

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE (U.S.T.H.B)**

FACULTE DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

EN CHIMIE

SPECIALITE : CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUEE

Par : M^{elle} HOUAIDJI Sabrina

sujet

**PREPARATION ET CARACTERISATION DE
CATALYSEURS A BASE DE CUIVRE, TESTS
CATALYTIQUES EN REACTION**

Soutenu publiquement, le 28/04/ 2010, devant le jury composé de :

M. M. CHATER	Professeur à L'USTHB	Président
Mme. F. BALI	Maître de conférences à L'USTHB	Directrice de Mémoire
Mme. D. HALLICHE	Maître de conférences à L'USTHB	Examinatrice
M. Y. FOUJIL-CHERIF	Maître de conférences à L'USTHB	Examineur
M. B. HAMDI	Professeur à ENSSMAL	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel de la Faculté de Chimie dirigé par Madame C. RABIA, Professeur (U.S.T.H.B), que je remercie pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Madame F. BALI, Maître de conférences (U.S.T.H.B), pour m'avoir intégrée dans son équipe et m'avoir permis de m'inscrire sous sa direction. Ses conseils, ses encouragements et sa compréhension tout au long de mes études menant au magister, m'ont été précieux et m'ont permis de le faire aboutir.

Ces échanges m'ont beaucoup apporté d'un point de vue scientifique et j'ai également beaucoup apprécié ses qualités humaines.

J'aimerais aussi remercier très sincèrement Monsieur M. CHATER, Professeur (U.S.T.H.B), pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury ainsi qu'en examinant ce mémoire.

Je tiens particulièrement reconnaissante à Madame D. HALLICHE, Maître de Conférences (U.S.T.H.B), pour l'honneur qu'elle me fait d'être examinatrice de ce mémoire. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir guidée tout au long de ce travail. Sa disponibilité, son aide et ses précieux conseils, m'ont permis de le faire aboutir.

Je souhaite remercier vivement monsieur Y. FOUJIL-CHERIF, Maître de Conférences (U.S.T.H.B), pour avoir accepté de juger ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur B. HAMDI, Professeur (ENSSMAL), de bien vouloir être Membre de ce jury.

Je remercie très chaleureusement Monsieur DJADOUNE Professeur à l'institut de géologie à l'USTHB, pour son accueil dans son laboratoire et pour m'avoir permis de réaliser l'analyse de Diffraction de Rayons X.

Je tiens à remercier toute l'équipe du laboratoire du CETIM et CRD de BOUMERDES pour leurs précieuses aides et pour m'avoir permis de réaliser les autres techniques d'analyses.

Je tiens à remercier aussi tous mes collègues et mes amis (es) du laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, en particulier, Amel, Lamine, Mounia, Yasmine, Samira, Naziha, Kahina, Fouzia, Nadia, Hanane, Sihem, Souhila et Zoulikha pour leurs conseils et leur amitié. Que ceux ou celles que j'ai pu momentanément oublier aujourd'hui, veuillent bien me pardonner.

Je remercie tous les membres de ma famille et tout particulièrement mes parents sans qui je ne serais pas là aujourd'hui, qui ont été un soutien permanent et de grands conseils tout au long de cette thèse et qui sont toujours prêts à me venir en aide. Je remercie également ma sœur AMEL et mon frère ZINE EL ABIDINE qui ont toujours un petit mot gentil et que j'adore.

Et enfin merci à tous ceux qui ont croisé mon chemin et dont la liste serait ici beaucoup trop longue, mais qui ont contribué à faire passer ces trois années finalement tellement vite, et dans les meilleures conditions qui soient.

MERCI À TOUS !!!

Sommaire

Sommaire

Préambule.....	1
Introduction générale.....	8
Références bibliographiques.....	10

Chapitre I. Etude bibliographique

Introduction	11
I. Gaz naturel et procédés de reforming.....	11
I.1. Mode de valorisation du gaz naturel.....	13
I.1.1. Vaporeformage du méthane.....	14
I.1.2. Oxydation partielle du méthane.....	15
I.1.3. Reformage à sec du méthane.....	15
I.1.4. Mécanismes réactionnels.....	16
I.1.5. Catalyseurs pour la réaction du reformage sec du méthane.....	17
I.1.6. Désactivation des catalyseurs.....	19
II. Hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)	21
II.1. Structure des Hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).....	22
II.1.1. Le feuillet: nature de M^{II} et M^{III}	23
II.1.2. les valeurs de X.....	24
II.1.3. Nature des anions (A^{n-}).....	24
II.2. Propriétés des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).....	24
II.3. Différentes méthodes de synthèse du matériau HDL.....	25
II.3.1. Coprécipitation directe.....	25
II.3.2. Echange anionique.....	25
II.3.3. Reconstruction.....	26
Références bibliographiques.....	28

Chapitre II. Techniques expérimentales

II. Techniques expérimentales	33
II.1. Introduction.....	33
II.2. Diffraction des rayons X.....	33
II.2.1. Principe de la méthode.....	33
II.2.2. Appareil utilisé.....	34
II.3. Analyses structurales des catalyseurs par spectroscopie infra-rouge à transformée de fourrier.....	35
II.3.1. Principe de la méthode.....	35
II.3.2. Préparation de l'échantillon.....	35
II.3.3. Appareil utilisé	36
II.4. Analyse texturale par adsorption de gaz.....	37
II.4.1. Principe de la méthode.....	37
II.5. Analyse thermogravimétrique.....	38
II.5.1. Appareil utilisé.....	39
II.6. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	40
II.6.1. Appareil utilisé	40
II.6.2. Préparation de l'échantillon.....	40
II.7. Analyse chimique par absorption atomique.....	40
II.8. Description du test catalytique	41
II.8.1. Les éléments du test catalytique	43
II.9. Analyse chromatographique.....	44
II.9.1. Analyse qualitative	45
II.9.1.1. Détermination des temps de rétention des gaz à analyser.....	45
II.9.2. Analyse quantitative.....	45
II.9.2.1. Calcul des facteurs de réponses K_{fi} des gaz analysés.....	45
II.10. Mise en œuvre du test catalytique.....	48
II.10.1. Activation du catalyseur.....	48
II.10.2. Réaction catalytique.....	48
II.10.3. Composition des mélanges gazeux (X_f).....	48

II.10.4. Taux de transformation global (TT_{GI}).....	48
II.10.5. Nombre de mole de CO et H ₂ formées (n_{CO}) et (n_{H_2})	49
II.10.6. Bilan théorique des produits carbonés (X_C).....	49
Références bibliographiques.....	51

Chapitre III. Préparation et caractérisation

III.1. Introduction.....	52
III.2. Description de la méthode de préparation.....	52
III.3. Caractérisation physico-chimiques des catalyseurs	56
III.3.1. Analyse chimique par absorption atomique.....	56
III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	57
III.3.2.1. Les solides séchés.....	57
III.3.2.2. Les solides calcinés.....	60
III.3.3. Détermination des surfaces spécifiques.....	65
III.3.4. Spectroscopie infra-rouge à transformée de fourier (F.T.I.R).....	66
III.3.4.1. Les solides séchés.....	66
III.3.4.2. Les solides calcinés.....	67
III.3.5. Analyse thermogravimétrique (ATG et ATD).....	69
III.3.6. Microscopie électronique à balayage.....	73
Références bibliographiques.....	74

Chapitre IV. Tests catalytiques

Introduction.....	76
IV.1. Influence de la température de réaction	77
IV.1.a- Activité catalytique en fonction de la température.....	77
IV.1. b- Influence de Mg sur l'activité catalytique.....	84
IV.1. c- Activité et structure des catalyseurs.....	84

IV. 1. d- Activité et structure.....	85
IV. 1.e- Activité, caractère acido-basique et réactivité.....	85
IV. 1.f - Dépôt de coke en fonction de la température.....	86
Conclusion.....	88
IV. 2. Etude de la mise en régime des catalyseurs.....	89
Conclusion	90
Références bibliographiques.....	95
Conclusion générale.....	97
Annexe.....	99

PDF Create! 6 Trial
www.nuance.com

Introduction Générale

PREAMBULE

L'actualité nous permet de prendre conscience dans un contexte mondialisé des défis énergétiques et environnementaux. En effet, à la forte demande énergétique des pays industrialisés est venue s'ajouter celle des pays émergents à croissance démographique exponentielle comme l'Inde et la Chine et si les comportements humains ne changent pas, les réserves en énergie d'origine fossile s'épuiseront de plus en plus vite.

Une deuxième problématique planétaire, liée à cette consommation excessive d'énergie d'origine fossile, notamment dans l'industrie et le transport, est la pollution atmosphérique et en particulier le rejet de gaz à effet de serre comme le CO_2 [1] ou le CH_4 , ce qui a pour conséquence l'augmentation de la température moyenne du globe et un dérèglement climatique [2].

Depuis le début de l'ère industrielle l'homme a rejeté dans l'atmosphère des gaz (gaz carbonique, méthane, oxydes d'azote, etc...) qui ont produit un effet de serre additionnel qui a contribué à l'augmentation de la température moyenne de notre planète d'environ $0,5^\circ\text{C}$ observée au cours du $\text{XX}^{\text{ième}}$ siècle et la plupart des modèles climatiques prévisionnels prédisent que le doublement de la concentration de gaz carbonique actuelle conduirait, à la fin du $\text{XXI}^{\text{ième}}$ siècle, à une élévation de la température de l'ordre de $1,5$ à $4,5^\circ\text{C}$ (2°C d'ici à 2100 *GIEC* - 2001), ce qui laisse envisager des conséquences dramatiques sur l'environnement (fonte des glaces, sécheresse, inondation, élévation du niveau de la mer...).

A titre d'exemple, ce dernier siècle, les concentrations en dioxyde de carbone (CO_2) et en méthane (CH_4) ont augmenté de manière exponentielle dans l'atmosphère [3], les seuils atteints par différents polluants provenant de l'activité industrielle deviennent critiques. Le tableau1 représente le taux actuel des différents gaz à effet de serre dus aux activités humaines et la figure1 représente leur répartition par secteur d'activité.

Introduction générale

Gaz	Pourcentage	Origine
Dioxyde de carbone (CO ₂)	70%	Combustion des énergies fossiles (pétrole, charbon) et de la biomasse.
Protoxyde d'azote (N ₂ O)	14%	Activités agricoles, combustion de la biomasse et des produits chimiques comme l'acide nitrique.
Méthane (CH ₄)	12%	Agriculture (rizières, élevages). Production et distribution de gaz et de pétrole, extraction du charbon, combustion du pétrole et du charbon, décharges.
Les gaz fluorés (HFC, PFC, SF ₆)	4%	Systèmes de réfrigération et employés dans les aérosols et les mousses isolantes, industrie des semi-conducteurs. Les gaz fluorés ont un pouvoir de réchauffement 1 300 à 24 000 fois supérieur à celui du dioxyde de carbone et une très longue durée de vie. C'est pourquoi ils représentent un réel danger malgré la modeste part qu'ils représentent dans les émissions totales de GES.

Tableau -1: tableau représentatif des différents gaz à effet de serre [4].

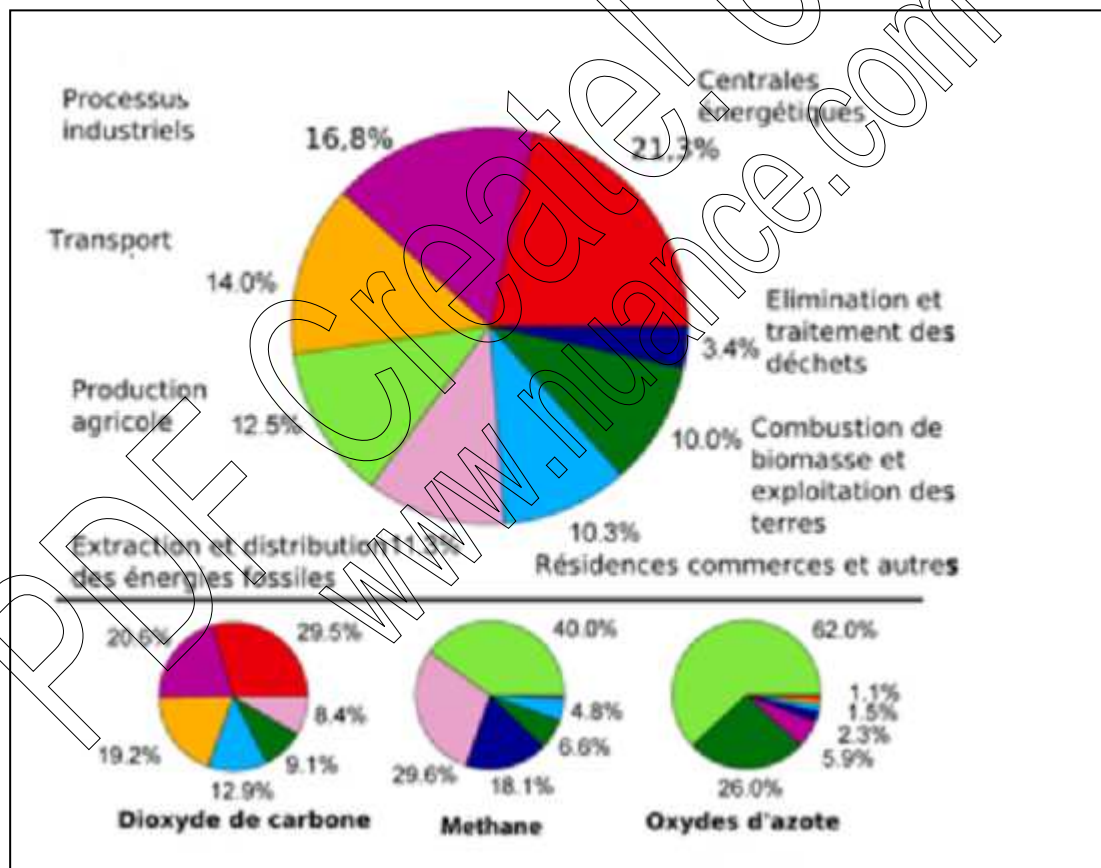


Figure -1: Emissions annuelles de gaz à effet de serre par secteur [5].

REPARTITION DES DIFFERENTS REJETS

Le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone ou gaz carbonique (CO_2), gaz à effet de serre par son importance est le premier d'origine anthropique, c'est-à-dire produit par les activités humaines. Il représente jusqu'à 60% de l'effet de serre d'origine artificielle. Cependant, il y a lieu de signaler la controverse existante au sujet de ces émissions. En effet, selon certains spécialistes, une analyse des 500 dernières années, montre que le taux de gaz carbonique contenu dans l'atmosphère n'a eu aucune influence sur l'effet de serre.

Le méthane

Le méthane est naturellement émis lors de la décomposition d'une matière organique (animal ou végétale) à l'abri de l'oxygène. Mais des émissions de méthane proviennent également des activités humaines: extraction du charbon, industrie gazière et pétrolière, élevage industriel des ruminants, décharges de déchets. Le méthane est un gaz à effet de serre avec de puissantes propriétés : selon certains spécialistes, le méthane est un gaz 25 fois plus puissant que le gaz carbonique concernant l'effet de serre.

Les niveaux atmosphériques de méthane ont brutalement augmenté en 2006, passant de 25,4 millions de tonnes entre juin 2006 et octobre 2007 à plus de 5,6 milliards de tonnes en 2008. "Si cela dure, c'est une mauvaise nouvelle", explique Ron Prinn, spécialiste de l'atmosphère au Massachusetts Institute of Technology (MIT). "C'est un signal d'alarme! Nous voyons la fumée, il faut voir si c'est le feu que nous craignons tant. Quand le méthane progresse, le changement climatique s'accélère."

Pendant l'ère préindustrielle ces deux gaz étaient naturellement très peu abondants et contribuaient à un effet de serre « normal » garantissant à notre planète une température moyenne de 15°C , mais du fait de l'activité humaine, la concentration de ces gaz dans l'atmosphère s'est sensiblement modifiée. Ainsi, la concentration en dioxyde de carbone a augmenté de 30 % depuis l'ère pré-industrielle. Cela a pour effet d'entraîner des modifications d'ordre climatique. La figure 2 montre l'évolution de la température dans l'union européenne sur les 150 dernières années.

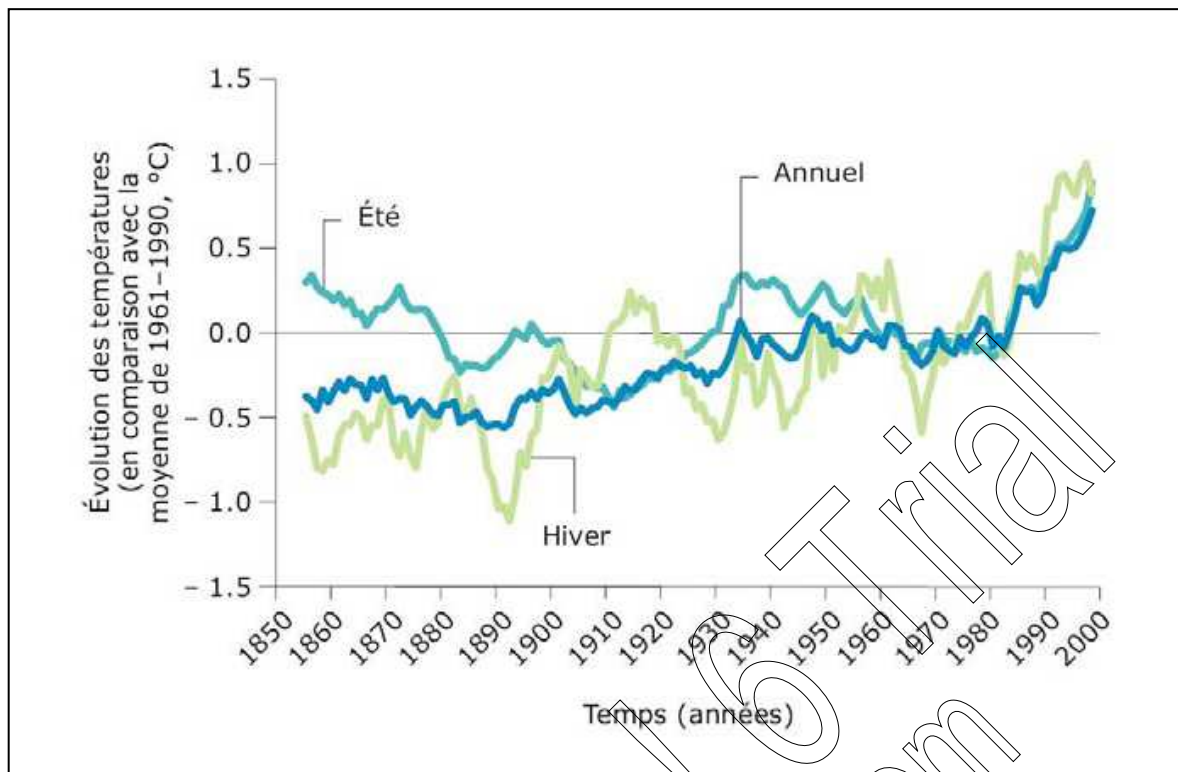


Figure -2 : Evolution de la température dans l'Union Européenne sur les 150 dernières années (AEE - 2004) [6].

Outre les catastrophes humaines, ces dérèglements climatiques (inondations, tempêtes et sécheresses) entraînent des pertes économiques de plus en plus substantielles. Par exemple, pour l'Europe, elles ont atteint une moyenne de 10 milliards d'euros dans les années 1990 (AEE - 2004).

LES PERSPECTIVES

Pour lutter contre ce problème, les pays développés se sont engagés au cours de la troisième conférence sur les changements climatiques, qui s'est tenue à Kyoto en décembre 1997, à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre par rapport aux niveaux de 1990, d'ici à 2010. Dans le cas des pays européens cette réduction est de 8 % (AEE -1998). Cet engagement, appelé Protocole de Kyoto, est entré effectivement en vigueur le 16 février 2005.

Face au changement climatique préoccupant, causé par les émissions croissantes à effet de serre et à une demande d'énergie en forte expansion due à la croissance de la population mondiale, au développement industriel et à l'accélération de l'urbanisation (selon l'agence

Introduction générale

Internationale de l'Energie, la croissance de la demande pétrolière mondiale pourrait atteindre 60 % dans les 30 prochaines années), se pose la question de limiter, voire remplacer, le recours au pétrole tout en réduisant les émissions de polluants et de gaz à effet de serre.

De nombreuses actions sont aujourd'hui menées à plusieurs niveaux :

En limitant les émissions de gaz à effet de serre;

En valorisant les systèmes énergétiques (cogénération d'électricité et de chaleur) ;

En réduisant la consommation énergétique (maîtrise de la demande d'électricité, MDE).

En développant de nouvelles ressources telles que les énergies renouvelables mais également nucléaires (les réacteurs à eau pressurisée à moyen terme et la fusion à long terme).

L'ENJEU DES ENERGIES RENOUVLABLES

Le recours aux énergies renouvelables semble présenter de nombreux avantages, de par leur disponibilité et leur quasi neutralité en terme de pollution.

