, et sont très sensibles aux poisons tels que l'eau, les aromatiques et le soufre.

La génération suivante de catalyseurs commerciaux est à base d'une zéolithe acide du type mordénite. Le catalyseur  $\text{Pt}/\text{H}$ -mordénite peut isomériser avec succès les alcanes courts tel que le n-pentane et le n-hexane avec un rendement élevé en isomères branchés. Cependant, il est beaucoup moins sélectif pour l'isomérisation du n-heptane en raison d'un craquage très important, de sorte qu'il n'existe pas de procédé industriel d'hydroisomérisation pour les normales paraffines en  $\text{C}_7$  ou en  $\text{C}_8$  à cause de la tendance élevée au craquage de leurs isomères multibranchés.

L'objectif dans ce domaine est de développer un catalyseur pour l'hydroisomérisation du n-heptane et du n-octane qui donne un rendement élevé en isomères multibranchés tout en réduisant les réactions de craquage. Un autre problème que rencontre le procédé d'hydroisomérisation réside dans le fait que la charge est constituée d'un mélange de plusieurs hydrocarbures. Plusieurs effluents légers utilisés comme charge pour l'isomérisation contiennent des quantités résiduelles non négligeables de n-heptane. Un catalyseur capable d'effectuer la conversion en iso-heptanes branchés tout en diminuant son craquage va augmenter considérablement le rendement en essence à haut indice d'octane. Il s'avère donc que la diminution du craquage durant l'hydroisomérisation des alcanes linéaires reste une étape critique, et un défi pour les procédés industriels de production de carburants isomériques.

Les catalyseurs à base de zéolithe sont très prometteurs pour la conversion des hydrocarbures, particulièrement l'hydroisomérisation. Considérant le succès du catalyseur à base de mordenite, il est très possible qu'une autre zéolithe avec des dimensions des pores différentes, une autre structure et d'autres caractéristiques acides pourraient donner de meilleures performances que le catalyseur à base de mordenite.

De récents travaux [3] sur l'étude des performances de plusieurs catalyseurs à base de différentes zéolithes dans l'hydroisomérisation des alcanes font apparaître que grâce à l'utilisation de nouvelles zéolithes de synthèse tel la ZSM-12, il serait désormais possible d'isomériser des charges plus lourdes (principalement du n-heptane ou du n-octane), avec un craquage moindre. Cette découverte donne un nouvel espoir pour la valorisation des nC7 et nC8 en base pour carburant à haut indice d'octane.

## 2 LES CATALYSEURS ZEOLITHIQUES

Cette partie est consacrée à la présentation des catalyseurs zéolithiques, définissant d'abord ces solides particuliers aux propriétés remarquables que constituent les zéolithes, leur nature, leur modification et les traitements pour en faire des supports catalytiques acides.

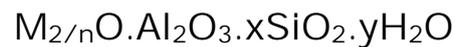
### 2.1 Les zéolithes

Ce sont des aluminosilicates cristallins, naturels ou synthétiques, en structures stables présentant une microporosité structurale très régulière, dans laquelle les cations sont aussi mobiles que dans un liquide (Fig1.4). Il en résulte des propriétés remarquables, qui expliquent l'intérêt de plus en plus croissant pour ce type de solides. On estime l'importance du marché des zéolithes dans le monde à environ 450 000 t/an [4].

On répertorie dans la nature, une quarantaine d'espèces de zéolithes, mais depuis 1948, on synthétise sans cesse de nouvelles structures. Les motifs élémentaires de leur squelette sont les tétraèdres  $[\text{SiO}_4]$  et  $[\text{AlO}_4]$  reliés 2 à 2 par des atomes d'oxygène des sommets communs (Fig 1.4), permettent d'édifier des structures tridimensionnelles très aérées parcourues par des

canaux très réguliers dont l'ouverture varie de 3 à 10 Å suivant la structure. Chaque tétraèdre  $[AlO_4]$  est porteur d'une charge négative, qui engendre dans le volume interne un champ électrostatique intense dans lequel flottent les cations compensateurs, généralement alcalins, très mobiles.

On attribue aux zéolithes une formule chimique générale du type [4] :



avec :

M: Cation qui compense la charge négative de l'entité structurale élémentaire.

n: Valence du cation M.

y : Nombre de molécule d'eau par entité structurale élémentaire.

x:  $\geq 2$ .

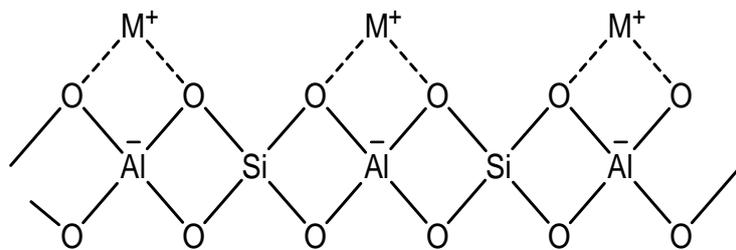


Figure 1.4 Structure générale d'une zéolithe [4].

Sa composition chimique et sa structure particulière confèrent aux zéolithes des propriétés de:

- Echangeurs cationiques
- Tamis moléculaire (sélectivité géométrique)
- Adsorbants
- Solides d'acidité modulable,

qui font des zéolithes des supports actifs particulièrement intéressants pour la catalyse hétérogène.

Les nombreuses propriétés, citées ci-dessus, confèrent à ces matériaux un large spectre d'application dans le domaine du raffinage tels que :

- les procédés de déshydratation,
- les procédés d'épuration,

- les procédés de séparation,
- la catalyse,
- l'échangeur d'ions [5].

## 2.2 Quelques types de zéolithes

Tableau 1.2 Caractéristique de certaines zéolithes utilisées dans le raffinage [6].

Zéolithe & structure des pores	Diamètre des pores	Le rapport Si/Al	La taille relative des pores
Faujasite (Y), 3-D,	7,4 Å	1,5 – 3,0	Larges pores
Zéolithe Beta, 3-D,	7,3 x 6,5 & 5,6 x 5,6 Å	10 - 100	Larges pores
Mordénite, 2-D,	7 x 6,5 & 5,7 x 2,6 Å	4,5-5,5	Larges pores
Linde type L, 1-D,	7,1 Å	4,5 – 12,0	Larges pores
Linde type A	4,1 Å	1 – 1,5	Petits pores
ZSM-5	5,4 x 5,6 Å	7 - 100	Pores moyens
ZSM-12, 1-D,	5,6 x 6,1 Å	30 - 50	Large pores

Pour en faire des supports, les zéolithes doivent subir des traitements de modification.

## 2.3 Modification des zéolithes

Les zéolithes d'origine naturel ou synthétique se trouvent initialement sous forme alcaline. L'utilisation de ces solides en catalyse acide ou bifonctionnelle, nécessite d'obtenir des zéolithes sous forme acide (forme protonique), avec des niveaux d'acidité (rapports Si/Al) variables. La modification des zéolithes est effectuée industriellement en plusieurs étapes, décrites ci-après.

### 2.3.1 L'échange d'ions

Dans les zéolithes, les cations structuraux peuvent être substitués par d'autres cations de valence différentes [7,8].

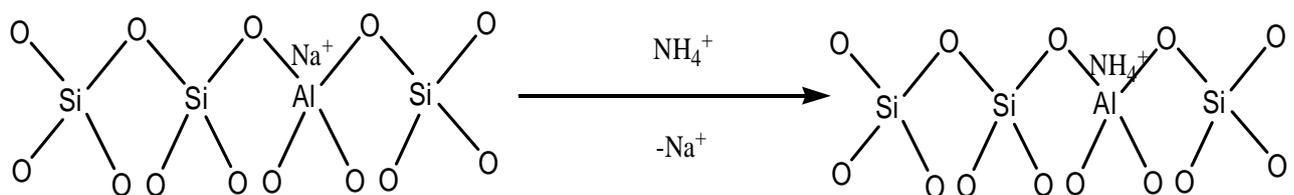
L'échange de cations dépend de plusieurs facteurs, à savoir :

- 1) La nature du cation échangé, son diamètre et sa valence [9,10] ;
- 2) La nature de la zéolithe ;
- 3) La nature du milieu d'échange cationique ;
- 4) La concentration de la solution d'échange cationique ;
- 5) La température de l'échange cationique.

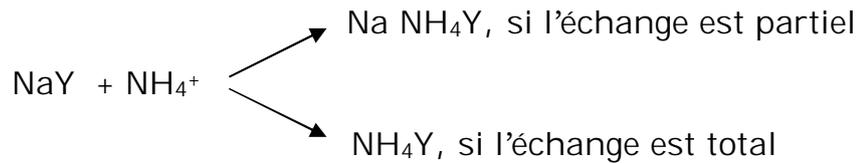
Par ailleurs, plusieurs types d'échanges cationiques peuvent être appliqués aux zéolithes; on peut réaliser des échanges d'ions par  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$  ou par des cations multivalents.

#### 2.3.1.1 Echange par des ions ammonium

Le principe consiste à substituer les ions d'origine de la zéolithe, qui sont généralement des éléments alcalins, par des ions ammonium provenant d'une solution basique d'ammoniaque  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou d'une solution d'un sel d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, \dots$  etc). Ce phénomène est schématisé comme suit :



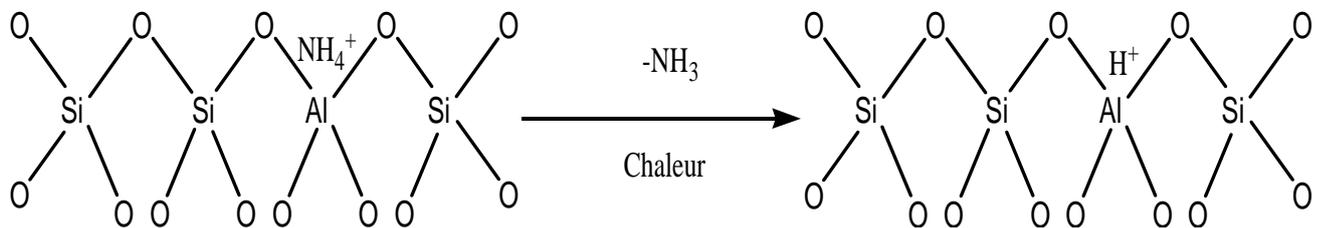
Le taux d'échange est proportionnel à la quantité d'ions d'ammonium utilisée. Cependant, pour obtenir des taux d'échange d'ions assez élevés, à des températures suffisantes (environ 80-90°C), un excès d'ions à introduire dans la zéolithe et une agitation vigoureuse sont nécessaires. Dans le cas de la zéolithe Y [11], à titre d'exemple, l'échange d'ions s'effectue de la manière suivante :



### 2.3.1.2 Forme protonée des zéolithes

Il est possible d'obtenir une forme protonée des zéolithes par deux voies possibles

- Calcination de la forme ammonium :



- Lavage par des solutions acides : cette voie est possible bien qu'elle ne soit pas trop aisée. En effet, l'échange de cations alcalins tels le sodium, le lithium, le potassium et autres, par des protons devra s'effectuer avec les solutions qui doivent être assez acides pour pouvoir déplacer l'équilibre chimique entre acide fort (solution) et acide faible (zéolithe). Par ailleurs, ces solutions ne doivent pas être très acides pour ne pas risquer de lixivier la partie aluminique de la zéolithe et entraîner, par conséquent, une destruction de la nature cristalline. Un tel échange d'ions n'est d'ailleurs jamais total. Généralement, la première technique est préférée à la seconde [11].

### 2.3.1.3 Echange par des ions multivalents

Bien que moins réponde que les précédentes, cette technique permet également de conférer à la zéolithe des propriétés acides par échange avec des cations polyvalents alcalino-terreux ou des cations de la famille des lanthanides [12].

### 2.3.2 La désalumination

Certaines zéolithes, présentent un intérêt pour la catalyse comme la mordénite à des rapports Si/Al de synthèse inférieures à 5. Il est donc indispensable de procéder après synthèse à des traitements de désalumination et de stabilisation, destinés à en faire des supports catalytiques. Parmi les techniques de désalumination-stabilisation rapportées dans la littérature [13], on distingue principalement :

- La désalumination par extraction d'atomes d'aluminium :

Il s'agit principalement de traitements hydrothermiques, qui ont pour objectif de modifier l'acidité, la structure et la composition chimique de la charpente d'une zéolithe, par extraction d'atomes d'aluminium en position tétraédrique dans la charpente cristalline, sous l'action de la vapeur d'eau, dégagée par le solide (self steaming) ou injectée volontairement (Fig1.5).

Les atomes Al extraits se retrouvent soit sous forme de cations  $Al^{3+}$ , localisés dans des sites cationiques, soit sous forme de complexes hydroxyaluminium situés dans les pores [14]. Le rôle des espèces extra-réseau dans l'acidité du solide est encore mal connu. Certains auteurs les identifient comme des sites acides de Lewis [15,16]. Il a également été établi que l'extraction d'ions aluminium de la charpente s'accompagne (i) d'un accroissement de la stabilité (recristallisation), (ii) d'une contraction de la maille élémentaire et (iii) d'une évolution anisotropique des paramètres cristallins [17,18].

L'hydrotraitement est généralement suivi d'une attaque acide, qui a pour but principal la dissolution des espèces hydroxyaluminium qui se seraient accumulées sous forme amorphe dans la porosité principale, éventuellement l'extraction de quantités supplémentaires d'aluminium de charpente, conduisant ainsi au « débouchage » de la zéolithe et donc à l'accroissement de la capacité d'absorption [19].

Le traitement hydrothermique suivi d'attaque acide permet d'obtenir des zéolithes stabilisées et des rapports Si /Al très élevés [20].

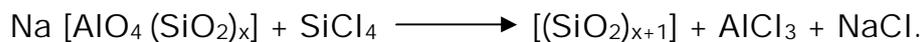
D'autres traitements chimiques de désalumination tels que l'utilisation directe d'acides minéraux, ou d'agents chélatants complexants de l'aluminium [21] sont également appliqués.

- Désalumination par apport de silicium :

Plus récent, ce type de désalumination consiste à apporter des atomes de silicium, destinés à combler les sites de la charpente libérés par désalumination. Contrairement au cas du traitement hydrothermique où les aluminiums extraits sont remplacés par du silicium provenant de zones où la charpente s'est effondrée (Fig1.5), le silicium est apporté dans ce cas par un agent chimique utilisé pour la désalumination.

Les deux principaux agents chimiques utilisés étant [22] :

1. le tétrachlorure de silicium,  $\text{SiCl}_4$ , qui réagit en phase vapeur selon :



Contrairement à ce schéma idéal [23], il apparaît que l'aluminium n'est pas éliminé sous forme  $\text{AlCl}_3$ , et qu'il y a formation d'espèces extra-réseau. Un traitement acide est donc nécessaire.

2. Les sels d'acide hexafluorosilicique ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , utilisés en phase liquide, qui permettent d'avoir des solides parfaitement microporeux, et ne conduisent pas à la formation d'aluminium extra-réseau, contrairement à la désalumination par  $\text{SiCl}_4$ . Il s'avère cependant que les taux de désalumination atteints sont limités à 60% [22].

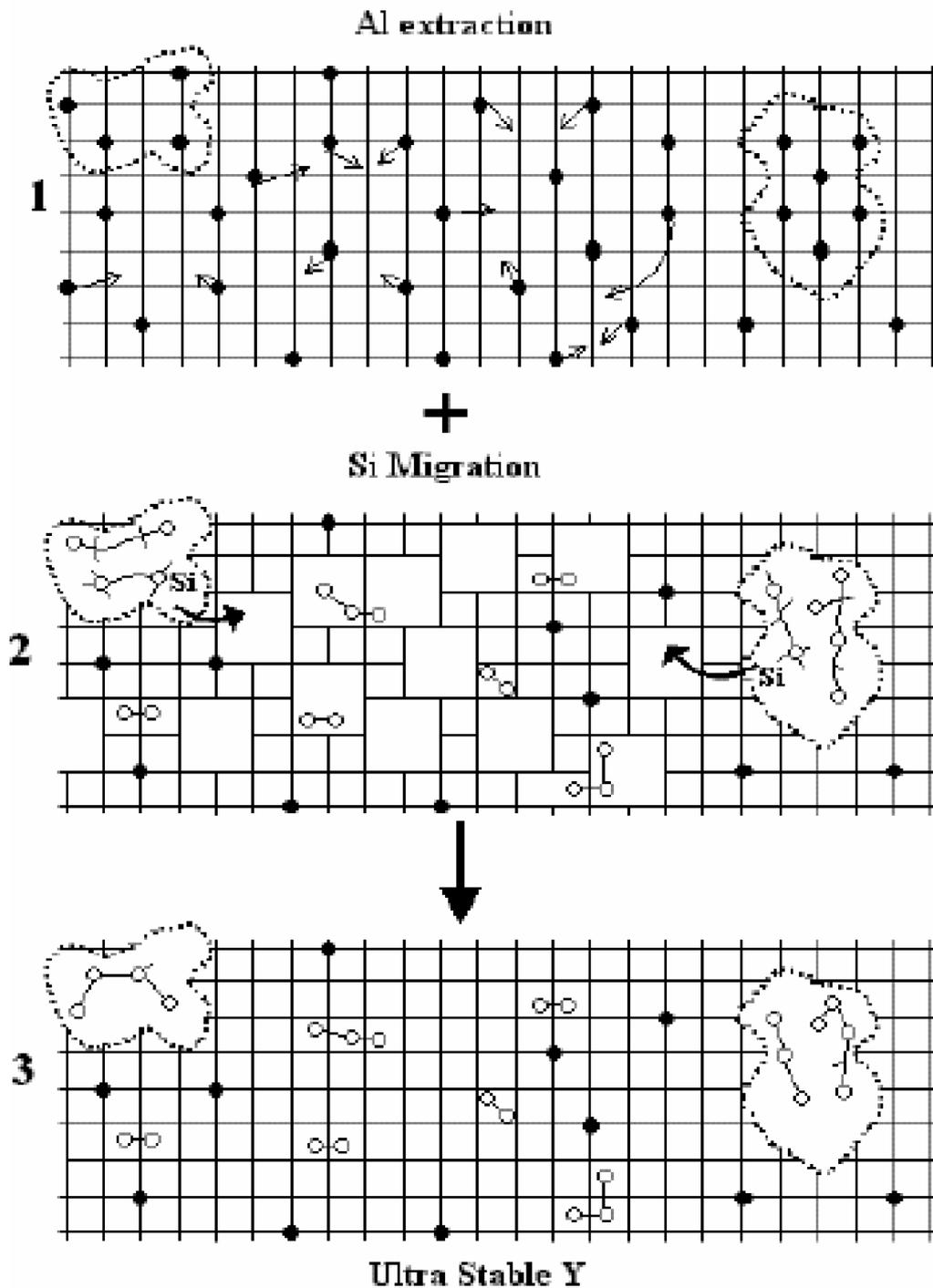


Figure 1.5 Représentation schématique de la formation de mesopores à l'issue du traitement hydrothermique [1].  
 La grille représente le réseau zéolithique, les points noirs les atomes Al de réseau, les ronds les atomes Si extraits du réseau, en pointillé indiquent les mésopores formés.

## 2.4 Propriétés acides des zéolithes

### 2.4.1 L'acidité de Brønsted

Le réseau cristallin tridimensionnel d'une zéolithe se distingue par une alternance de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  où les atomes de silicium tétravalent ( $\text{Si}^{4+}$ ) et de tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  avec des atomes d'aluminium trivalent ( $\text{Al}^{3+}$ ). La charge négative ainsi créée est compensée par des ions  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{H}^+$  (Fig1.6) qui agissent comme acides de Brønsted forts à l'interface solide-gaz. Les sites acides de Brønsted auront une force acide qui dépend de leur environnement, c'est-à-dire qu'ils dépendent de la composition chimique et de la structure de la zéolithe [24].

L'environnement local du site acide dans une zéolithe est déterminé par la structure, c'est-à-dire la coordination des tétraèdres  $\text{TO}_4$  dans la structure globale (topologie). Ceci conduit à différentes quantités de sites T topologiquement non équivalents (sites en position tétraédrique). De ce point de vue, les zéolithes LTL auront deux sites non équivalents, la mordénite quatre et la MFI douze sites T non équivalents [25], tandis que les structures FAU n'ont pas de sites non équivalents. Ces différentes positions tétraédriques diffèrent dans les angles des liaisons T-O-T et dans les longueurs des liaisons T-O [26, 27].

Les calculs de chimie quantique indiquent que la longueur de la liaison O-H et l'énergie de déprotonation dépendent des longueurs de liaison Al-O et Si-O et aussi des angles correspondants Al-O-Si et Si-O-Si [27, 28]. Ceci a été démontrée [27] pour les 12 différentes positions des sites acides de HMF1 avec des méthodes semi empiriques. Par conséquent, différents angles T-O-T pour les sites topologiquement différents et pour les énergies de déprotonation différentes conduisent à différentes forces acides.

Ces résultats sont renforcés par les calculs ab initio de Kramer et al [29], qui calculèrent les affinités de déprotonation pour les structures FAU et MFI. Ils trouvèrent des énergies des déprotonation différentes pour des sites topologiquement différents.

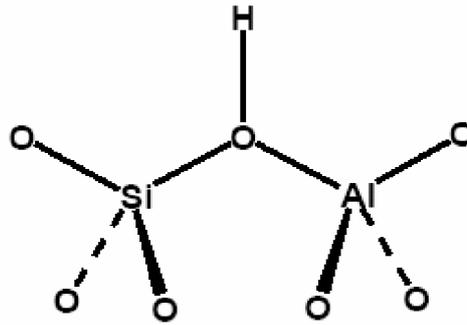


Figure 1.6 Site acide de Brønsted [30].

#### 2.4.2 L'acidité de Lewis:

Les sites acides de Lewis (sites accepteurs de paires d'électrons) sont attribués à la formation de cluster oxydes chargés positivement ou à des ions dans la structure poreuse des zéolithes. Ces espèces, typiquement constitués d'alumine ou Silice/Alumine (Fig1.7), sont créés:

- soit par l'extraction d'atomes Al de réseau (formation d'alumine extraréseau),
- soit par des cations métalliques échangés avec les protons des sites de Bronsted. Selon la nature de ces cations métalliques, ces sites acides peuvent contenir des groupements hydroxyles (par hydrolyse partielle). Il est également à remarquer que ces cations métalliques en interaction avec les oxygènes de structures adjacentes, vont se comporter comme des sites acide/base de Lewis et peuvent ainsi polariser les liaisons des molécules, induisant ainsi une réactivité chimique.

Il apparaît que le premier type d'acidité de Lewis (clusters d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) octahédriquement et tétraédriquement coordonnés sont généralement plus forts que les cations métalliques échangeables [31]. Ces espèces sont généralement créées par extraction d'atomes Al hors de la structure zéolithique cristalline, par traitement de la vapeur à des hautes températures, sous forme d'espèces oxohydroxides ou oligomériques [32], neutres ou chargées. Ces espèces extraréseau peuvent également :

- (i) bloquer certains sites actifs par échange de protons,
- (ii) provoquer l'augmentation de l'acidité par interaction avec un site acide de Brønsted [33]
- (iii) et même bloquer l'accès des micropores par une agglomération volumineuse des espèces oligomériques. Dû à la formation de chaque différente espèce l'influence du comportement du catalyseur zéolithique sera très variable selon l'augmentation ou l'abaissement de la force des sites acides de Brønsted.

Non seulement, les sites acides de Lewis peuvent modifier l'acidité de Brønsted, mais ils vont également agir par diverses façons sur les propriétés des catalyseurs (de type tamis moléculaire). Ainsi à l'approche de ce type de site, les molécules sont polarisées, leur réactivité est alors augmentée [33, 34]. Cette polarisation des molécules est suffisamment importante pour provoquer la transformation catalytique (exemple : la réactivité des alcools) [35].

Il convient enfin de noter que dans bon nombre de réactions, les sites acides de Lewis agissent également comme accepteurs d'hydrure (ou anion).

