

# Sommaire

<b>Préface</b> .....	v
<b>Introduction</b> .....	xv

---

## Chapitre 1 : Les zéolithes : de la synthèse aux applications

<b>1. Histoire des zéolithes</b> .....	1
<b>2. Structure poreuse et sites actifs des zéolithes</b> .....	5
2.1. <i>Structure poreuse [15]</i> .....	5
2.2. <i>Sites actifs</i> .....	6
2.2.1. <i>Catalyse acide sur zéolithes. Sites actifs</i> .....	6
2.2.2. <i>Catalyse d'oxydoréduction sur zéolithes</i> .....	14
2.2.3. <i>Catalyse bifonctionnelle sur zéolithes</i> .....	15
<b>3. Les zéolithes, des catalyseurs intelligents à la base d'une chimie verte</b> ..	15
<b>4. Conclusions</b> .....	20

### Références

---

## Chapitre 2 : Synthèse et modification des zéolithes

<b>1. Synthèse hydrothermale des zéolithes</b> .....	23
1.1. <i>Étapes clés</i> .....	23
1.2. <i>Supersaturation de la solution</i> .....	24
1.3. <i>Nucléation</i> .....	25

1.4. Croissance des cristaux .....	26
1.5. Paramètres déterminant la zéolithisation .....	26
<b>2. Traitements post-synthèse .....</b>	<b>27</b>
2.1. Échange d'ions [6] .....	27
2.2. Désalumination .....	29
2.2.1. Désalumination par des agents non siliciques .....	29
2.2.2. Désalumination par des agents siliciques .....	35

## Références

---

## Chapitre 3 : Caractérisation des catalyseurs zéolithiques

<b>1. Structure zéolithique .....</b>	<b>39</b>
<b>2. Composition globale et composition de la maille élémentaire .....</b>	<b>41</b>
2.1. Composition chimique .....	41
2.2. Composition de la maille élémentaire .....	42
2.2.1. Détermination du rapport Si/Al de charpente .....	42
2.2.2. Formule de la maille élémentaire .....	47
<b>3. Taille et forme des cristallites .....</b>	<b>48</b>
<b>4. Propriétés d'adsorption .....</b>	<b>48</b>
<b>5. Sites d'adsorption .....</b>	<b>51</b>
5.1. Détermination quantitative des concentrations en sites de Brønsted et de Lewis .....	52
5.2. Force des sites acides de Lewis et de Brønsted .....	54
5.3. Catalyseurs bifonctionnels Pt/zéolithe. Dispersion du platine .....	56
<b>6. Conclusions .....</b>	<b>57</b>

## Références

---

## Chapitre 4 : Transformation d'hydrocarbures par catalyse acide sur zéolithes

<b>1. Introduction .....</b>	<b>61</b>
<b>2. Sites acides et activité catalytique .....</b>	<b>62</b>
<b>3. Mécanismes de réaction .....</b>	<b>62</b>
3.1. Généralités .....	62
3.2. Isomérisation squelettale et craquage d'alcènes .....	64

3.3. Réarrangement et craquage d'alcane	66
3.4. Isomérisation, transalkylation et alkylation des hydrocarbures aromatiques [16]	69
4. Conclusions	72

## Références

---

## Chapitre 5 : Sélectivité de forme en catalyse

1. Introduction	75
2. Sélectivité de forme par tamisage moléculaire	76
2.1. Tamisage des molécules de réactif	76
2.2. Tamisage des molécules de produits	78
2.3. Paramètres déterminant la sélectivité par tamisage moléculaire	79
3. Sélectivité liée à la taille des états de transition	80
4. Effet de concentration ou de confinement des molécules dans les micropores	82
5. Autres types de sélectivité de forme	83
6. Catalyse en bouche de pores et sélectivité de forme	84
7. Conclusions	86