Le terme énergie renouvelable (ER) désigne une source d'énergie dont le renouvellement est suffisamment rapide pour être inépuisable à l'échelle de temps humaine. Les atouts des énergies renouvelables sont multiples. D'une part, elles contribuent à accroître l'autonomie énergétique et la sécurité des approvisionnements en énergie en fournissant des moyens de production locale, d'autre part, elles ont un effet positif sur l'effet de serre en se substituant aux énergies fossiles, elles limitent l'augmentation des émissions de GES.

L'utilisation des énergies renouvelables (solaire, eau, vent, biomasse,...) prendra une importance de plus en plus grande pour des raisons de sauvegarde de l'environnement [7]. En dépit du potentiel de ces nouvelles énergies, leurs contributions réelles à la demande énergétique globale restent modestes si on les compare à l'utilisation des énergies fossiles [8]. Selon le rapport sur la demande mondiale d'énergie, 80% de l'énergie primaire consommée dans le monde provient des carburants fossiles, 14% des énergies renouvelables (dont 9,5 de la biomasse) et 6% de l'énergie nucléaire [9].

LE GAZ NATUREL

. Considéré comme la principale solution de rechange au pétrole, il est de plus en plus convoité par les pays développés, soucieux d'assurer leur sécurité énergétique. Actuellement, le gaz naturel se situe, comme source d'énergie, au troisième rang mondial derrière les autres énergies fossiles : pétrole, charbon..., malgré des réserves très abondantes. Les réserves

Introduction générale

mondiales prouvées ont plus que doublées au cours des vingt dernières années et s'élevaient en 2000 à 150,19 trillions de mètres cubes [10]. On estime qu'une quantité significative de gaz naturel reste encore à découvrir et qu'ainsi les réserves mondiales en gaz naturel excèdent très probablement celles conjuguées du charbon et du pétrole [11], notamment grâce à la découverte de nouvelles sources telles que les hydrates de méthane.

Les différentes estimations des réserves ne sont valables que dans le cas d'un maintien des rythmes de production actuels. Or, selon le scénario construit par l'AIE (Agence Internationale de l'Energie) (figure3), la consommation d'énergie devrait augmenter plus fortement d'ici 2030 qu'au cours des trois dernières décennies (60 % au niveau mondial) (Clerc - 2004).

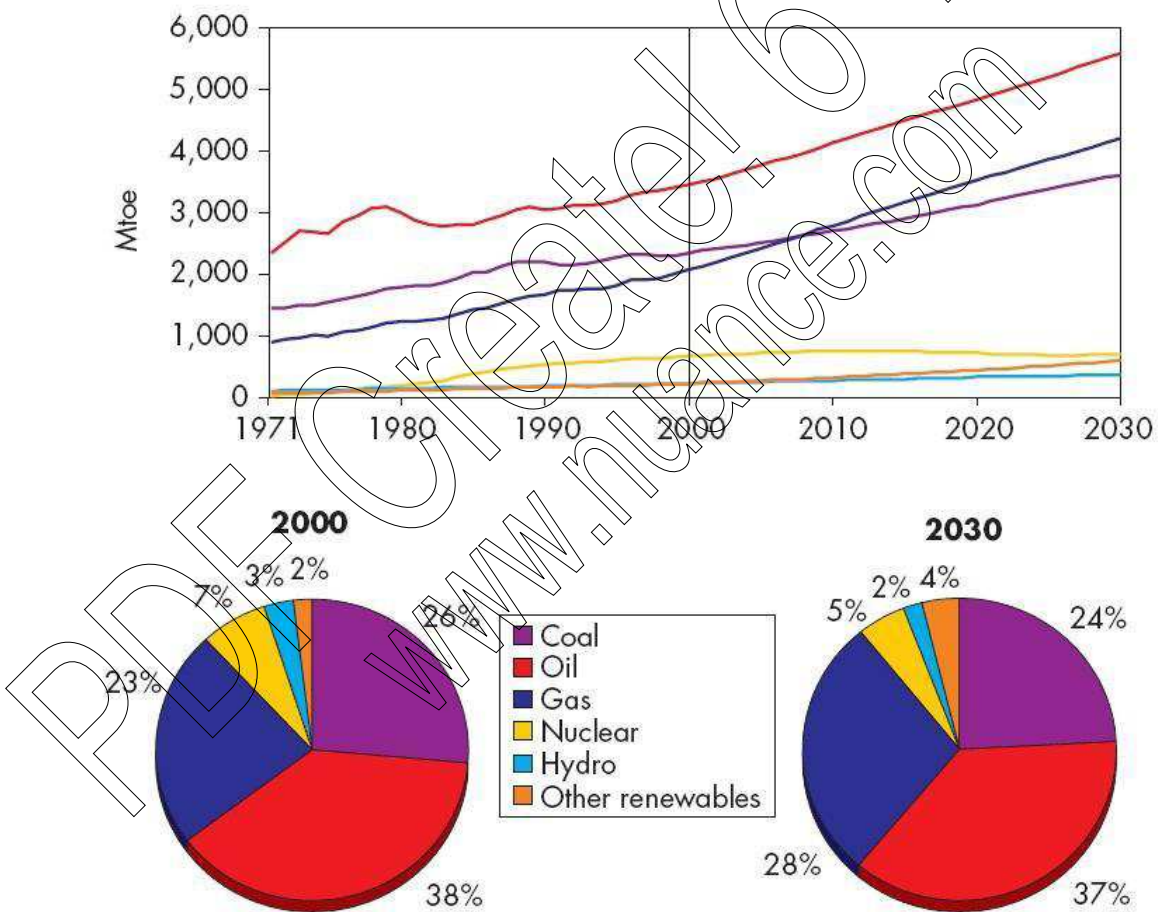


Figure -3 : Evolution de la demande mondiale en énergie sur les trente prochaines années en mégatonne équivalent pétrole (AIE - 2002).

Introduction générale

Du point de vue géostratégique, il existe un fort déséquilibre entre les régions disposant de gaz naturel et celles de consommation (figure4). Les gisements de gaz sont en effet majoritairement situés dans les zones éloignées des pays les plus consommateurs avec environ 25% des réserves situées en mer. De plus, les nouvelles découvertes gazières ont été faites largement dans les pays en voie de développement et peu dans les pays industrialisés. Selon l'Association pour l'étude du pic pétrolier et gazier (Aspo), le pic de la production mondiale de gaz interviendra environ 20 ans après celui du pétrole. C'est le véritable enjeu mondial de ces dernières années et dans le futur proche.

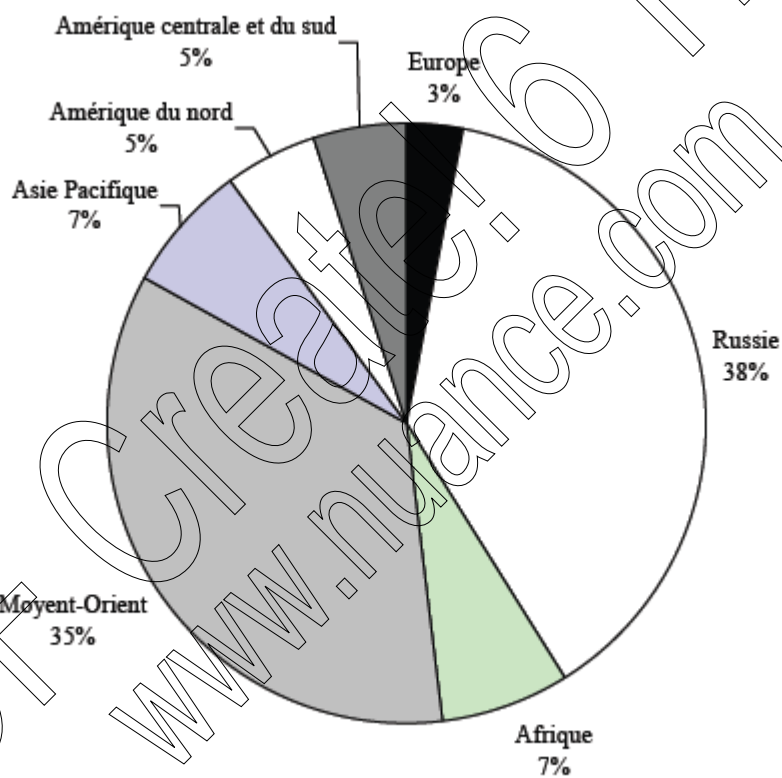


Figure- 4 : Répartition géographique des réserves de gaz naturel en 2000 [12].

INTRODUCTION GENERALE

Comme nous l'avons présenté dans notre préambule, le contexte énergétique actuel encourage l'essor de toute solution énergétique alternative viable et dans ce cadre, la nouvelle carte de l'Algérie semble être le gaz naturel. Notre pays possède une grande réserve de gaz naturel dont les principaux gisements sont situés à Hassi R'Mel, In Amenas, Gassi Touil et In Salah. Il constitue l'une des principales matières premières du pays, il contient plus de 80% de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds essentiellement l'éthane, le propane et le butane.

Localement, il n'existe pas d'industries de valorisation du gaz naturel et il est utilisé principalement comme source d'énergie industrielle et domestique pour son pouvoir calorifique. La seule transformation notable, est sa liquéfaction en vue de son exportation.

Aussi, notre pays envisage-t-il de trouver des solutions pour la valorisation de ses ressources gazières en les transformant notamment, en produits à plus forte valeur ajoutée. C'est aussi un des objectifs de notre laboratoire depuis de nombreuses années.

La transformation du méthane en gaz de synthèse ($H_2 + CO$) semble être la seule voie économiquement intéressante pour sa valorisation. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec ou oxy-reformage du méthane ou par décomposition du méthanol.

D'un point industriel, la réaction de reformage sec du méthane suivant la réaction $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$, est plus avantageuse que le vaporeformage, le faible rapport $CO/H_2 \approx 1$ obtenu est intéressant pour la production d'hydrocarbures lourds ou pour la synthèse de produits oxygénés selon le procédé Fischer-Tropsch.

Par ailleurs, la réaction du reformage sec présente, du point de vue de la protection de l'environnement un grand intérêt. D'une part, elle consomme deux gaz à effet de serre et d'autre part, elle permet la production d'hydrogène, carburant propre par excellence, car non toxique et non polluant.

Cette réaction est endothermique, le domaine de température dans lequel elle est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus de $640^\circ C$. Aussi, il est impératif de disposer d'un catalyseur efficace.

Introduction générale

Des résultats intéressants ont été obtenus avec des composés à base de métaux nobles, mais leur prix élevé ne permet pas leur utilisation à l'échelle industrielle. Les matériaux à base de métaux de transition de faible coût, pourraient être une alternative intéressante et de très nombreuses études leur ont été consacrés, mais jusqu'à ce jour, les catalyseurs classiques de type supportés ou imprégnés se sont avérés peu performants. En effet, le problème de leur désactivation, par manque de stabilité thermique pour les premiers ou par agglomération des particules métalliques à la surface pour les seconds et les faibles surfaces spécifiques qu'ils développent, ont suscité la nécessité de se tourner vers d'autres classes de catalyseurs. Les catalyseurs de type hydrotalcite incluant les métaux de transition dans leur structure, faciles à synthétiser et de faible coût, sont des candidats potentiellement intéressants. Depuis 1960 jusqu'à ces dernières années, les caractéristiques des composés de type Hydrotalcite et leurs performances avérées ont fait l'objet de nombreuses études.

Dans le domaine de la chimie, les catalyseurs de type Hydrotalcite sont employés dans un grand nombre de réactions :

- hydrogénation de l'acétone ou des composés α , β carbonyles en général,
- réduction des NOx,
- oxydation de l'isophorone
- hydroxylation du phénol

Cette énumération est loin d'être exhaustive et ce large éventail d'applications catalytiques, nous a encouragés à les tester dans la réaction de reformage sec du méthane.

Ce manuscrit s'articule autour de trois grands chapitres:

- ✓ Le premier chapitre présente une étude bibliographique.
- ✓ Le deuxième chapitre traite de la méthode de préparation des précurseurs catalytiques type hydrotalcite et présente les différentes méthodes de caractérisations et d'analyses.
- ✓ Le troisième chapitre portera sur les résultats des caractérisations de nos échantillons, par différentes techniques d'analyses physiques et une discussion de ces résultats.
- ✓ Le quatrième chapitre traite des résultats et discussions des tests catalytiques relatifs à la réaction du reformage sec du méthane en présence des catalyseurs de type hydrotalcites. Dans cette partie, un parallèle sera établi entre la structure des solides et leurs propriétés catalytiques.

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1]- S. Bachu, Progress in Energy and Combustion Science, 34 (2008) 254.
- [2]- V.Gryaznov, Y.Serov, Stud. Surf. Sc. Catal, 130 (2000) 1583.
- [3]- International Energy Agency, World Energy Outlook, Paris (France) (2000).
- [4]- CITEPA- <http://www.citepa.org/>
- [5]- [http:// Fr.wikipedia.org/wiki/effet_de_serre](http://Fr.wikipedia.org/wiki/effet_de_serre).
- [6]- [http:// www.manicore.com/documentation/serre/](http://www.manicore.com/documentation/serre/).
- [7]- J. Xuan, M.K.H. Leung, Y.C. Leung, M. Ni, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (2008) 616.
- [8]- J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, Catal. Today, 139 (2009) 244.
- [9]- J.Xuan, M.K.H.Leung, D.Y.C.Leung, M.Ni, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13 (2008) 616.
- [10]- United Nations Conference on Trade and Development, <http://r0.unctad.org>.
- [11]- R.A.Hefner, International Journal of Hydrogen Energy, 27 (2002) 1.
- [12]- Statistical Review of World Energy, [http:// www. bpamoco.com/ worldenergy /](http://www.bpamoco.com/worldenergy/) (2002).

Chapitre I
Etude
bibliographique

INTRODUCTION

Quelle solution apportée à la pénurie du pétrole qui progressivement s'installe et à un changement climatique préoccupant, causé par les émissions croissantes de gaz à effet de serre. Cette solution n'est pas unique ; si le recours aux énergies renouvelables semble présenter de nombreux avantages de par leur disponibilité et leur quasi neutralité en terme de pollution, la valorisation du gaz naturel pour produire du gaz de synthèse et notamment de l'hydrogène via le reformage du méthane sur des catalyseurs appropriés connaît ces dernières années un regain d'intérêt.

La synthèse bibliographique que nous présentons comportera deux parties. Une première partie relative à l'utilisation et à la transformation du gaz naturel via la réaction de reformage et une deuxième partie qui concerne les catalyseurs Hydroxyde doubles lamellaires qui sont peu connus pour cette réaction.

I. GAZ NATUREL ET PROCEDES DE REFORMING

Le gaz naturel est la source d'énergie fossile dont l'utilisation a connu la plus forte progression depuis les années 70. En effet, elle représente aujourd'hui le tiers de la consommation énergétique mondiale et est considérée comme le combustible fossile du siècle, comme l'était le pétrole au siècle précédent et le charbon il y a deux siècles.

Hefner [1] prévoit que le méthane, avec l'hydrogène, représentera 75% de la production énergétique mondiale en 2090. La figure 1 représente la production du gaz naturel jusqu'en 2008.

A l'heure actuelle, le gaz naturel et donc le méthane, est essentiellement utilisé comme source de chauffage et d'électricité. Les différents secteurs d'utilisation sont représentés sur la figure 2. Les perspectives de développement dans l'industrie automobile sont importantes. Le gaz naturel pourrait être utilisé comme combustible directement dans les véhicules ou indirectement dans les piles à combustibles.

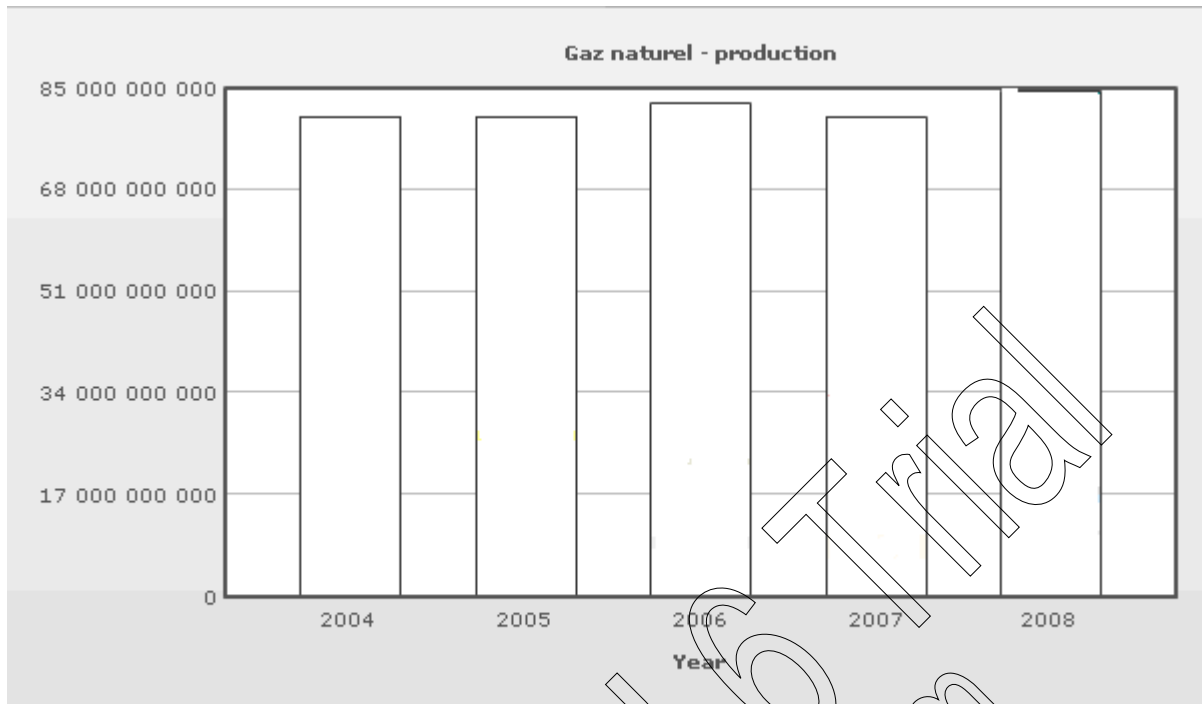


Figure -1: Production de gaz naturel (milliards de mètres cubes) [1].

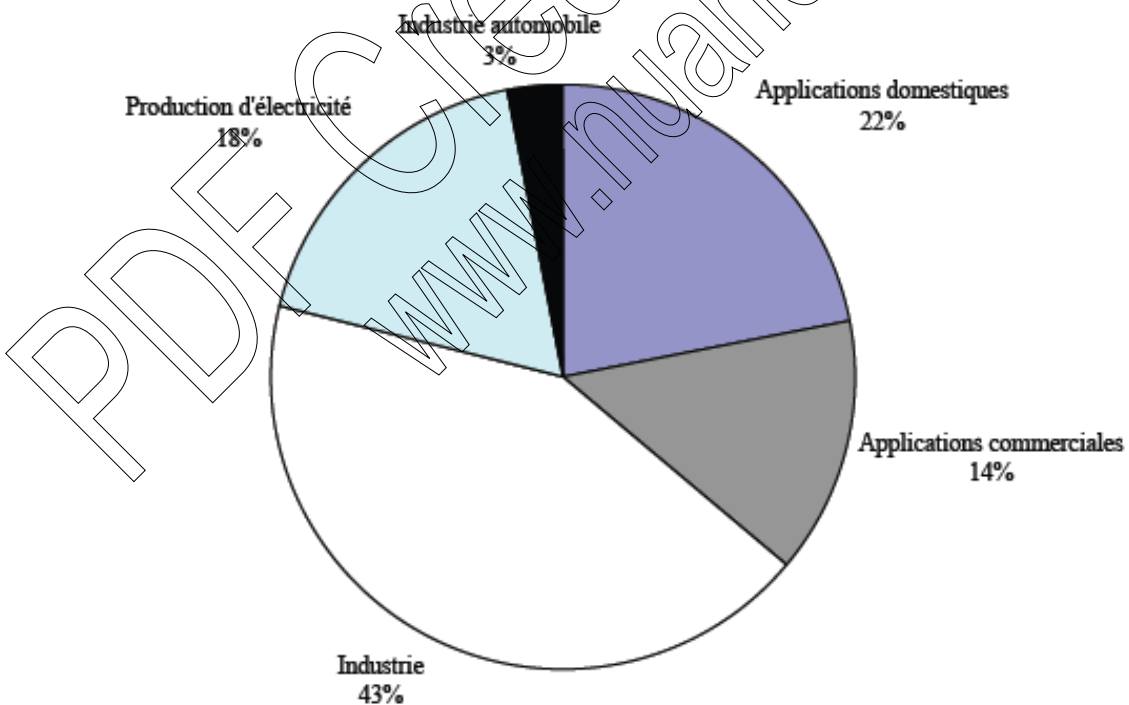


Figure -2: Secteurs d'utilisation du gaz naturel en 2002 [2].