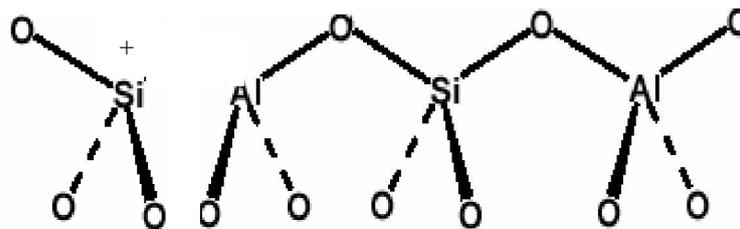


Figure 1.7 Site acide de Lewis.

## 2.5 Caractérisation de l'acidité des zéolithes

Parmi les nombreuses techniques de caractérisation de l'acidité des acides on peut citer :

### 2.5.1 Technique de thermodésorption programmée d'ammoniac (TPD $\text{NH}_3$ )

C'est une technique globale de mesure d'acidité, qui permet de renseigner sur le nombre et la force des sites acides présents dans un solide.

La méthode consiste en une adsorption en phase gazeuse d'une molécule sonde basique ( $\text{NH}_3$ ) à la surface du solide acide, suivie d'une désorption par chauffage en température programmée. L'analyse TPD- $\text{NH}_3$  comprend :

1. Le prétraitement du solide acide par chauffage à  $350^\circ\text{C}$  avec balayage par gaz inerte, de façon à évacuer l'eau et les impuretés volatiles de la surface du solide, puis refroidissement à environ  $150^\circ\text{C}$ .
2. La saturation du catalyseur par ( $\text{NH}_3$ ), pendant 2 heures sous un débit d'hélium contenant 0,5 % d'ammoniac, suivie d'une désorption de l'excès de  $\text{NH}_3$  par un courant de gaz inerte.
3. Le chauffage du solide en programmation de température entre  $150^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ , sous flux de gaz inerte.

La variation de la composition du gaz effluent est mesurée par un catharomètre, à des intervalles réguliers à l'aide d'un système d'injection automatique. A chaque injection  $i$ , l'eau et l'ammoniac désorbés sont séparés par une colonne chromatographique, et les surfaces des pics d'ammoniac  $S_{\text{NH}_3}^i$  et d'eau  $S_{\text{H}_2\text{O}}^i$  sont intégrées.

Sur un spectre d'analyse TPD- $\text{NH}_3$  (Fig1.8) non seulement il est possible de distinguer entre acidité de Brønsted et acidité de Lewis, mais aussi d'avoir une mesure quantitative en nombre de sites acides par gramme de solide.

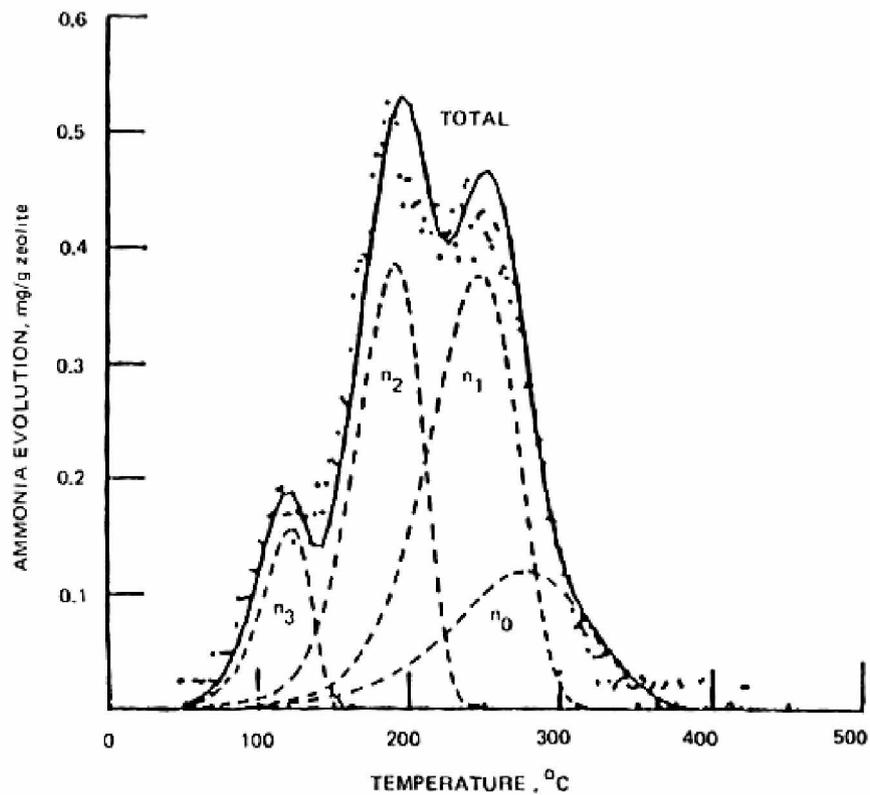


Figure 1.8 Diagramme TPD  $\text{NH}_3$  typique d'une zéolithe  $\text{NH}_4\text{Y}$  [69].

### 2.5.2 Adsorption pyridine

La technique combine l'adsorption d'une sonde basique (Pyridine) avec la spectroscopie FTIR (infrarouge à transformer de Fourier) dans la détermination de l'acidité du solide. A partir des bandes IR spécifique à chaque type d'acidité, il est possible de faire une détermination quantitative des sites acides présents.

Par exemple pour la pyridine (Fig1.9) les bandes caractéristiques sont :

- $1540 \text{ cm}^{-1}$  mesure l'acidité des sites acides de Brønsted.
- $1450 \text{ cm}^{-1}$  mesure l'acidité des sites acides de Lewis.
- $1610 \text{ cm}^{-1}$  -  $1620 \text{ cm}^{-1}$  mesure les forces acides de Lewis.

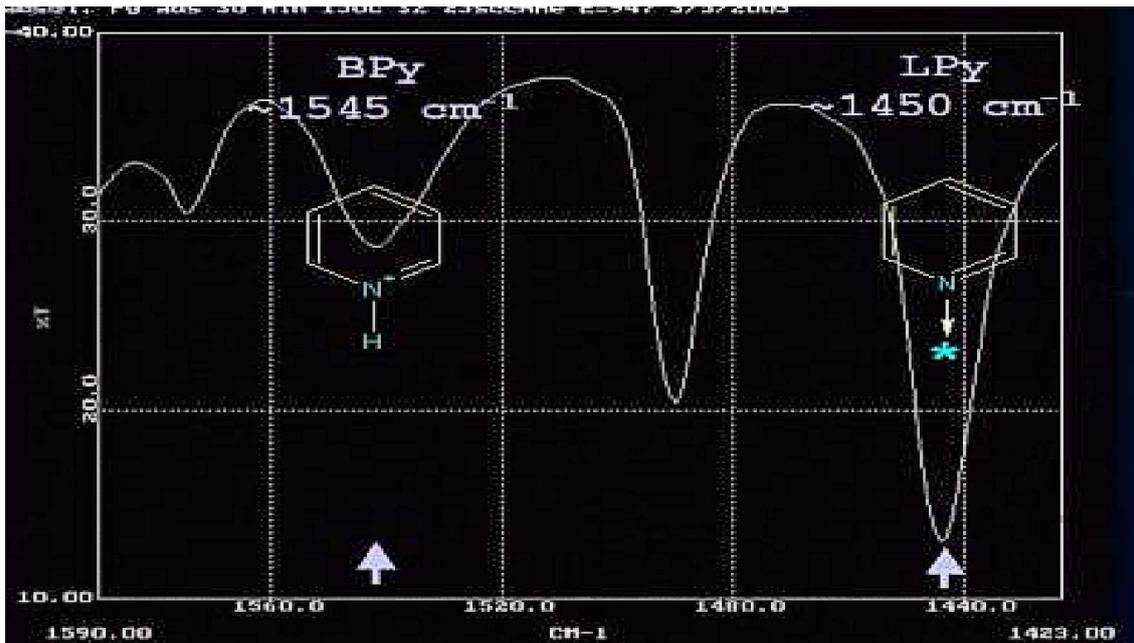


Figure 1.9 Spectre FTIR d'adsorption de pyridine [70].

## 2.6 La fonction métallique:

Cette fonction s'associe aux transferts d'hydrogène par activation des liaisons carbone-hydrogène des molécules mises en contact avec l'agrégat. La fonction métallique intervient également sur les liaisons carbone-carbone lors des opérations de cyclisation et d'hydrogénolyse.

Les interactions métal/réactif considérées dans le processus catalytique dépendent essentiellement de la fraction d'atomes de métal exposée à la surface des particules (dispersion), et de l'accessibilité de ces particules métalliques (localisation).

Une caractérisation détaillée de l'état de la phase métallique déposée sur zéolithe acide, est nécessaire pour comprendre et interpréter les propriétés catalytiques de ces matériaux.

Dans le cas des catalyseurs zéolithiques bifonctionnels, des études de caractérisation effectuées sur zéolithe Y [36] montrent l'importance des conditions de préparation sur la taille et la dispersion des particules de Pt sur la zéolithe. Les résultats, transposables au cas des catalyseurs Pt/mordénite,

montrent que malgré le développement des techniques d'analyse, la caractérisation des systèmes métal (groupe VIII)/zéolithe n'est souvent pas aisée. Les principales méthodes de caractérisation de la dispersion et de la localisation de la phase métallique sur zéolithe consistent principalement à des techniques chimisorption ou des techniques de microscopie électronique.

## 2.6.1 Caractérisation de la phase métallique

### 2.6.1.1 Chimisorption

La chimisorption est une technique qui permet d'évaluer la surface métallique accessible d'un catalyseur. Elle consiste en une adsorption sélective d'un gaz réactif sur la surface d'un métal. Les principales réactions superficielles permettant de caractériser le platine supporté sont les suivantes :

#### 1. Mesure d'adsorption d'hydrogène :

Cette technique très largement utilisée dans la mesure de la dispersion des métaux supportés suppose une stoechiométrie d'adsorption H<sub>2</sub> sur Pt connue, le plus souvent de l'ordre de l'unité (H/Pt = 1).



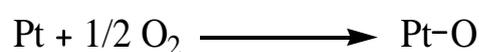
Cependant, des valeurs supérieures, égales ou inférieures à l'unité mesurées sur catalyseurs zéolithiques, divisent les auteurs.

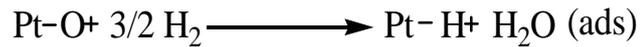
Ces différences sont apparemment rattachées aux conditions de préparation du catalyseur et d'adsorption d'hydrogène.

#### 2. Titrages H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> :

Tout comme l'adsorption d'hydrogène, cette technique fait l'objet de contradictions. On distingue deux cas de figure selon la température :

- Titration à l'ambiante : Corma et al [37] observent pour un catalyseur PtNaY, que la stoechiométrie du titrage H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> est en accord avec le schéma proposé par Benson et al [38] :

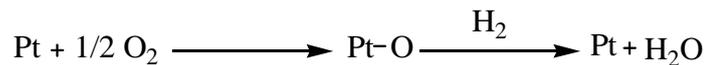




Stoechiométrie admise auparavant pour les catalyseurs Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il apparaît cependant que pour les catalyseurs métal/zéolithe, les résultats obtenus ne peuvent être interprétés sur la base d'une stoechiométrie simple [39].

Dalla Betta et al [40] estiment que la stoechiométrie d'adsorption d'oxygène sur Pt hautement dispersé dans un catalyseur Pt/CaY, serait O/Pt = 0,5. Par ailleurs, Wilson et al [41] observent que les rapports H/O (ads)/H (titré), dépendent de la taille des particules formées.

- Titration à haute température (300°C) : Braun et al [42] s'accordent à penser qu'à haute température, le titrage H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> de PtCaY et PtNaY s'effectue sans adsorption d'hydrogène sur le platine. Ils proposent le schéma suivant :



Ribeiro et al [43] ont mesuré la dispersion du platine sur zéolithe Y par titrage H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Les dispersions obtenues sont généralement faibles, inférieures à 50 %, pour une teneur en platine de 0,6 %. En comparant avec la microscopie électronique, ils observent que les tailles de cristallites sont nettement plus importantes que celles calculées à partir du titrage H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>.

Il apparaît donc que les mesures de dispersion de métal sur zéolithe par chimisorption, doivent être prises avec beaucoup de réserve, car (i) il s'avère que tout le métal n'est pas concerné par la méthode (inaccessibilité des atomes isolés [39]), (ii) la stoechiométrie du titrage varie avec les conditions opératoires et probablement aussi avec la taille des particules formées [41].

### 2.6.1.2 Microscopie électronique

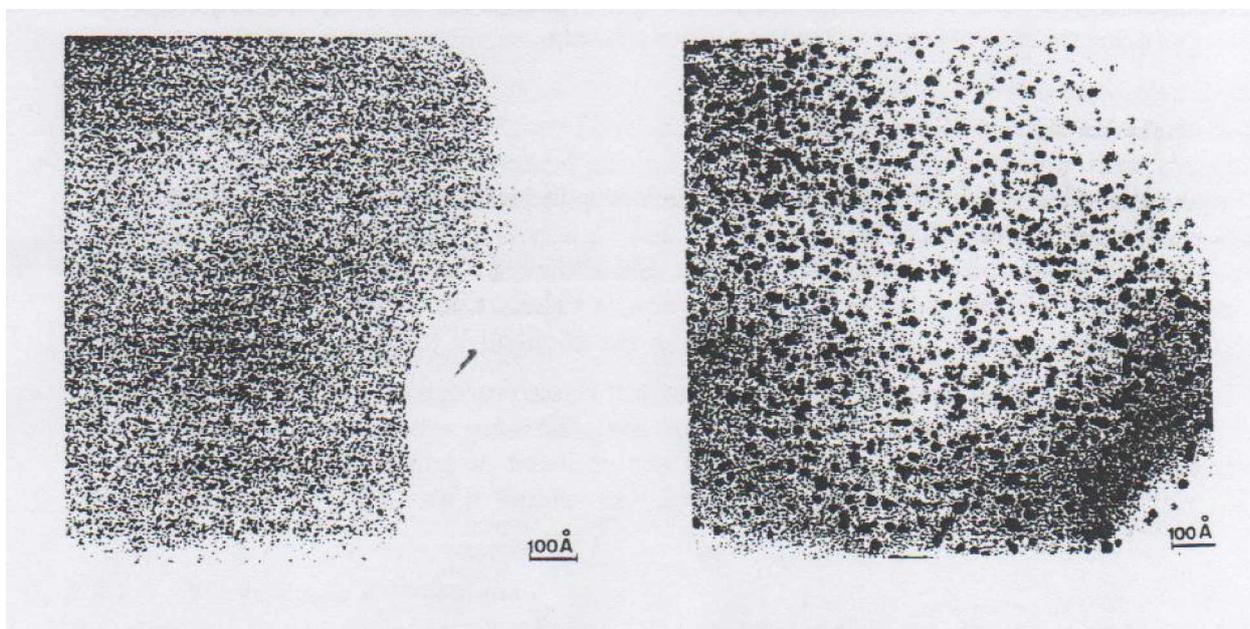
En plus de la mesure de la taille des particules, la microscopie électronique reste un outil unique d'estimation du monde de distribution du métal sur zéolithe.

L'élaboration de nouvelles techniques telles que la coupe de solide par ultramicrotome et les préparations par dissolution du support ont permis

d'accéder aux particules localisées à l'intérieur et à l'extérieur du support zéolithique. Cette technique a permis de vérifier certaines hypothèses émises sur la distribution des particules et leur localisation, en fonction des conditions de traitement, notamment dans le cas de Pt/Y.

Gallezot et al [44] montrent que selon la température d'activation avant réduction, deux types de dispersion du platine sur faujasite peuvent être observées :

- Les solides activés, puis réduits à 300°C comportent des particules de Pt de 8 à 13 Å bien dispersées (Fig1.10a), probablement localisées dans les supercages. Ces particules sont stables jusqu'à 800°C.
- Lorsque la température d'activation est plus élevée (600°C), la répartition des particules est plus hétérogène, des particules de 10 à 20 Å coexistent avec des particules plus importantes (Fig1.10b). La cristallinité de la zéolithe est quelque peu affectée, les défauts cristallins apparus sont attribués à la destruction des supercages par le grossissement des particules occluses de tailles > 20 Å.



a. Activation et réduction à 300°C.

b. Activation à 600°C, réduction à 300°C.

Figure 1.10 Image C.T.E.M de Pt/zéolithe Y, activé sous O<sub>2</sub> et réduit sous H<sub>2</sub> [39]. (Les taches noires sont des particules de platine.)

De façon générale, la caractérisation de la phase métallique des catalyseurs zéolithiques contenant un ou plusieurs métaux reste une tâche difficile. L'une des difficultés rencontrées réside dans la faible taille des particules métalliques ( $< 10 \text{ \AA}$ ) disséminées sur le support, de sorte que la plupart des méthodes physiques atteignent leur limite de résolution.

### 3 ISOMERISATION DES PARAFFINES

#### 3.1 Aspect thermodynamique

L'isomérisation des paraffines normales légères  $C_4$  à  $C_7$  :

- 1) est une réaction équilibrée.
- 2) s'effectue sans variation du nombre de moles
- 3) s'accompagne d'une faible exothermicité (1-5 Kcal/mol). L'abaissement de température favorise la formation des isomères ramifiés, qui sont d'autant plus intéressants que leurs indices d'octane sont plus élevés (tableau 1.1).

On peut par exemple observer que la distribution à l'équilibre thermodynamique des isomères hexaniques en fonction de la température (Fig1.11), montre que l'abaissement de la température favorise surtout la formation du 2,2 diméthylbutane, isomère particulièrement intéressant par son indice d'octane.

On peut enfin constater à travers la distribution à l'équilibre thermodynamique des heptanes (Fig1.12), que la baisse de température s'accompagne d'une diminution considérable de la fraction en isomères monobranchés (méthylhexanes) au profit des isomères plus ramifiés.

En accord avec la thermodynamique de la réaction d'isomérisation, qui indique un nombre d'octane d'autant plus élevé que la température de réaction est faible, les meilleurs catalyseurs seraient de ce fait ceux qui opèrent dès les basses températures [66].

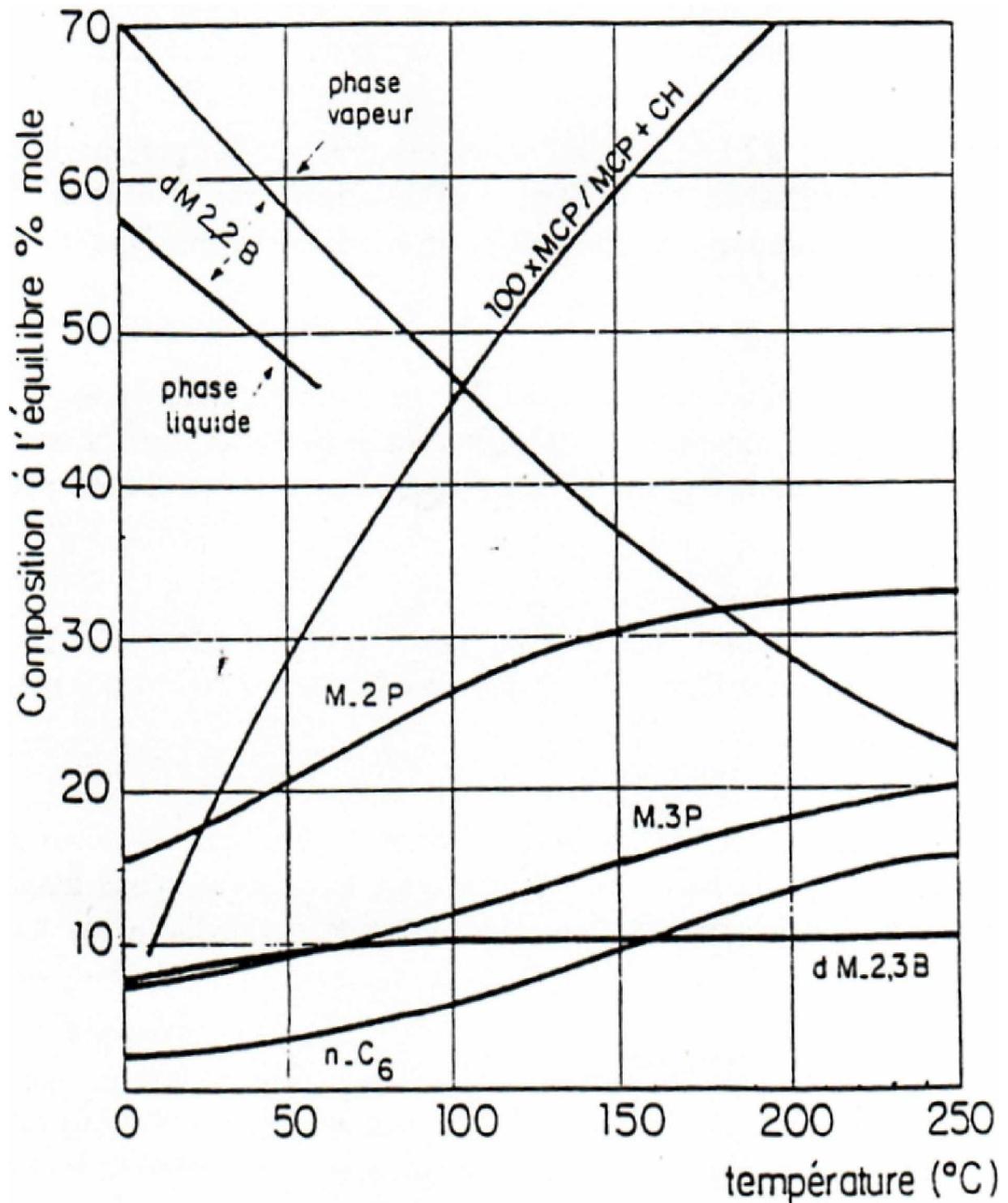


Figure 1.11 Répartition thermodynamique des hexanes en phase vapeur en fonction de la température [45].

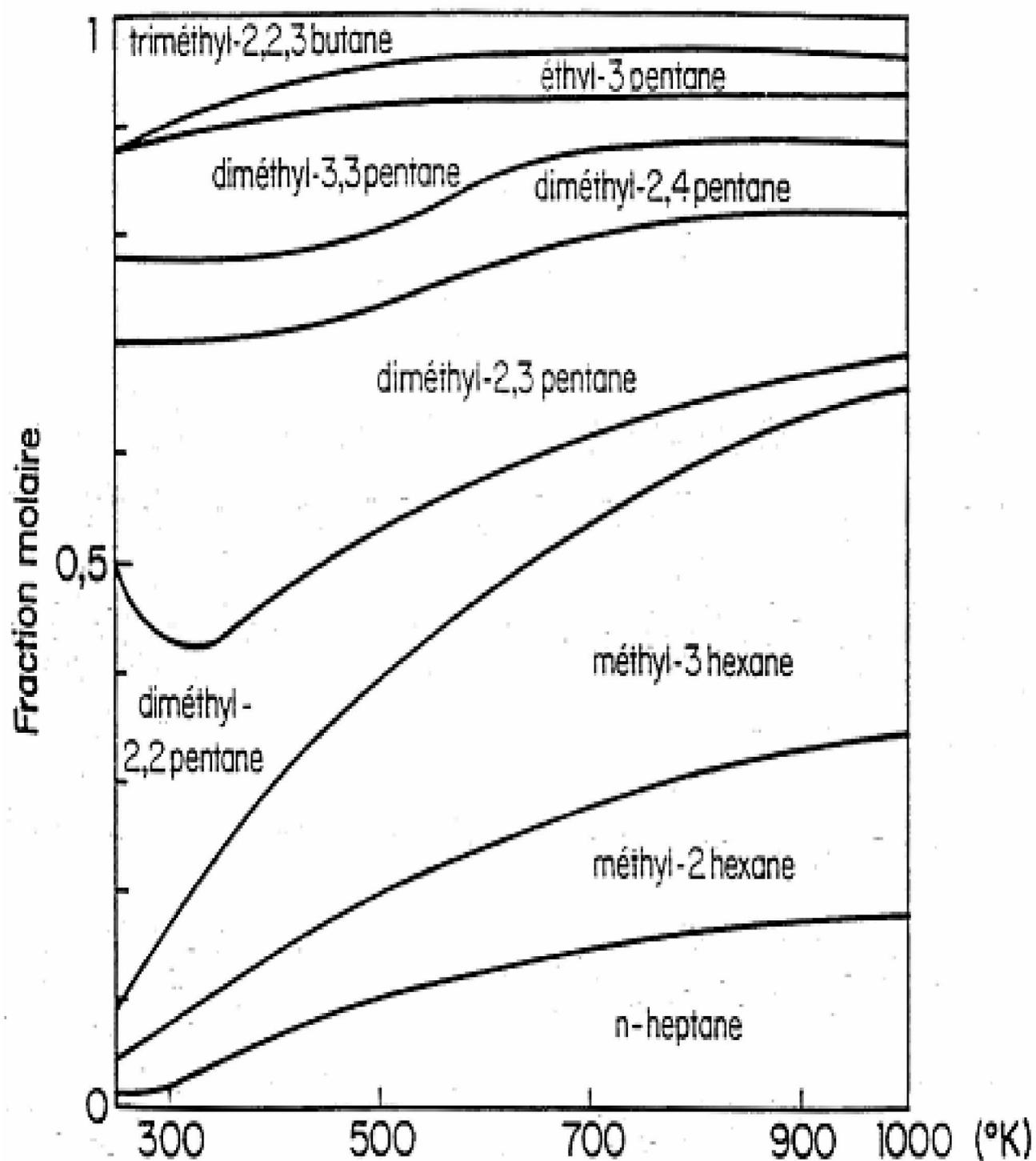


Figure 1.12 Répartition thermodynamique des heptanes en phase vapeur en fonction de la température [46].