## Références

---

## Chapitre 6 : Formation de « coke », désactivation et régénération des zéolithes acides

1. Introduction	89
2. Zéolithes, catalyseurs modèles pour l'étude de la désactivation par le « coke »	90
3. Modes de formation du « coke »	92
3.1. Généralités	92
3.2. Influence des conditions opératoires et des caractéristiques des zéolithes	92
3.2.1. Formation de « coke » à basse température	93
3.2.2. Formation de coke à haute température	95
4. Modes de désactivation	99
4.1. Généralités	99
4.2. Effet désactivant des molécules de « coke »	99
4.3. Modes de désactivation	100
5. Régénération : élimination du « coke »	101

6. Le « coke » a-t-il toujours un effet nocif ? .....	103
7. Conclusion .....	104

## Références

---

## Chapitre 7 : Le craquage catalytique (FCC), unité clé des raffineries

1. L'unité de craquage catalytique (FCC) : un système autothermique, complexe mais flexible .....	111
1.1. Réacteur .....	111
1.2. Séparation des produits .....	111
1.3. Régénération .....	113
1.4. L'équilibre thermique du FCC, base de son fonctionnement .....	113
1.5. Soutirage et ajout de catalyseur .....	114
1.6. Influence de la nature de la charge sur les produits formés .....	114
2. Les catalyseurs de FCC – des formulations en évolution permanente ...	115
2.1. Zéolithe FAU (Y) .....	116
2.2. Matrice .....	117
2.3. Les additifs – Vers plus d'octane et moins de rejets polluants .....	118
2.3.1. Amélioration de l'indice d'octane .....	118
2.3.2. Oxydation totale de CO .....	118
2.3.3. Réduction des émissions de SO <sub>x</sub> .....	119
2.3.4. Passivation du nickel et du vanadium .....	119
3. La chimie du craquage : un nombre incalculable d'étapes interconnectées .....	119
3.1. Formation des carbocations .....	120
3.2. Coupure des liaisons C–C .....	121
3.3. Transfert d'hydrogène .....	122
3.4. Formation de coke .....	124
4. Conclusion .....	125

## Références

---

## Chapitre 8 : Conversion du méthanol en hydrocarbures

1. Schéma réactionnel .....	129
2. Mécanismes des principales étapes réactionnelles .....	132

2.1. Mécanismes de formation de la première liaison carbone-carbone .....	134
2.1.1. Mécanismes par intermédiaires carbènes .....	134
2.1.2. Mécanismes par intermédiaires carbocations .....	135
2.1.3. Mécanismes radicalaires .....	136
2.1.4. Mécanismes par ylures d'oxonium .....	136
2.2. Premier alcène formé .....	137
2.3. Effet autocatalytique .....	137
<b>3. Désactivation des catalyseurs .....</b>	<b>139</b>
<b>4. Les procédés commerciaux .....</b>	<b>140</b>
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>141</b>

## Références

---

# Chapitre 9 : Catalyse bifonctionnelle : applications en hydro-isomérisation et hydrocraquage

<b>1. Introduction .....</b>	<b>145</b>
<b>2. La catalyse bifonctionnelle .....</b>	<b>146</b>
2.1. Mécanisme bifonctionnel .....	146
2.2. Influence des caractéristiques des catalyseurs bifonctionnels sur leur activité, sélectivité et stabilité .....	150
2.2.1. Influence de la « balance » entre les deux fonctions du catalyseur .....	150
2.2.2. Influence de la structure poreuse des zéolithes .....	155
<b>3. L'hydro-isomérisation des alcanes .....</b>	<b>157</b>
3.1. Hydro-isomérisation des n-alcanes C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> .....	157
3.2. Hydro-isomérisation d'alcanes C <sub>7</sub> <sup>+</sup> .....	159
<b>4. Hydrocraquage .....</b>	<b>160</b>
4.1. Configuration des procédés .....	161
4.1.1. Procédé deux étapes .....	161
4.1.2. Procédé en série (ou procédé une étape) .....	161
4.2. Influence des conditions opératoires sur l'hydrocraquage (réacteur 2) .....	163
4.3. Choix des catalyseurs .....	163
<b>5. Conclusion .....</b>	<b>164</b>