La stratégie d'utilisation du méthane dépend de son prix, de sa localisation, du besoin en produits dérivés du méthane, de la stabilité politique, économique de la région et d'autres facteurs [3]. Le gaz naturel est très souvent associé à l'exploitation du pétrole brut et il doit être éliminé de ce dernier avant sa commercialisation. Dans ce cas, le méthane n'est pas cher mais l'investissement et les coûts d'exploitation nécessaires à l'utilisation de ce dernier sont très élevés. De plus, l'éloignement géographique des complexes industriels des gisements entraîne des coûts de transport importants. Ainsi, la conversion du méthane, sur des lieux proches des gisements, en des composés de faible volume et plus valorisables comme le méthanol [4,5], le formaldéhyde [6], l'éthylène ou le chlorométhane apparaît comme indissociable d'une utilisation intensive du gaz naturel.

I.1. MODE DE VALORISATION DU GAZ NATUREL

Plusieurs filières impliquant une transformation chimique du gaz naturel, sont opérationnelles depuis de nombreuses années. Citons à titre d'exemple:

La synthèse d'ammoniac et d'urée à partir du gaz naturel utilisé comme matière première, elle permet de fournir la plus grande partie des engrais de l'agriculture : Procédé HABER-BOSCH (1913).

La synthèse du méthanol, via le gaz de synthèse issu du gaz naturel suivant notamment les procédés ICI, LURGI ou BASF est aussi une des premières réactions catalytiques et reste une voie de l'industrie pétrochimique très importante en chimie de spécialité et également comme base d'additif des essences MTBE (methyl tertio butyl éther).

Dans le domaine de l'industrie automobile outre l'utilisation de piles à combustibles, signalons la synthèse de carburant à partir de gaz naturel (Gaz To Liquid).

Enfin, nous pouvons signaler le procédé développé par le groupe Total pour la synthèse directe de DME (dimethyl éther) à partir de gaz naturel, un combustible à destination de centrales électriques isolées ou de flottes automobiles captives.

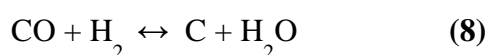
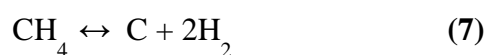
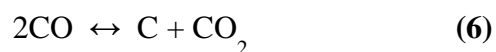
Actuellement, la transformation en gaz de synthèse (H_2+CO) semble être la seule voie économiquement intéressante pour la valorisation du méthane. Il peut être obtenu par vaporeformage, reformage à sec ou oxy-reformage du méthane ou par décomposition du méthanol [7,8]. Les différents procédés sont résumés dans le tableau 1 [9].

Procédé	Réaction		$\Delta H_{25^\circ\text{C}}(\text{kJ/mol})$	Application industrielle
Voporeformage	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	(1)	206	Production de H_2 ou de gaz de synthèse
CO_2 -reformage	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	(2)	247	Production de H_2 ou de gaz de synthèse
Oxy-reformage	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	(3)	-36	Production de H_2 ou de gaz de synthèse
Vaporeformage du méthanol	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$	(4)	49	Production de H_2
Oxy-reformage du méthanol	$\text{CH}_3\text{OH} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	(5)	-192	Production de H_2

Tableau -1: Procédés pour la production du gaz de synthèse et de l'hydrogène.

I.1.1. Vaporeformage du méthane

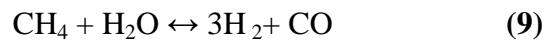
Ce procédé est endothermique ($\Delta H_{25^\circ\text{C}} = +206 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{25^\circ\text{C}} = +145 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G_{800^\circ\text{C}} = -45 \text{ kJ/mol}$), cette réaction est thermodynamiquement favorable à partir de 616°C . Il a été réalisé pour la première fois en 1868 sur différents hydrocarbures en utilisant CaO comme catalyseur. La réaction conduit à la formation de l'hydrogène et de CaCO_3 [10]. En 1890, Mond et Langer ont appliqué ce procédé sur des catalyseurs à base de nickel [11]. Actuellement dans l'industrie, les catalyseurs les plus utilisés sont à base de Ni. Ce métal présente l'avantage d'être très actif dans cette réaction, disponible dans la nature et peu onéreux (comparé aux métaux nobles par exemple). Cependant, le nickel favorise la formation de coke, principal responsable de la désactivation des catalyseurs [12]. Les principales réactions mises en jeu dans la formation de coke, lors du reformage du méthane, sont [13]:



Pour palier ce problème et diminuer la formation de carbone, l'utilisation d'un excès d'eau dans le mélange réactionnel est nécessaire pour déplacer l'équilibre vers la formation du gaz de

synthèse (réaction (8)). Dans ces conditions, le monoxyde de carbone et l'eau peuvent réagir selon la réaction de conversion du gaz à l'eau (Water Gas Shift ou WGS).

L'équilibre :



qui a l'avantage de conduire à un mélange gazeux riche en hydrogène dans lequel le rapport H_2/CO est supérieur à 3 (stœchiométrie de la réaction de vaporeformage), peut répondre à un besoin croissant d'hydrogène notamment dans l'hydrotraitement des fractions diesel pour l'élimination des composés aromatiques et comme carburant pour piles à combustibles. Selon le rapport vapeur/méthane utilisé et l'ampleur de la réaction de conversion de CO, le rapport H_2/CO peut atteindre 7 [14].

I.1.2. Oxydation partielle du méthane

L'oxydation partielle du méthane est une réaction exothermique, qui a fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces deux dernières décennies [15].

D'après les travaux de W.J.M. Vermeiren [16], elle serait dix fois plus rapide que le reformage par H_2O . Elle a l'avantage de conduire à un rapport $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ qui est approprié pour la synthèse Fisher-Tropsch et la production de méthanol.

Le rendement de cette réaction dépend des conditions opératoires, notamment la température, la pression et la composition du mélange réactionnel.

I.1.3. Reformage à sec du méthane.

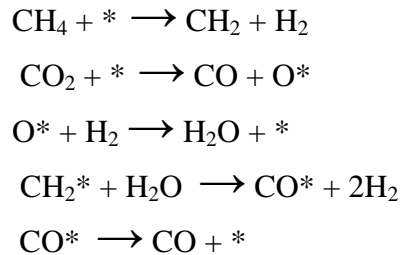
Cette réaction est importante pour la production industrielle d'hydrogène et de CO. Comme le vaporeformage du méthane, la réaction du reformage sec du méthane est endothermique [17,18] ($\Delta H^{25^\circ\text{C}} = +247 \text{ kJ/mol}$). Le domaine de température dans lequel elle est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus de 640°C ($\Delta G^{25^\circ\text{C}} = +173 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta G^{800^\circ\text{C}} = -44 \text{ kJ/mol}$). Cette réaction présente, d'un point de vue écologique, un grand intérêt car elle consomme deux gaz (CH_4 et CO_2) responsables de l'effet de serre. La composition du gaz de synthèse, obtenue via ce procédé, correspond à un rapport H_2/CO égal à 1. Celui-ci est privilégié dans des procédés tels que les réactions de carbonylation [19,20].

Actuellement de nombreux travaux de recherche aboutissent à des résultats prometteurs pour l'avenir de cette réaction [21,22], mais jusqu'à présent, ils n'ont pas atteint le stade industriel. Toutefois, le recyclage de CO_2 dans une unité de vaporeformage ou d'oxydation partielle est utilisé pour ajuster la composition du gaz de synthèse. Certains travaux actuels visent à

modifier les catalyseurs de vaporeformage afin de favoriser le reformage séparé ou simultané par CO₂ [23].

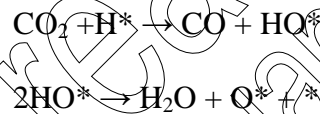
I. 1. 4. MECANISMES REACTIONNELS

Bodrov et Appel'baum [24] ont proposé un mécanisme réactionnel qui détaille la succession d'étapes dans la transformation du méthane par la vapeur d'eau sur le nickel [25]:

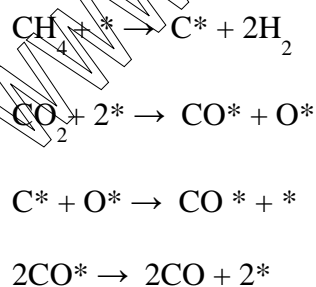


Au cours de cette étude, Bodrov et al ont montré que le vaporeformage du méthane est plus rapide que le reformage par CO₂; la présence de H₂O dans le mélange réactionnel initial est plus efficace par rapport à sa production au cours de la réaction.

Erdohelyi et al opèrent une deuxième modification au schéma réactionnel proposé par Bodrov en se basant sur le rôle promoteur de l'espèce H dans la dissociation du CO₂ [26].



Par ailleurs, Mark et al [27] et Lercher et al [28] ont proposé la séquence suivante pour décrire le mécanisme réactionnel de la réaction de reformage de CH₄ par le dioxyde de carbone:

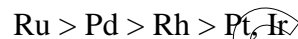


Ces étapes réactionnelles ont été mises en évidence après une série d'expériences utilisant des catalyseurs à base de nickel. Elles se résument par la décomposition du méthane en carbone de surface et H₂ gazeux. La réaction entre le carbone formé et CO₂ conduit à la formation de monoxyde de carbone [29].

I.1.5. CATALYSEURS POUR LA REACTION DU REFORMAGE SEC DU METHANE

Les catalyseurs classiques pour le reformage du méthane sont généralement à base de métaux nobles: Pt, Ph, Ru, Pd, et Ir [30,31], ou à base d'oxyde de métaux de transition: Ni, Co, Fe, Cu [32,33].

Les catalyseurs à base de métaux nobles ont montré de bonnes performances catalytiques [34,35] pour cette réaction. Une étude de la réaction de reformage sec du méthane, avec des catalyseurs à base de métaux nobles supportés sur l'alumine a été réalisée par Solymosi et al [36] entre 450 et 550°C. Ils classent ces métaux par l'ordre décroissant d'activité :



Schane et al ont étudié la réaction de reformage à sec entre 300 et 900°C sur quatre catalyseurs au rhodium déposé sur des oxydes à base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et La_2O_3 dopés au baryum et au strontium ($\text{Rh} / [20\%(\text{MO-La}_2\text{O}_3)\text{-}80\%\text{Al}_2\text{O}_3]$). Il a été démontré qu'à partir d'une température de 700°C, les conversions en CH_4 et CO_2 dépassent 80% sur tous les catalyseurs. Le catalyseur $\text{Rh} / (\text{SrO-La}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$ étant le plus performant en sélectivité et en productivité d'hydrogène [37].

Pour les catalyseurs supportés, le choix du support est aussi important que celui du métal. Le rôle du support est de faciliter la formation de fines particules métalliques permettant ainsi une meilleure dispersion de la phase active. Le support doit satisfaire certains critères tels que la stabilité mécanique et thermique indispensable pour résister aux conditions souvent sévères d'utilisation dans les procédés catalytiques [38].

Des travaux [39] ont permis de montrer la supériorité de la zircone ZrO_2 par rapport à TiO_2 et à Al_2O_3 dans le reformage du méthane par CO_2 sur des catalyseurs au rhodium supporté. Le classement suivant par ordre décroissant d'activité a été observé : $\text{Rh} / \text{ZrO}_2 > \text{Rh} / \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh} / \text{TiO}_2 > \text{Rh} / \text{SiO}_2 > \text{Rh} / \text{MgO}$.

L'influence du support sur le comportement de catalyseurs à base de Rh a été également étudiée par Z.L Zang [40] et le classement d'activité suivant a été établi: $\text{Rh} / \text{YSZ} > \text{Rh} / \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Rh} / \text{TiO}_2 > \text{Rh} / \text{SiO}_2 > \text{Rh} / \text{La}_2\text{O}_3 > \text{Rh} / \text{MgO}$.

Un travail similaire effectué par Nakamura et al [41] sur ce type de catalyseurs a abouti aux mêmes résultats.

Safriamin et al [42] ont étudié l'activité des catalyseurs à base de ruthénium (5wt% Ru) supportés sur alumine, cérine et cérine/alumine avec différentes proportions de cérine. La réaction a été étudiée dans un intervalle de température de 400 à 800°C avec un rapport $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$. Cette étude sur la formation de coke a montré un dépôt de carbone pour les catalyseurs Ru sur CeO_2 , 1Ce10Al et 3Ce10Al, mais pas pour les échantillons Ru/ Al_2O_3 et Ru/5Ce10Al. Il a été établi que le catalyseur Ru/5Ce10Al présente une activité plus importante que celle des autres catalyseurs.

Les contraintes économiques ont stimulé les recherches sur des matériaux à faible coût comme Ni, Co et Fe supportés, qui semblent présenter une assez bonne alternative au rhodium [43] pour cette réaction et plusieurs études ont été consacrées à des catalyseurs à base de métaux de transition.

Dans le cas des catalyseurs à base de nickel, sensibles à la formation de carbone, il a été montré que le choix du support est essentiel, celui-ci peut limiter la formation de coke et prolonger la durée de vie du catalyseur [44].

La littérature traite dans de nombreuses études, de l'utilisation de catalyseurs commerciaux à base de nickel. La diversité de leur formulation provient des quantités variables de nickel, de la nature du support et de l'addition de différents promoteurs.

Bangala et al [45,46] ont mis au point un catalyseur bimétallique Ni-Cr supporté sur γ -alumine dopé par MgO et La_2O_3 . Selon ces auteurs, l'addition du chrome aide à maintenir le nickel sous sa forme active en empêchant la formation de carbure de nickel. L'addition de MgO conduit à la formation de la phase spinelle MgAl_2O_4 plus résistante que Al_2O_3 . Enfin, l'addition de La_2O_3 diminue la vitesse de formation de carbone. Les performances de ce catalyseur ont été jugées excellentes avec une grande conversion et une désactivation faible après 100h de test.

Provendier et al [47] ont développé la préparation d'une pérovskite tri-métallique La-Ni-Fe par la méthode dite sol-gel. Le catalyseur a montré une forte activité en reformage du méthane et conduit à une faible formation de carbone.

Bachari et al [48] ont étudié des catalyseurs à base de nickel, cobalt et de terre rares supportés dans la réaction de reformage du méthane par le CO_2 . Les résultats ont montré que la production d'hydrogène est remarquablement influencée par la nature de la phase métallique et des supports utilisés. L'ordre décroissant des conversions de CO_2 et de CH_4 ainsi que la production d'hydrogène des catalyseurs supportés sur la silice est: $\text{Ru} > \text{Ni} > \text{Rh} > \text{Pt} > \text{Co}$.

Par contre, l'activité des catalyseurs supportés sur l'alumine suit la séquence décroissante suivante: Rh > Ru > Pt.

Les travaux de Bouarab et al [49] ont montré que la désactivation des catalyseurs à base de cobalt déposé sur silice et modifiés par La₂O₃ dans la réaction CH₄/CO₂ à une température de 873°K est causée par une agglomération de particules métalliques de cobalt. Ce phénomène est compensé par l'introduction d'un contenu élevé d'oxyde de Lanthane. L'ajout de La₂O₃ à Co (O)/SiO₂, augmente la stabilité et la performance du catalyseur, la formation de la phase cristalline La₂O₃ semble empêcher le frittage de la phase cobalt en évitant la coalescence des particules.

Toujours en reformage sec du méthane sur les catalyseurs à base de nickel supporté, Swaan et al [32] ont proposé le classement suivant des activités relatives des catalyseurs selon le support suivant : SiO₂ > ZrO₂ > La₂O₃ > MgO > TiO₂.

Des travaux [50] concernant l'effet d'un ajout métallique (Co, Fe, Cu, Ce) à un catalyseur de base de Ni / α -Al₂O₃, ont permis de montrer que les performances catalytiques évoluaient suivant la séquence: Ni > Ni-Co > Ni-Cu > Ni-Fe.

Dans une autre étude, il a été montré que les catalyseurs à base de Ni déposé sur une zéolithe de type pentasil (ZSM-5) modifié par K et Ca assure une importante performance catalytique pour la réaction de reformage sec du méthane [51].

I. 1. 6. DESACTIVATION DES CATALYSEURS

La désactivation des catalyseurs est due à de nombreux phénomènes tel que: l'empoisonnement par les sulfures, les chlorures métalliques, les oxydes alcalins, mais le problème essentiel rencontré lors du reformage sec du méthane est la formation de coke à la surface [52].

Ce coke peut être éliminé par régénération du catalyseur à température élevée et sous oxygène ou air. Cependant, des régénérations successives du catalyseur à haute température conduisent à la coalescence du nickel, à des transformations de phase, voir à une volatilisation. La perte de nickel pose des problèmes économiques mais aussi environnementaux à cause de sa toxicité.

Devant l'ampleur du problème de la désactivation des catalyseurs par dépôt de coke plusieurs études se sont penchées sur sa nature et sa provenance afin de pouvoir supprimer ou tout au moins diminuer son impact sur l'activité catalytique.

Les définitions de carbone ou de coke sont quelque peu arbitraires et reliées, par convention, à leur origine. Le carbone est typiquement un produit de la disproportionnation du CO alors que le coke est produit par la décomposition ou la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs et est constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés. Toutefois, les formes de coke peuvent aller d'hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones primaires, tels que le graphite, en fonction des conditions dans lesquelles le coke a été formé et a vieilli.

Par exemple, CO est dissocié sur le nickel métallique pour former C_α , forme adsorbée de carbone atomique, C_α peut alors réagir en C_β , film polymérique de carbone. Les formes amorphes de carbone, les plus réactives, formées à basse température (C_α et C_β) sont converties au cours du temps et à haute température en formes moins réactives, telles que les formes graphitiques [53].

Il faut aussi préciser que les différentes formes de carbone peuvent être à l'origine ou non de la perte d'activité catalytique. Par exemple, à basse température ($\leq 300-375^\circ\text{C}$), les films polymères condensés ou carbone- β et, à haute température ($> 650^\circ\text{C}$), les films de carbone graphitique, encapsulent les surfaces métalliques des catalyseurs de méthanation et de vaporeformage.

Dans la gamme de température intermédiaire comprise entre 375 et 650°C , des filaments de carbone sont formés. Les filaments sont couramment constitués de plans de graphites plus ou moins désordonnés formant des empilements coniques ou des tubes concentriques (Figure 6).

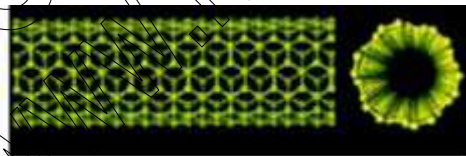


Figure -6: Illustration schématique de structure possible d'une monocouche de graphène [53].

La réaction de disproportionnation du monoxyde de carbone : $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ est exothermique et la constante d'équilibre diminue quand la température augmente; inversement, la décomposition du méthane : $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ est endothermique et la constante d'équilibre augmente quand la température augmente.

Les études de Reitmeier et al [54] suggèrent que la principale contribution au dépôt de carbone durant la réaction est la disproportionnation du monoxyde de carbone. Ces calculs illustrent, pour n'importe quelle réaction d'un mélange de H_2 , CO, H_2O , CO_2 et CH_4 à

l'équilibre thermodynamique, que l'ampleur du dépôt de carbone graphitique durant le reformage diminue à plus haute température, en accord avec les observations expérimentales rapportées par la littérature. Ce résultat suggère que la principale contribution au dépôt de carbone durant la réaction est la disproportionation du monoxyde de carbone. Il existe d'autres preuves que le monoxyde de carbone est principalement responsable de la formation des dépôts de carbone durant le reformage du méthane. En effet, le carbone formé lors de cette réaction est souvent sous forme de filaments. Précédemment, Rodriguez [55] dans une vaste revue de la littérature sur la croissance de nanofibres de carbone, explique que l'étape déterminant la vitesse de formation de ces filaments de carbone est la diffusion du carbone à travers une particule métallique.

La force d'entraînement de ce procédé de diffusion est considérée comme étant la chaleur générée par un procédé exothermique de surface, telle que la disproportionation du monoxyde de carbone. Ce raisonnement reste également valable si on considère que l'étape limitante est la diffusion du carbone à la surface, comme démontré par Helveg et al [56].

II. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDLs)

Depuis 1960, jusqu'à ces dernières années, les caractéristiques des composés de type Hydrotalcite et leurs performances avérées ont fait l'objet de nombreuses études.



Figure -3: Hydrotalcite $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [57].

Dans le domaine de la chimie, les catalyseurs de type Hydrotalcite sont employés dans un grand nombre de réactions :

- comme catalyseurs d'hydrogénation : hydrogénation de l'acétone ou des composés α , β carbonylés en général [58], [59], [60], hydrogénation du nitrobenzène, la synthèse du méthanol en basse et haute pression.
- comme catalyseurs redox : réduction des NOx [61], ou comme catalyseurs d'oxydation : hydroxylation du phénol [62], oxydation de l'isophorone [63], méthanation de CO.
- dans les réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou pour la condensation d'aldols.
- la réaction de FISCHER-TROPSCH [64].

Ces composés sont en outre employés comme supports de précurseurs pour la polymérisation des oléfines.