### 3.2 Mécanismes de l'isomérisation des alcanes

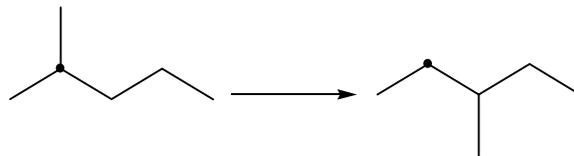
L'isomérisation des paraffines peut s'effectuer par voie monofonctionnelle métallique, monofonctionnelle acide, ou bifonctionnelle (combinant acidité et pouvoir hydrogénant).

#### 3.2.1 Transformation monofonctionnelle métallique

Les métaux et en particulier les métaux nobles sont à même de catalyser l'isomérisation des alcanes et leur coupure par hydrogénolyse.

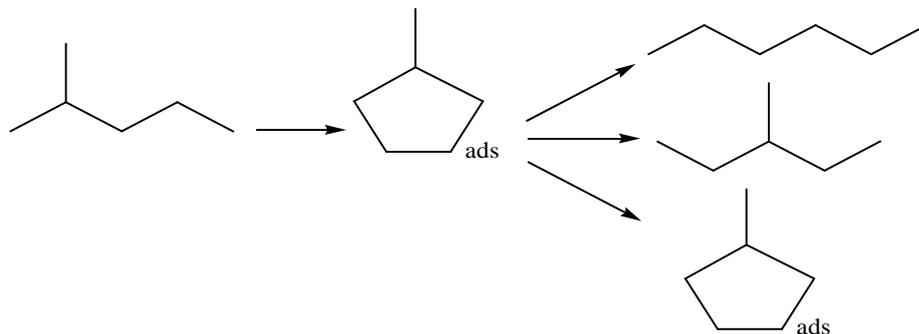
Selon la taille des cristallites, deux mécanismes ont été proposés, afin de rendre compte de l'isomérisation monofonctionnelle métallique des hydrocarbures.

- Un mécanisme par « bond shift » :



Proposé par Anderson et al [47] pour expliquer l'isomérisation de l'isobutane et du néopentane sur film de platine.

- Un mécanisme « cyclique » :



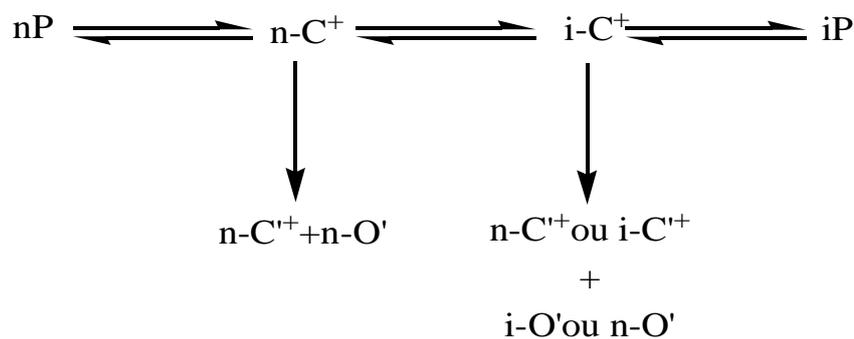
mettant en jeu un intermédiaire méthylcyclopentane adsorbé, susceptible de produire d'autres iso-hexanes par ouverture de cycle.

Ce mécanisme proposé par Gault et al [48], décrit l'isomérisation des hexanes sur catalyseur Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, où le platine est hautement dispersé.

Le mécanisme monofonctionnel métallique se manifeste également par une activité en hydrogénolyse, conduisant principalement à la formation d'alcane légers C1, C2 [49].

### 3.2.2 Transformation monofonctionnelle acide

Il est généralement admis qu'en présence de catalyseurs très acides, les réactions d'isomérisation et de craquage des alcanes s'effectuent à travers la formation d'intermédiaires ions carbénium selon :



nP : n-paraffine, nC<sup>+</sup> : n-carbocation, nO : n-oléfine, iP : isoparaffine, iC<sup>+</sup> : isocarbocation, iO : isooléfine.

L'étape de formation de l'ion carbénium par arrachement d'hydrure à une paraffine [50] :

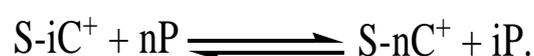


est généralement considérée comme cinétiquement limitante. Son mécanisme est cependant controversé.

L'ion carbénium instable formé peut ensuite subir diverses réactions, notamment des réarrangements intramoléculaires et des coupures par  $\beta$ -scission [51].

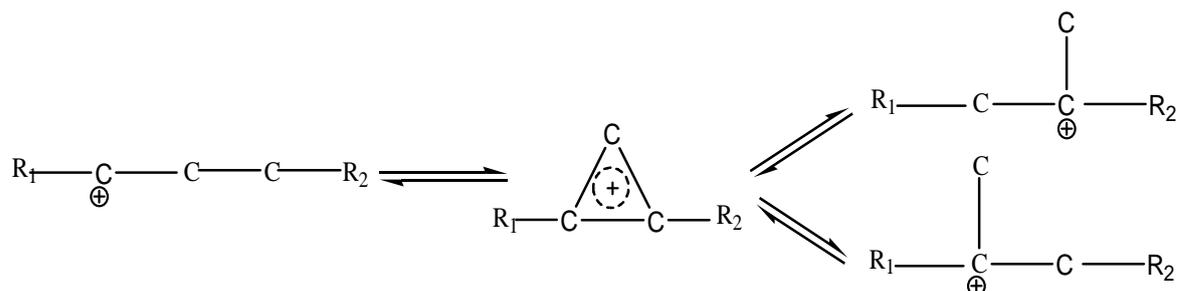


Le transfert d'hydrure, aboutit simultanément à la formation d'une isoparaffines (iP) et à la propagation du processus.

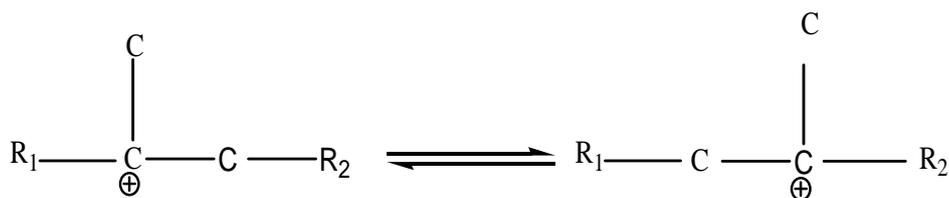


Les réarrangements de squelette que peut subir l'ion carbénium ont été classés en deux catégories selon qu'ils entraînent ou pas un changement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée [51, 52] :

- L'isomérisation avec ramification ou changement de la longueur de chaîne s'effectue à travers la formation d'intermédiaires cyclopropanes protonés, dont la participation a été mise en évidence par marquage isotopique au  $^{13}\text{C}$  [52] :



En absence de ramification, le réarrangement s'effectue par saut d'alkyl :



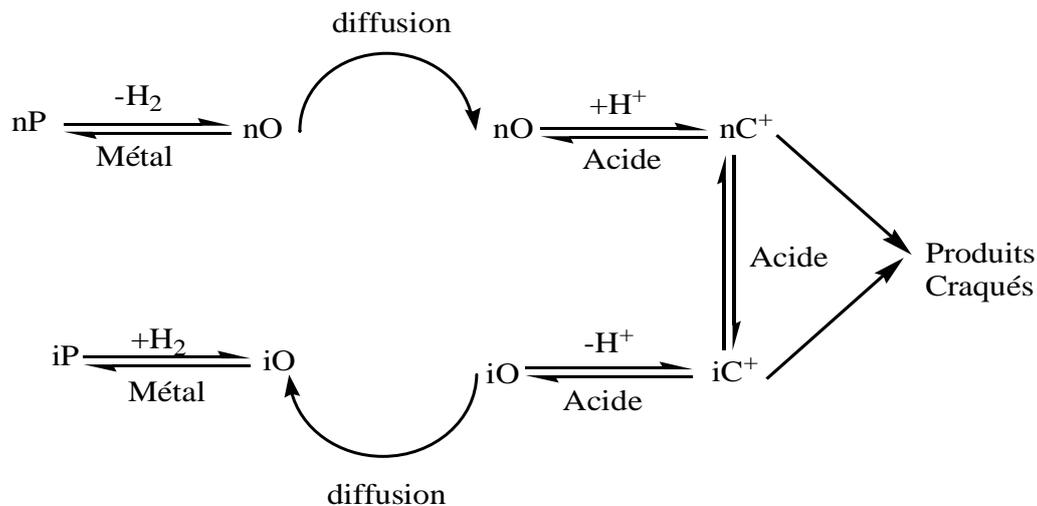
Ce type de réarrangement est d'autant plus rapide que le carbocation concerné est stable.

A la limite, on peut estimer que l'isomérisation devient infiniment lente si elle nécessite le passage par la formation d'un carbocation primaire [52].

Outre l'isomérisation, les carbocations formés sur site acide peuvent se craquer par  $\beta$ -scission, produisant ainsi des fragments oléfiniques et des carbocations de plus faible poids moléculaire. La vitesse de cette réaction augmente avec le degré de substitution, de sorte que le craquage d'un carbocation linéaire devient extrêmement lent, car il conduit à la formation d'un carbocation primaire, très instable [52].

### 3.2.3 Transformation bifonctionnelle

Selon la description faite par Weisz [53], l'isomérisation bifonctionnelle des paraffines passe par la formation d'une oléfine. Cet intermédiaire oléfinique est produit par déhydrogénation d'une paraffine sur un site métallique, qui par diffusion va atteindre un site acide où elle est protonée. L'ion carbénium ainsi généré va subir soit des réarrangement de squelette, soit une coupure par  $\beta$ -scission, selon la force du site acide mis en jeu.



Un tel schéma suppose bien entendu une proximité des sites acides et métalliques. Dans un mécanisme bifonctionnel « idéal » [54], les actions des fonctions acide et métallique sont parfaitement distinctes. L'hydro/déhydrogénation s'effectuant sur les sites métalliques et les réarrangements de squelette carboné sur les sites acides.

Actuellement, les catalyseurs employés dans les procédés industriels d'hydroisomérisation des alcanes sont de type bifonctionnel, c'est à dire qu'ils combinent l'action d'un métal noble tel que le platine, dispersé sur un support acide constitué soit d'une alumine chlorée, ou d'une zéolithe modifiée.

Le métal (platine), joue le rôle d'une fonction hydro-déhydrogénante, tandis que le support acide est responsable des réactions de craquage et d'isomérisation des intermédiaires d'oléfines formés sur les sites du métal. Si

les fonctions du métal et acides du catalyseur sont convenablement équilibrées, ce dernier est dit catalyseur bifonctionnel idéal [3].

Sur ces catalyseurs bifonctionnels idéaux les réactions d'hydrogénation et de déhydrogénation se passent rapidement, le réarrangement des intermédiaires hydrocarbonés sur les sites acides constitue alors les étapes déterminantes du processus. En conséquence, les distributions des produits montrent que les réactions d'hydroisomérisation et hydrocraquage apparaissent de façon consécutive. On observe alors la formation successive des isomères monobranchés, celle des isomères dibranchés, des tribranchés et enfin apparaissent les produits craqués.

La fraction d'isomères tribranchés est ordinairement observée dans des proportions limitées, car ces isomères sont très rapidement craqués [3].

### 3.2.4 Détermination de la contribution de chacun des mécanismes

En présence de catalyseurs bifonctionnels (métal/acide), les trois modes d'isomérisation ; monofonctionnel acide, métallique, ou bifonctionnel peuvent se produire. La distinction entre ces mécanismes peut être faite sur la base de données cinétique différentes (tableau 1.3) :

- Le mécanisme monofonctionnel acide se caractérise par des valeurs d'énergie d'activation les plus faibles (40 à 50 KJ/mol), par un ordre apparent en hydrocarbure positif égal à 1 et un ordre apparent en hydrogène nul [55].
- Le mécanisme monofonctionnel métallique se distingue par des valeurs d'énergie d'activation très élevées (230 à 295 KJ/mol) et un ordre apparent en hydrogène négatif élevé (-2 à -4) [56].
- Le mécanisme bifonctionnel se distingue par des valeurs d'énergie d'activation intermédiaire (105 à 135 KJ/mol), un ordre apparent en hydrocarbure positif égal à 1 et un ordre en hydrogène négatif compris entre 0 et -1 [57].

Tableau 1.3 Caractéristiques cinétiques de l'isomérisation des alcanes [66].

Catalyseur	Mécanisme	E <sub>a</sub> (Kj/mol)	Ordres apparents		Réf
			n-paraffine	H <sub>2</sub>	
Alumine Chlorée	Monofonctionnel Acide	42 à 50	1	0	55
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bifonctionnel	105 à 134	1	-0.3 à -1	57
Pt/silice	Monofonctionnel Métallique	230 à 293	-----	-2 à -3.4	56

### 3.3 Données cinétiques de l'isomérisation des alcanes C<sub>6</sub> et C<sub>7</sub>

#### 3.3.1 Isomérisation du n-hexane

Les études de transformations du n-hexane sur catalyseurs zéolithiques bifonctionnels Pt/H-mordénite [58,59], montrent que les principaux produits formés sont :

- Les produits d'isomérisation :
  - monobranchés : 2 méthylpentane (2MP) et 3 méthylpentane (3MP),
  - bibranchés : 2,3 diméthylbutane (23DMB) et 2,2 diméthylbutane (22DMB),
- Les produits de craquage C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, iC<sub>4</sub>, iC<sub>5</sub> et nC<sub>5</sub>, avec principalement du propane.

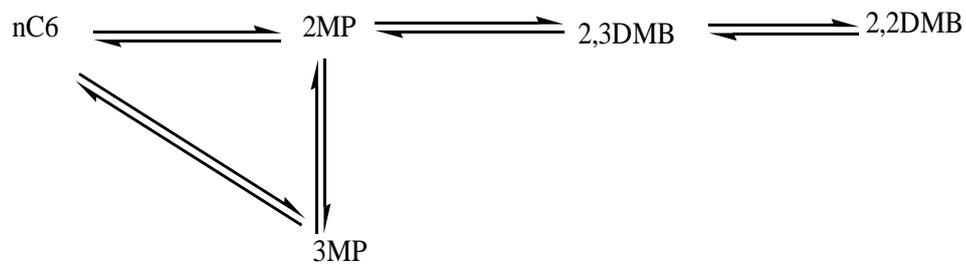
De façon générale, il apparaît dans la littérature qu'en présence catalyseurs Pt/H-mordénite :

Les méthylpentanes apparaissent comme principaux produits primaires. Le rapport 2MP/3MP atteint rapidement l'équilibre thermodynamique, confirmant ainsi la rapidité du 1,2 méthyl shift.

Le rapport 2MP/23DMB atteint également des valeurs proches de l'équilibre thermodynamique. Cependant, la transformation du 23DMB en 22DMB est plus lente, car elle nécessite le passage d'un carbocation tertiaire vers un secondaire moins stable. Ceci explique l'apparition du 22DMB

comme seul produit secondaire de réaction, dont les quantités n'atteignent l'équilibre thermodynamique qu'à haute température.

Cette sélectivité vis-à-vis des isomères est donc différente de celle observée sur les catalyseurs opérant par mécanisme bifonctionnel de type PtHY [60] ou Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [61,62], pour lesquels le schéma suivant est proposé :



Ribeiro [59] a interprété les différences de sélectivité et de valeurs d'énergies d'activation (tableau 1.4), observées entre PtHY et PtH-mordénite par la coexistence simultanée de deux mécanismes d'isomérisation sur Pt/H-mordénite. L'un monofonctionnel acide, l'autre bifonctionnel, totalement distincts.

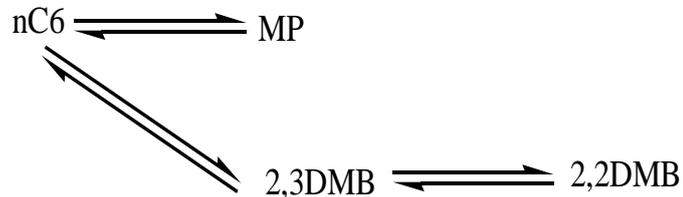
Tableau 1.4 Données cinétiques de l'isomérisation du n-hexane [66].

Catalyseur	Conditions opératoires	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	Ordre en nC <sub>6</sub>	Ordre en H <sub>2</sub>	Réf.
Pt/Alumine	250°C, 1 atm	134.	1	-1	57
H-mordénite	260°C, 33 bar	102.	1	---	60
HY	H <sub>2</sub> /nC <sub>6</sub> =10 300°C, 30 bar,	117.	---	---	59
Pt/HY	H <sub>2</sub> /nC <sub>6</sub> =4	155.	0,6-0,8	-0,9	
Pt/H-mordénite	300°C, 30 bar H <sub>2</sub> /nC <sub>6</sub> =9	121-142	0,6-0,8	-0,7	58

Par contre les travaux récente de Fouché [58] montrent que le catalyseur Pt/H-mordénite opère par mécanisme bifonctionnel, son activité, sa stabilité et sa sélectivité sont déterminés par le rapport n<sub>Pt</sub>/n<sub>A</sub> de ses fonctions métallique et acide.

Ainsi, à même teneur en platine :

- Lorsque le rapport Si/Al du catalyseur est faible, la sélectivité observée, correspond à un schéma apparent parallèle :



Elle s'explique par le plus grand nombre de transformations successives subies par les intermédiaires oléfiniques entre 2 sites métalliques (rapport  $n_{Pt}/n_A$  faible).

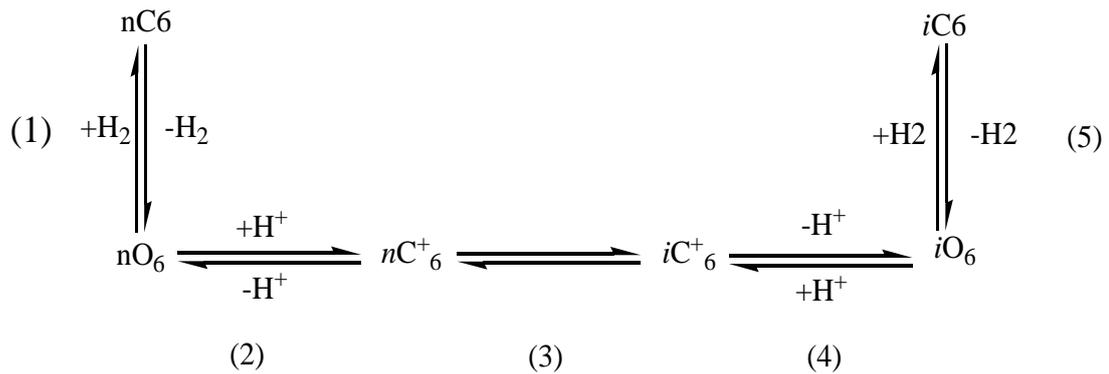
- Lorsque le rapport Si/Al du catalyseur est élevé, le schéma successif typique du mécanisme bifonctionnel est retrouvé :



Le catalyseur se comporte alors comme un catalyseur bifonctionnel idéal, dont activité est optimale et la stabilité est « parfaite », grâce à un rapport  $n_{Pt}/n_A$  élevé.

La variation du rapport Si/Al du catalyseur a également permis de mettre en évidence un maximum d'activité d'isomérisation pour un rapport  $Al/Al+Si = 0,1$ . Ce maximum d'activité est interprété par un compromis entre le nombre et la force des sites acides lorsque le rapport Si/Al de la mordénite augmente.

Par ailleurs, les études cinétiques de l'isomérisation du n-hexane en présence de catalyseurs zéolithiques bifonctionnels, en particulier Pt/H-mordénite (tableau 1.4) montrent que le plus souvent, l'isomérisation du n-hexane répond à un ordre positif en hydrocarbure, proche de l'unité, et un ordre négatif en hydrogène proche de -1. Ces résultats ont permis d'élaborer un modèle cinétique rendant compte de l'isomérisation bifonctionnelle du n-hexane, avec comme étape limitante le réarrangement de l'ion carbénium sur site acide (étape3) :



L'expression de vitesse de réaction proposée est ;

$$r = k_3 C_m K_1 K_2 \frac{P_n C_6}{P_{H_2} + K_1 K_2 P_{nC_6}}$$

où  $k_3$  est la constante de vitesse d'isomérisation,  $C_m$  la concentration des sites acides de Bronsted sur zéolithe et  $K_1$ ,  $K_2$  respectivement les constantes des déshydrogénation du n-hexane et de formation d'ion carbénium.

De façon générale, il apparaît que l'isomérisation des alcanes C5/C6 sur catalyseur Pt/H-mordénite est régie par la même cinétique. La transformation du n-hexane sur Pt/H-mordénite a cependant été moins étudiée.

Ribeiro [60] a proposé que la transformation du n-hexane sur Pt/H-mordénite s'effectue par deux mécanismes distincts l'un monofonctionnel acide, l'autre bifonctionnel.

L'étude récente de Fouché [58], a montré que l'isomérisation du n-hexane en présence de Pt/H-mordénite s'effectue par mécanisme bifonctionnel. L'activité, la stabilité et la sélectivité du catalyseur sont directement liées au rapport  $n_{Pt}/n_A$ , rapport entre la fonction hydrogénante et la fonction acide du catalyseur.

Hormis ce travail, aucune étude n'a été consacrée à l'influence des fonctions acide et hydrogénante ( $n_{Pt}/n_A$ ) du catalyseur Pt/H-mordénite, sur la transformation du n-hexane.

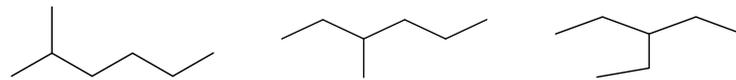
Par ailleurs, l'influence des variables opératoires telle que les pressions partielles a rarement été étudiée, en particulier sous pression les études ayant le plus souvent été effectuées à pression atmosphérique.