## Références

---

## Chapitre 10 : Nouveaux modes d'activation des hydrocarbures C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> sur catalyseurs zéolithiques

1. Activation des alcanes légers sur zéolithes protoniques :  
mécanisme « superacide » ..... 168
2. Aromatisation des alcanes légers sur les catalyseurs Ga/MFI.  
Un nouveau type de catalyse bifonctionnelle redox-acide ? ..... 172
3. Isomérisation squelettale des butènes sur HFER :  
un nouveau mécanisme d'isomérisation ? ..... 174
4. Conclusions ..... 180

### Références

---

## Chapitre 11 : Procédés sélectifs et propres de production d'alkylaromatiques sur zéolithes

1. Production du paraxylène, choix et adaptation du catalyseur zéolithique 186
  - 1.1. Procédés industriels ..... 186
  - 1.2. Mécanisme réactionnel, une question de porosité ..... 187
    - 1.2.1. Isomérisation des xylènes ..... 187
    - 1.2.2. Transméthylation des méthylbenzènes ..... 189
    - 1.2.3. Transformations de l'éthylbenzène ..... 191
2. Alkylation des aromatiques. Vers des procédés plus propres ..... 193
  - 2.1. Procédés industriels ..... 193
  - 2.2. Mécanisme réactionnel, une question de porosité ..... 195
3. Conclusion ..... 198

### Références

---

## Chapitre 12 : Catalyse d'oxydation sur zéolithes et tamis moléculaires apparentés

1. Les titanosilicates microporeux. Préparation, caractérisation et applications catalytiques ..... 201
  - 1.1. Synthèse de TS-1 ..... 202

1.2. Structure du titane de la charpente de TS-1 .....	203
1.2.1. Méthodes indirectes : effet du Ti en position tétraédrique sur la charpente .....	203
1.2.2. Méthodes directes de détermination de l'état de coordination du titane .....	205
1.3. Interaction du titane de charpente avec diverses molécules (eau, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , solvants) .....	206
1.4. Applications catalytiques .....	207
1.4.1. Hydroxylation du phénol par l'eau oxygénée .....	207
1.4.2. Ammoximation de la cyclohexanone .....	208
1.5. Origine des propriétés catalytiques remarquables de TS-1 en oxydation par H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	209
2. Catalyseurs Fe/MFI pour l'hydroxylation directe du benzène en phénol par N <sub>2</sub> O .....	210

## Références

---

## Chapitre 13 : Catalyse basique sur zéolites

1. Composition et propriétés basiques des zéolites .....	216
2. Réactions catalytiques sur zéolites basiques .....	219
2.1. Intermédiaires réactionnels [20] .....	219
2.2. Alkylation du toluène par le méthanol .....	220
2.3. Condensation aldolique .....	221
2.4. Transformation du dichlorométhane sur des faujasites alcalines .....	222
3. Conclusions .....	227

## Références

---

## Chapitre 14 : Chimie fine : synthèse organique par catalyse acide et par catalyse bifonctionnelle

1. Acétylation de composés aromatiques .....	232
1.1. Acétylation de l'anisole par l'anhydride acétique sur une zéolithe HBEA .....	233
1.2. Acétylation du méthoxy-2 naphthalène (2MN) par l'anhydride acétique (AA) .....	235

- 
2. Transformation multistade en une seule étape apparente par catalyse bifonctionnelle ..... 238
  3. Conclusions ..... 240

## Références

---

## Annexes

### A.1. La catalyse hétérogène

---

### A.2. Les réacteurs catalytiques

1. Choix du type d'écoulement ..... 247
  2. Thermicité de la réaction et choix du réacteur ..... 248
  3. Mesure de l'activité en réacteur isotherme à lit fixe ..... 249
- 

### A.3. Caractéristiques essentielles des carburants automobiles : indice d'octane et indice de cétane

1. Indice d'octane ..... 251
  2. Indice de cétane ..... 253
- 

Index ..... 255

Crédits ..... 257