Cette énumération des quelques applications catalytiques des hydrotalcites est loin d'être exhaustive. En effet, ces composés ont montré des performances catalytiques importantes sur la réaction CH_4/CO_2 [65].

Ainsi, des travaux se rapportant au catalyseur NiMgAl-HTc de type hydrotalcite ont montré que l'activité catalytique dépend essentiellement de la méthode de préparation, du rapport $\text{M(II)} / \text{M(III)}$ et des conditions de prétraitement [66].

Une étude sur le catalyseur NiAl-HTc [67] a montré que l'introduction de Mg dans la structure de l'hydrotalcite améliorait la stabilité catalytique du matériau. Bhattacharyya et al [68] ont comparé un catalyseur de type hydrotalcite NiMgAl-HTc et un catalyseur classique Ni/Al₂O₃. Ils ont observé essentiellement une meilleure dispersion de la phase active sur les échantillons dérivés des hydrotalcites et donc une meilleure stabilité dans le temps et de meilleurs résultats sont obtenus en comparaison au catalyseur classique.

II. 1. STRUCTURE DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDLs)

Les composés de type hydrotalcite, couramment appelés « Layered double hydroxides », LDH's sont des argiles, ils sont caractérisés par la présence de feuillets (ou couches) bidimensionnels de cations métalliques, la compensation des charges de la structure se fait par des molécules d'eau et des anions monovalents (chlorures ou nitrates) ou divalents (carbonates, sulfates, phosphates, vanadates...) situés dans les espaces inter-feuillets. La formule générale est : $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [69].

Dans cette formule, M^{2+} est un ion métallique divalent, généralement Mg^{2+} et M^{3+} est un ion métallique trivalent comme Al^{3+} . La structure hydrotalcite est proche de celle de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [70]. Dans cette dernière, les cations magnésium sont coordonnés à huit ions

hydroxyles conduisant à des couches d'octaèdres partagés. Dans la structure hydrotalcite, une partie des ions M^{2+} est remplacée par des ions M^{3+} ce qui conduit à des couches chargées positivement. Les contre-ions sont généralement CO_3^{2-} et des molécules d'eau ce qui conduit à la formule : $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [71].

La structure d'hydrotalcite est représentée sur la figure 4:

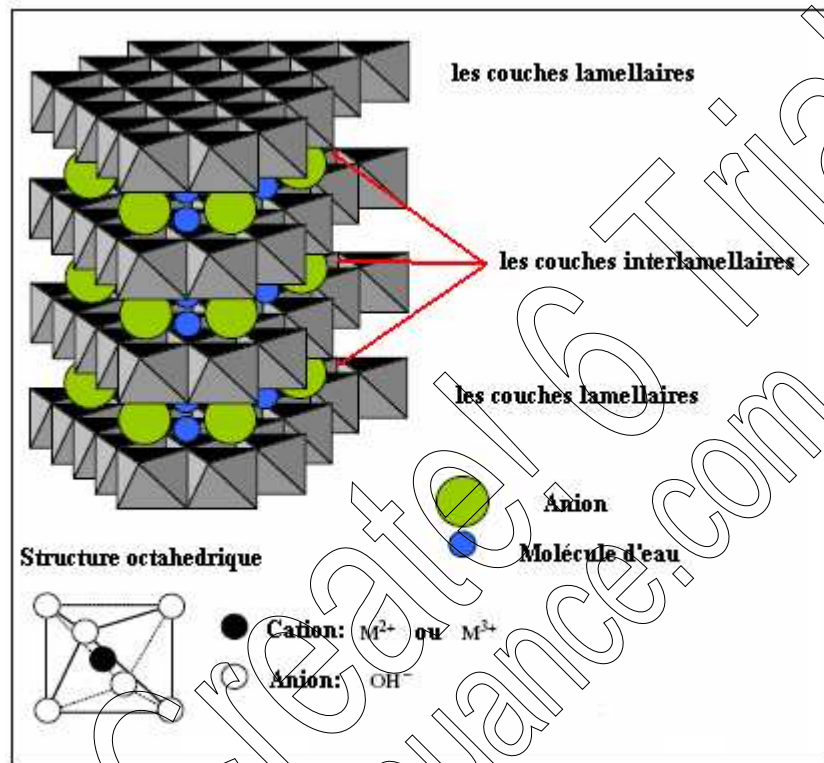


Figure -4: Schéma représentatif de la structure des hydrotalcites (HDL) [69].

Les caractéristiques des HDL's dépendent du rapport M^{2+}/M^{3+} et de la présence dans la structure d'autres éléments. En effet, dans ce type de matériau, les ions Mg^{2+} peuvent facilement être substitués, ce qui permet d'en modifier ou tout au moins d'en améliorer les performances catalytiques, Armor et al. [72] ont testés de nombreuses hydrotalcites substituées (Co-Al ; Ni-Al ; Co/Pd-Al ; Co/Rh-Al, Co/Mg-Al...).

II.1.1. Le feuillet: nature de M^{II} et M^{III}

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés [73], [74] :

Métaux divalents: Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} ,

Métaux trivalents: Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{3+} ,

II.1.2. Les valeurs de x

La structure d'hydroxalcite peut exister pour des valeurs de x comprises dans la gamme (0,1-0,5). Cependant, certains travaux, ont montré qu'il n'était possible de l'obtenir que dans la gamme $0,2 \leq x \leq 0,33$ [75], [76].

$$X = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}}$$

II.1.3. Nature des anions (A^{n-})

Il n'y a presque aucune limitation aux anions qui peuvent être incorporés dans ces hydroxydes, mais d'une manière générale, les divers anions ajoutés sont de différentes structures et tailles, ceux-ci font varier l'espacement des couches intercalaires. Les principaux anions qui ont été incorporés avec succès avec les hydroxydes doubles lamellaires sont les suivants [65] :

- Anions simples: NO_3^- , Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_4^- , IO_3^- , ...
- Les halocomplexes: $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, ...
- les oxométallates: chromates, vanadates, molybdates, ...
- Anions sous forme de complexe : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$; ...
- Les hétéropolyacides : $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, ...
- Les acides organiques : acide adipique, acide oxalique, acide malonique, ou acide acrylate, acide sulfonate, ...

II.2. PROPRIETES DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDLs)

Les données de la littérature [74] rapportent certaines propriétés des hydroxalcites :

- La basicité de la phase décomposée, propriété importante pour la catalyse.
- La non stoechiométrie des phases spinelles obtenue après un traitement thermique de la phase LDH de départ. Cette non stoechiométrie est due à un excès d'anions divalents par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle.
- Leurs grandes surfaces spécifiques jusqu'à près de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ [77].
- Les propriétés d'échange anionique qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques [78].

- La reconstruction de la structure lamellaire originale par contact avec un soluté adéquat en cours de réaction. Cette propriété permet la régénération de l'hydrotalcite [79].

En effet, lors du traitement thermique, la structure hydrotalcite est conservée jusqu' à environ 400°C, température au-delà de laquelle ces matériaux se décomposent en oxydes correspondants et/ou en spinelles [80]. Cependant, ces matériaux peuvent se reconstituer en hydrotalcite au cours de la réaction catalytique suite à leur « effet mémoire » spécialement en forte présence d'eau et de CO₂. Cet « effet mémoire » est possible car les atomes de l'hydrotalcite traitée à température élevée conservent plus ou moins leurs positions initiales, contrairement à ce qui est généralement observé dans le cas des catalyseurs oxydes, où le traitement thermique conduit à la ségrégation et à l'agglomération des particules métalliques vers la surface du catalyseur, entraînant de ce fait la désactivation.

II.3. DIFFERENTES METHODES DE SYNTHÈSE DU MATERIAU HDL

Les méthodes de synthèse usuelles conçues pour la synthèse du matériau hydroxyde double lamellaire sont la coprécipitation directe, l'échange anionique et la reconstruction structurale [81].

II.3.1. Coprécipitation directe

C'est la méthode la plus utilisée pour la préparation d'un HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants [82]. Les meilleurs résultats sont obtenus en ajoutant dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [83].

II.3.2. Echange anionique

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillelet sont cassées. Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celle des ions Cl⁻ et CO₃⁻. La méthode d'échange ionique est principalement utilisée pour les hydrotalcites de synthèse avec poly anions [84] ou anions organiques [85] dans l'espace de couche intercalaire.

II.3.3. Reconstruction

Cette méthode utilise le pouvoir de régénération (ou effet mémoire) des HDL après traitement thermique [65], [86]. L'anion d'origine détruit dans le domaine de température de calcination, peut être remplacé par un autre anion. Les oxydes mixtes obtenus après calcination, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, se recombinent pour former une nouvelle phase HDL [87], [88]. Le processus de formation des matériaux hydrotalcite-connexes est représenté dans la figure 5.

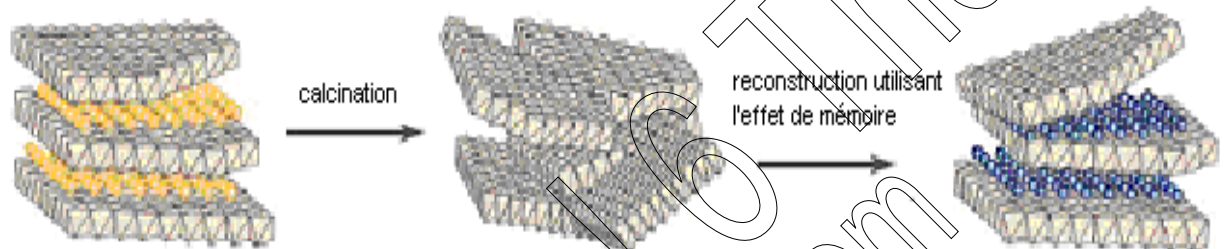


Figure -5: Le processus de formation des matériaux hydrotalcite utilisant « l'effet de mémoire » [87].

Enfin, signalons l'existence d'autres méthodes comme la synthèse hydrothermique, les méthodes d'hydrolyse et les méthodes électrochimiques...

Le travail que nous présentons se décompose en deux parties :

L'une, consacrée à l'étude physico-chimique d'une série de catalyseurs M-Mg-Al de type hydrotalcite, où M représente l'un des trois métaux : Cu, Co ou Ni et le rapport Mg/M est égal à 0 ou 1.

Dans cette première partie nous présenterons la synthèse des catalyseurs et leur caractérisation par différentes techniques, dont des :

- . mesures thermogravimétriques ATG et ATD
- . mesures d'aires spécifiques et détermination du diamètre des pores
- . mesures par diffraction des rayons X (DRX) des solides à l'état séché et à l'état calciné.
- . analyses par spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier des solides à l'état séché et à l'état calciné.

Dans une seconde partie, nous étudierons les performances catalytiques de ces composés dans la réaction de reformage à sec du méthane: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ et nous tenterons d'établir un parallèle entre la structure des solides et leurs propriétés catalytiques.

Enfin, comme nous l'avons rappelé plus haut, la désactivation des catalyseurs lors du reformage sec du méthane est due essentiellement à la formation de coke [52], nous terminerons cette seconde partie par un calcul du bilan carbone.

PDF Create! 6 Trial
www.nuance.com

Références bibliographiques

- [1]- [http:// www.CIA World Factbook](http://www.CIA World Factbook), Version du Mai 16, 2008.
- [2]- Statistical Review of World Energy, [http:// www. Bpamoco.com/ world energy/](http://www.Bpamoco.com/world energy/), (2002).
- [3]- J. H. Lunsford, *Catal. Today*, 63 (2000) 165.
- [4]- H. D. Gesser, N. R. Hunter et C. B. Prakash, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 235.
- [5]- V. A. Durante, D. W. Walker, S. M. Gussow et J. E. Lyons, U. S. Patent No. 4,918,249, to Sun Refining and Marketing Company, (1990).
- [6]- K. Otsuka, T. Komatsu, K. Jinno, Y. Urugami et A. Morikawa, in: Proc. 9th Int. Congr. Catal, eds. M. J. Philips and M. Ternan (Chemical Institute of Canada, Ottawa, 1988), II, p. 915.
- [7]- Y. Liu, T. Hayakawa, T. Ishii, M. Kumagai, H. Yasuda, K. Suzuki, S. Hamakawa et K. Murata, *Appl. Catal. A.*, 210 (2001) 301.
- [8]- S. Murcia-Mascaros, R. M. Navarro, L. Gomez-Sainero, U. Costantino, M. Nocchetti et J. L. G. Fierro, *J. Catal.*, 198 (2001) 338.
- [9]- A. P. E. York, T. Xiao et M. L. H. Green, *Topics in Catal*, 22 (2003) 345.
- [10]- M. Tessie du Motay et M. Maréchal, *Bull. Soc. Chim.*, Paris (France), 9 (1868) 334.
- [11]- L. Mond et C. Langer, *Chem. Zentralbl.* II (1890) 32.
- [12]- J. Juan-Juan, M.C. Roman-Martinez, M.J. Illan-Gomez, *Appl. Catal. A Gen*, 27 (2009) 355.
- [13]- S. Corthals, J. V. Nederkassel, J. Geboers, H. D. Winne, J. V. Noyen, B. Moens, B.Sels , P. Jacobs. *Catal. Today*, 28 (2008) 138.
- [14]- Ph. Courty, P. Chaumette, C. Raimbault et Ph Travers, *Rev. I.F.P.*, 45 (1990) 561.
- [15]- O.V.Krylov, *Catal.Today*, 18 (1993) 209.
- [16]- W.J.M.Vermeiren, E. Blomsman et P.A.Jacobs, *Catal.Today*, 13 (1992) 427.
- [17]- H. Shao, E. L. Kugler, D. B. Dadyburjor, S. A. Rykov, J. G. Chen, *Appl. Catal. A Gen*, 18 (2009) 356.
- [18]- A. I. Tsyganok, M. Inaba, T. Tsunoda, K. Uchida, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, *Appl. Catal. A Gen*, 292 (2005) 328.
- [19]- Ph. Courty et P. Chaumette, *Energy Progress*, 7(1987) 23.

- [20]- R. Sheldon, Chemicals from Synthesis Gas, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983).
- [21]- J. R. Rostrup-Nielsen, Catal. Today, 18 (1993) 385.
- [22]- M.L.H. Green, P.D.F.Vernon, A.K.Cheetham et A.T.Ashcroft, Catal.Today,13 (1992) 417.
- [23]- A.T. Ashcroft, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon et A.K. Cheetham, Nature, 352 (1991) 225.
- [24]- I. M. Bodrov et L.O. Apelbaum, Kinet. Catal, 8 (1967) 326.
- [25]- I. M. Bodrov, L.O. Apelbaum et M. I. Temkin, Kinet. Catal., 5 (1964) 614.
- [26]- R. A. Van Santen et M. Neurock, Catal. Rev. Sci. Eng., 37 (1995) 557.
- [27]- M. F. Mark et W. F. Maier, Angew. Chem. Int. Eds, Engl, 33 (1994)1657.
- [28]- J. A. Lercher, J. H. Bitter, W. Hally, W. Niessen et K. Seshan, Stud. Surf. Sci. Catal,101(1996) 463.
- [29]- D. B. Clarke, I. Suzuki et A. T. Bell, J. Catal., 142 (1993) 27.
- [30]- J. T. Richardson et S. A. Paripatyadar, Appl. Catal., 61 (1990) 293.
- [31]- F. Solymosi, G. Kutsan et A. Erdöhelyi, Catal. Lett., 11 (1991) 149.
- [32]- H. M. Swaan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin et C. Mirodatos, Catal. Today, 21 (1994) 571.
- [33]- T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, et K. Takehira, Appl. Catal. A., 183 (1999) 273.
- [34]- J. R. Rostrup-Nielsen, J. H. B. Hansen, CO₂-reforming of methane over transition metals. J. Catal. 38 (1993) 144.
- [35]- T. Kanamori, M. Matsuda, M. Miyake, J. of Hazardous Materials, 2009
- [36]- A.T.Ashcroft, A.K.Cheetam, M.L.H.Green, P.D.F.Vernon, Nature, 352 (1991) 225.
- [37]- M.Schane, R.I.Fertout, M.Ghelamallah, S.Kacimi, Physical and Chemical News, 9 (2008) 97.
- [38]- C. K. Vanice et C. H. Bartholomew, Appl. Catal, 7 (1983) 169.
- [39]- J. H. Bitter, W. Hally, K. Seshan, J. G. Van Ommen et J. A. Lercher, Catal. Today, 29 (1996) 349.
- [40]- Z.L.Zang, V.A.Tsipouriari, A.M.Efstathiou, X.E.Verykios, J.Catal, 158 (1996) 51.

- [41]- J.Nakamura, K.Aikawa, K.Sato, T.Uchijima, *Catal.Lett*, 25 (1994) 265.
- [42]- M. Safariamin, L. H. Tidahy, E. Abi-Aad, S. Siffert, A. Aboukais, *C. R. Chimie*, 6 (2009).
- [43]- F.Solymosi, G.Kutsan, A.Erdohelyi, *Catal. Lett*, 11 (1991) 149.
- [44]- M. C. J. Bradford et M. A. Vannice, *Appl. Catal. A.*, 142 (1996) 97.
- [45]- D.N. Bangala, N. Abatzoglou, J.P. Martin, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res*, 36 (1997) 4184.
- [46]- D.N. Bangala, N. Abatzoglou, E. Chornet, *AIChE Journal*, 44 (1998) 927.
- [47]- H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chimie :Chemistry* 4 (2001) 57.
- [48]- K. Bachari, R. Bouarab et O. Chérifi, *Rev. Energ. Ren.* Vol.4 (2001) 101-105.
- [49]- R. Bouarab, O. Cherifi, A. Auroux, *Thermochimica Acta*, 69 (2005) 434.
- [50]- D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi, M. M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.
- [51]- J.S. Chang, S.E. Park, K.W. Lee, M.J. Choi, *Stud. Surf. Sc. Catal*, 84 (1994) 1587.
- [52]- J. Zhang, H. Wang, A. K. Dalai, *Appl. Catal. A. Gen*, 121 (2008) 339.
- [53]- C. H. Bartholomew, *Catal. Rev. Sci. (Eng)*, 24 (1982) 67.
- [54]- R. E. Reitmeier, K. Atwood, H.A. Bennet, H.M. Baugh, *Ind. Eng. Chem*, 40 (1948) 620.
- [55]- N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res*, 8 (1993) 3233.
- [56]- S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. A. Pedersen, J. K. Nørskov, *Nature* 427 (2004) 462.
- [57]- [http:// www.Webmineral.com](http://www.Webmineral.com).
- [58]- R. Unnikrishnan, S. Narayanan, *Journal of Molecular Catal. A. Chemical*, 144 (1999) 179.
- [59]- W. Tongamp, Q. Zhang, F. Saito, *Powder Technology*, 185 (2008) 48.
- [60]- M. Herrero, P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (2007) 884.
- [61]- Mariana M.V.M. Souza, K. A. Ferreira, O.R. Macedo Neto, N. F.P. Ribeiro, M. Schmal, *Catal. Today*, 135 (2008) 754.

- [62]- S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger, *Journal of Catal*, 231 (2005) 392.
- [63]- M. Shiraga, T. Kawabata, D. Li, T. Shishido, K. Komaguchi, T. Sano, K. Takehira, *Appl. Clay Science*, 33 (2006) 259.
- [64]- J. T. Klopogge, L.R. Frost, *Appl. Catal. A.Gen*, 184 (1999) 71.
- [65]- F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari. *catal. Today*, 11(1991)173.
- [66]- Z. Xu, M. Zhen, Y. Bi, K. Zhen, *Catal. Lett*, 64 (2000) 157.
- [67]- O.S.W. Perz-Lopez, A. Senger, N.R. Marcilio, M.A. Lansarin, *Appl.Catal A. Gen.*, 303 (2006) 234.
- [68]- S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E Dumtriu, *Ther. Act*, 397 (2001) 85.
- [69]- J.A. Rivera, G. Fetter, Y. Jimé'nez, M.M. Xochipa, P. Bosch, *Appl. Catal. A. Gen*, 316 (2007) 211.
- [70]- Q. Tao, B.J. Reddy, H. He, R. L. Frost, P. Yuan, J. Zhu, *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 875.
- [71]- M. Crivello, C. Pérez, J. Fernández, G. Eimer, E. Herrero, S. Casuscelli, E. Rodríguez-Castellon, *appl. Catal A: Gen*. 317 (2007) 11.
- [72]- E. M. Sadvskaya, A. R. Suknev, L. G. Pinaeva, V. B. Goncharov, B. S. Bal'zhinimaev, C. Chupin, C. Mirodatos, *Journal of catalysis*, 168 (2001) 201.
- [73]- V. Vágvölgyi, S. J. Palmer, J. Kristof, R. L. Frost, E. Horváth, *Journal of Colloid and Interface Science* 318 (2008) 308.
- [74]- A. Vaccari, *Catal. Today*, 41 (1998) 53.
- [75]- T. yamaoka, M. Abe, M. Tsuji. *dep. Chem, Fac scie. Tokyo Inst.Tech. Mat. Res. Bull.*, 1183 (1989)1199.
- [76]- R. Roto, G. Villemure. *J. elec. Anal. chem.*, 588 (2006) 140.
- [77]- C. Del Hoyo, *Applied Clay Science*, 36 (2007) 121.
- [78]- Piero Porta, Simone Morpurgo, *Appl. Clay Science*, 10 (1995) 31.
- [79]- G. M.Lozano, M. H. Garduño, B. Zeifert, J. Salmones, *Journal of Alloys and Compounds*, 435 (2007) 819.
- [80]- J. P. Ramirez, G. Mul, J.A. Moulijn, *Vibrational Spectroscopy*, 27 (2001) 88.
- [81]- A. vaccari, *Applied clay scie*, 14 (1999) 161.