### 3.3.2 Isomérisation du n-heptane

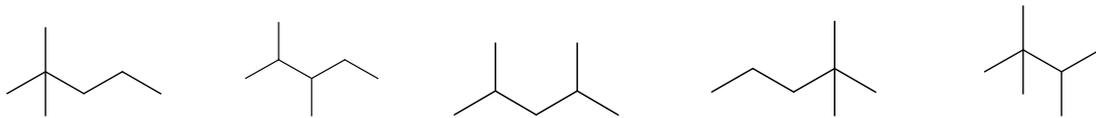
Les études de transformation du n-heptane en présence de catalyseurs zéolithiques bifonctionnels Pt/HY, Pt/HZSM5 et Pt/H-mordenite [63] montrent que les principaux produits formés sont en trois familles :

- Les produits d'isomérisation ;

- monobranchés : méthylhexanes 2MC<sub>6</sub> et 3MC<sub>6</sub> et l'éthylpentane 3EC<sub>5</sub>.



- multibranchés : diméthylpentanes (22DMC<sub>5</sub>, 23DMC<sub>5</sub>, 24DMC<sub>5</sub>, et 33DMC<sub>5</sub>) et triméthylbutane (223TMC<sub>4</sub>)



- Les produits de craquage (C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>)
- Les produits de cyclisation en faible %

Giannetto et al [63] montrent que la transformation du n-heptane s'effectue par mécanisme bifonctionnel, l'activité la stabilité et la sélectivité des catalyseurs sont déterminées par le rapport entre les fonctions acide et hydrogénante ( $n_{Pt}/n_A$ ).

Cependant, les trois catalyseurs PtHY, PtHZSM5 et PtHM se distinguent entre eux par des activités et des sélectivités différentes (Fig1.13a-1.13c). Ces différences de sélectivité sont probablement dues à la force des sites acides variant selon la séquence suivante :



L'étude cinétique de l'isomérisation du n-heptane sur HZSM5 et Pt/HZSM5 [65], effectuée sous pression (1 à 30 bar) et rapport molaire  $H_2/nC_7$  (10 à 35), a permis de déterminer des valeurs d'énergie d'activation apparentes de 90 KJ/mol pour HZSM5 et 150 KJ/mol pour Pt/HZSM5.

On peut remarquer que ces valeurs sont en parfait accord avec les valeurs obtenues en isomérisation du n-hexane respectivement sur catalyseur monofonctionnel acide et bifonctionnel.

L'effet des pressions partielles mesuré à faible et à forte pression totale a permis de calculer un ordre apparent en hydrocarbure positif proche de l'unité (0,6 à 0,8) pour les 2 catalyseurs, et un ordre en hydrogène respectivement nul pour HZSM5 et négatif égal à -1 pour Pt/HZSM5.

L'auteur [65] conclut donc que l'isomérisation du n-heptane sur PtHZSM5 s'effectue par un mécanisme bifonctionnel, où l'étape limitante serait le réarrangement de l'ion carbénium sur site acide.

Le modèle cinétique proposé est identique à celui adopté en isomérisation du n-hexane sur PtHY [59] et Pt/H-mordénite [58] :

$$r = \frac{k_3 C_m K_1 K_2 C_{nC_7}}{P_{H_2} + K_1 K_2 C_{nC_7}}$$

où  $k_3$  est la constante de vitesse de réarrangement de l'ion carbénium,  $K_1$  et  $K_2$  les constantes de déshydrogénation du n-heptane et de formation de l'ion carbénium, et  $C_{nC_7}$  la constante de n-heptane physisorbé, relié à la pression de n-heptane en phase gaz ( $P_{nC_7}$ ) par l'équation de Langmuir-Hinshelwood selon :

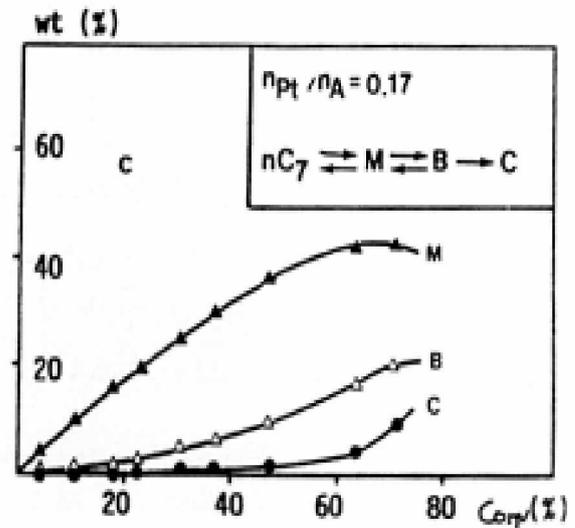
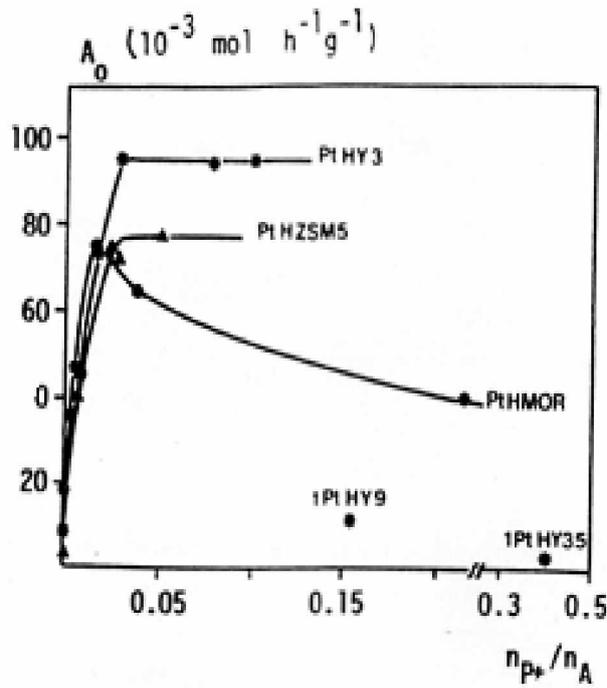
$$C_{nC_7} = \frac{C_{nC_7m} K_L P_{nC_7}}{1 + K_L P_{nC_7}}$$

où  $C_{nC_7m}$  est la concentration maximale de n-heptane dans les pores de la zéolithe, et  $K_L$  la constante d'équilibre de physisorption.

Il apparaît donc que l'isomérisation du n-heptane en présence de catalyseurs zéolithiques bifonctionnels est globalement régie par la même cinétique que les alcanes  $C_5/C_6$ , à savoir une transformation par mécanisme bifonctionnel, avec comme étape limitante le réarrangement des intermédiaires ions carbénium sur les sites acides.

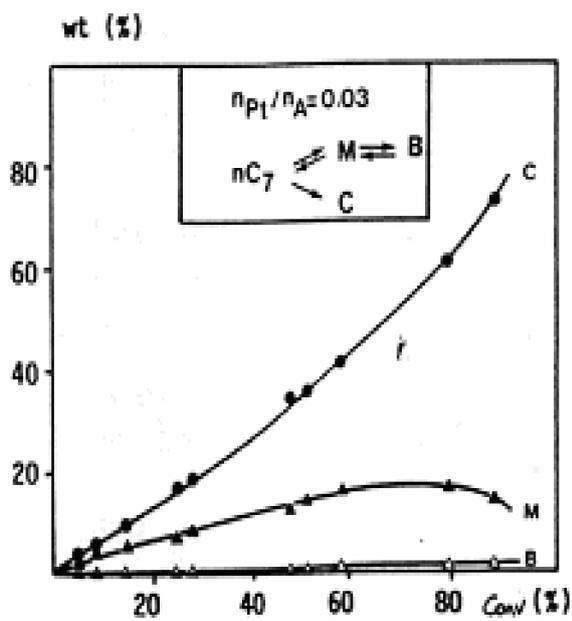
Cependant, des différences en activité et sélectivité ont été mises en évidence entre les catalyseurs PtHY, PtHZSM5 et PtH-mordénite.

Par ailleurs, aucune étude cinétique détaillée de l'isomérisation du n-heptane sur PtH-mordénite n'a été rapportée dans la littérature, en particulier sous pression. Il apparaît donc nécessaire d'effectuer cette étude, afin de voir si l'isomérisation du n-heptane, comme celle du n-hexane sur PtH-mordénite ne s'effectue pas par association de deux mécanismes acide et bifonctionnel.

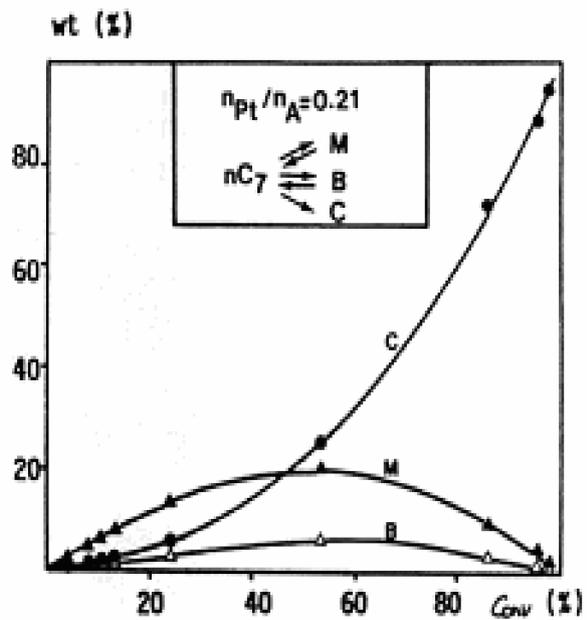


a : Activités initiales en isomérisation

b : Sélectivité en isoC<sub>7</sub> sur PtHY.



c: Sélectivité en isoC<sub>7</sub> sur PtHZSMZ.



d: Sélectivité en isoC<sub>7</sub> sur PtHM.

Figure 1.13 Comparaison des activités et des sélectivités en isomérisation du *n*-heptane en présence de PtHY, PtHZSM5 et PtHM [63].

## 4 CONCLUSION :

De cette étude bibliographique, il se dégage que :

- Concernant le procédé d'isomérisation :

Il s'avère que l'hydroisomérisation des alcanes est une alternative très favorable au remplacement des promoteurs d'octane.

Cette solution est d'autant plus économique que d'anciennes unités de reformage catalytique peuvent être modifiées à moindre frais en unité d'isomérisation.

- Concernant le catalyseur zéolithique :

Que ces solides sont constitués d'une phase métallique (platine) dispersé sur une zéolithe modifier.

Ce type de catalyseur tire profit des propriétés remarquables des supports zéolithiques (tamis moléculaire, acidité modulable et régénérable, échangeur d'ions,...) couplés avec les propriétés catalytiques d'un métal noble (Pt, Pd) dispersé et l'effet de synergie qui en résulte.

- Concernant la réaction d'isomérisation :

Il apparaît que l'isomérisation des alcanes est une réaction équilibrée, qui s'effectue sans variation de nombre de moles, et qui est favorisée thermodynamiquement par l'abaissement de la température, en raison de sa faible exothermicité.

En présence de catalyseurs du type métal noble/zéolithe acide, la transformation des alcanes s'effectue par un mécanisme bifonctionnel, mettant en jeu une fonction hydro-déhydrogénante assurée par le métal noble dispersé, et les réarrangements de squelette ou la coupure par  $\beta$ -scission sont réalisés sur les sites acides de la zéolithe.

Les résultats de la littérature laissent cependant planer un certain doute lorsqu'il s'agit de nouvelles zéolithes de synthèse tel la ZSM12 capable d'isomériser des alcanes plus long tel que le nC7 sans trop de craquage.

Du point de vue cinétique, il se dégage que :

La transformation du nC7 sur catalyseur PtHY s'effectue par mécanisme bifonctionnel, et de mettre en évidence l'importance du rapport entre la fonction hydrogénante et la fonction acide dans la détermination du caractère bifonctionnel de la transformation. Les études cinétiques d'isomérisation du nC7 effectuées sous pression sont également très rares, ainsi en présence d'un catalyseur PtHZSM5, les paramètres cinétiques obtenus de l'isomérisation du nC7 peuvent être expliqués par le modèle cinétique bifonctionnel, du même type que celui proposé pour l'isomérisation du n-hexane sur PtYHY.

Enfin, il apparaît que :

Le peu d'étude cinétique effectuées sur l'isomérisation du nC7 d'une part, ainsi que la synthèse de nouvelles zéolithes tels la ZSM12 d'autre part suggèrent que l'isomérisation plus sélective des alcanes en C7, C8 ouvrirait la voie à une meilleure valorisation de ces coupes en essence à haut indice d'octane.

Dans un premier temps, notre travail va consister à reproduire les résultats de la littérature concernant l'effet de la température, l'effet des pressions partielles sur la cinétique de l'isomérisation du nC7 sur différents types de catalyseurs zéolithiques bifonctionnels, dans le but de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction.

En deuxième temps, on proposera un modèle cinétique permettant de rendre compte des résultats cinétiques observés par confrontation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux de la littérature.

PARTIE II  
ETUDE CINETIQUE:  
CALCULS & RESULTATS

## 1 INTRODUCTION

En regard des récents résultats de la littérature [3] qui font apparaître la possibilité de valoriser la coupe C7-C8 sous forme d'une base pour carburants à haut indice d'octane par isomérisation, on a choisi la molécule de normal-heptane comme molécule modèle pour notre étude cinétique.

Le choix de cette molécule a été dicté par les faits suivants :

- Très peu de travaux consacrés dans la littérature à l'étude de la cinétique d'isomérisation de la molécule de normal-heptane.
- Le n-heptane constitue une fraction non négligeable des coupes naphta, que l'on peut plus judicieusement valoriser sous forme d'essence à haut indice d'octane par isomérisation.
- L'évolution des matériaux zéolithiques (mise au point de la ZSM-12) très prometteuse comme nouveau matériau catalytique, qui permet une isomérisation plus sélective de la molécule.

## 2 DETERMINATION DES PARAMETRES CINÉTIQUES

### 2.1 Etude de l'influence de la température

L'influence du paramètre température sur la cinétique de la réaction d'isomérisation du  $nC_7$  a été réalisée en exploitant les données de la littérature [3], qui présentent les résultats de tests catalytiques effectués en présence de différents types de catalyseurs zéolithiques Pt /H- zéolithe, caractérisés par les mêmes teneur en platine (~0,5%). Ces tests catalytiques ont été effectués sous les conditions opératoires suivantes:

- Rapport molaire  $H_2/nC_7 = 16$ .
- Pression total (7 bar).
- Températures entre 220 et 350 °C.
- PPH = 7 h<sup>-1</sup>.

L'étude de l'influence de la température a été menée sur cinq catalyseurs zéolithiques, désignés: ZSM-5-40, Beta-30, Mor-35, ZSM-12-31 et Y-30.

Les résultats expérimentaux obtenus par les auteurs [3] ont été traités numériquement, dans le but de calculer ou de vérifier les paramètres cinétiques à savoir :

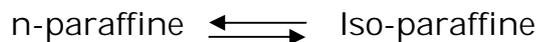
### 2.1.1 Calcul des énergies d'activation :

Les valeurs d'énergies d'activation de la réaction d'isomérisation du n-heptane en présence de différents catalyseurs zéolithiques ont été calculées en utilisant l'équation d'Arrhenius

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad [66]$$

### 2.1.2 Calcul des constantes de vitesse :

En accord avec les données de la littérature en matière de cinétique d'isomérisation des alcanes [66]. L'activité de la réaction d'isomérisation est calculée sur la base du modèle cinétique d'une réaction équilibrée du premier ordre.



La vitesse globale de la réaction peut alors s'écrire :

$$v = k_{app} \left( 1 - \frac{x}{x_e} \right) \quad [66]$$

avec 
$$x = \frac{iP}{iP + nP}$$

$x_e$  : Conversion à l'équilibre thermodynamique.

$k_{app}$  : Constante de vitesse apparente (mol/h/g).

La constante de vitesse peut être explicitée en fonction de la conversion et du temps de contact  $\theta$  (défini comme le rapport entre le poids de catalyseur et le débit molaire d'hydrocarbure).

$$k_{app} = -\frac{x_e}{\theta} \ln \left( 1 - \frac{x}{x_e} \right) \quad [66]$$

Les résultats obtenus sur les différents catalyseurs sont les suivantes :

## Catalyseur ZSM5-40

$$k = A e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Tableau 2.1 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T  
(pour ZSM5-40)

T (K)	$x = \frac{i}{i+n}$	$x_e = (1-n_e)^3$	k (h <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> /T	Ln k
503	0,273	0,909	2,273	1,988	0,821
513	0,400	0,905	3,696	1,949	1,307
523	0,603	0,901	6,978	1,912	1,943
533	0,770	0,898	12,246	1,876	2,505
543	0,911	0,893	-----	1,842	-----

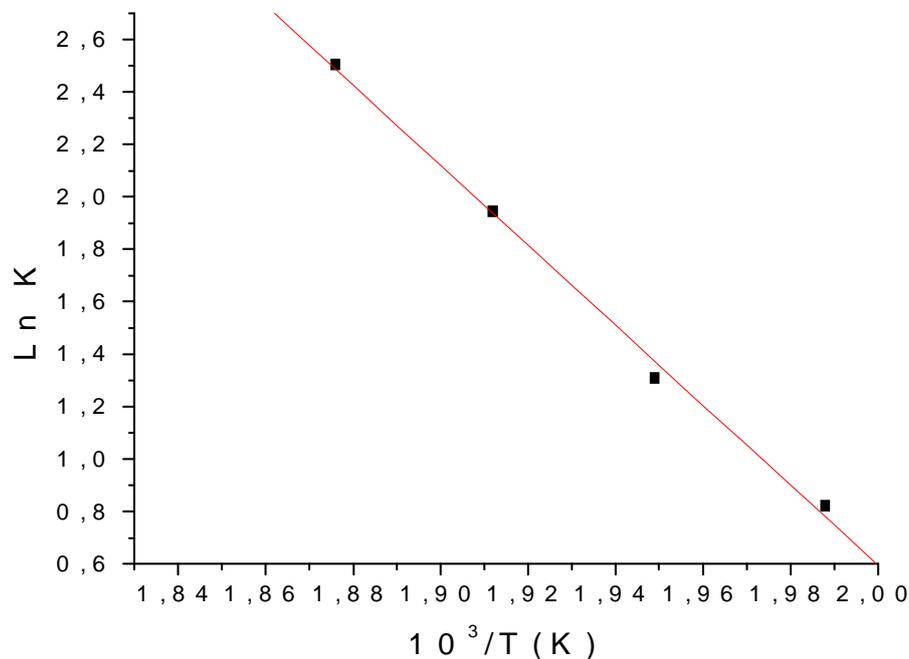


Figure 2.1 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température  
(Pour ZSM5-40).

Caractéristiques de la droite  $\ln k = \ln A - E_a / RT$  :

Coefficient de corrélation :  $r = -0,99797$

$$\ln k = 31,06561 - 15,23449/T$$

$$\ln A = 31,06561 \Rightarrow A = 3,102 \cdot 10^{13} \text{ h}^{-1}$$

$$-E_a / R = -15,23449 \Rightarrow E_a = 126,6 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

<sup>3</sup> Voir annexe 2

Catalyseur Beta-30

$$k = A e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Tableau 2.2 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T  
(pour Beta-30)

T (K)	$x = \frac{i}{i+n}$	$x_e = (1-n_e)$	k (h <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> /T	Ln k
493	0,101	0,913	0,749	2,028	-0,289
503	0,172	0,909	1,335	1,988	0,289
513	0,284	0,905	2,386	1,949	0,870
518	0,319	0,903	2,755	1,931	1,013
523	0,400	0,901	3,702	1,912	1,309
528	0,460	0,900	4,508	1,894	1,506
533	0,547	0,898	5,905	1,876	1,776
538	0,638	0,895	7,817	1,859	2,056
543	0,694	0,893	9,385	1,842	2,239
548	0,770	0,891	12,453	1,825	2,522
553	0,866	0,889	22,743	1,808	3,124

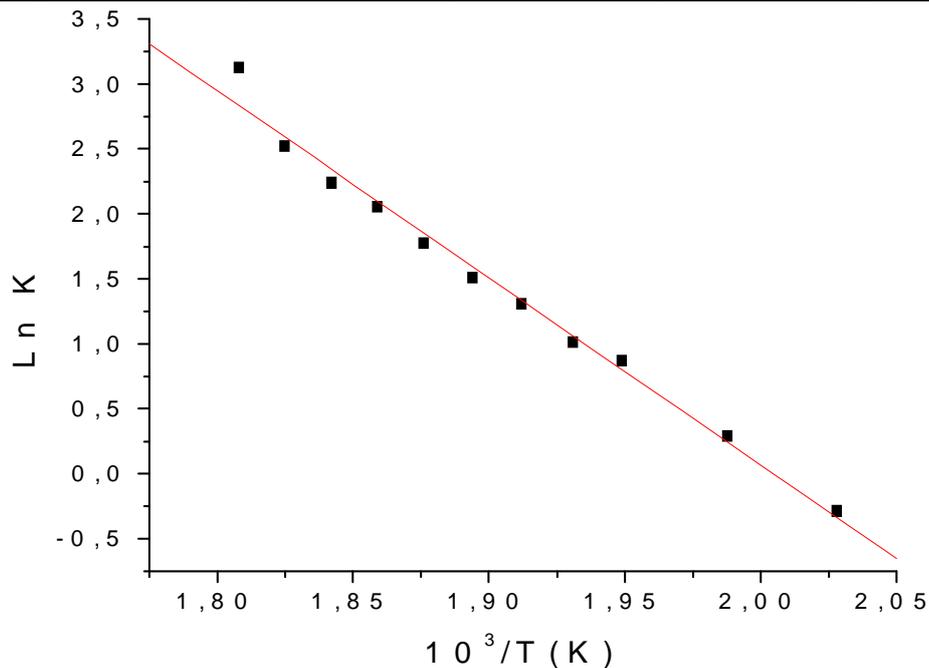


Figure 2.2 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température  
(Pour Beta-30).

Caractéristiques de la droite  $\ln k = \ln A - E_a / RT$  :

Coefficient de corrélation :  $r = -0,99356$

$$\ln k = 28,86874 - 14,4004/T$$

$$\ln A = 28,86874 \Rightarrow \underline{A = 3,448 \cdot 10^{12} \text{ h}^{-1}}$$

$$-E_a / R = -14,4004 \Rightarrow \underline{E_a = 119,7 \text{ KJ.mol}^{-1}}$$

Catalyseur Mor-35

$$k = A e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Tableau 2.3 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T  
(pour Mor-35)

T (K)	$x = \frac{i}{i+n}$	$x_e = (1-n_e)$	k (h <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> /T	Ln k
512	0,068	0,905	0,495	1,953	-0,703
523	0,132	0,901	0,999	1,912	-0,001
533	0,232	0,898	1,879	1,876	0,631
543	0,347	0,893	3,075	1,842	1,123
553	0,516	0,889	5,405	1,808	1,687
558	0,595	0,887	6,899	1,792	1,931
563	0,679	0,885	9,031	1,776	2,201
568	0,758	0,883	12,084	1,761	2,492
573	0,821	0,882	16,493	1,745	2,803
578	0,858	0,880	22,723	1,730	3,123

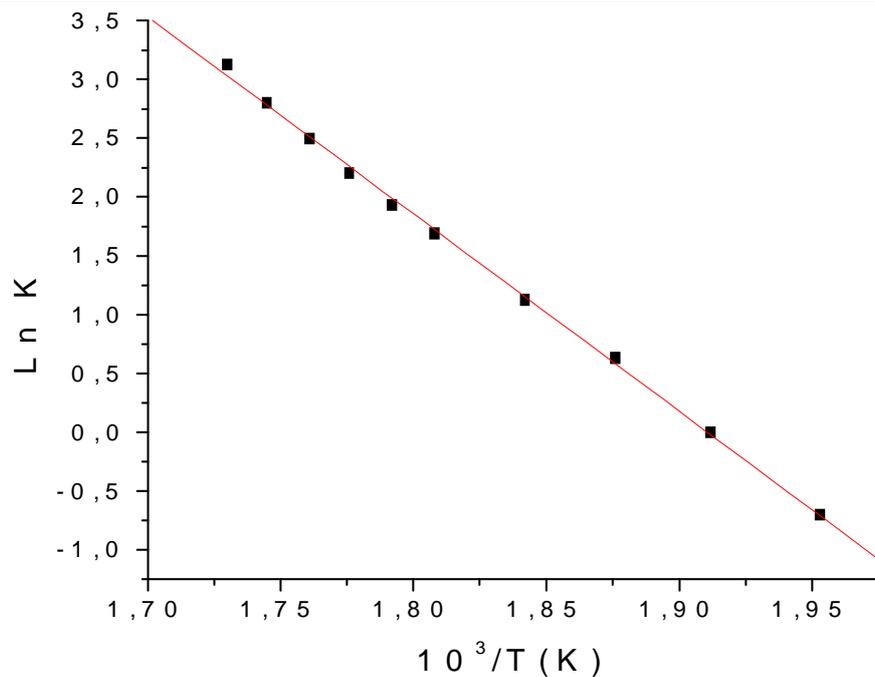


Figure 2.3 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température  
(Pour Mor-35).

Caractéristiques de la droite  $\ln k = \ln A - E_a / RT$  :

Coefficient de corrélation :  $r = -0,99924$

$$\ln k = 32,02563 - 16,76116/T$$

$$\ln A = 32,02563 \Rightarrow \underline{A = 8,101 \cdot 10^{13} \text{h}^{-1}}$$

$$-E_a / R = -16,76116 \Rightarrow \underline{E_a = 139,3 \text{Kj.mol}^{-1}}$$

Catalyseur ZSM12-31

$$k = A e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Tableau 2.4 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T  
(pour ZSM12-31)

T (K)	$x = \frac{i}{i+n}$	$x_e = (1-n_e)$	k (h <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> /T	Ln k
523	0,058	0,901	0,420	1,912	-0,868
533	0,121	0,898	0,910	1,876	-0,095
543	0,211	0,893	1,685	1,842	0,522
553	0,347	0,889	3,079	1,808	1,125
563	0,516	0,885	5,419	1,776	1,690
573	0,679	0,882	9,070	1,745	2,205
583	0,770	0,878	12,879	1,715	2,556
593	0,866	0,874	28,716	1,686	3,357

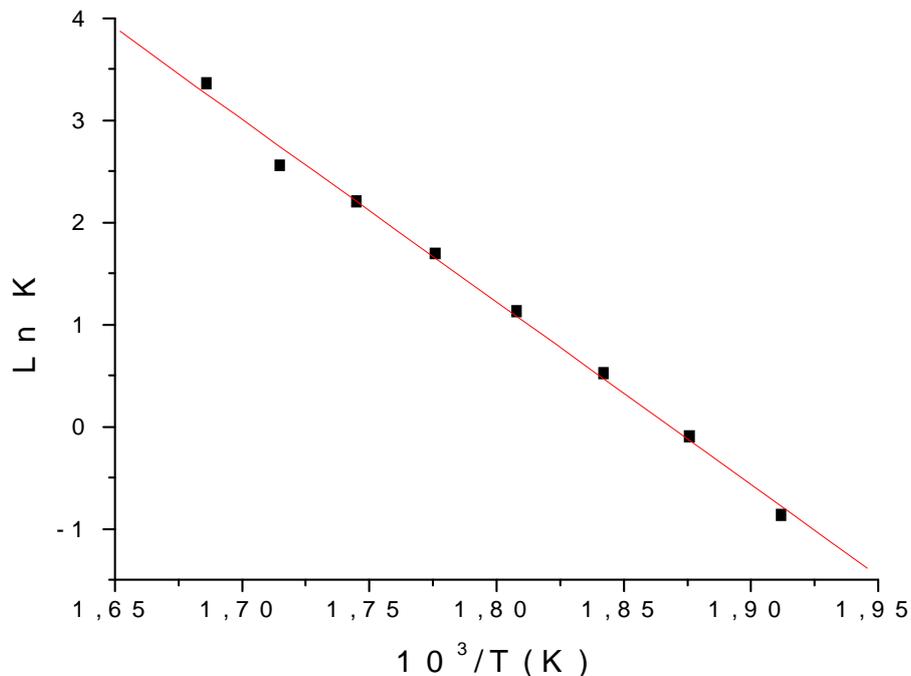


Figure 2.4 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température  
(Pour ZSM12-31).

Caractéristiques de la droite  $\ln k = \ln A - E_a / RT$  :

Coefficient de corrélation :  $r = -0,99788$

$$\ln k = 33,41584 - 17,88542/T$$

$$\ln A = 33,41584 \Rightarrow A = 3,253 \cdot 10^{14} \text{h}^{-1}$$

$$-E_a / R = -17,88542 \Rightarrow E_a = 148,6 \text{Kj.mol}^{-1}$$

Catalyseur Y-30

$$k = A e^{-E_a/RT} \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

Tableau 2.5 Calculs des constantes de vitesse en fonction de T  
(pour Y-30)

T (K)	$x = \frac{i}{i+n}$	$x_e = (1-n_e)$	k (h <sup>-1</sup> )	10 <sup>3</sup> /T	Ln k
553	0,172	0,889	1,338	1,808	0,291
563	0,258	0,885	2,135	1,776	0,758
573	0,359	0,882	3,227	1,745	1,171
583	0,440	0,878	4,274	1,715	1,453
593	0,658	0,874	8,552	1,686	2,146
603	0,699	0,871	9,890	1,658	2,292
613	0,795	0,867	15,102	1,613	2,715
623	0,835	0,864	20,529	1,605	3,022

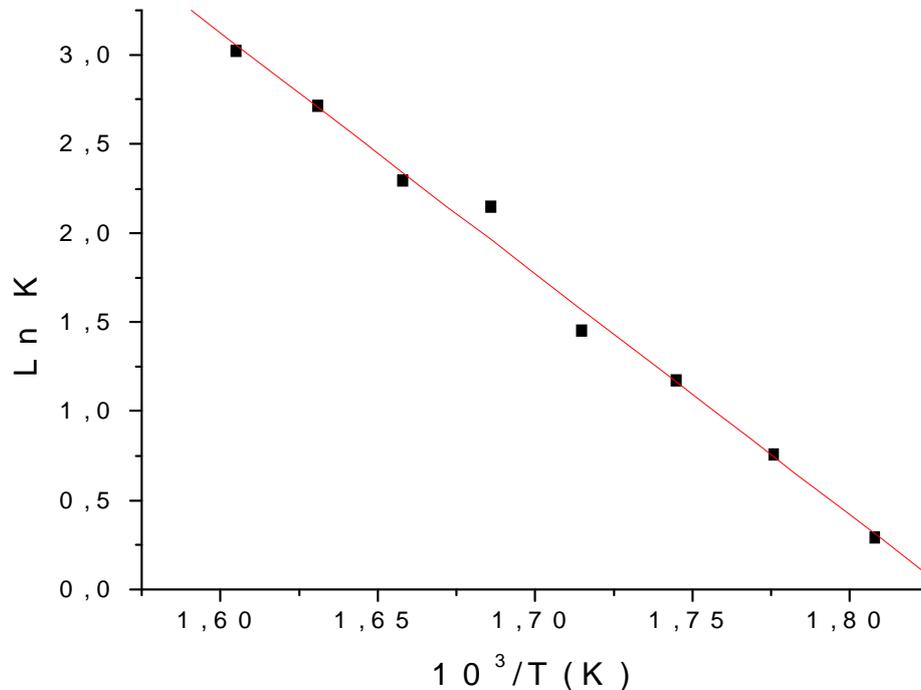


Figure 2.5 Variation de Ln K en fonction de l'inverse de la température  
(Pour Y-30).

Caractéristiques de la droite  $\ln k = \ln A - E_a / RT$  :

Coefficient de corrélation :  $r = -0,99602$

$$\ln k = 24,78588 - 13,53781/T$$

$$\ln A = 24,78588 \Rightarrow \underline{A = 5,813 \cdot 10^{10} \text{ h}^{-1}}$$

$$-E_a / R = -13,53781 \Rightarrow \underline{E_a = 112,5 \text{ KJ.mol}^{-1}}$$

### 2.1.3 Discussion

Tableau 2.6 Résultats de l'influence de la température obtenus en présence des différents catalyseurs zéolithiques

Catalyseurs	$E_a$ (Kj/mol)	(A) Facteurs de fréquence ( $h^{-1}$ )
ZSM5-40	126,6	$3,102 * 10^{13}$
Beta-30	119,7	$3,448 * 10^{12}$
Mor-35	139,3	$8,101 * 10^{13}$
ZSM12-31	148,6	$3,253 * 10^{14}$
Y-30	112,5	$5,813 * 10^{10}$

L'étude de l'effet de la température entre 220 et 350°C, a permis de déterminer les valeurs d'énergie d'activation comprises entre (112,5 et 148,6 Kj/mol).

Il apparaît que les valeurs d'énergies d'activation calculées sont dans l'ensemble en bon accord avec les valeurs observées dans la littérature (Tableau 1.3) pour des catalyseurs opérant par mécanisme bifonctionnel, en particulier pour les catalyseurs ZSM5-40, Beta-30, Y-30.

Cependant, en présence d'autres solides (Mor-35, ZSM12-31), on remarque que les valeurs d'énergies d'activation calculées sont sensiblement plus élevées. Si on se réfère au (Tableau 1.3), la comparaison de nos résultats nous amène à penser que sur ces solides, on doit considérer l'absence d'un équilibre entre les fonctions acide et hydrogénante du catalyseur. En d'autres termes, le mécanisme d'isomérisation sur ces solides ne serait pas un mécanisme bifonctionnel idéal.

Les valeurs de facteurs préexponentiels calculées sont comprises entre ( $5,813 \cdot 10^{10}$  et  $3,253 \cdot 10^{14}$ ). Ces valeurs montrent des disparités importantes qui sont probablement dues à l'environnement réactionnel (géométrie très différentes des supports zéolithiques) qui doit certainement avoir une influence sur les fréquences de collisions entre espèces réactives et donc sur la cinétique de la réaction.

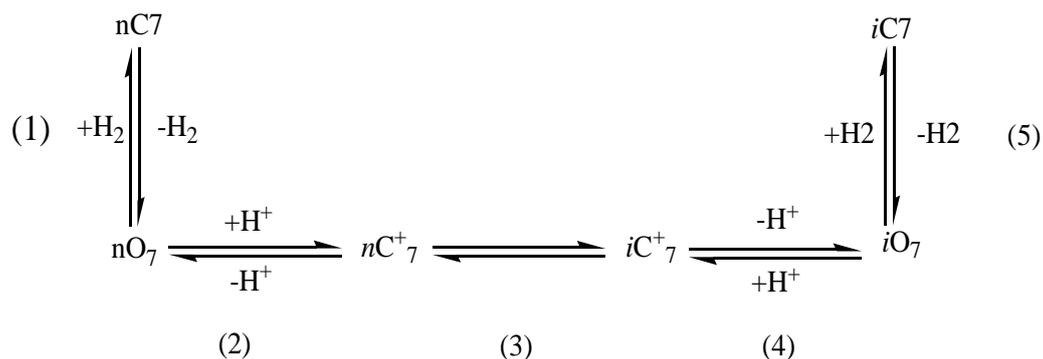
## 2.2 Influence des pressions partielles

Concernant l'étude de l'influence des pressions partielles sur la cinétique de la réaction d'isomérisation du n-C7, deux types d'approches ont été réalisés

- D'une part, en se basant sur le modèle d'une cinétique bifonctionnel.
- Et d'autre part, en partant de l'idée de la reproduction des équations de vitesses à partir des résultats expérimentaux.

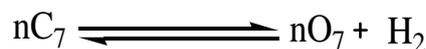
### 1<sup>ère</sup> Approche : Etablissement d'un modèle bifonctionnel.

Il ressort des résultats précédents (influence de la température) que : la cinétique de la réaction s'effectue vraisemblablement selon le mécanisme bifonctionnel, mettant on œuvre les deux fonctions (métallique et acide) et dans lequel l'étape cinétiquement déterminante serait le réarrangement de l'intermédiaire ion-carbénium, selon le schéma :



Les étapes élémentaires envisagés lors de l'isomérisation du n-heptane peuvent être détaillées comme suit :

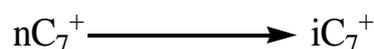
1. Etape de déshydrogénation du n-heptane sur les sites métalliques du catalyseur.



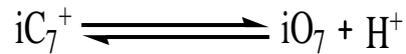
2. Protonation des intermédiaires n-oléfines sur les sites acide de Bronsted, pour donner lieu à la formation d'ions carbénium :



3. Etape de réarrangement du n-carbocation.



4. Etape de désorption de l'isocarbo-cation formé sous forme d'isooléfine avec régénération du site acide initial.



5. Etape d'hydrogénation de l'isooléfine sur un site métallique, aboutissant à la production d'un iso-paraffine.



En admettant que les étapes hydrogénante-déhydrogénante sont très rapide, ce qui est le cas en raison d'une teneur en métal suffisante sur les catalyseurs étudiés (~0,3%), l'étape lente du processus bifonctionnel est alors assimilé au réarrangement du n-carbo-cation linéaire. L'étape 3 considérée comme irréversible, compte tenu de la stabilité relative des normal et iso-carbo-cations.

La vitesse globale est déterminée par l'étape 3, assimilé à l'étape cinétiquement limitante, s'écrit alors :

$$v = k_3 \cdot C_{nC_7^+} \quad [67] \quad (2.2.1)$$

$v$  = vitesse globale de la réaction.

$k_3$  = constante de vitesse d'isomérisation du  $nC_7^+$

$C_{nC_7^+}$  = concentration du n-carbo-cation

Les réactions 1 et 2 étant équilibrées, les constantes d'équilibre peuvent s'écrire comme suit :

$$K_1 = \frac{C_{O_7} \cdot P_{H_2}}{C_{nC_7}} \quad [67] \quad (2.2.2)$$

$K_1$  = constante d'équilibre de la déshydrogénation du n-heptane.

$C_{nC_7}$  = concentration du n-heptane.

$C_{O_7}$  = concentration du n-heptène.

$P_{H_2}$  = pression d'hydrogène.

$$K_2 = \frac{C_{nC_7^+}}{C_{O_7} \cdot C_{H^+}} \quad [67] \quad (2.2.3)$$

$K_2$  = constante de protonation du n-heptène

$C_{H^+}$  = concentration en sites acides libres.

En combinant les équations (2.2.2) et (2.2.3), et en dégagant la concentration du normal cation ( $C_{nC_7^+}$ ) nous arrivons à l'expression :

$$C_{nC_7^+} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot C_{H^+} \cdot C_{nC_7}}{P_{H_2}} \quad (2.2.4)$$

qui peut être introduite dans (2.2.1) l'équation de la vitesse globale de la réaction :

$$v = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot C_{H^+} \cdot C_{nC_7}}{P_{H_2}} \quad (2.2.5)$$

Dans cette nouvelle forme de l'équation de vitesse,  $C_{nC_7}$  représente la concentration du n-heptane dans les pores de la zéolithe, relié à la pression de n-heptane en phase gaz ( $P_{nC_7}$ ) par l'équation de Langmuir-Hinshelwood selon :

$$C_{nC_7} = \frac{C_{nC_7m} \cdot K_L \cdot P_{nC_7}}{1 + K_L P_{nC_7}} \quad [67] \quad (2.2.6)$$

où  $C_{nC_7m}$  est la concentration maximale de n-heptane dans les pores de la zéolithe, et  $K_L$  la constante d'équilibre de physisorption.

En introduisant cette dernière expression dans celle de l'équation de vitesse (2.2.5), il vient :

$$v = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot C_{H^+} \cdot C_{nC_7m} \cdot K_L \cdot P_{nC_7}}{P_{H_2} (1 + K_L P_{nC_7})} \quad (2.2.7)$$

Rappelons que la vitesse s'exprime en mol de n-heptane transformé par gramme de catalyseur et par heure.

L'équation (2.2.7) traduit la relation entre la vitesse globale et les pressions partielles des divers réactifs. L'exploitation directe de cette équation étant difficile, il serait plus judicieux d'effectuer un réarrangement, permettant grâce à des transformées linéaires, de rendre compte plus facilement de la cinétique de la réaction en confrontant ces équations aux résultats expérimentaux [66].

On peut observer par exemple que l'inverse de la vitesse peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{1}{v} = \frac{P_{H_2}(1+K_L P_{nC7})}{K_1 \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot C_{H^+} \cdot C_{nC7m} \cdot K_L \cdot P_{nC7}}$$

En exprimant «  $1/v$  » en fonction de «  $1/P_{nC7}$  », on déduit une première relation linéaire selon:

$$\frac{1}{v} = \frac{P_{H_2}}{K_1 K_2 k_3 C_{H^+} C_{nC7m} K_L} \cdot \frac{1}{P_{nC7}} + \frac{P_{H_2}}{K_1 K_2 k_3 C_{H^+} C_{nC7m}} \quad (2.2.8)$$

Puis en mettant «  $1/v$  » en fonction de «  $P_{H_2}$  », on déduit une seconde relation linéaire comme:

$$\frac{1}{v} = \left( \frac{1}{K_1 K_2 k_3 C_{H^+} C_{nC7m} K_L P_{nC7}} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3 C_{H^+} C_{nC7m}} \right) P_{H_2} \quad (2.2.9)$$

Les équations (2.2.8), (2.2.9) reflètent la dépendance de la vitesse de réaction aux pressions partielles de n-heptane, d'hydrogène.

La confrontation des résultats expérimentaux [66] à ce modèle cinétique, va pouvoir être vérifiée en fonction des deux paramètres  $P_{nC7}$  et  $P_{H_2}$ .

### 2.2.1 Influence de la pression partielle du n-heptane

L'étude de l'effet de la pression partielle de nC7 sur la cinétique de la réaction d'isomérisation a été effectuée par simulation des résultats des tests catalytiques effectués en présence d'un catalyseur 0,3% Pt/H-mordénite de rapport Si/Al<sup>IV</sup> = 10, sous les conditions opératoires suivantes : T = 250°C, P<sub>H2</sub> = 24 bar et pression partielle de nC7 variant de 3 à 12 bar, (Fig 2.6).

Durant ces tests, il apparaît clairement que la vitesse de la réaction évolue positivement avec la pression partielle de n-heptane.

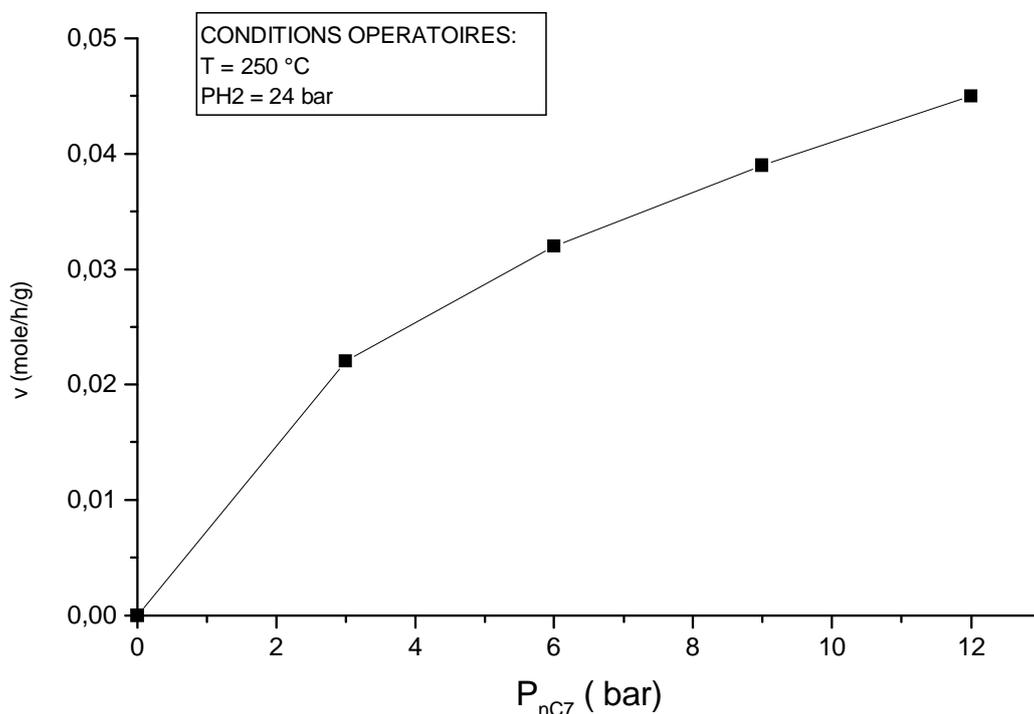


Figure 2.6 Variation de la vitesse globale en fonction de la pression de n-heptane.

L'exploitation de ces résultats est réalisée par le tracé de 1/v en fonction de 1/P<sub>nC7</sub> (Fig 2.7). On constate alors un alignement convenable des points expérimentaux, le coefficient de corrélation étant proche de l'unité (r=0,99732). Ceci nous permet d'obtenir l'équation cinétique suivante:

$$\frac{1}{v} = 15,5699 + 89,67812 \frac{1}{P_{nC7}} \quad (A)$$

v est exprimée en mol.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>

P<sub>nC7</sub> en bar

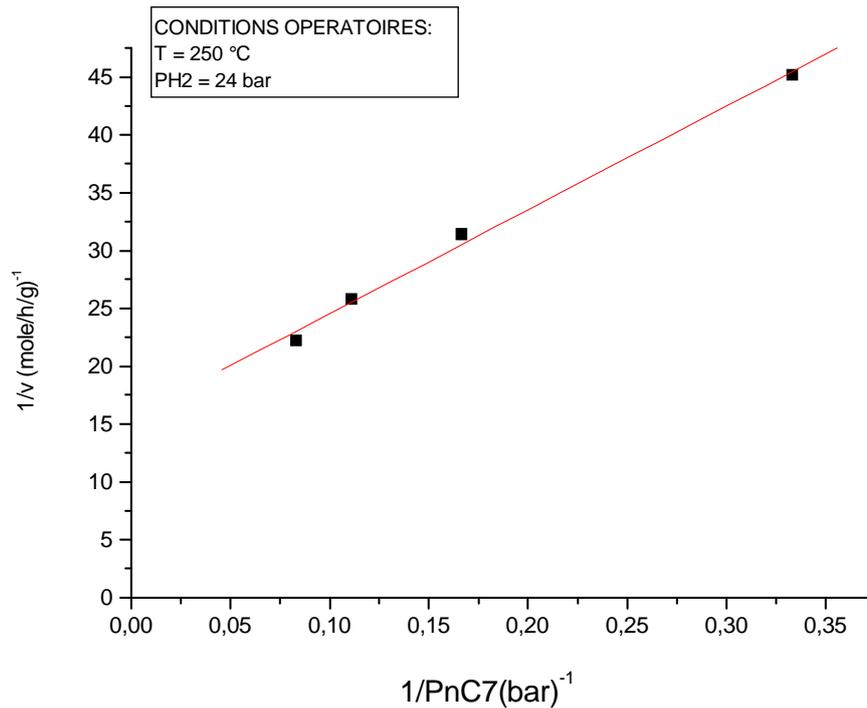


Figure 2.7 Variation de l'inverse de la vitesse globale en fonction de l'inverse de la pression de n-heptane.

### 2.2.2 Influence de la pression d'hydrogène

L'étude de l'effet de la pression partielle d'hydrogène sur la cinétique de la réaction d'isomérisation a été effectuée par simulation des résultats des tests catalytiques effectués en présence d'un catalyseur 0,3% Pt/H-mordénite de rapport  $Si/Al^{IV} = 10$ , sous les conditions opératoires suivantes :  $T = 250^{\circ}C$ ,  $P_{nC7} = 6$  bar et pression partielle de  $P_{H2}$  variant de 12 à 24 bar, (Fig 2.8). Durant ces tests, il apparaît clairement que la vitesse de la réaction évolue négativement avec la pression partielle d'hydrogène.