- [82]- C. E. Daza, J. Gallego, J. A. Moreno, F. Mondrago'n, S. Moreno, R. Molina, Catal. Today, 135 (2008) 366.
- [83]- J. S. Valente, F. Figueras, M. Gravelle, P. Kumbhar, J. Lopez, J. P. Besse, J. Catal, 189 (2000) 381.
- [84]- M.A.Ulibarri, F. M. Labajos, Inorg.Chem, 33 (1994) 2592.
- [85]- S. Aisawa, Y. Ohnuma, K. Hirose, S. Takahaski, H. Hirahara, E. Narita, Appl. Clay. Sci, 28 (2005) 137.
- [86]- C. Gennequin, R. Cousin, J. F. Lamonier, S. Siffert, A. Aboukais, Catal. Communications, 9 (2008) 1643.
- [87]- S. Abello, F. Medina, D. Tichit, J. P. Ramirez, J.C. Groen, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, Chem. A Eur. J. 11 (2005) 728.
- [88]- M. Shiraga, T. Kawabata, D. Li, T. Shishido, K. Komaguchi, T. Sano, K. Takehira, Appl. Clay. Sci, 33 (2006) 247.

PDF Create! Go Trial
www.nuance.com

Chapitre II
Techniques
expérimentales

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. INTRODUCTION

L'interprétation des performances d'un catalyseur et l'approche du mécanisme de l'acte catalytique nécessite l'étude des caractéristiques physico-chimiques intrinsèques du solide pour l'établissement de corrélation entre certaines de ces caractéristiques et ses performances catalytiques [1]. Les techniques expérimentales utilisées sont décrites dans ce chapitre.

II.2. DIFFRACTION DES RAYONS X

Pour détecter les différentes phases qui composent nos catalyseurs nous avons utilisé la méthode de diffraction des rayons X.

II.2.1. Principe de la méthode

L'étude radiocristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un appareil de type X' PERT PRO MPD représenté sur la figure 1.

Les diagrammes de diffraction s'obtiennent toutes les fois que la lumière traverse ou est réfléchi par une structure périodique, c'est-à-dire une structure dont le motif se reproduit régulièrement. L'intervalle régulier entre les plans d'un réseau cristallin détermine les angles qui donneront lieu à une forte diffraction des rayons X. Ces intervalles entre les plans sont une caractéristique propre au cristal, c'est comme une empreinte digitale et peuvent servir à identifier la substance [2].

L'échantillon à analyser est disposé sur la partie dépolie d'une plaque de verre placée sur un porte-échantillon tournant afin d'éviter d'éventuelles orientations préférentielles.

Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support.

L'exploitation des résultats des enregistrements se fait avec un logiciel DJARGP.DQL.

L'intensité des raies et l'angle de diffraction (2θ) sont donnés directement sur un enregistreur, ce qui permet d'obtenir des distances inter-réticulaires (d_{hkl}) en utilisant la loi de Bragg:

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

n : Nombre entier

λ : Longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda_{K\alpha} = 1.540\text{\AA}$), avec anticathode de cuivre.

d : Distance inter-réticulaire (Å).

θ : Angle du faisceau incident par rapport au plan réticulaire (en radians).

II.2.2. Appareil utilisé

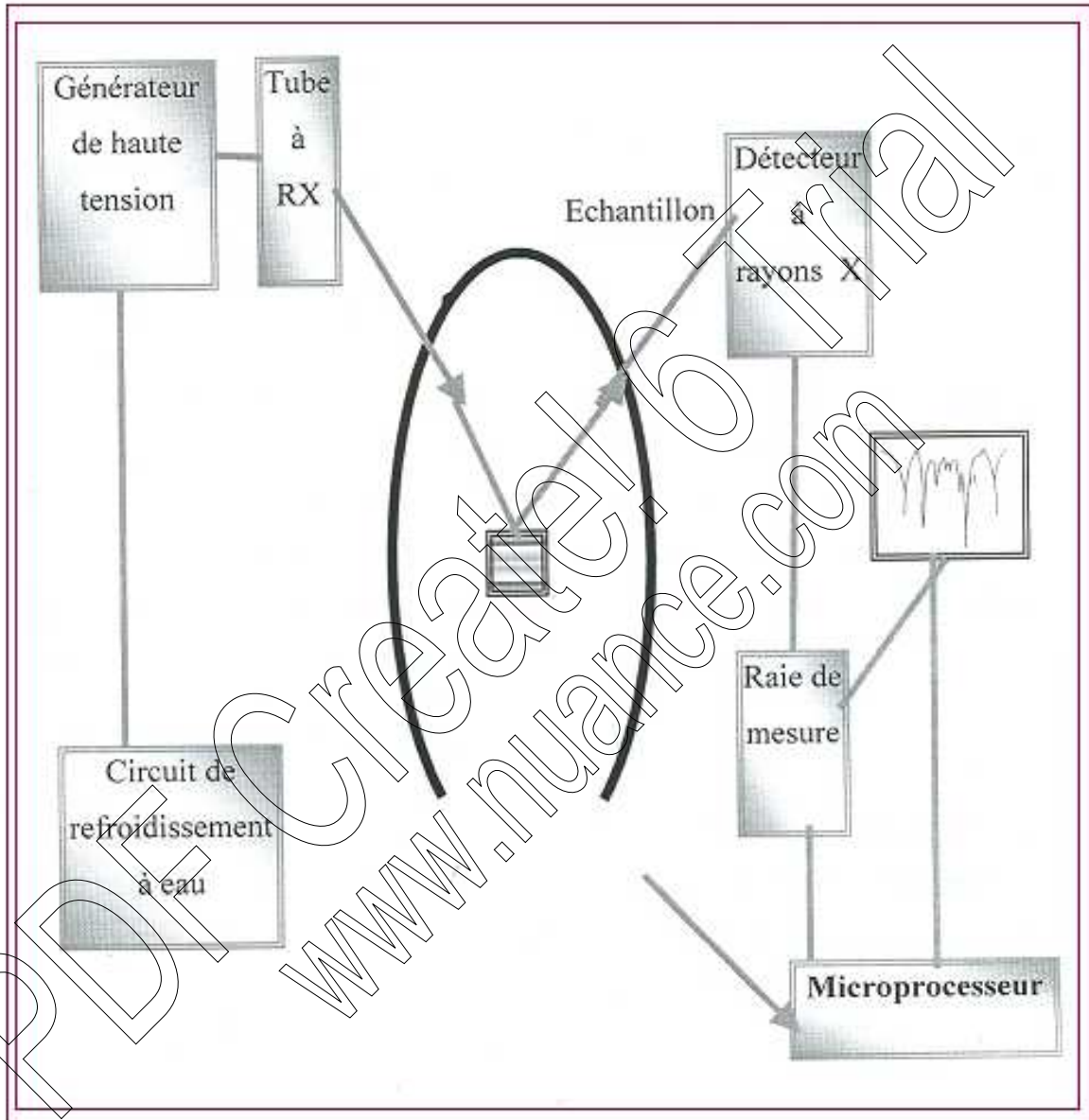


Figure-1: Schéma simplifié du principe de la méthode de diffraction de rayons X.

II.3. ANALYSE STRUCTURALE DES CATALYSEURS PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

L'analyse par spectroscopie IR à Transformée de Fourier (F.T.I.R) est basée sur l'absorption des radiations électromagnétiques par la substance analysée.

Cette bande spectrale est composée de trois régions:

- ◆ Proche I.R (1 à 2.5 μ m).
- ◆ Moyen I.R (2.5 à 25 μ m).
- ◆ Lointain I.R (< 25 μ m).

La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle qui correspond au moyen I.R.

II.3.1. Principe de la méthode

La spectroscopie I.R à Transformée de Fourier (figure 2) est l'une des techniques les plus utilisées en catalyse afin de caractériser la structure chimique d'un solide et identifier sa pureté par absence des bandes d'absorption caractéristiques d'un composé étranger.

II.3.2. Préparation de l'échantillon

Une quantité de 1mg de catalyseur est mélangée avec 100mg d'un liant KBr, puis le mélange est comprimé sous forme de pastille. Le liant utilisé pour la spectroscopie (F.T.I.R) doit être pur non hydroscopique et transparent.

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée par un spectromètre de type PERKIN-ELMER (Spectrum One), couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le traitement des données.

II.3.3. Appareil utilisé

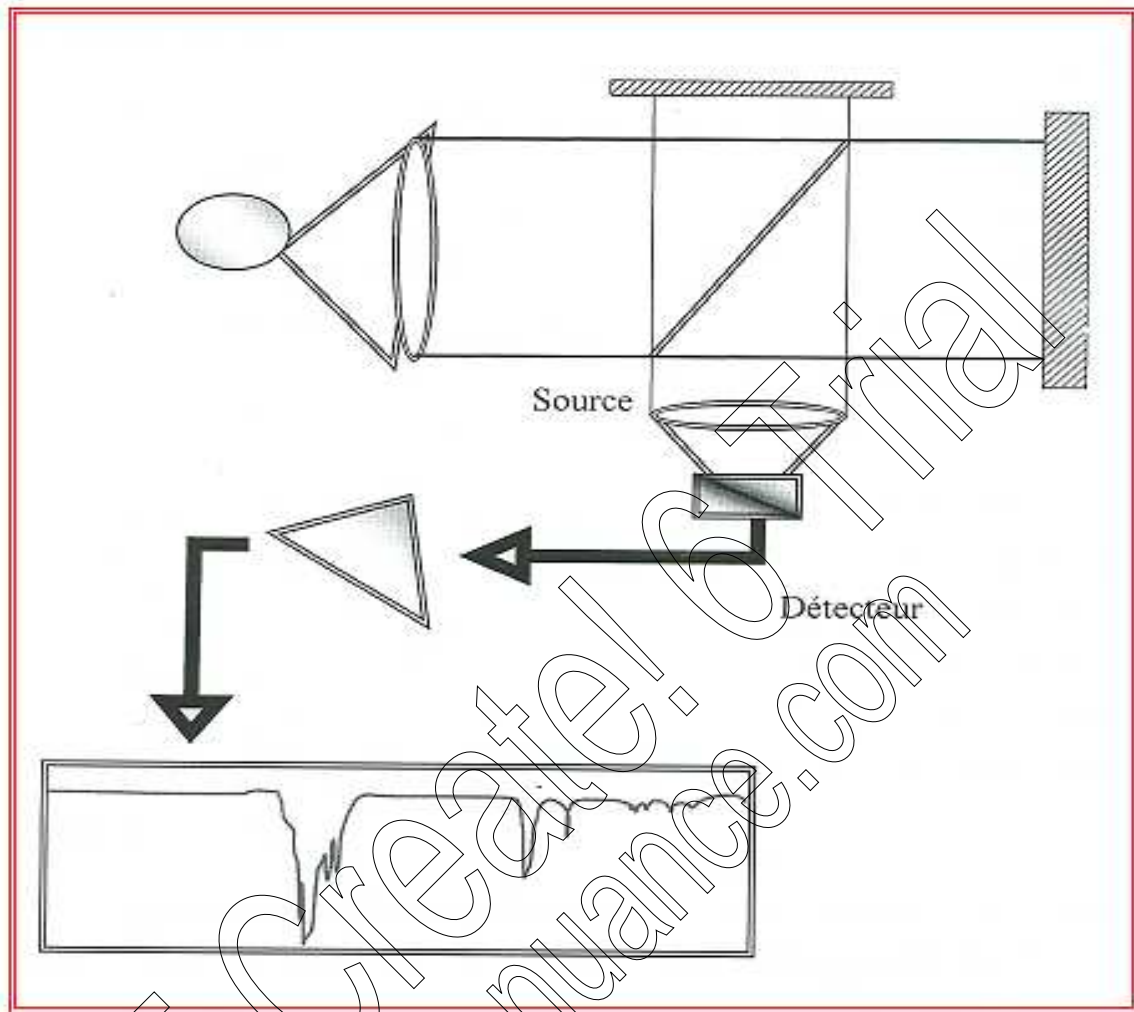


Figure-2: Principe de fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier F.T.I.R.

II.4. Analyse texturale par adsorption de gaz

Les mécanismes réactionnels catalytiques sont essentiellement des mécanismes de surface, aussi la connaissance des propriétés texturales d'un catalyseur comme la mesure de la surface spécifique, le volume et le diamètre des pores sont des paramètres importants à déterminer.

La surface spécifique est la surface accessible au mélange réactionnel par unité de masse de catalyseur (exprimé en m^2/g). Elle est exprimée en m^2/g de catalyseur et est effectuée selon la méthode classique de B.E.T (Brunauer-Emmet-Teller) [3].

II.4.1. Principe de la méthode

Les mesures BET des solides calcinés sont déterminées à l'aide d'un appareil MICROMETRICS TRISTAR 3000.

Le principe de cette méthode est basé sur le phénomène de l'adsorption physique d'un gaz par un solide (physisorption) à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz.

La détermination du volume de l'adsorbat nécessaire pour former une couche monomoléculaire permet de calculer l'aire spécifique de ce solide. Le mode opératoire consiste à :

1- Traiter le solide à 200°C pendant 12h afin d'éliminer les impuretés adsorbées sur la surface du catalyseur.

2- Envoyer un flux de gaz « adsorbat » dans notre cas de l'azote, sur l'échantillon sous vide refroidi à la température de l'azote liquide (-196°C), jusqu'à atteindre la pression d'équilibre.

3- Mesurer le volume du gaz adsorbé à différentes pressions d'équilibre de l'adsorption.

Cette adsorption est régie par la loi:

$$\frac{P/P_0}{V_a \left(1 - P/P_0\right)} = \frac{1}{V_m \times C \times \left(P/P_0\right)}$$

V_a : Volume du gaz adsorbé à la pression d'équilibre P.

V_m : Volume du gaz adsorbé pour former une couche monomoléculaire.

C : Constante qui dépend des chaleurs d'adsorption et de liquéfaction du gaz.

P : Pression d'adsorption à l'équilibre.

P_0 : Pression de vapeur saturante du gaz d'adsorption à la température de l'expérience.

Le tracé de la transformée linéaire de cette équation permet d'avoir la surface spécifique du solide.

$$(P/P_0) / V_a (1 - P/P_0) \text{ en fonction de } (P/P_0)$$

Avec:

$$0.05 < P/P_0 < 0.35$$

C'est une droite de pente $(C - 1) / V_m C$ et l'ordonnée à l'origine est $1 / (V_m C)$.

L'aire spécifique (S) ramenée à un gramme du solide est donnée par la relation suivante:

$$S = \sigma N V_m / 22414$$

Avec:

σ : l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée

$$(0.162 \text{ nm}^2 = 16.2 \text{ \AA}^2).$$

N : nombre d'Avogadro.

V_m : exprimé en cm^3/g .

S : exprimée en m^2/g .

Dans notre étude, le programme établi selon la technique BJH [4] permet l'exploitation des données et donne pour chaque échantillon analysé la surface spécifique (S_{BET}) et le volume moyen des pores (V_p). Le diamètre moyen est obtenu à partir de la formule :

$$d = 4V_p(\text{m}^3\text{g}^{-1}) / S_{\text{BET}}(\text{m}^2\text{g}^{-1})$$

II.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse thermogravimétrique donne l'évolution de la masse de l'échantillon balayé par un flux gazeux en fonction de la température.

Ces mesures sont effectuées sur le dispositif expérimental représenté sur la figure 3. Il est constitué d'une microbalance SETARAM de type SETSYS 1750, d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four à régulation de température, d'un module de pesée et d'un thermocouple pour mesurer la température. Un ordinateur permet de contrôler l'ensemble et d'enregistrer les données. La microbalance est sous atmosphère inerte (argon) et l'appareil dispose d'un système de refroidissement. Dans le

dispositif que nous avons utilisé, la suspente a été remplacée par une canne ATD. Il s'agit d'un module d'analyse thermodifférentielle de petite taille, qui permet de relever la chaleur de réaction et la balance mesure la variation de masse. On a alors un appareil mixte ATG-ATD.

La variation de masse est enregistrée en mesurant la différence de poids entre l'ensemble suspente-échantillon et le contrepoids. Pour maintenir la position du fléau de la balance en position horizontale on utilise des électroaimants, on enregistre le courant nécessaire pour maintenir l'équilibre.

La mesure s'effectue avec une montée de température de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 700°C , habituellement sous vide ou sous atmosphère inerte (argon). Le dispositif permet de faire l'étalonnage simultanément.

II.5.1. Appareil utilisé



Figure-3: Dispositif expérimental de l'analyse thermogravimétrique.

II.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une autre technique assez couramment utilisée. Elle permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides. Celle-ci étant importante en vue d'application des matériaux en catalyse.

Cette technique repose sur l'analyse des électrons secondaires et des électrons rétrodiffusés issus du bombardement de l'échantillon à l'aide d'un canon à électrons soumis à une tension accélératrice de 10 à 20 KV. L'origine de ces électrons est la couche superficielle de l'échantillon à étudier.

II.6.1. Appareil utilisé

L'appareil utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de type PHILIPS série XL20, il comprend:

- 1- Un canon à électrons formé d'une cathode émettrice d'électrons et d'un système optique produisant un foyer de focalisation.
- 2- Une haute tension pour accélérer les électrons.
- 3- Un système de balayage qui permet de déplacer la sonde sur la surface de l'échantillon.
- 4- Un porte échantillon mobile permettant les mouvements de translation et de rotation.

II.6.2. Préparation de l'échantillon

Pour un catalyseur sous forme de poudre il sera broyé et déposé sur un porte-échantillon en aluminium ou en laiton. Pour fixer la poudre sur le porte-échantillon, on ajoute une goutte de laque d'argent afin d'augmenter la conductibilité électrique des échantillons.

II.7. ANALYSE CHIMIQUE PAR ABSORPTION ATOMIQUE

Les compositions chimiques de nos catalyseurs ont été déterminées par absorption atomique sur un appareil de type SOLAAR969AA SPECTROMETER. Il est schématisé sur la figure 4.

L'absorption atomique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'analyse chimique des systèmes catalytiques, elle permet d'accéder à la composition élémentaire du matériau.

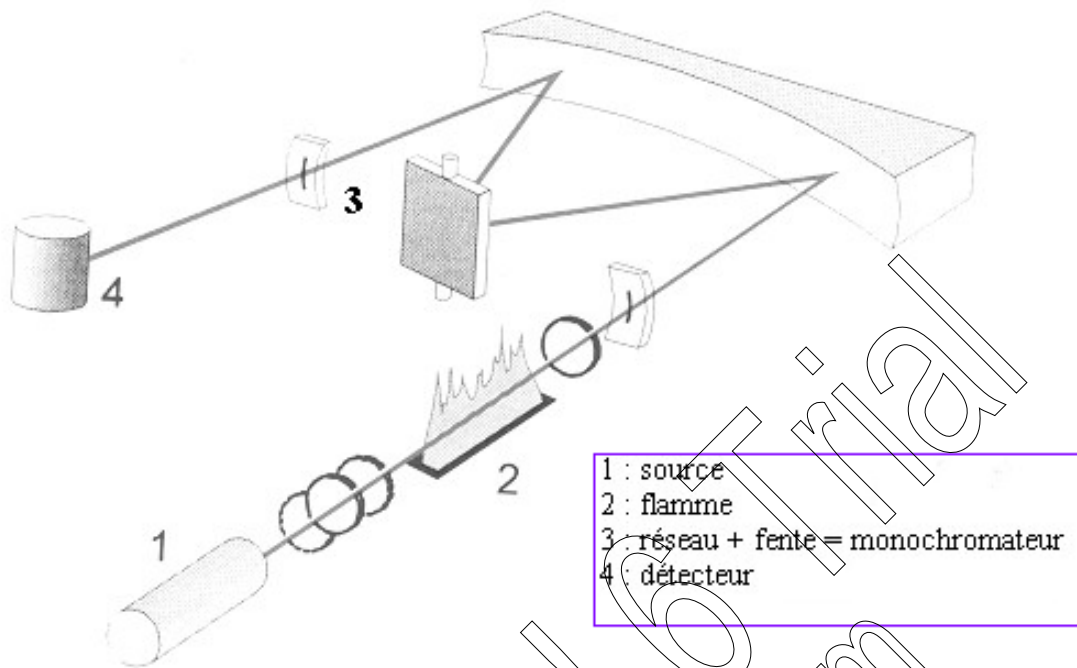


Figure-4: Spectromètre d'absorption atomique.

II.8. DESCRIPTION DU TEST CATALYTIQUE

Le schéma détaillé du test catalytique est représenté sur la figure 5. La réaction du reformage du méthane par le dioxyde de carbone est réalisée à pression atmosphérique dans un réacteur en quartz muni d'un fritté sur lequel est déposée la masse catalytique. Le réacteur est disposé verticalement le long de l'axe d'un four tubulaire équipé d'un régulateur de température. Le thermocouple disposé dans le four, au niveau du lit catalytique permet de fixer la température de la réaction. Les produits de réaction sont chauffés à la sortie du réacteur à l'aide de cordons chauffants pour éviter la condensation de l'eau dans les canalisations. La vapeur d'eau est retenue avant l'analyse dans un piège à glace. L'alimentation en gaz se fait à l'aide de manodétendeurs et l'air nécessaire pour effectuer les injections est assuré par un compresseur. Les débits sont mesurés à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon à la sortie générale.

L'analyse des réactifs et des produits (CH_4 , CO_2 , H_2 , CO) s'effectue toutes les 30 minutes par chromatographie en phase gazeuse (TCD) IGC ML. Les temps de rétention et les aires des pics intégrés sont collectés par un intégrateur calculateur de type Shimadzu (CR8A).

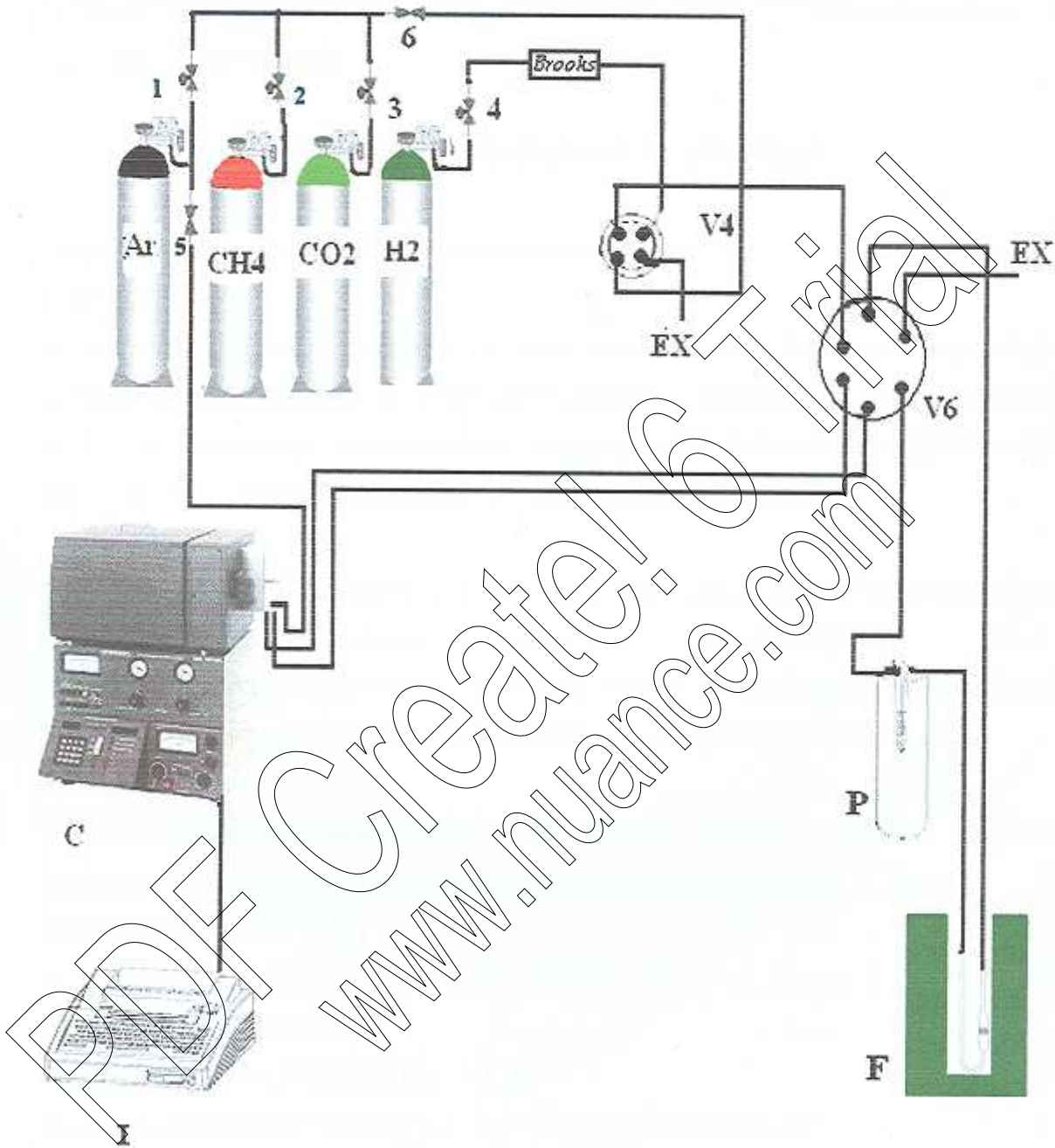


Figure-5: Le schéma du dispositif expérimental du test catalytique.

I : Intégrateur
C: Chromatographe
P : Piège à eau
F: Four

R : Réacteur
1, 2, 3 et 4 : Vannes d'arrêt
5 et 6 : Micro vannes
EX : Extérieur

V4 : Vanne à quatre voies
V6 : Vanne à six voies

II.8.1. LES ELEMENTS DU TEST CATALYTIQUE

a- FOUR : Le four est de forme cylindrique, il est lié à un régulateur de température et disposé verticalement.

b- REACTEUR : Le réacteur (figure 6), est un tube en quartz en forme de U disposé verticalement à l'intérieur du four. Il est muni d'un fritté sur lequel est déposé la charge catalytique. Les parties supérieures du réacteur sont préchauffées à l'aide d'un cordon chauffant pour éviter la condensation de l'eau.

c- VANNE A QUATRE VOIES (V4) : Elle permet d'envoyer soit l'hydrogène pour le prétraitement, soit le mélange réactionnel (CH_4 , CO_2) vers le réacteur.

d- VANNE A SIX VOIES (V6) : Cette vanne (figure 7), permet le passage du mélange réactionnel soit vers le chromatographe et ensuite vers le réacteur pour l'analyse des réactifs avant réaction, soit vers le réacteur et ensuite vers le chromatographe pour permettre l'analyse des produits après réaction.

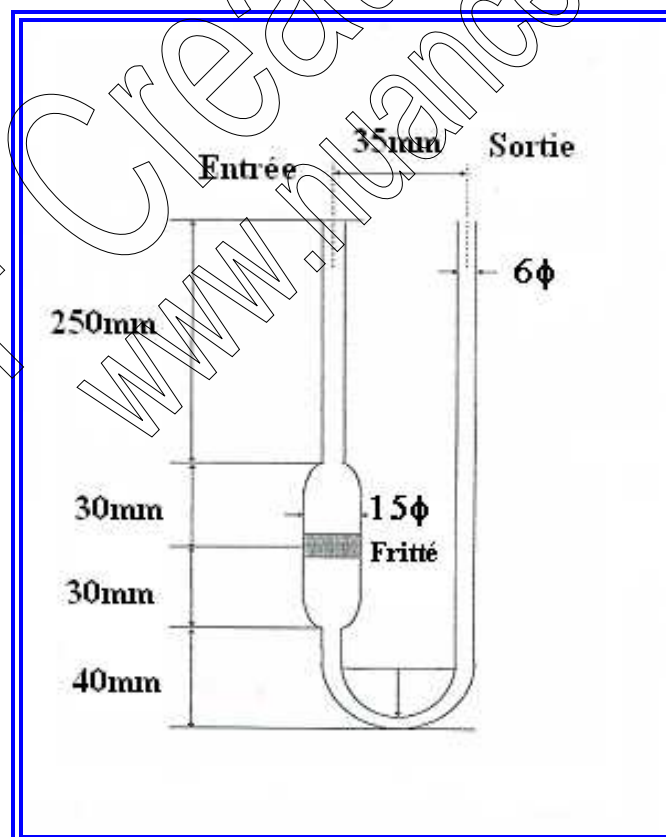


Figure-6: Schéma du réacteur en quartz.

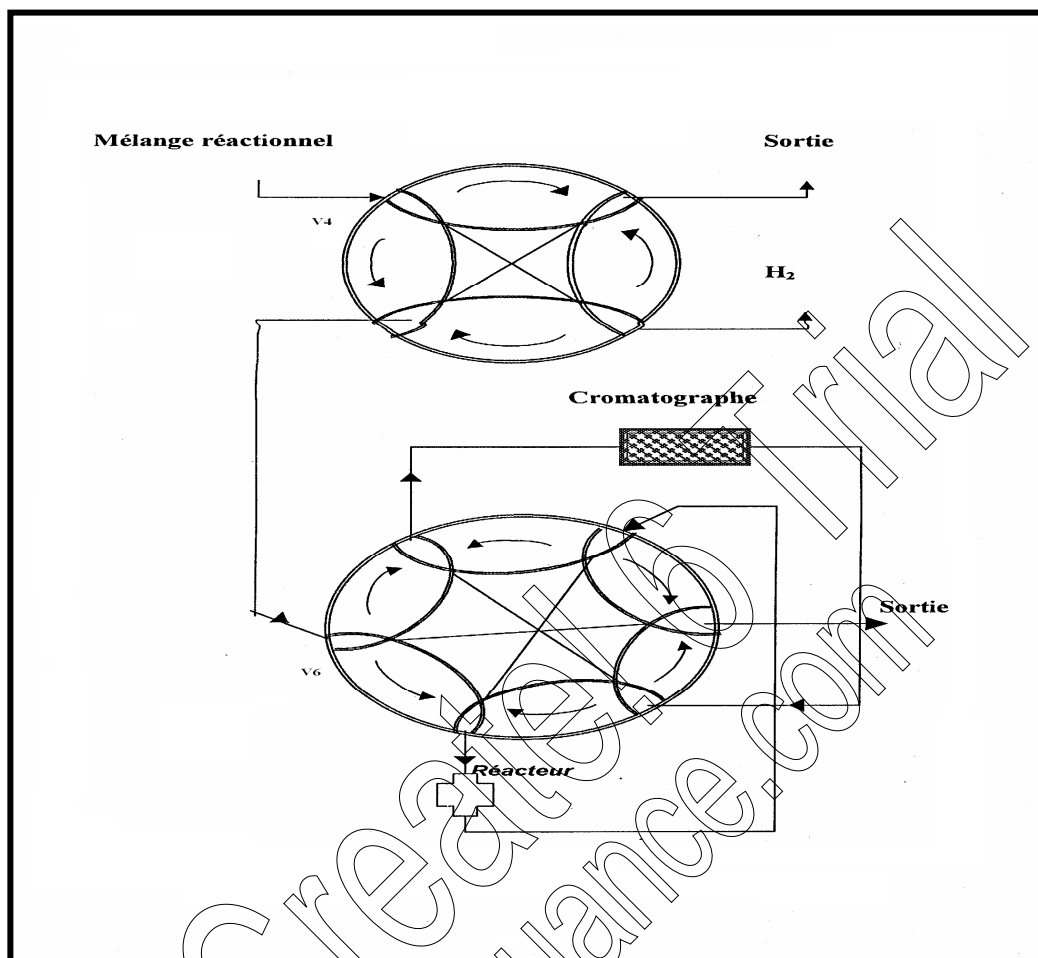


Figure-7: Fonctionnement des vannes V₄ et V₆.

II.9. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse qualitative et quantitative utilisée pour des composés volatiles ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans être détruits.

Les produits de la réaction sont analysés en isotherme par TCD, la séparation des produits est effectuée sur une colonne en acier inoxydable de deux mètres de longueur, contenant du carbosieve, (granulométrie 100-120 mesh).

Pour cette analyse nous avons utilisé un chromatographe (TCD) type DELSI IGC ML avec l'argon comme gaz vecteur. Il est relié à un intégrateur calculateur type Shimadzu (CR8A) qui intègre et calcule la surface des pics des composés gazeux.

Les conditions d'analyses chromatographiques ont été optimisées lors d'un précédent travail du laboratoire sur la même réaction [5]:

Température de four: 80°C.

Température de l'injecteur: 100°C.

Température de détecteur: 100°C.

Température des accessoires : 70°C.

Intensité du courant : 90 mA.

II.9.1. ANALYSE QUALITATIVE

II.9.1.1. Détermination des temps de rétention des gaz à analyser

Le tableau-1 donne les temps de rétention t_R des produits et des réactifs de la réaction. Ces temps de rétention ont été déterminés à partir de produits étalons.

Tableau -1: Temps de rétention des produits et réactifs étalons.

Mélange étalon	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂
t_R	2,55	1,27	6,17	0,72

II.9.2. ANALYSE QUANTITATIVE

II.9.2.1. Calcul des facteurs de réponses K_i des gaz analysés

Le facteur de réponse d'un composé "i" est la réponse du chromatographe (TCD dans notre cas) vis à vis de ce composé.

On le calcule à partir de la relation suivante:

$$K_i = \frac{X_i \times 10^{+4}}{S_i}$$

Avec :

X_i : pourcentage molaire du composé "i" dans le mélange étalon.

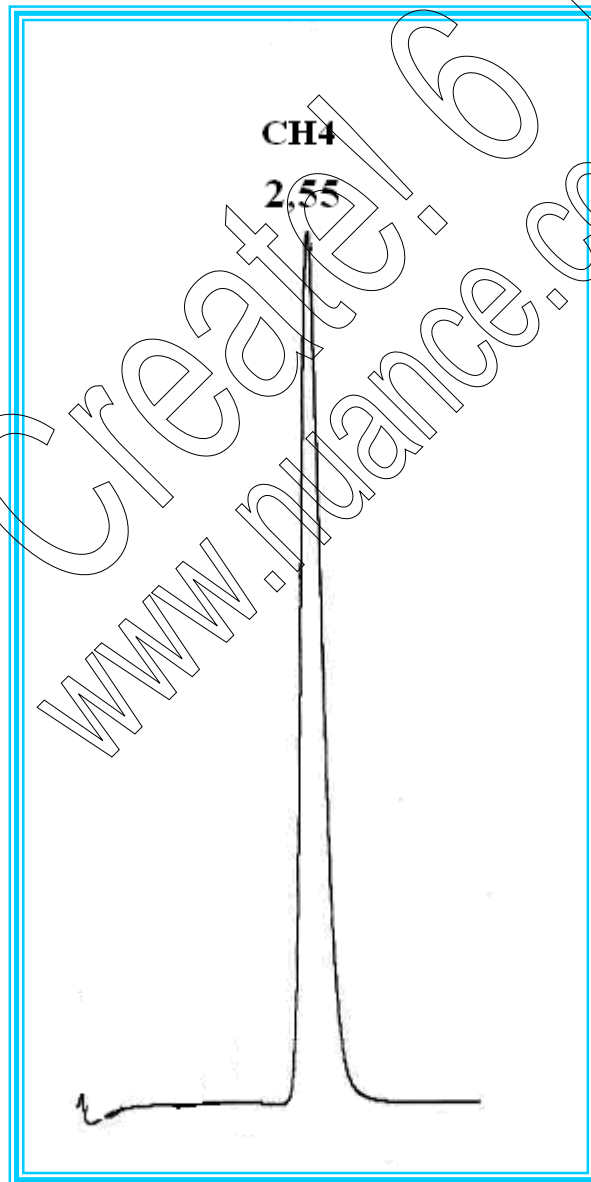
S_i : la surface intégrée du pic du composé "i" donné par l'intégrateur.

Le facteur de réponse de chaque gaz contenu dans le mélange étalon est donné dans le tableau-2.

Tableau 2 : composition du mélange étalon, temps de rétention et facteur de réponse.

Mélange étalon	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂
Composition (%)	10,00	15,40	5,98	78,67
Temps de rétention	2,55	1,27	6,17	0,72
Facteur de réponse	0,68	1,73	2,43	0,20

Avant chaque test catalytique, des tests à blanc ont été réalisés, dans les mêmes conditions expérimentales en absence du catalyseur à la température de 600°C. Un exemple de chromatographe est donné ci dessous.

**Figure-8**: Chromatogramme du CH₄.

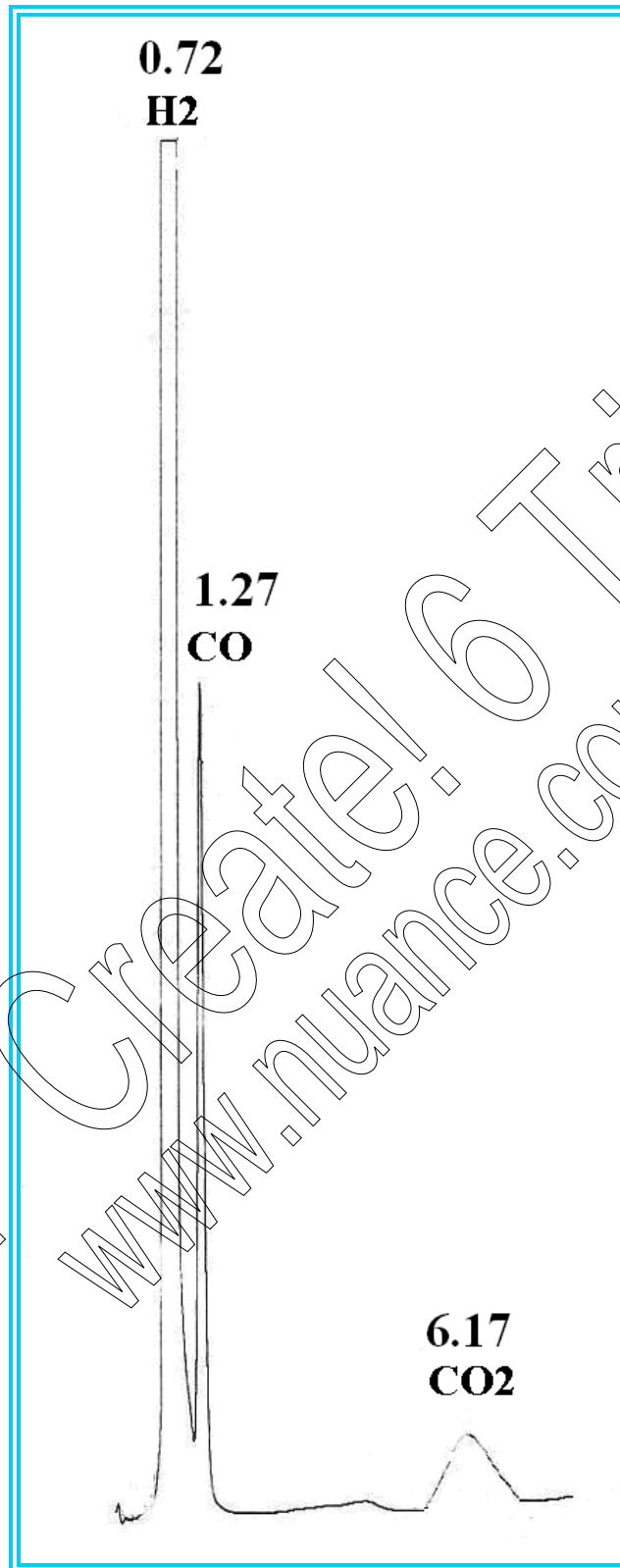


Figure-9: Chromatogramme du mélange étalon.

II.10. MISE EN ŒUVRE DU TEST CATALYTIQUE

II.10.1. Activation du catalyseur

L'activation du catalyseur consiste en une étape de réduction sous hydrogène avec un débit de 1.2 L/h à la pression atmosphérique pendant 12h.

II.10.2. Réaction catalytique

Après réduction, on maintient la température du four à la température de réaction. L'hydrogène est remplacé par le mélange réactionnel (CH₄, CO₂) à l'aide de la vanne à quatre voies. Le débit et la composition du mélange réactionnel sont ajustés au préalable, les réactifs et produits sont envoyés par la vanne à six voies vers le chromatographe pour l'analyse.

II.10.3. Composition des mélanges gazeux (X_i)

Les compositions des gaz effluents sont calculées selon l'expression suivante:

$$X_i (\%) = S_i \cdot K_i \cdot 10^{-4}$$

Avec:

X_i : composition du composé "i".

S_i : surface du pic correspondant au composé "i" donnée par l'intégrateur.

K_i : facteur de réponse du composé "i".

La composition en CO₂ est obtenue à partir de la relation suivante :

$$X_{CO_2} = 100 - (X_{CH_4} + X_{H_2} + X_{CO})$$

II.10.4. Taux de transformation global (TTG_i)

L'activité catalytique est estimée par le taux de conversion CH₄ ou de CO₂, noté TTG_i, il représente le taux de transformation global de chacun des réactifs.

$$TTG_i (\%) = \frac{(D^e \times X_i^e - D^s \times X_i^s)}{D^e \times X_i^e}$$

Avec :

i : débit total de l'effluent gazeux à l'entrée du réacteur.

D^e : débit total de l'effluent gazeux à l'entrée du réacteur.