L'exploitation de ces résultats est réalisée par le tracé de  $1/v$  en fonction de  $P_{H2}$  (Fig 2.9). On constate alors un alignement convenable des points expérimentaux. Le coefficient de corrélation étant proche de l'unité ( $r=0,99459$ ). Ceci nous permet d'obtenir l'équation cinétique suivante:

$$\frac{1}{v} = 1,30 P_{H2} \quad (B)$$

$v$  est exprimée en  $\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$

$P_{nC7}$  en bar

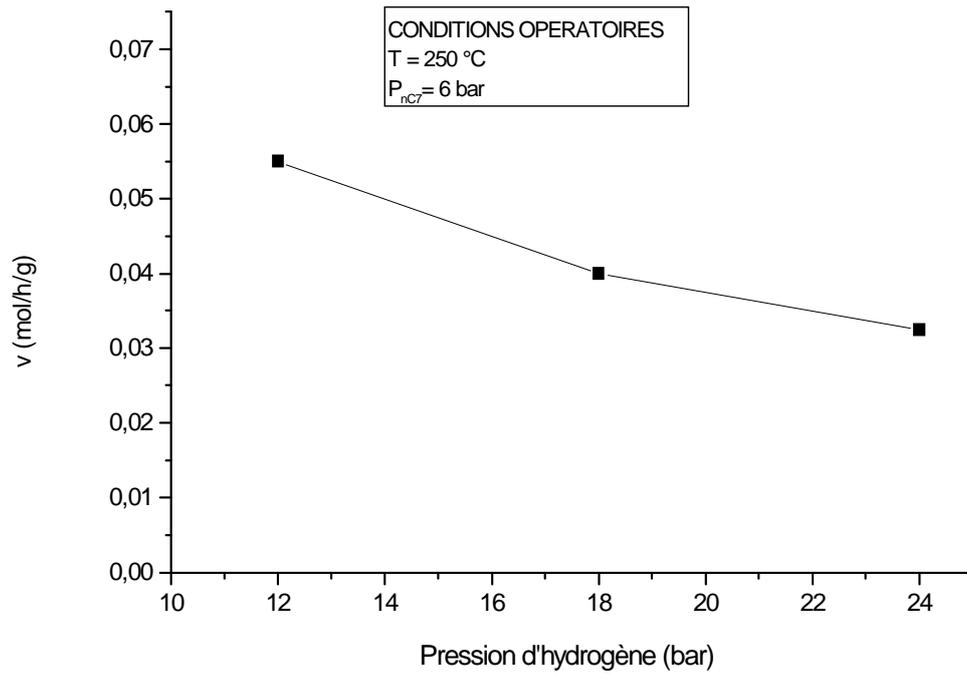


Figure 2.8 Variation de la vitesse de réaction globale en fonction de pression d'hydrogène.

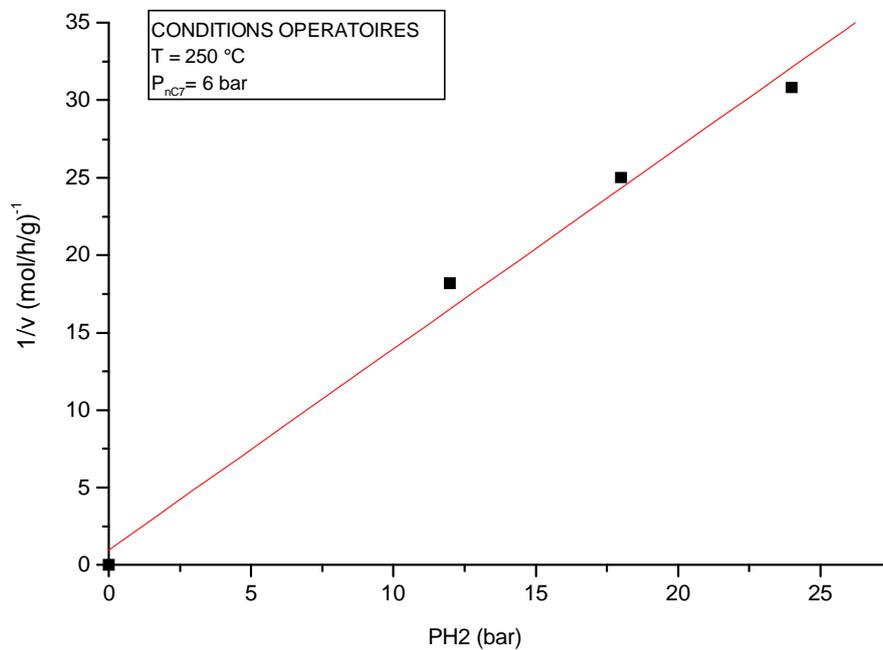


Figure 2.9 Variation de l'inverse de la vitesse globale en fonction de la pression d'hydrogène.

La comparaison des deux équations théoriques [2.2.8], (2.2.9) d'une part et les 2 équations numériques précédentes (A), (B) permettent de dégager trois nouvelles équations :

$$\frac{P_{H_2}}{K_1 K_2 k_3 C_{H^+} C_{nC7m} K_L} = 89,67812$$

$$\frac{P_{H_2}}{K_1 K_2 k_3 C_{H^+} C_{nC7m}} = 15,56991$$

$$\frac{1}{K_1 K_2 k_3 K_L C_{H^+} C_{nC7m} P_{nC7}} + \frac{1}{K_1 K_2 k_3 C_{H^+} C_{nC7m}} = 1,30$$

L'exploitation de ces équations permet d'avoir :

$$K_1 K_2 k_3 = 0,064$$

$$K_L = 0,174 \text{ bar}^{-1}$$

## 2<sup>ème</sup> Approche

D'après l'expression de la vitesse suivante :

$$v = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot k_3 \cdot C_{H^+} \cdot C_{nC7m} \cdot K_L \cdot P_{nC7}}{P_{H_2} (1 + K_L P_{nC7})}$$

- on a pour  $P_{H_2}$  constant :

$$v = \frac{a \cdot P_{nC7}}{b P_{nC7} + c}$$

a	0,26282
b	3,815
c	25,54025

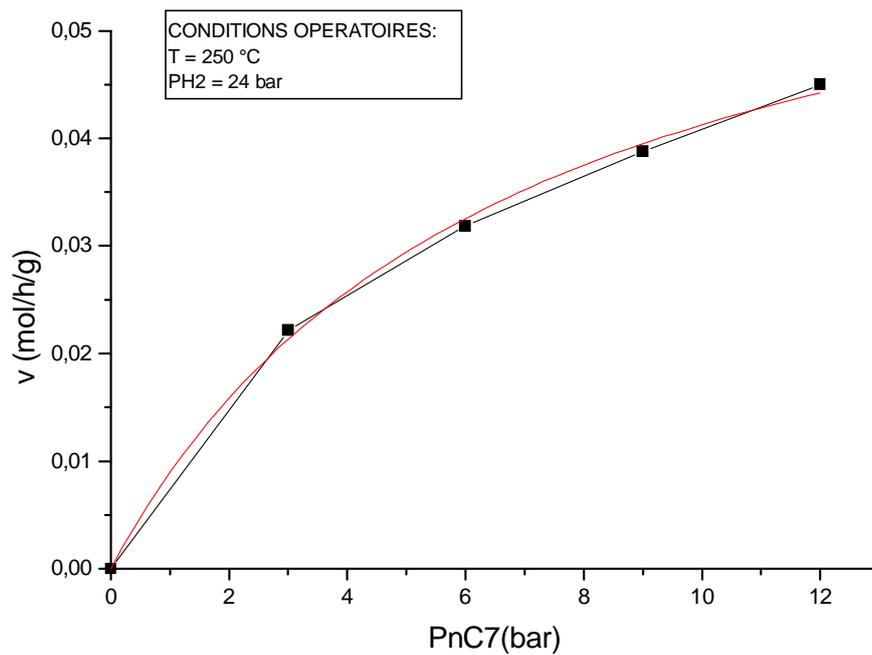


Figure 2.10 Variation de vitesse de la réaction d'isomérisation en fonction de pression d'hydrocarbure, comparaison entre le modèle théorique (noire) et les valeurs expérimentales (rouge).

Donc :

$$a = K_1 K_2 k_3 C_{H_+} C_{nC7m} K_L = 0,26282 \quad -1-$$

$$b = P_{H_2} K_L = 3,815 \quad -2-$$

$$c = P_{H_2} = 25,54025 \quad -3-$$

D'après ces 3 équations on obtiendrait :

$$K_L = 0,160 \text{ bar}^{-1}$$

$$K_1 K_2 k_3 C_{H_+} C_{nC7m} = 1,6539$$

- on a pour  $P_{nC7}$  constant :

$$v = \frac{a'}{P_{H_2} + b'P_{H_2}}$$

$$a' = 1,44122$$

$$b' = 1,07879$$

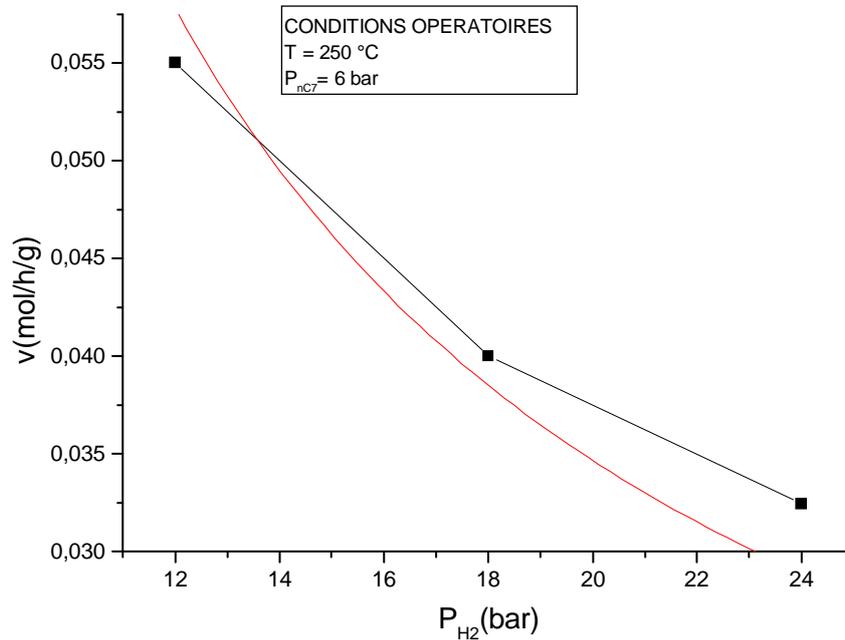


Figure 2.11 Variation de vitesse de la réaction d'isomérisation en fonction de pression d'hydrogène, comparaison entre le modèle théorique (noire) et les valeurs expérimentales (rouge).

Donc :

$$a' = K_1 K_2 k_3 C_{H^+} C_{nC7m} K_L P_{nC7} = 1,44122 \quad -4-$$

$$b' = K_L P_{nC7} = 1,07879 \quad -5-$$

D'après ces 2 équations on obtiennes :

$$K_L = 0,179 \text{ bar}^{-1}$$

$$K_1 K_2 k_3 C_{H^+} C_{nC7m} = 1,33602$$

### 2.2.3 Discussion

Les résultats obtenus dans l'étude de l'effet de la température, puis ceux obtenus lors de l'étude des effets des pressions partielles de normal-heptane et d'hydrogène, sur la cinétique de la réaction d'isomérisation convergent et semblent se compléter, dans une logique tout à fait en accord avec l'hypothèse d'un schéma de transformation bifonctionnelle. Ce modèle implique le passage par une oléfine intermédiaire créée sur site métallique, qui subit successivement protonation, puis réarrangement de squelette sur site acide.

Le modèle cinétique élaboré sur cette hypothèse permet dans une première approche, de vérifier un alignement des points expérimentaux aussi bien pour  $1/v = f(1/P_{nC7})$ , que pour  $1/v = f(P_{H2})$ , donnant des valeurs de constantes cinétiques :

$$K_1K_2k_3 = 0,064 \quad \text{et} \quad K_L = 0,174 \text{ bar}^{-1}.$$

L'exploitation de ces résultats montre dans la seconde approche que les paramètres calculés s'intègrent convenablement dans les formes simplifiées de l'expression de vitesse obtenues par fixation de l'une des variables  $P_{H2}$  ou  $P_{nC7}$  et qui permet de recalculer les coefficients suivants :

- à  $P_{H2}$  (constant) = 24 bar, on obtient :  $K_1K_2k_3C_{H+}C_{nC7m} = 1,65$  et  $K_L = 0,160 \text{ bar}^{-1}$ .
- à  $P_{nC7}$  (constant) = 6 bar, on obtient :  $K_1K_2k_3C_{H+}C_{nC7m} = 1,34$  et  $K_L = 0,179 \text{ bar}^{-1}$ .

On constate alors que les valeurs de constantes apparentes sont tout à fait comparables, ce qui permet alors d'estimer une valeur moyenne du produit :  $C_{H+}C_{nC7m} = 23,359$ .

Ces résultats inédits confirment le schéma bifonctionnel d'isomérisation du normal-heptane sur ce type de catalyseurs.

### 3 CONCLUSIONS

A l'issue de cette étude théorique par simulation des résultats de la littérature [3,66], concernant la cinétique de la réaction d'isomérisation du normal-heptane en présence de différents catalyseurs zéolithiques bifonctionnels, il ressort que :

- Concernant l'influence de la température :

L'analyse de l'effet de la température entre 220 et 350°C [3], a permis de déterminer les valeurs d'énergie d'activation comprises entre 112,5 et 148,6 KJ/mol. Ces valeurs d'énergies d'activation calculées selon l'équation d'Arrhenius sont dans l'ensemble en bon accord avec les valeurs observées pour des catalyseurs opérant par un mécanisme bifonctionnel. C'est le cas notamment des catalyseurs (ZSM5-40, Beta-30, Y-30). Alors qu'en présence d'autres solides (Mor-35, ZSM12-31), on remarque que les valeurs d'énergies d'activation calculées sont sensiblement plus élevées. Ceci nous amène à penser que sur ces derniers catalyseurs le mécanisme d'isomérisation du nC<sub>7</sub> l'alcane ne serait pas bifonctionnel idéal.

Les valeurs de facteurs préexponentiels calculées sont comprises entre  $5,813 \cdot 10^{10}$  et  $3,253 \cdot 10^{14}$ . Les disparités importantes entre ces valeurs sont probablement dues à l'environnement réactionnel (géométries très différentes des supports zéolithiques).

- Concernant l'influence des pressions partielles de nC<sub>7</sub> et d'hydrogène sur la cinétique de la réaction d'isomérisation :

Les résultats obtenus convergent avec ceux de l'effet de la température et semblent se compléter, en accord avec l'hypothèse d'un schéma de transformation bifonctionnelle, qui implique le passage par une oléfine intermédiaire créée sur site métallique, puis protonée sur site acide où elle subit un réarrangement de squelette (considéré comme étape cinétiquement déterminante).

Le modèle cinétique élaboré sur cette hypothèse a permis en combinant deux approches complémentaires de calculer des valeurs numériques de constantes cinétiques apparentes qui sont respectivement :

1-  $K_1K_2k_3$  Produit des constantes thermodynamiques des équilibres de déshydrogénation, puis de protonation et de la constante cinétique du réarrangement de squelette.

2-  $K_L$  Constante thermodynamique d'adsorption physique du nC7.

3-  $C_H+C_{nC7m}$  Produit des concentrations en sites de protonation libres et en normal-heptane dans les pores de la zéolithe.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] C.R. Marcilly, *Petrole & Techniques* 328 (1986) 12.
- [2] A. Roumegous; Thèse IFP (1978).
- [3] S. Gopal, PhD thesis Bharathiar University (2003), India.
- [4] V. M. KORCHI, thèse de doctorat, Université Pierre & Marie Curie (1995).
- [5] A. H. BAKHA, Mémoire de magister, Université de Boumerdès (1998).
- [6] S.B.Waghmode; PhD thesis, India (2002).
- [7] T.S.R. PRASADO RAO, R.B. BORADE, A.B. HALGORI, *Chem. Express*, 1(12), (1986)709.
- [8] T.W. Chd. Cynthia, G.H. KUEHL, R.M. LAGO, C.D. CHANG. *J. Catal*, 93 (2), 451(1985).
- [9] R.N. MESHRAM, *J. Chem. Tech. Biot*; 37(2), 111 (1987).
- [10] A.V. KUCHEROV, A.A. SLINKIN, D.A. KONDORAT, *J. Md. Catal*; 37(1), 107 (1986).
- [11] N. Gourine; Mémoire de magister (2003) Université de Boumerdès.
- [12] B.A. Dadachev & S.E. Mamedov; *Neftkim*, 20 (1980) 655.
- [13] J. Scherzer; *ACS, symp. Series*, 248 (1983) 157.
- [14] F. Raatz, E. Freund & C. Marcilly; *Farad. Trans I*, 81 (1985) 299.
- [15] D.G. Blackmond, J.G. Goodwin & J.E. Lester; *J. Catal*; 78, 34 (1981).
- [16] A. Corma, V. Fornes, A. Martinez, F. Melo & O. Pallota; Symposium ; « Innovation in zeolite Materials Science », Proceedings, Niewpoort, Belgique (1987).
- [17] T.J. Weeks, H.F. Hillery & A.P. Bolton; *J.C.S. Farad. Trans I*, 71 (1975) 2051.
- [18] B.H. HA, J. Guidot & D. Barthomeuf ; *J.C.S. Fared. Trans I*, 75 (1979) 1245.
- [19] R. Beecher, A. Voorhies & P. Eberly; *I.E.C. Prod. Res. Dev*; 7 (1968) 203.

- [20] J. Scherzer; *J. Catal.*; 54, 285 (1978).
- [21] G.T. Kerr; *J. Phys. Chem.*; 72, 2594 (1968).
- [22] F. Ser, A. Macedo & F. Raatz; *Résultat I.F.P.*
- [23] H.K. Beyer & I.M. Belenykaya; in "Catalysis by zeolite", (B. Imelik et al Eds), Elsevier, Amsterdam (1980) 203.
- [24] D. Barthomeuf; *Mat. Chem. Phys.* 17, 49 (1987).
- [25] W.M. Meier; and Olson, D.H; *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3rd ed; Butterworth-Heinemann, London (1992).
- [26] R.A. Van Santen; G.J. Kramer; and W.P.J.H. Jacobs; *Theory of Brønsted acidity in zeolites*. In: Joyner, R.W; and van Santen, R.A. (eds) *Elementary reaction steps in heterogeneous catalysis*. Kluwer Academic Publishers, 113 (1993).
- [27] A. Redondo; and Hay, P.J; *J. Phys. Chem.* 97, 11754 (1993).
- [28] J.A. Rabo; and Gajda, G.J; *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 31, 385 (1990).
- [29] G.J. Kramer; and van Santen, R.A; *J. Am. Chem. Soc.* 115, 2887 (1993).
- [30] F. Gauw; "Kinetic Studies of Alkane Hydroisomerization over Solid Acid Catalysts" Thesis, Tech. Univ of Eindhoven Eds, Eindhoven 2002.
- [31] H.G. Karge; *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65, 133 (1991).
- [32] J. Scherzer; *ACS Symp. Ser.* 48, 157 (1984).
- [33] F. Lonyi; and Lunsford, J.H; *J. Catal.* 136, 566 (1992).
- [34] R. Carvajal; Chu, P.-J; and Lunsford, J.H; *J. Catal.* 125, 123 (1990).
- [35] M. Huang; and Kaliaguine, S; *Catal. Lett.* 18, 373 (1993).
- [36] P. Gallezot & G. Bergeret; *Stud. Surf. Sci. Catal.*; 12 (1982) 167.
- [37] A. Corma, P. Reyes & J. A. Pajares; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 18 (1981) 79.
- [38] J. E. Benson & M. Boudart; *J. Catal.* ; 4, 704 (1965).
- [39] P. Gallezot, A. Alarcon-Diaz, J.A. Dalmon, A.J. Renouprez et B. Imelik; *J. Catal.* 39, 334 (1975).

- [40] R.A. Dalla Betta & M. Boudart; Proc. 5th Int. Cong. Catal; 2 (1973) 1329. North Holland Pub.Co.
- [41] G.R. Wilson & W.K. Hall; Ibid, 17 (1970) 190.
- [42] G. Braun, F. Fetting, E. Gallei & J. Rosch; Chem. Eng. Tech; MS 838/80 (Traduction IFP).
- [43] F. Ribeiro & G. Marcilly ; « Catalysis by zeolites », Elsevier Pub. Co; Amsterdam (1980) 319.
- [44] P. Gallezot, I. Muttin, G. Dalmai-Imelik & B.Imelik; J. Microsc. Spectrosc. Electron; 1 (1976) 1.
- [45] E.A. Lombardo, T.R. Gaffney & W.K. Hall; Proc. 9th Int. Cong. Catal; I (1988) 412.
- [46] L.A. Pines, P.J. Maher & W.A. Wachter; J. Catal; 85, 466 (1984).
- [47] J.R. Anderson, M. R.Avery; J. Catal; 5, 446 (1966).
- [48] Y. Barron, G. Maire, D. Cornet, J.M. Mullet et F.G. Gault; J. Catal ; 2, 152 (1963).
- [49] J.H. Sinflet; J. Catal; 29, 808 (1973).
- [50] H. Pines; «The chemistry of catalytic hydrocarbon conversion », Acad. Press New York (1980).
- [51] M. Daage & F. Fajula ; J. Catal; 81, 394 (1983).
- [52] F. Chevalier, M. Guinet & R. Maurel; Proc. 6th Int. Cong. Catal; G.C Bond & al Eds, Chem. Soc. London (1977) 478.
- [53] P.B. Weisz; Adv. Catal; 13 (1962) 137.
- [54] P.A. Jacobs, J.B. Uytterhoeven, M. Steijns, G. Froment & J. Weitkamp ; Proc. 5th Int. Conf. On Zeolites, Naples; L.V.C. Rees Eds London.
- [55] J.J. Garcia; thèse, Université de Poitiers (1974).
- [56] F. Garin et F.G. Gault; J. Am. Chem. Soc; 97 (1975).
- [57] F. Chevalier; Thèse, Université de Poitiers (1979).
- [58] V. Fouché; Thèse, Université de Poitiers (1989).

- [59] F. Ribeiro, C. Marcilly & M. Guisnet; J. Catal., 78, p267 et 275 (1982).
- [60] R. Beecher & A. Voorhies; I.E.C. Prod. Res. Dev; 8 (1969) 366.
- [61] J.J. Spivey & P.A. Bryant; IEC Prod. Des. Dev; 21 (1982) 750.
- [62] G.B. Martin & G.F. Froment; Chem. Eng. Sci; 37 (1982) 759.
- [63] M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto et G. Perot; Catal. Today, 1 (1987) 415.
- [64] C.V. Hidalgo, H. Itoh, T. Hattori, M. Niwa et Y. Murakani; J. Catal; 85, 362 (1984).
- [65] G. Giannetto; Thèse, Université de Poitiers (1985).
- [66] M. Belloum, thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (1990).
- [67] J. Vidal Thermodynamique. Méthodes appliquées au raffinage & au génie chimique, Technip, Vol. 2 (1974).
- [68] D.R. Stull, E.F. Westrum et G. Sinke The chemical thermodynamics of organic compounds. Ed. Mac Graw Hill, New York (1967).
- [69] <http://www.che.nthu.edu.tw/> (2006).
- [70] A.Corma, Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. Chem. Rev.1995, 95, 559-614.

PARTIE III :  
CALCULS QUANTIQUES:  
RESULTATS & DISCUSSIONS

## 1 INTRODUCTION

Le travail que nous avons réalisé par la méthode de chimie quantique est basé sur l'idée de rechercher les intermédiaires (états de transitions) dans le but d'identifier ces entités intermédiaires.

On s'intéresse à savoir ce qui se produit entre la formation de normal-carbocation et l'aboutissement d'un carbocation isomérisé plus stable.

On va étudier le réarrangement du squelette d'un intermédiaire oléfinique protoné sur site acide dans le but d'élucider les états de transitions possibles.

## 2 PRINCIPE DES CALCULS

Les techniques de calculs de chimie quantique sont parmi les principales méthodes qui permettent de déterminer la géométrie d'une molécule [1,2]. Les informations que ces méthodes peuvent apporter concernant la structure moléculaire sont de deux sortes :

-Qualitatives : forme générale et symétrie d'une molécule.

-Quantitatives : positions relatives de tous les atomes dans une molécule, moment dipolaire, polarisabilité, angles, longueur de liaison, angle de torsion et énergie relative des conformations.

Ce type de calculs est généralement associé à des expériences menées en phase gazeuse où les molécules ne subissent aucun phénomène de solvation [3,4]. Les techniques de calculs ont une propriété avantageuse, ils permettent d'isoler les processus chimiques, en particulier les entités ayant une durée de vie trop courte pour être observées comme, par exemple, les états de transition [5].

Le calcul des propriétés physico-chimiques d'une molécule est théoriquement possible, à travers la résolution de l'équation de Schrödinger.

$$H\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Pour les systèmes moléculaires de  $n$  électrons, cette équation ne peut être résolue qu'avec un certain nombre d'approximations.

### 3 METHODES DE CALCULS

Les méthodes de calculs de chimie quantique sont les méthodes ab-initio et semi-empirique et DFT.

#### 3.1 Les méthodes semi-empiriques

Les méthodes semi-empiriques ont pour principe de considérer que les électrons de la couche de valence de chaque atome, et de négliger les calculs des intégrales rendant compte du recouvrement des orbitales entre elles [6]. Ces approximations sont alors compensées par la mise en jeu de grandeurs physiques expérimentales, la précision de ces méthodes dépend de la qualité des paramètres prise en compte.

Si les méthodes semi-empiriques perdent de précision par rapport aux méthodes ab-initio, elles nécessitent des temps de calculs plus court (souvent de l'ordre de quelques minutes) ce qui permet leur application à des systèmes pouvant comporter un nombre important des atomes. Les méthodes semi-empiriques employées au cours de cette étude sont AM1 (*Austin Method 1*) et PM3 (*Parametric Method 3*) [7].

Ces méthodes ont tout un objectif commun qui est de réduire le nombre des intégrales biélectroniques, elles sont toutes fondées sur les approximations suivantes :

- La base d'orbitales utilisée est constituée par des orbitales de Slater de la couche de valence.

- Les intégrales de recouvrement sont négligées dans la résolution des équations SCF.

### 3.2 Les méthodes ab-initio

Les méthodes ab-initio prennent en compte la totalité des électrons mis en jeu par chaque atome, c'est pour lesquelles des informations supplémentaires ne sont nécessaire pour parvenir aux résultats.

Toutefois, si elles donnent des résultats précis, ces méthodes ont pour inconvénient de nécessiter des temps de calculs trop longs (de l'ordre de plusieurs heures), leur application est donc limitée à des systèmes comportant un nombre peu d'atomes.

La précision des résultats obtenus dépend de la base choisie, cette dernière présente les qualités de la description des orbitales atomiques.

## 4 TYPES DE CALCULS

Plusieurs procédures peuvent être suivies au cours des calculs ab-initio et semi-empiriques, pour cette étude nous avons choisi les procédures suivantes :

### 4.1 Calculs d'optimisation de la géométrie

Il est préférable pour une investigation détaillée d'un parcours chimique de connaître la géométrie moléculaire, par les outils déjà mentionnés il est maintenant possible de calculer l'énergie totale du système moléculaire avec ses paramètres géométriques spécifiques à une symétrie moléculaire bien définie.

Le procédé d'optimisation de la géométrie commence par un ensemble de coordonnées qui décrit la géométrie de départ, puis le calcul cherche à trouver un nouveau jeu de coordonnées qui présente la géométrie de l'énergie minimale [1].

La géométrie d'équilibre représente une configuration moléculaire stable du système, elle est associée à un point stationnaire sur la surface d'énergie potentielle (PES).

C'est toujours une bonne idée d'effectuer un calcul d'optimisation de la géométrie par une base minimale avant de passer à la base particulière du problème<sup>4</sup>, ce qui donne à l'optimisation une bonne efficacité.

#### 4.2 Calcul de point simple (*single point*)

Ce procédé calcul l'énergie, la fonction d'onde et d'autres propriétés à une géométrie simple fixe, il est habituellement fait au début de l'étude d'une molécule pour identifier la géométrie et la symétrie. Il est aussi fréquemment utilisé après une optimisation de la géométrie.

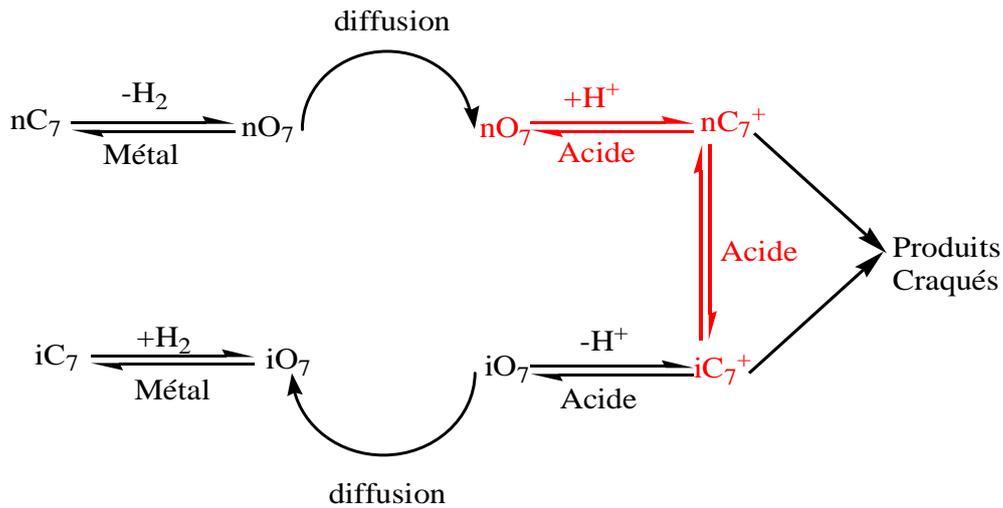
#### 4.3 Recherche de l'état de transition.

La recherche de l'état de transition consiste à trouver un maximum d'énergie le long des coordonnées de réaction sur la surface d'énergie potentielle, ce point décrit le changement de la configuration du réactif au produit, il caractérise la structure de transition, cette dernière présente une première dérivée de l'énergie égale à zéro comme pour l'optimisation et la deuxième dérivée de l'énergie (matrice hessienne) présente une et seulement une valeur négative [8,9].

Selon la description faite par Weisz, l'isomérisation bifonctionnelle de paraffines (n-heptane) passe par les étapes suivantes :

---

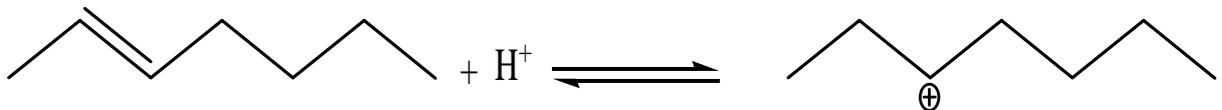
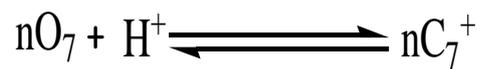
<sup>4</sup> Voir annexe 3

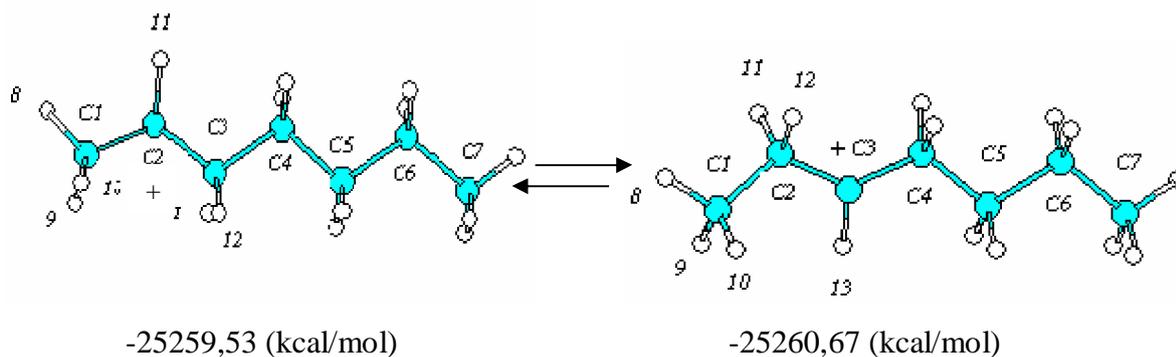


nC7 : normal-heptane, nC<sub>7</sub><sup>+</sup> : normal-carbocation, nO<sub>7</sub> : normal-heptène,  
iC<sub>7</sub> : isoheptane, iC<sub>7</sub><sup>+</sup> : isocarbocation, iO<sub>7</sub> : isoheptène.

Les étapes élémentaires envisagés lors de l'isomérisation du n-heptane peuvent être détaillées comme suit :

- ♣ Protonation des intermédiaires n-oléfines sur les sites acides de Bronsted, pour donner lieu à la formation d'ions carbénium :





N.B: insaturation entre les carbones C2-C3 (une double liaison pour nO<sub>7</sub>).

Etat de transition

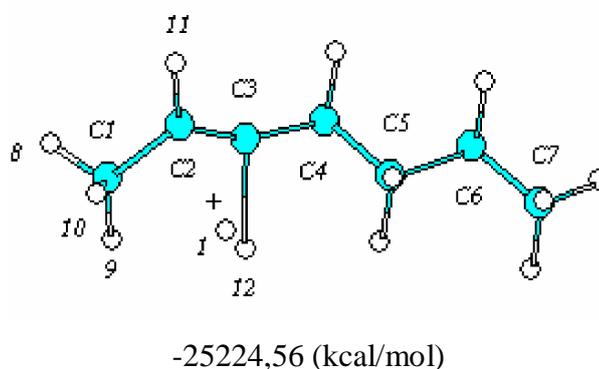


Figure 3.1 Les énergies totales dans la protonation de nO<sub>7</sub>.

L'interaction de nO<sub>7</sub> avec H<sup>+</sup> est donnée clairement dans la (Fig 3.1), la barrière nécessaire dans ce cas est égale à 34,97 Kcal/mol.

Tableau 3.1 Les principaux paramètres géométriques dans la protonation de nO<sub>7</sub> et leur état de transition

	Longueur de liaison (Å)	
	État initial	État de transition
C1-C2	1,44	1,47
C2-H <sup>+</sup>	2,12	2,44
C2-C3	1,44	1,31
C3-C4	1,51	2,11
C4-C5	1,51	1,51
C3-H12	1,14	1,77

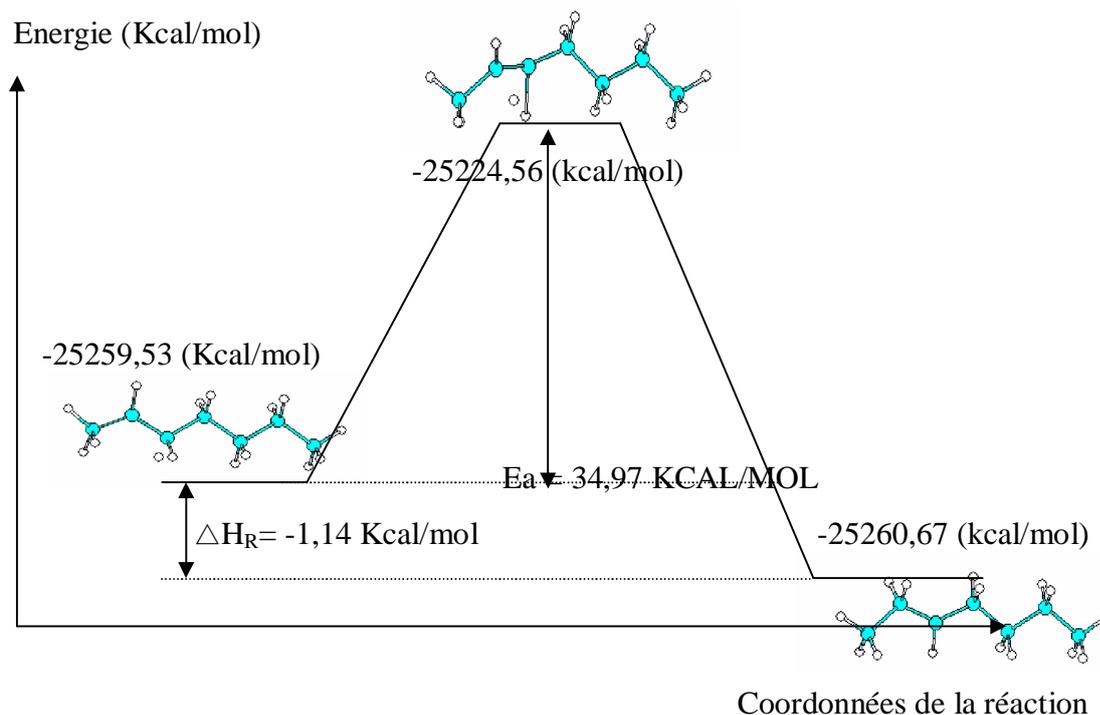
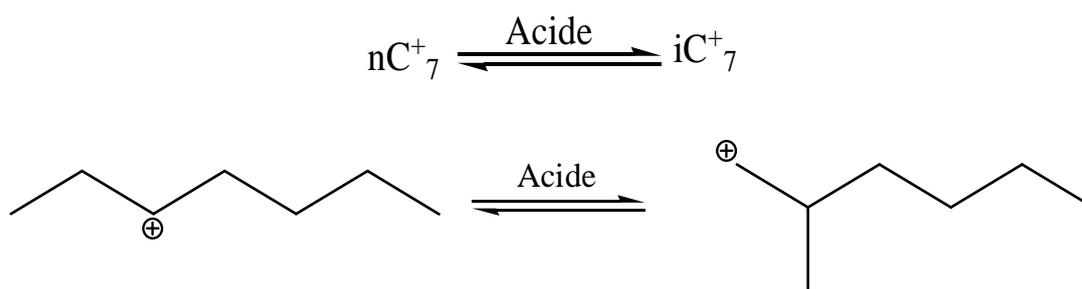


Figure 3.2 les énergies en fonction de coordonnées de la réaction (la protonation de  $nO_7$ ).

- ♣ Le travail s'est focalisé sur le réarrangement de l'oléfine protonée sur un site acide. Le chemin réactionnel qui est proposé : c'est le Shift de méthyl.



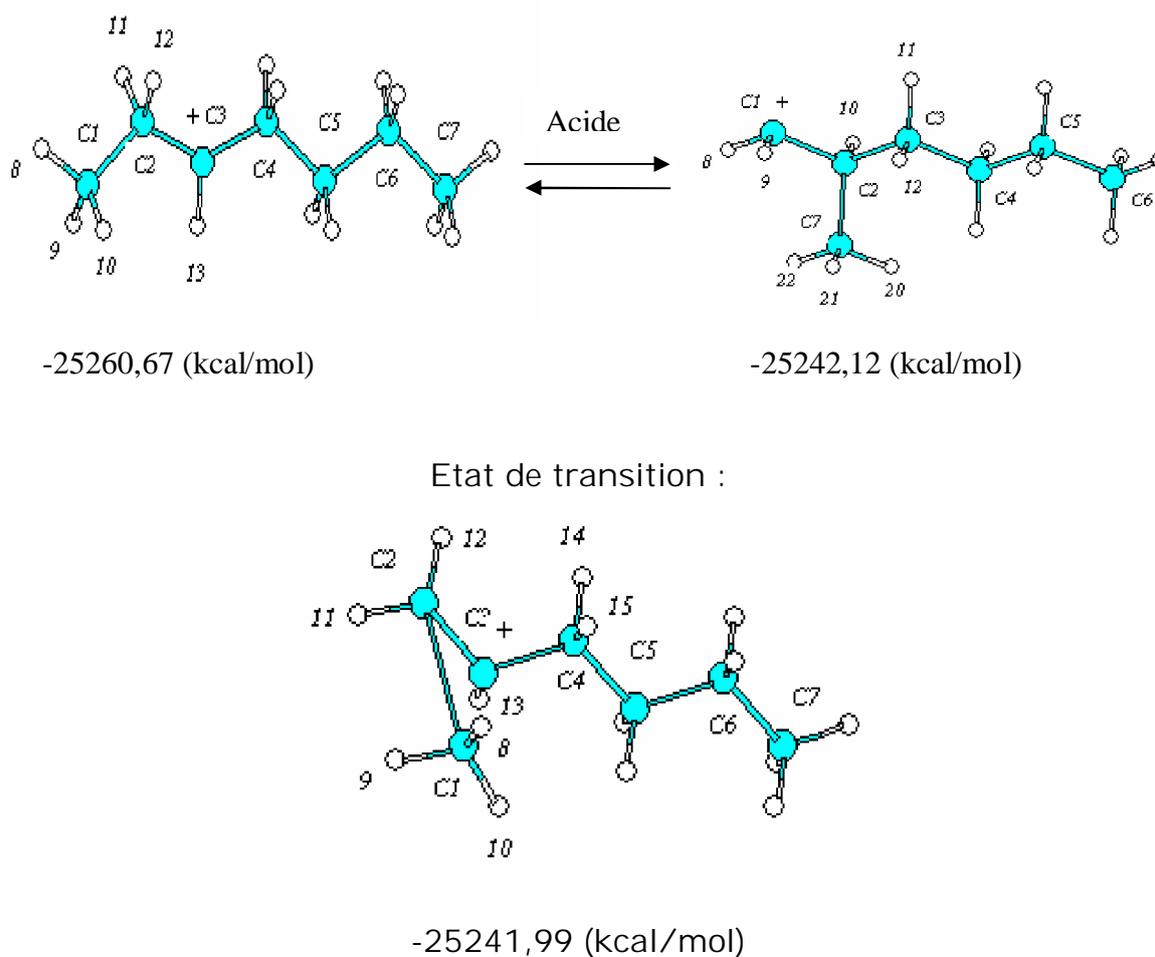


Figure 3.3 Les énergies totales dans le réarrangement de l'oléfine protonée (shift de méthyl).

Le réarrangement de l'oléfine protonée sur le site acide est représenté sur la (Fig 3.3), la barrière nécessaire dans ce cas est égale à 18,68 Kcal/mol.

Tableau 3.2 Les principaux paramètres géométriques de nC<sub>7</sub><sup>+</sup> et leur état de transition (shift de méthyl)

	Longueur de liaison (Å)	
	État initial	État de transition
C1-C2	1,51	2,49
C1-C3	2,48	1,51
C2-C3	1,44	1,42
C3-C4	1,44	1,51
C4-C5	1,51	1,51
C5-C6	1,51	1,51
C6-C7	1,51	1,51

On constate que la liaison C1-C2 initialement de longueur 1,51 Å s'allonge dans l'état de transition pour atteindre une distance 2,49 Å, cela implique sa coupure, tandis que les carbones C1 et C3 initialement non liés se rapproche jusqu'à atteindre une distance de 1,51 Å pour former une liaison.

Energie (Kcal/mol)

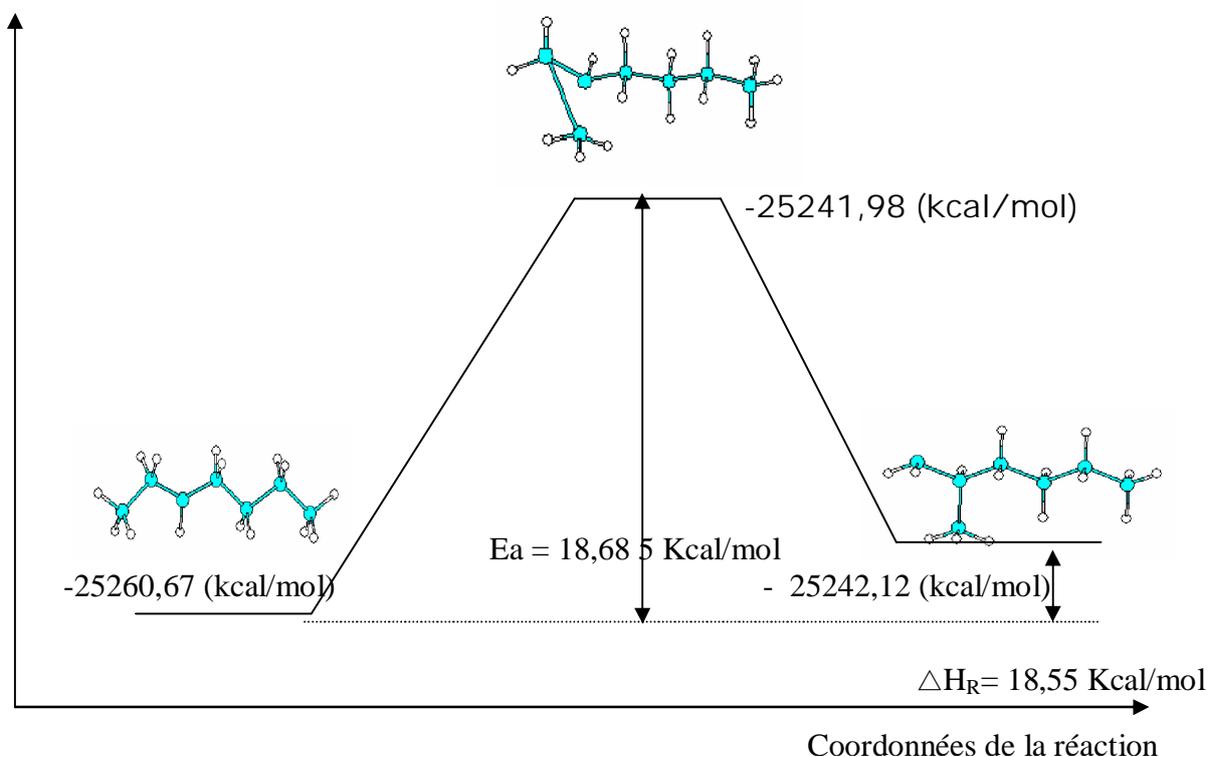


Figure 3.4 les énergies en fonction de coordonnées de la réaction.  
[ le réarrangement de l'oléfine protonée (shift de méthyl) ].

- ♣ Le travail ici représente le réarrangement de l'oléfine protonée sur un site acide. Le chemin réactionnel qui est proposé : c'est le Shift de propyl.