D^s : débit total de l'effluent gazeux à la sortie du réacteur.

X_i^e : composition à l'entrée du composé (i).

X_i^s : composition à la sortie du composé (i).

II.10.5. Nombre de moles de CO et H₂ formées (n_{CO}) et (n_{H2})

La productivité en monoxyde de carbone et en hydrogène est estimée par les relations suivantes:

$$n_{CO}(\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}) = \frac{X_{CO}^s * D^s}{22.4 * m_{cat}}$$

$$n_{H2}(\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}) = \frac{X_{H2}^s * D^s}{22.4 * m_{cat}}$$

Avec:

n_{CO} : donnée en mole/h.g.

n_{H2} : donnée en mole/h.g.

X_{CO}^s : composition du monoxyde de carbone.

X_{H2}^s : composition de l'hydrogène.

m_{cat} : masse de l'échantillon (0.05g).

II.10.6. Bilan théorique des produits carbonés (X_c)

Ce bilan permet d'estimer l'ordre de grandeur du dépôt de coke formé lors de la réaction, il est donné par l'expression suivante:

$$X_c(\%) = \frac{D^s \times (X_{CH4}^s + X_{CO2}^s + X_{CO}^s)}{D^e (X_{CH4}^e + X_{CO2}^e)} \times 100$$

Avec :

D^S : débit total de l'effluent gazeux à la sortie du réacteur.

D^e : débit total de l'effluent gazeux à l'entrée du réacteur.

X_i^S : composition volumique de chaque réactif ou produit à la sortie du réacteur.

X_i^e : composition volumique en réactifs à l'entrée du réacteur.

PDF Create! 6 Trial
www.nuance.com

Références bibliographiques

- [1]- J.F.Lepage Catalyse de contact. Conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels Edition techniq 235 (1978).
- [2]- F.Rouessac et A. Rouessac. Analyse chimique. Méthode et techniques instrumentales modernes.
- [3]- S.Brunauer, P.H.Emmet, E.Tellier, J .Am.Chem.Soc.60- 309 (1938).
- [4]- E .P. Barret, L.G. Joyner, and P.H. Halenda, J. Am. Chem. Soc, 73 (1951) 380.
- [5]- A.Boudjema. Mémoire de magister. « Production catalytique de l'hydrogene à partir de la réaction de conversion gaz à l'eau », U.S.T.H.B, 2005.

PDF Create! 6 Trial
www.nuance.com

Chapitre III

Préparation et caractérisation des catalyseurs

III.1. INTRODUCTION

Une bonne sélectivité, une activité élevée, une longue durée de vie, une grande résistance à l'empoisonnement et une bonne stabilité mécanique, sont les propriétés requises pour qu'un catalyseur soit employé à l'échelle industrielle. Souvent, la méthode de préparation prédétermine toutes ces qualités [1,2].

Deux méthodes sont essentiellement utilisées pour la préparation des catalyseurs: l'imprégnation et la coprécipitation.

- ◆ La méthode d'imprégnation consiste à imprégner le support préalablement traité par le sel précurseur.
- ◆ La méthode de coprécipitation consiste à coprécipiter simultanément le ou les sel(s) métallique(s) précurseur(s) et le support basique.

La co-précipitation reste une méthode de choix et nombre d'auteurs affirment que les catalyseurs coprécipités sont plus actifs que les catalyseurs imprégnés [3] ou mélangés mécaniquement [4]. En effet, outre le fait qu'elle permet de fixer les proportions relatives des cations, cette méthode permet une bonne interaction entre eux et la façon d'introduire ou de précipiter les sels précurseurs a été aussi largement étudiée [5,6,7].

Notons qu'elle est la méthode conventionnelle de préparation de catalyseurs pour les réactions de reformage du méthane.

III.2. DESCRIPTION DE LA METHODE DE PREPARATION

Dans le cadre de notre travail, nous avons adopté la méthode de préparation de catalyseurs type hydrotalcite telle que décrite dans la littérature [8].

Suivant la formulation finale du catalyseur, elle consiste à coprécipiter un ou deux sel(s) de nitrate(s) divalent(s) de nickel, de cobalt, ou de cuivre, un sel de nitrate divalent de magnésium et un sel de nitrate trivalent d'aluminium par une solution alcaline constituée par un mélange équimolaire de NaOH et Na₂CO₃.

L'ajout de la solution alcaline (1) à la solution (2) de sels des cations métalliques, se fait goutte à goutte en maintenant le pH basique constant (pH=11).

L'ensemble est maintenu sous agitation vigoureuse pendant 1 heure et 30 minutes, le mélange est mis sous reflux à une température de 60°C pendant 15 heures jusqu'à l'obtention d'un précipité sous forme de gel.

Le gel obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'eau bi distillée (jusqu'à l'obtention d'un pH= 7) et filtré. Cette méthode de lavage permet d'éliminer les ions alcalins apportés par la solution basique et qui peuvent être gênants pour la catalyse.

Dans tous les cas, le filtrat limpide et transparent obtenu atteste que tous les ions Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} ont précipité.

Le mélange est ensuite mis à sécher dans une étuve à une température de 70°C pendant 12h. La calcination s'effectue dans un four tubulaire sous air à une température de 450°C pendant 6h avec une montée de 5°C/min. Après la calcination, le solide est broyé puis tamisé de façon à obtenir un diamètre de 0,16 mm.

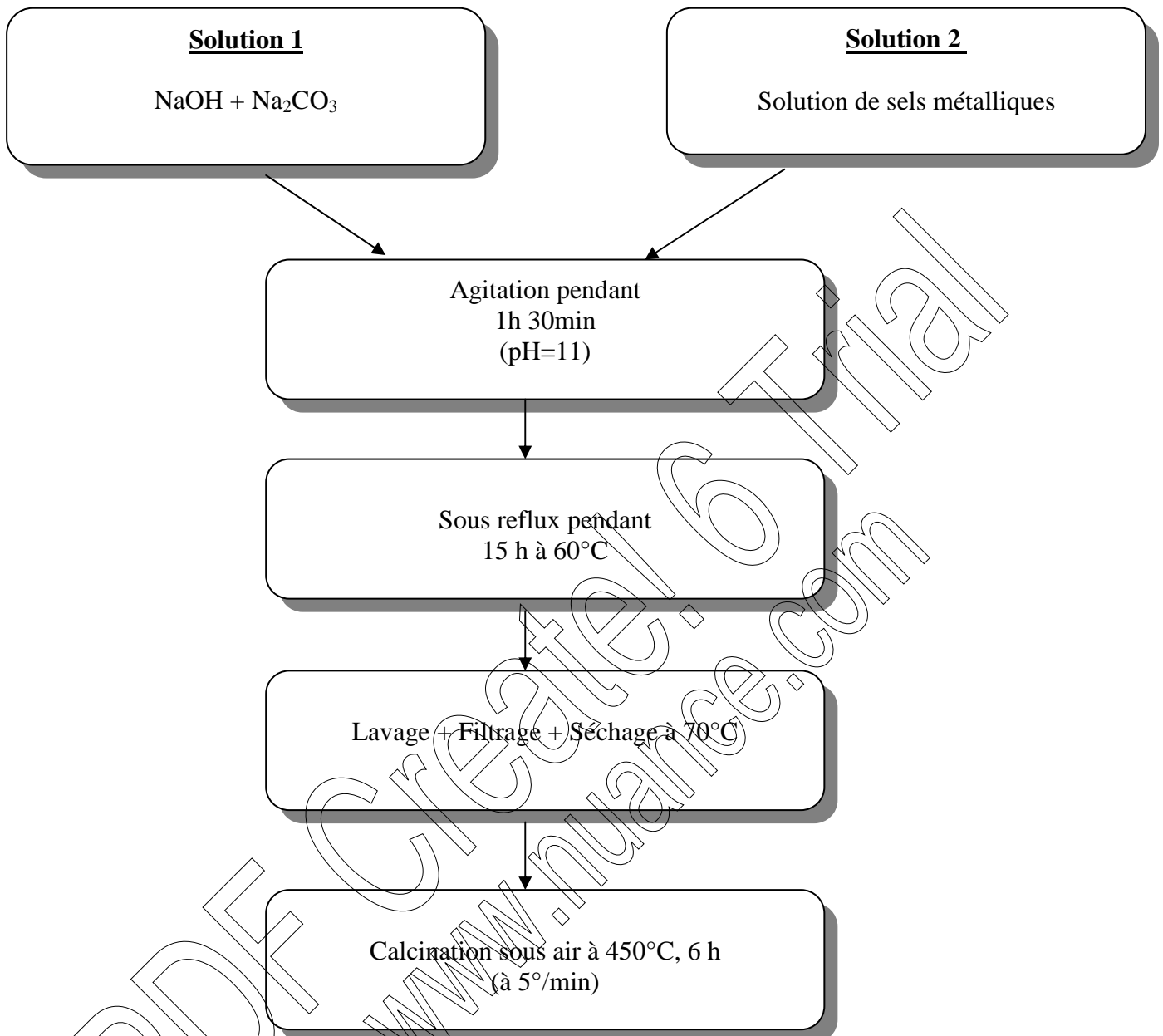


Figure-1 : Etapes de la préparation des catalyseurs par co-précipitation.

La marque des produits utilisés et leur degré de pureté sont donnés ci-dessous.

Tableau-1: Les produits utilisés dans les solutions (1) et (2)

Solution	Formule	Fournisseur	Pureté (%)
Hydroxyde de sodium	NaOH (M=40g/mole)	Merck	97%
Bicarbonate de sodium	Na₂CO₃ (M= 105,99g/mole)	Merck	99,5%
Nitrate de nickel	Ni (NO₃)₂ 6H₂O (M= 290,81g/mole)	Merck	99%
Nitrate de cobalt	Co (NO₃)₂ 6H₂O (M= 291,04g/mole)	Merck	97%
Nitrate de cuivre	Cu (NO₃)₂ 3H₂O (M=241,60g/mole)	Merck	99.5%
Nitrate de magnésium	Mg (NO₃)₂ 6H₂O (M= 256.41g/mole)	Panreac	99%
Nitrate d'aluminium	Al (NO₃)₃ 9H₂O (M= 375.13g/mole)	Panreac	99%

III.3. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES CATALYSEURS

Les différentes techniques physico-chimiques mises en oeuvre pour caractériser les échantillons séchés et calcinés sont les suivantes : l'analyse chimique élémentaire, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATD et ATG), l'analyse texturale pour les mesures de surface par la méthode BET et la détermination du volume et diamètre des pores, la spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie électronique à balayage (MEB).

III.3.1. Analyse chimique par absorption atomique

Les compositions chimiques de nos catalyseurs ont été déterminées par absorption atomique sur un appareil de type SOLAAR 969AA SPECTROMETER. Dans le tableau n°2 figure les compositions souhaitées en éléments métalliques et les compositions réelles obtenues à partir d'analyses chimiques par absorption atomique.

Tableau-2: Formules chimiques des échantillons calcinés

Catalyseurs	Rapport M^{2+}/M^{3+}		Formules chimiques
	Theo.	Exp.	
CoAl-HT	2	2,12	$Co_{0.68}Al_{0.32}$
CoMgAl-HT	2	1,94	$Co_{0.31}Mg_{0.35}Al_{0.34}$
NiAl-HT[9]	2	2,40	$Ni_{0.70}Al_{0.29}$
NiMgAl-HT	2	2,03	$Ni_{0.27}Mg_{0.40}Al_{0.33}$
NiCoMgAl-HT	2	2,44	$Ni_{0.13}Co_{0.15}Mg_{0.43}Al_{0.29}$
CuAl-HT	2	2,03	$Cu_{0.67}Al_{0.33}$
CuMgAl-HT	2	1,94	$Cu_{0.30}Mg_{0.36}Al_{0.34}$

Les résultats de l'analyse chimique montre que le rapport molaire M^{2+}/M^{3+} est proche de 2, il est en bon accord avec celui escompté. La légère variation de ce rapport peut être due soit à une dissolution ou à une précipitation préférentielle des cations bivalents ou trivalents [10], ou à de petites pertes de masse lors de l'élaboration des composés. Toutefois, cette variation reste dans les limites acceptables.

III.3.2. Diffraction de rayons X (DRX)

Les mesures ont été effectuées dans un diffractomètre XPERT PRO MPD, le fonctionnement de cet appareil est décrit au chapitre 2.

Afin de pouvoir suivre l'évolution de leur structure suite à la calcination, les solides sont caractérisés à l'état séché et à l'état calciné et les fiches JCPDS correspondant aux différentes phases détectées sont jointes en annexe.

III.3.2.1. Les solides séchés

Les figures (2, 3 et 4) montrent les spectres des solides à l'état séché. Excepté le composé CuAl-HT, l'allure générale de ces spectres est la même.

Ces diffractogrammes montrent :

Des pics intenses et symétriques aux plans: (003), (006), (009)

Des pics larges et asymétriques aux plans: (105), (108), (110).

Ce type de spectre est caractéristique et confirme la présence de la structure hydrotalcite (JCPDS 41-1428). Ce résultat montre aussi que dans tous les cas, le cation M^{2+} introduit en substitution à Mg^{2+} a bien été retenu dans la structure. Ce fait s'explique par les valeurs respectives des différents cations Co^{2+} (0,65Å), Cu^{2+} (0,73Å), Ni^{2+} (0,70Å), Mg^{2+} (0,72Å) et Al^{3+} (0,53Å).

Cette structure lamellaire cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace: R3m) avec un empilement P3 des atomes d'oxygène des feuillets [11,12] et la littérature rapporte que l'indexation du diagramme des rayons X peut être effectué avec une maille hexagonale comportant trois feuillets par maille[11-17].

La distance interréticulaire de la raie (003) avec $2\theta = 12^\circ$ correspond à la distance interfeuillelet, alors que la distance interréticulaire de la raie (110) avec $2\theta = 60^\circ$ représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillelet. Ce qui conduit aux paramètres de maille suivants:

$a = 2d(110)$ et $c = 3d(003)$ [11,18,19]. Une comparaison plus fine entre les diffractogrammes, montre que de légères différences existent. En effet, si tous révèlent la présence de pics caractéristiques de l'hydrotalcite, elle est plus ou moins bien cristallisée suivant la nature du cation M^{2+} .

Composés CoAl-HT et CoMgAl-HT

Dans les deux composés à base de cobalt, ces différences sont à peine perceptibles, ceci peut être attribué au faible rayon de l'ion Co^{2+} qui permet sa meilleure substitution aux cations Mg^{2+} et Al^{3+} dans le réseau.

Composés NiAl-HT, NiMgAl-HT et NiCoMgAl-HT

La phase hydrotalcite est clairement identifiée dans les spectres des trois composés à base de nickel, on remarque que la présence de cobalt ne modifie pas sensiblement la phase hydrotalcite identifiée dans le NiAl-HT et le NiMgAl-HT.

Composés CuAl-HT et CuMgAl-HT

Les spectres correspondants aux catalyseurs à base de cuivre sont totalement différents. Dans le composé CuAl-HT, la présence de la structure hydrotalcite n'est pas détectée, la phase la plus présente est celle de CuO libre bien cristallisé (fiche JCPDS n° 05-0661), recouvrant probablement l'alumine, qui elle n'est pas détectée. Dans le spectre du composé CuMgAl-HT, la phase hydrotalcite est évidente. Cependant, les raies plus larges que celles observées dans les composés à base de cobalt ou de nickel laissent supposer une cristallisation plus faible. Ce résultat peut être interprété par l'effet Jahn-Teller du cuivre qui entraîne une distorsion de maille hexagonale [20], qui empêche totalement la formation de la phase hydrotalcite dans le composé CuAl-HT.

La meilleure cristallisation obtenue pour les composés à base de nickel et de cobalt, est due aussi selon nous, au fait que les deux ions Co^{2+} et Ni^{2+} cristallisent dans une structure cubique proche de MgO, ce qui facilite la substitution de Mg^{2+} par l'un d'entre eux dans la structure de la brucite, contrairement à Cu^{2+} qui cristallise dans le système monoclinique.

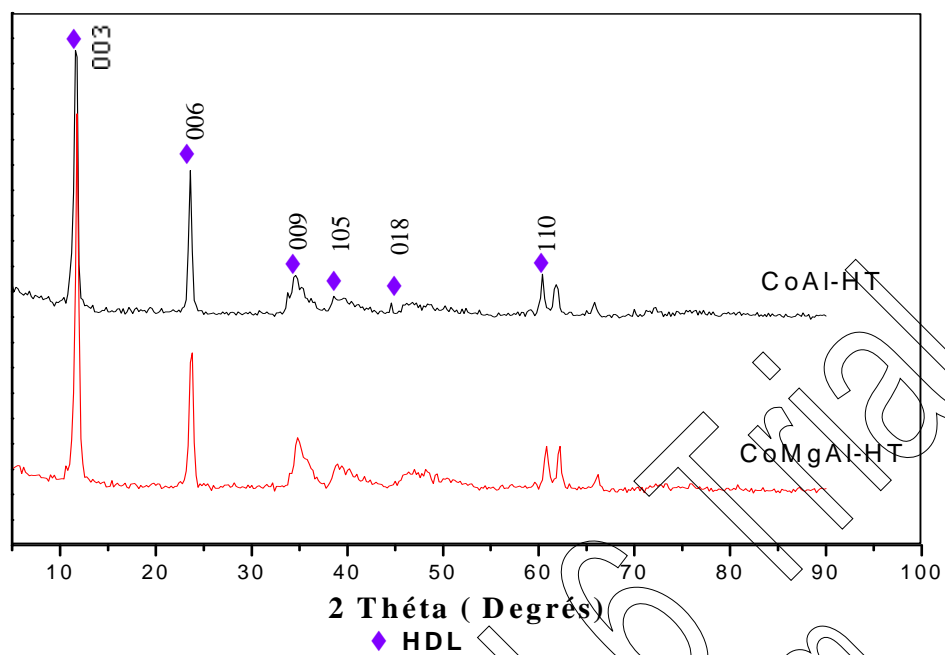


Figure-2 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons non calcinés

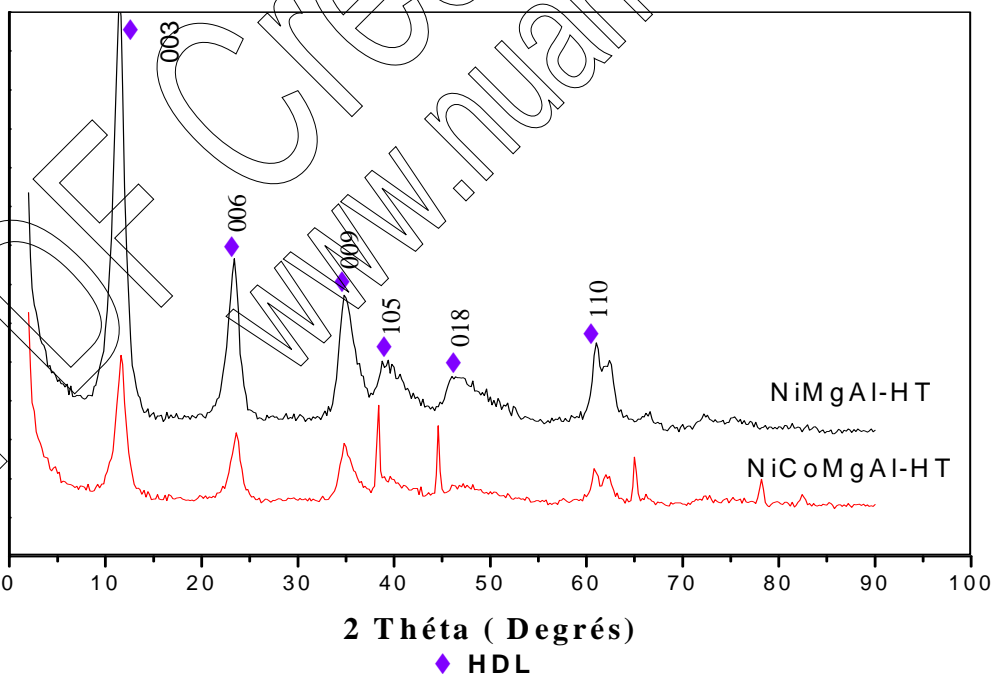


Figure-3 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons non calcinés

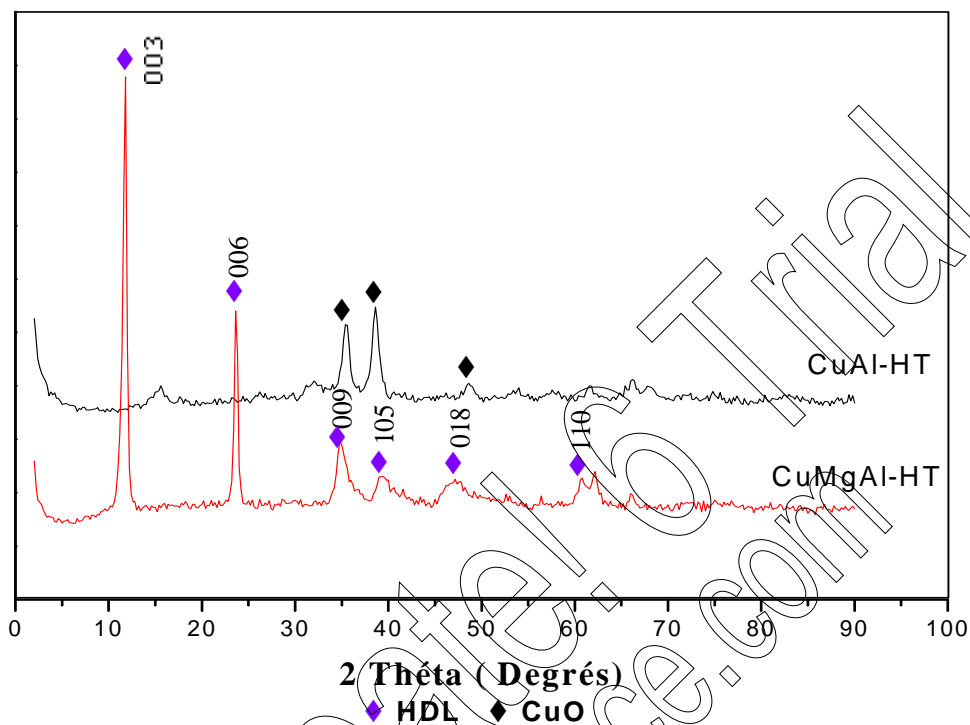


Figure-4 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons non calcinés

III.3.2.2. Les solides calcinés

Les diffractogrammes de RX des échantillons calcinés à 450°C sont regroupés sur les figures (5, 6 et 7).