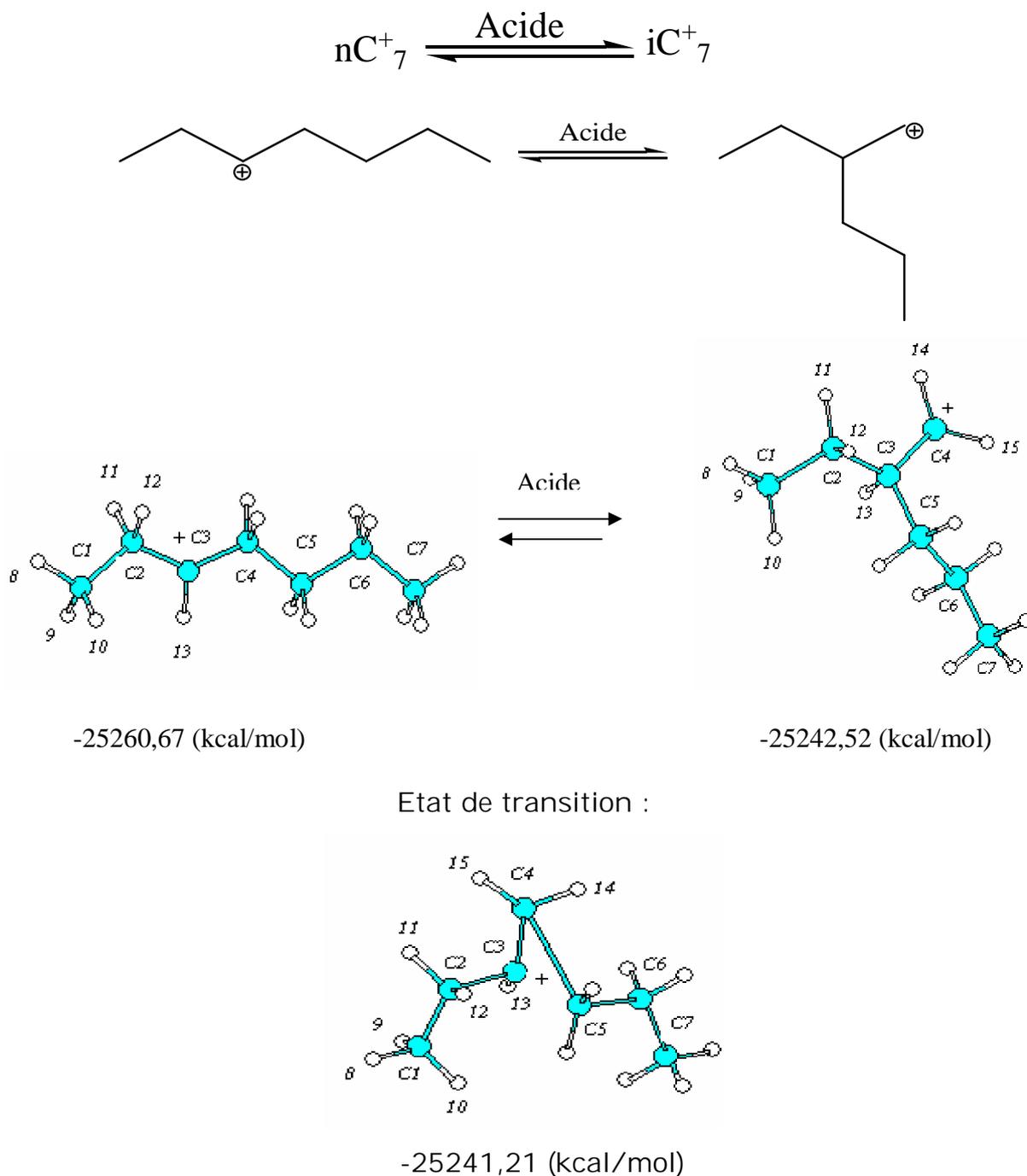


Figure 3.5 Les énergies totales dans le réarrangement de l'oléfine protonée (shift de propyl).

Le réarrangement de l'oléfine protonée sur le site acide est représenté sur la (Fig 3.5), la barrière nécessaire dans ce cas est égale à 19,46 Kcal/mol.

Tableau 3.3 Les principaux paramètres géométriques de  $nC_7^+$  et leur état de transition (shift de propyl).

	Longueur de liaison (Å)	
	État initial	État de transition
C1-C2	1,51	1,51
C2-C3	1,44	1,51
C3-C4	1,44	1,42
C3-C5	2,49	1,53
C4-C5	1,51	2,49
C5-C6	1,51	1,51
C6-C7	1,51	1,51

Les calculs montrent que la liaison C4-C5 d'une longueur initiale de 1,51 Å s'allonge dans l'état de transition pour atteindre une distance 2,49 Å, qui implique la coupure de cette liaison. En même temps les carbones C3 et C5 initialement non liés ont tendance à se rapprocher jusqu'à atteindre une distance de 1,53 Å pour former une liaison covalente.

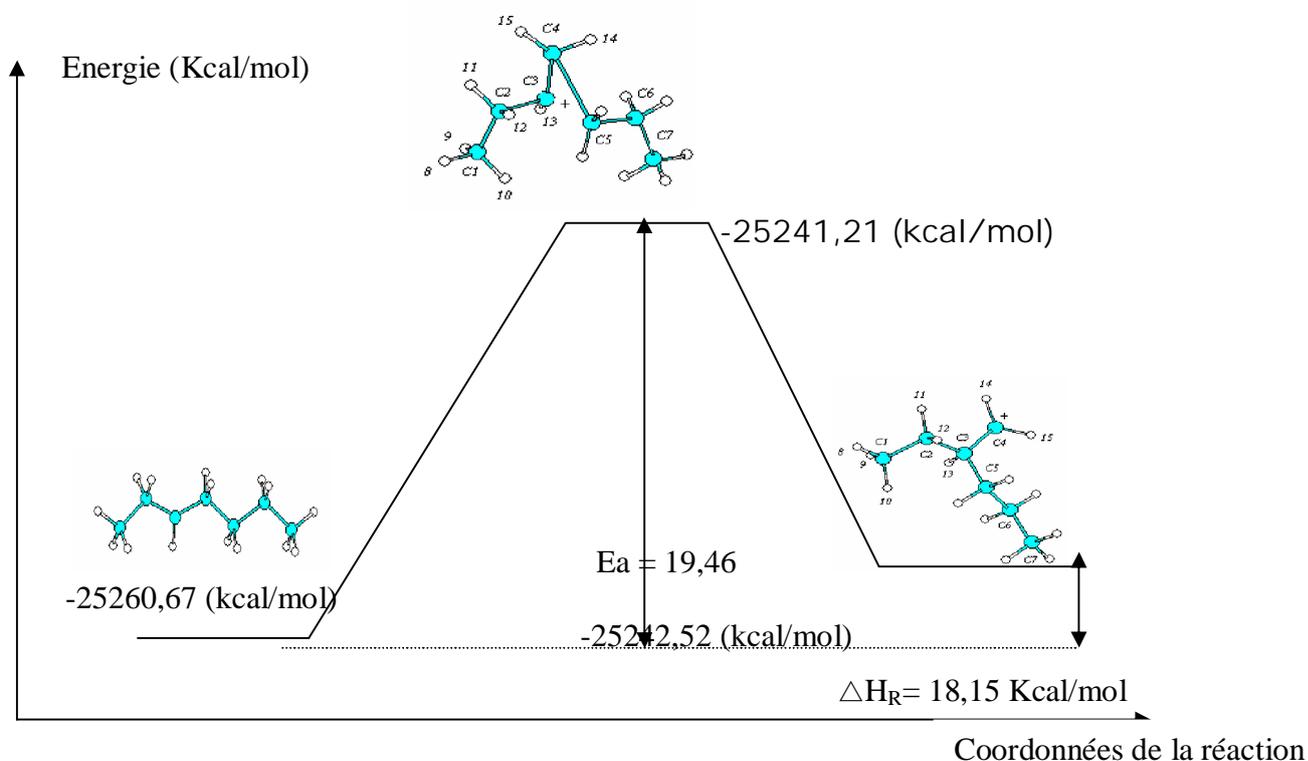


Figure 3.6 les énergies en fonction de coordonnées de la réaction. [ le réarrangement de l'oléfine protonée (shift de propyl) ].

## 5 Résultats des calculs

Le tableau suivant résume les énergies totales des molécules précédentes en Kcal/mol à l'état initial, à l'état de transition, à l'état final, la barrière d'énergie et l'enthalpie de réaction ( $\Delta H_R$ ). Ces paramètres sont calculés au niveau AM1.

	nO <sub>7</sub> + H <sup>+</sup>	nC <sub>7+</sub> (shift de méthyl)	nC <sub>7+</sub> (shift de propyl)
E <sub>I</sub> (Kcal/mol)	-25259,53	-25260,67	-25260,67
E <sub>TR</sub> (Kcal/mol)	-25224,56	-25241,99	-25241,21
E <sub>F</sub> (Kcal/mol)	-25260,67	-25242,12	-25242,52
E <sub>A</sub> (Kcal/mol)	34,97	18,68	19,46
$\Delta H_R$ (kcal/mol)	-1,14	18,55	18,15

Les résultats de calculs montrent que :

- ♣ La première étape (protonation de nO<sub>7</sub>) implique une barrière énergétique importante comparée à celle nécessaire pour le réarrangement de l'oléfine protonée sur le site acide.
- ♣ La première étape est une réaction exothermique par contre le réarrangement de l'oléfine est une réaction endothermique.

## 6 CONCLUSIONS

Notre travail de modélisation a été réalisé par les calculs semi-empiriques au niveau AM1. Cette approche est basée sur l'idée de rechercher les intermédiaires (états de transitions) et d'étudier les différents processus (protonation, réarrangement de squelette,.....).

On observe que :

- ♣ Les résultats des calculs montrent que la première étape (protonation de la normale oléfine  $nO_7$ ) implique une barrière d'énergie relativement importante, comparée à celle nécessaire pour le réarrangement de l'oléfine protonée sur le site acide.
- ♣ Le réarrangement des carbocations passe par un intermédiaire réactionnel qui apparaît durant l'état de transition.
- ♣ Les résultats des calculs montrent que l'isomérisation du  $nO_7$  par shift de méthyl nécessite une barrière énergétique plus faible que celle du shift de propyl. De ce point de vue le réarrangement est plus favorable au shift de méthyl que celui de propyl.
- ♣ La première étape (protonation de l'oléfine) est une réaction exothermique par contre le réarrangement de l'oléfine protonée est une réaction endothermique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Computational chemistry Manual, hypercub, Inc. Publication, (1996)
- [2] M.W.Schmitt, K.K Baldrige, M.S.Gordon, J.H Jensen, K.A.Nguen, S.Su, T.L Windus, J.A Mont.geometry, J.Comput.Chem, 14, (1993).
- [3] J.François Gal, P.Maria, J.Mass Spectrom, vol.36, 699 (2001).
- [4] R.Glaser, G.S.Choy, J.Org.Chem, vol.57, 4967 (1992).
- [5] S.Bouchonnet, Thèse de doctorat de l'Univ Paris XI, Centre D'Orsay, 42, (1993).
- [6] J-L.Rivail, Elément de Chimie quantique a l'usage des Chimistes, Paris, Inter Edition/CNRS, 316, 386, (1989).
- [7] Mjs.Dewar, EG.Zoebisch, E.F.Healy & J.J.P Stewart, J.AM.Chem.Soc, vol.107, 3902, (1985).
- [8] Peter W.Atkins, Chimie physique, De Boeck Université S.a.,Paris, 831, 832, (2000).
- [9] C.Peng, Schlegel, H.B., Israel Journal of Chemistry, vol 33, 188, (1993).

## CONCLUSION GENERALE

Notre travail sur l'étude théorique de la cinétique de l'isomérisation du normal-heptane montre :

1) Dans la partie par simulation des résultats de la littérature [3,66], concernant la cinétique de la réaction d'isomérisation du normal-heptane en présence de différents catalyseurs zéolithiques bifonctionnels, il ressort que :

♣ Concernant l'influence de la température :

L'analyse de l'effet de la température entre 220 et 350°C [3], a permis de déterminer des valeurs d'énergie d'activation selon l'équation d'Arrhenius. Ces valeurs d'énergies d'activation sont dans l'ensemble en bon accord avec les valeurs observées pour des catalyseurs opérant par un mécanisme bifonctionnel. C'est le cas notamment des catalyseurs (ZSM5-40, Beta-30, Y-30), alors qu'en présence d'autres solides (Mor-35, ZSM12-31), on remarque que les valeurs d'énergies d'activation calculées sont sensiblement plus élevées. Ceci nous amène à penser que sur ces derniers catalyseurs le mécanisme d'isomérisation du nC<sub>7</sub> l'alcane ne serait pas bifonctionnel idéal.

Les valeurs de facteurs préexponentiels calculées sont comprises entre  $5,813 \cdot 10^{10}$  et  $3,253 \cdot 10^{14}$ . Les disparités importantes entre ces valeurs sont probablement dues à l'environnement réactionnel (géométries très différentes des supports zéolithiques).

♣ Concernant l'influence des pressions partielles de nC<sub>7</sub> et d'hydrogène sur la cinétique de la réaction d'isomérisation :

Les résultats obtenus convergent avec ceux de l'effet de la température et semblent privilégier une voie bifonctionnelle d'isomérisation, qui implique

le passage par une oléfine intermédiaire créée sur site métallique, puis protonée sur site acide où elle subit des réarrangements de squelette (étape considérée comme cinétiquement déterminante).

2) Concernant la partie simulation par méthode de chimie quantique il apparaît que:

- ♣ Les résultats des calculs montrent que la première étape (protonation de la normale oléfine  $nO_7$ ) implique une barrière d'énergie relativement importante, comparée à celle nécessaire pour le réarrangement de l'oléfine protonée sur le site acide.
- ♣ Le réarrangement des carbocations passe par un intermédiaire réactionnel qui apparaît durant l'état de transition.
- ♣ Les résultats des calculs montrent que l'isomérisation du  $nO_7$  par shift de méthyl nécessite une barrière énergétique plus faible que celle du shift de propyl. De ce point de vue le réarrangement est plus favorable au shift de méthyl que celui de propyl.
- ♣ La première étape (protonation de l'oléfine) est une réaction exothermique par contre le réarrangement de l'oléfine protonée est une réaction endothermique.

# ANNEXES

## Annexe 1. Qu'est ce que l'indice d'octane ?

L'indice mesure la résistance à l'auto-inflammation des carburants à l'origine des " ratés " des moteurs. On l'exprime par un nombre compris entre 0 et 100 correspondant à un mélange particulier de deux hydrocarbures : l'heptane normal doté par convention d'un indice zéro et l'iso-octane très résistant d'indice 100.

L'indice d'octane est obtenu en comparant (dans des conditions normalisées) les propriétés antidétonantes d'un mélange d'isooctane et d'heptane avec le carburant dont l'indice est à déterminer. L'indice d'octane d'un carburant est exprimé par le pourcentage par volume d'iso-octane contenu dans le mélange iso-octane/heptane qui possède les mêmes caractéristiques antidétonantes que le carburant.

Deux mesures d'indice d'Octane permettent de classer la performance des carburants commercialisés en station-service:

- Ø Indice d'Octane Recherche (Research Octane Number - RON) : reflète le comportement d'un carburant dans des conditions d'accélération ou de bas régime moteur.
- Ø Indice d'Octane Moteur (Motor Octane Number- MON) : caractérise la résistance d'un carburant au cliquetis dans des conditions de régime élevé.

De manière générale, l'indice d'octane augmente lorsque:

- la longueur des chaînes carbonées diminue.
- le nombre de chaînes secondaires augmente (pour un même nombre d'atomes de C).
- le nombre de structures cycliques (cycloalcanes et aromatiques) augmente.

L'indice d'octane peut également être amélioré par l'utilisation d'additifs; les composés organométalliques sont les plus efficaces, mais les plus toxiques.

## Annexe 2. Données thermodynamiques de l'isomérisation du normal heptane

Nous avons calculé la distribution des produits d'isomérisation de l'heptane à l'équilibre thermodynamique. Pour ceci nous avons utilisé l'équation générale [67,68] :

$$X = \frac{e^{-\frac{\Delta(G_f^0)_i}{RT}}}{\sum e^{-\frac{\Delta(G_f^0)_i}{RT}}}$$

X = fraction molaire de i.

$\Delta G^0$  = variation standard d'enthalpie libre Kcal/mole.

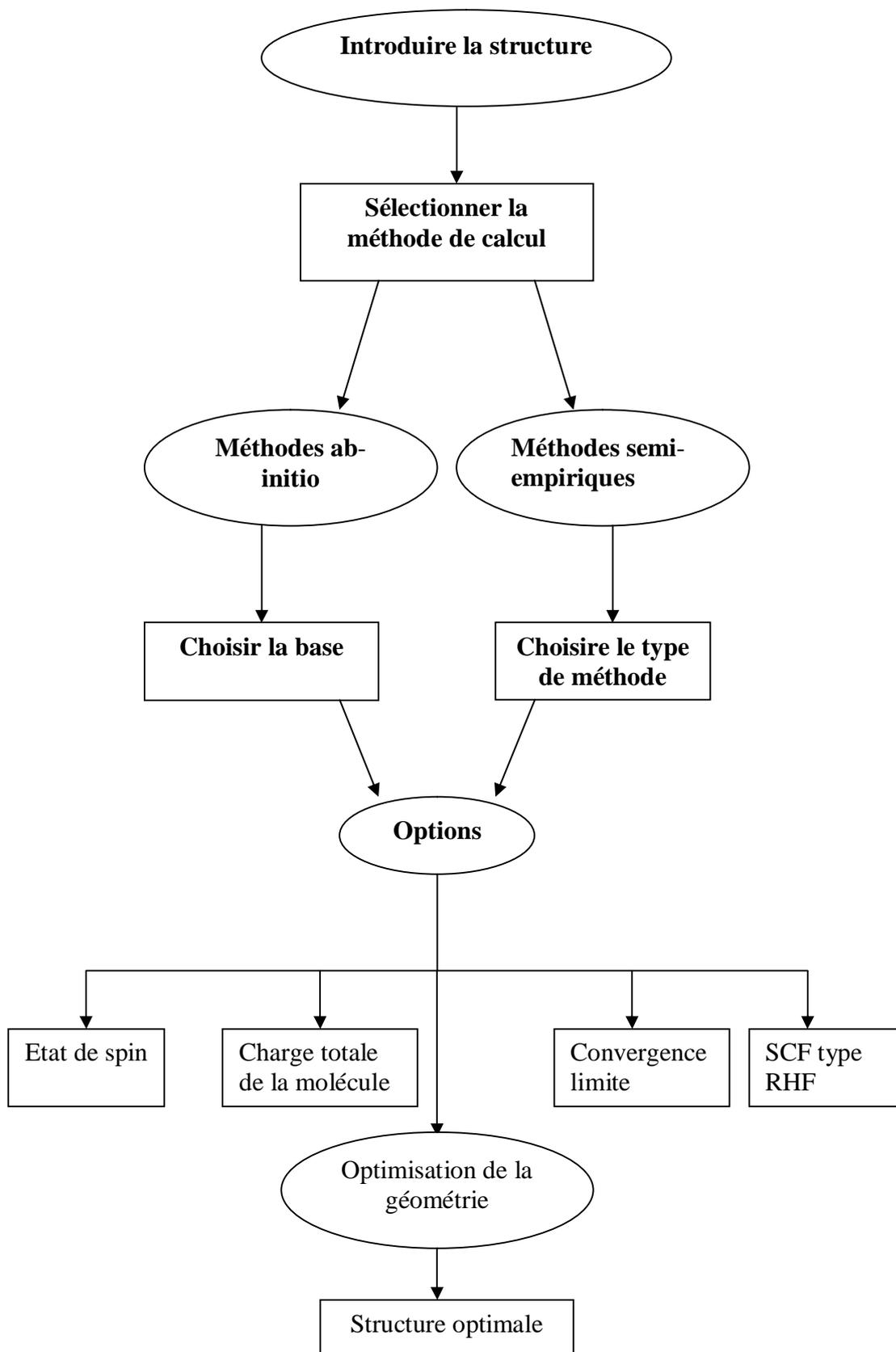
T = température en K.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau suivant :

T(°C)	T(K)	nC <sub>7</sub>	X <sub>e</sub>
220	493	0,087	0,913
230	503	0,091	0,909
240	513	0,095	0,905
250	523	0,099	0,901
260	533	0,102	0,898
270	543	0,107	0,893
280	553	0,112	0,888
290	563	0,115	0,885
300	573	0,118	0,882
310	583	0,122	0,878
320	593	0,126	0,874
330	603	0,129	0,871
340	613	0,132	0,868
350	623	0,135	0,865

### Annexe 3. Exemple d'application

Dans la réalisation des calculs des différentes molécules, la procédure a été effectuée selon le schéma suivant :



## ملخص

إن هذا العمل يحتوي على دراسة نظرية لحركية تفاعل الأزمرة ( التماكب ) لـ الهيبتان- النظامي على محفزات الزيولتيك ثنائية الوظيفة من نوع

Pt/H-zéolithe . استعملنا لإنجاز هذا العمل طريقتين: (1) من ناحية أولى تحليل حركي لتفاعل التماكب بغرض تحديد بطريقة حسابية معاملات الحركية (2) من ناحية أخرى دراسة للحالات الانتقالية التي تظهر خلال تغيير الهيكل الجزيئي لوسيط الأوليفين البروتوني على موقع حمضي للمحفز.

هذا العمل يضم 3 أجزاء:

**الجزء الأول:** مخصص للدراسة المكتبية موضحا حالة المعارف المتعلقة (1) بالطرق الصناعية لأزمرة الألكانات (2) المحفزات ثنائية الوظيفة (3) والتفاعل التماكبي بشقيه الترموديناميكي و الحركي.

**الجزء الثاني:** دراسة نظرية باستعمال التحليل الرقمي للنشاط (التفاعل) التماكبي لجزيء الهيبتان النظامي بدلالة درجة الحرارة و الضغوط الجزئية للهيدروكربون و للهيدروجين, الذي سمح بالتحقق من صلاحية النموذج التماكبي ثنائي الوظيفة, واقتراح معادلة سرعة تتوافق مع النتائج التجريبية مع تحديد معاملات حركية.

**الجزء الثالث:** دراسة للكيمياء الكوانتية باستعمال التحليل الرقمي للحالات الانتقالية بهدف تحديد بعض وسائط التفاعل وطبيعتها الطاقوية.

**كلمات المفتاح:** isomerization, normal-heptane, kinetic parameters, zeolitic bifunctional catalysts, transitions states.

## *SUMMARY*

This work concerns the theoretical study of the kinetics of n-C7 isomerization reaction over different zeolitic bifunctional catalysts (Pt/H-zeolite). For that, two different approaches were employed: (i) on one hand a kinetic analysis of the isomerization reaction which allowed the determination of the reaction kinetic parameters (ii) on the other hand a computational study of the different transition states which appear during the skeleton rearrangements of a protoned olefin on an acid site of the solid catalyst.

This work is presented in three parts:

- first part: devoted has a bibliographical study presenting the state of knowledge relating to (i) the process of isomerization of paraffins, the (ii) bifunctional zeolitic catalysts and (iii) the reaction of isomerization with its thermodynamic and kinetic aspects.
- second part: a study by numerical simulation of the isomerization activity vs the temperature and pressures partial of hydrocarbon and hydrogen, which enabled: (a) the validation of the bifunctional mechanism of n-alkan isomerization, (b) the establishment of a theoretical rate equation in agreement with the experimental results in litterature, (c) the determination of reaction kinetic parameters.
- third part: a quantum study of chemistry per simulation of transitions states allowing the identification of certain reactional intermediaires and their energitic states.

Key words : isomerization, normal-heptane, kinetic parameters, zeolitic bifunctional catalysts, transitions states.

# RÉSUMÉ

Le présent travail porte sur l'étude théorique de la cinétique de la réaction d'isomérisation du normal-heptane sur catalyseurs zéolithiques bifonctionnels du type (Pt/zéolithe acide). Pour cela, deux types d'approches différentes ont été employées : (i) d'une part une analyse cinétique de la réaction d'isomérisation qui a permis de déterminer certains coefficients cinétiques et (ii) d'autre part une étude des états de transitions qui apparaissent lors du processus de réarrangement de squelette d'une oléfine protonée sur site acide du catalyseur.

Ce travail se présente en trois parties :

- première partie : consacrée à une étude bibliographique présentant l'état des connaissances concernant (i) le procédé d'isomérisation des paraffines, (ii) les catalyseurs zéolithiques bifonctionnels et (iii) la réaction d'isomérisation avec ses aspects thermodynamiques et cinétiques.
- deuxième partie : une étude par simulation numérique de l'activité d'isomérisation en fonction de la température et les pressions partielles d'hydrocarbure et d'hydrogène, qui ont permis de vérifier la validité du modèle bifonctionnel d'isomérisation, établissement d'une équation de vitesse en accord avec les résultats de l'expérience puis de déterminer les paramètres cinétiques.
- troisième partie : une étude de chimie quantique par simulation des états de transitions permettant d'identifier certains intermédiaires réactionnels et leurs états énergétiques.

Mots clés : Isomérisation, normal-heptane, paramètres cinétiques, catalyseurs zéolithiques bifonctionnels, état de transition.