Le tableau n°3 donne les différentes phases détectées pour chaque composé et les numéros des fiches JCPDS correspondantes.

Tableau-3: Fiches JCPDS des différentes phases détectées pour les composés calcinés

Catalyseurs	Phases	Fiches JCPDS
CoAl-HTc	CoAl ₂ O ₄	Fiche JCPDS n°=10-0458
CoMgAl-HTc	CoAl ₂ O ₄ MgO	Fiche JCPDS n°=10-0458 Fiche JCPDS n°=45-0946
CuAl-HTc	CuO Al ₂ O ₃	Fiche JCPDS n°=05-0661 Fiche JCPDS n°=46-1131
CuMgAl-HTc	CuO MgO CuAl ₂ O ₄	Fiche JCPDS n°=05-0661 Fiche JCPDS n°=45-0946 Fiche JCPDS n°=02-1414
NiMgAl-HTc	NiO NiAl ₂ O ₄ MgO	Fiche JCPDS n°=47-1049 Fiche JCPDS n°=10-0339 Fiche JCPDS n°=45-0946
NiCoMgAl-HTc	NiO NiAl ₂ O ₄ CoO MgO	Fiche JCPDS n°=47-1049 Fiche JCPDS n°=10-0339 Fiche JCPDS n°=43-1004 Fiche JCPDS n°=45-0946

Composé CoAl-HTc

La première constatation à laquelle conduit l'examen du diagramme de la figure 5 correspondant au composé CoAl-HTc calciné, est la disparition totale de la phase hydrotalcite identifiée dans le composé à l'état séché. Le spectre montre que l'on est en présence d'un composé bien cristallisé. La phase cristallographique identifiée correspond à un spinelle de cobalt et d'aluminium : CoAl₂O₄ (fiche JCPDS n° 10-0458) aux 2 θ = 36,75° et 31,20°. Aucune raie correspondant à un oxyde ou à un sous oxyde de cobalt ou d'aluminium n'y est présente de manière évidente. Ce résultat peut être interprété de deux façons, soit la totalité des oxydes de cobalt et de l'aluminium se trouve incorporée dans la phase spinelle, ce que laisse supposer la bonne cristallinité du solide, soit ils existent sous forme amorphe ou en de très petites quantités non décelables par DRX.

Composé CoMgAl-HTc

Outre la disparition totale de la phase hydrotalcite, le diffractogramme de ce composé montre toujours la présence de la phase spinelle CoAl_2O_4 précédemment identifiée, elle est cependant bien moins cristallisée que dans le composé binaire CoAl-HTc.

En plus de cette phase, la présence d'oxyde de magnésium y est tout à fait évidente, les raies les plus intenses de cet oxyde situées aux $2\theta = 42,91^\circ$ et $62,30^\circ$ (fiche JCPDS n° 45-0946) sont bien présentes dans le spectre. Cependant, l'allure de ces raies laisse supposer que cet oxyde est soit majoritairement sous forme amorphe, soit il est bien cristallisé mais partiellement recouvert par la phase spinelle.

Composé NiMgAl-HTc

Le diffractogramme obtenu pour ce composé révèle que la structure hydrotalcite identifiée à l'état séché existe après calcination, contrairement à ce qui a été observé pour les autres solides étudiés et à ce qui est rapporté dans la littérature [5]. Cependant, en plus de cette structure, l'existence d'une phase spinelle NiAl_2O_4 (fiche n°10-0339) aux $2\theta = 37,00^\circ$ et $44,99^\circ$ est clairement évidente, mais les raies correspondantes sont larges, il est probable qu'elles englobent celle de NiO (fiche n° 47-1049) qui diffractent à des valeurs de $2\theta = 43,27^\circ$ et $37,24^\circ$ voisines. Comme dans le composé précédent, les raies de MgO sont très faibles et sans rapport avec la quantité de cet oxyde présente dans l'échantillon.

Composé NiCoMgAl-HTc

La structure hydrotalcite identifiée à l'état séché est encore présente dans ce cas, elle est certainement en très faible quantité et sans doute déformée du fait de l'introduction du cobalt. Sa disparition se fait en faveur de la formation du spinelle NiAl_2O_4 et de la phase NiO, l'une et l'autre assez mal cristallisées, au regard de la grande largeur des raies correspondantes. Par contre, le spinelle CoAl_2O_4 ne se forme pas et l'oxyde et/ou les sous oxydes de cobalt (fiche n°43-1004), les phases MgO et Al_2O_3 sont à peine détectés.

Composé CuAl-HTc

Le diagramme de rayons X de ce composé à l'état calciné révèle un système véritablement biphasique avec une quantité importante de CuO libre bien cristallisé (fiche JCPDS n° 05-0661) comme le montre l'allure des 2 raies les plus intenses à $2\theta = 35,5^\circ$ et à $2\theta = 38,9^\circ$, la seconde phase détectée dans ce solide est l'alumine (fiche JCPDS n° 46-1131) aux

$2\theta = 19,50^\circ$ et $21,80^\circ$, elle est cependant de plus faible cristallinité ou bien recouverte en partie par de gros agrégats de CuO. Notons que la présence du cuivre semble augmenter le bruit de fond.

Composé CuMgAl-HTc

La décomposition de la structure hydroxalcite dans ce composé suite à la calcination, donne lieu à la formation d'une phase spinelle de CuAl_2O_4 (fiche n° 02-1414) aux $2\theta = 65,49^\circ$ et $37,12^\circ$ sans doute mal cristallisée. Celle-ci coexiste avec de petites quantités de CuO libre cristallisé. Des raies attribuables à MgO et à l'alumine sont également présentes, mais elles sont faibles et presque confondues avec celles des deux autres composés. Dans ce spectre également, la présence du cuivre augmente le bruit de fond.

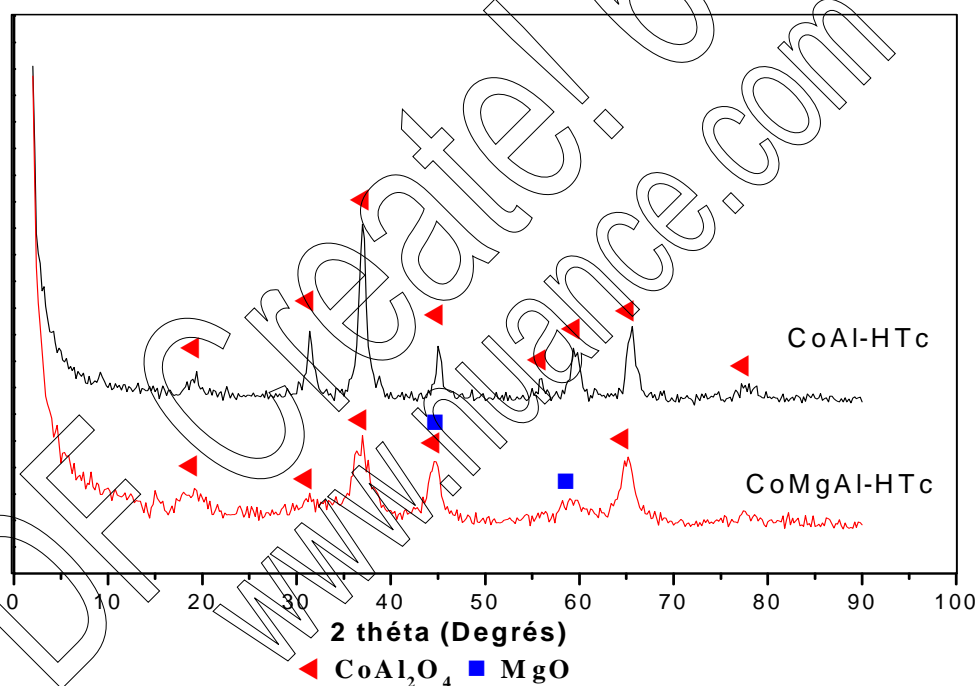


Figure-5 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons calcinés à 450°C

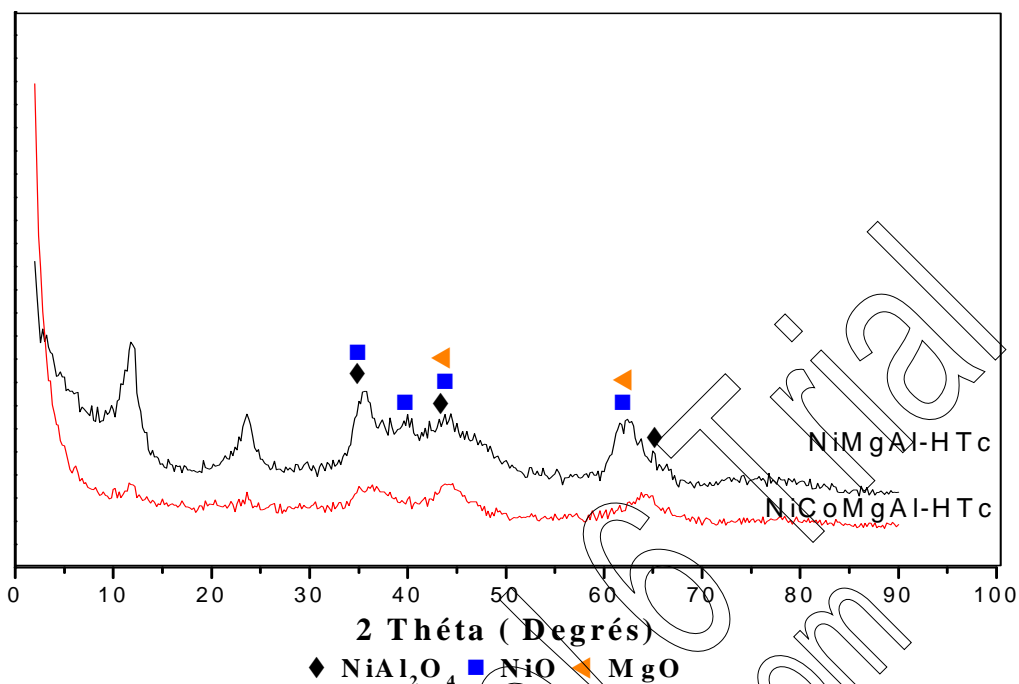


Figure-6 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons calcinés à 450°C

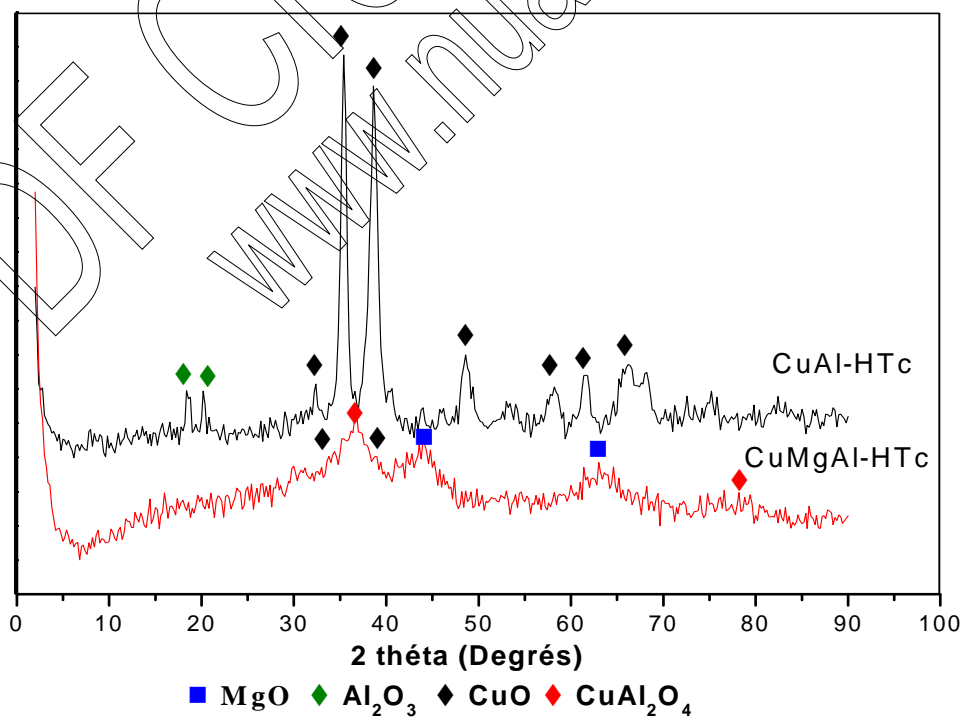


Figure-7 : Diffractogrammes de rayons X des échantillons calcinés à 450°C

III.3.3. DETERMINATION DES SURFACES SPECIFIQUES

Les aires spécifiques ont été mesurées avec un appareil MICROMETRICS TRISTAR 3000, son mode de fonctionnement est décrit dans la partie expérimentale. Le programme informatique BJH (Barett-Joyner-Halenda) [21], permet l'exploitation de ces mesures et permet de déterminer le volume poreux. Le diamètre moyen des pores est calculé d'après la formule : $d = 4V_p / S_{BET}$

Les résultats des mesures des surfaces spécifiques et des diamètres des pores des échantillons sont regroupés dans le tableau 4 suivant:

Tableau-4: Résultats d'analyses texturales des hydrotalcites calcinés à 450°C

Catalyseur Rapport $M^{2+}/M^{3+} = 2$	Surface Spécifique BET (m^2/g)	Diamètre des pores (nm)	Volume des Pores (cm^3/g)
CoAl-HTc	99	20	0,49
CoMgAl-HTc	73	25	0,46
NiAl-HTc [9]	68	---	---
NiMgAl-HTc	165	7,10	0,30
NiCoMgAl-HTc	171	10,37	0,44
CuAl-HTc	12	20	0,06
CuMgAl-HTc	49	29	0,36

Excepté pour le solide CuAl-HTc, les résultats obtenus pour les autres solides, montrent qu'ils sont apparemment bien divisés et les aires BET sont de l'ordre de celles données par la littérature pour ce type de composés [22,23].

Bien que nettement inférieure à celles des autres composés, la surface spécifique du CuMgAl-HTc reste tout de même dans l'échelle de valeurs trouvée dans la littérature.

Dans le cas des deux catalyseurs au cobalt l'introduction du magnésium, semble diminuer sensiblement la surface spécifique, cette constatation rejoint celle rapportée par M. Crivello dans son étude [24], mais ne peut pas être généralisée aux autres catalyseurs.

Le calcul de la dimension du diamètre des pores confirme la structure mésoporeuse des hydrotalcites que nous avons synthétisées. Les catalyseurs contenant du nickel possèdent les diamètres moyens de pores les plus petits, ils sont de l'ordre de 10 nanomètres, ils sont nettement inférieurs à ceux des autres catalyseurs.

Remarque : Le catalyseur CuAl-HTc présente l'aire spécifique la plus petite parmi la série de solides étudiée. Cette différence est certainement due au fait que pour ce composé la structure hydrotalcite n'est pas observée, comme le montre les résultats DRX à l'état séché. Notons que la structure mésoporeuse y est conservée, mais que le diamètre des pores reste de l'ordre de celui des autres composés.

III.3.4. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (F.T.I.R)

Dans cette étude, les spectres infra-rouges ont été obtenus dans le domaine $4000-400\text{ cm}^{-1}$ pour tous les échantillons analysés.

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée par un spectromètre de type PERKIN-ELMER couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le traitement des données.

III.3.4.1. les solides séchés

Dans le cas des composés de type hydrotalcite, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations de nombre d'onde entre l'anion libre et l'anion dans l'espace interfeuillet [25].

L'examen des résultats IR des échantillons séchés NiMgAl-HT, NiCoMgAl-HT, CoAl-HT, CoMgAl-HT et CuMgAl-HT est représenté sur la figure 8.

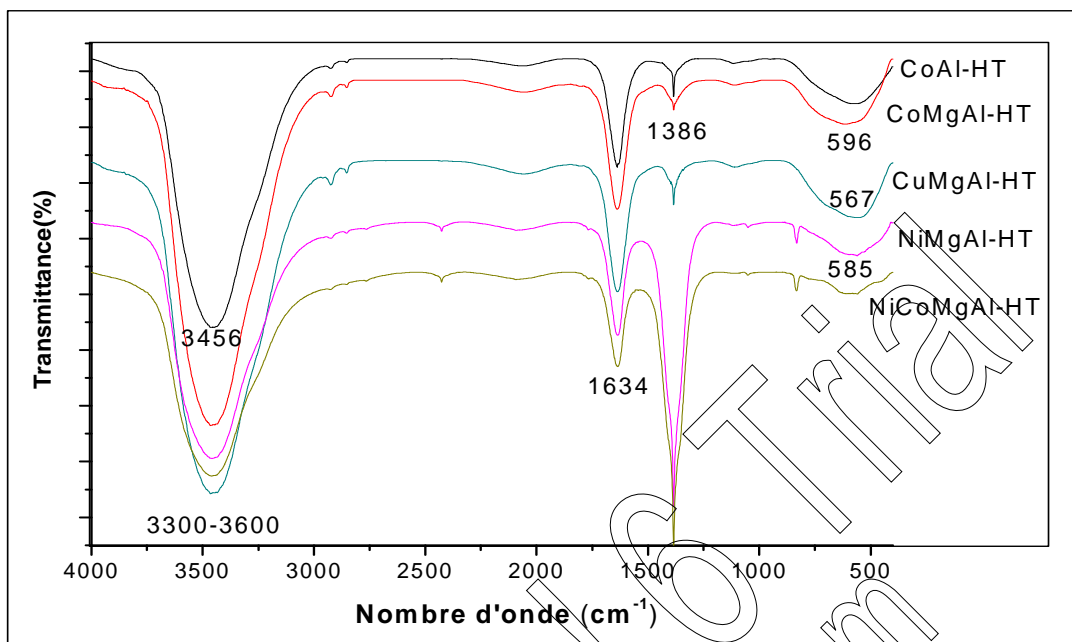


Figure-8 : Spectres infrarouges des échantillons séchés

Les différents spectres révèlent les mêmes bandes de vibration pour l'ensemble des échantillons. La large bande de vibration entre $3300-3600\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la bande H du groupement OH dans les couches lamellaires et au mode de vibration $\nu(\text{H}_2\text{O})$ des molécules d'eau, intercalées dans l'espace interfeuillet [13].

La bande observée au voisinage de 1634 cm^{-1} est due au mode de déformation des molécules d'eau intercalées [13, 24, 26].

La bande observée au voisinage de $1372-1386\text{ cm}^{-1}$ correspond au mode ν_3 antisymétrique des carbonates CO_3^{2-} de symétrie D_{3h} [7, 19, 24].

Les bandes inférieures à 1000 cm^{-1} sont dues aux modes vibratoires des espèces métal – oxygène (M-O) [7, 10, 24]. Ces résultats recourent totalement ceux de la littérature sur des composés analogues.

III.3.4.2. les solides calcinés

Les spectres infra- rouges des échantillons calcinés à une température de 450°C représentés sur la figure 9 montrent une diminution de l'intensité de la bande $\nu(\text{H}_2\text{O})$ traduisant le départ des molécules d'eau de l'espace interfeuillet. La large bande restante dans le domaine $3300-$

3600cm^{-1} n'est plus attribuée aux vibrations des molécules d'eau, mais aux vibrations $\nu(\text{OH})$. Cette bande est considérablement élargie car les groupements hydroxyles sont soumis à de fortes interactions avec les ions carbonates.

On constate aussi, une diminution d'intensité pour les vibrations observées à 1600 cm^{-1} , cela peut s'expliquer par le départ des molécules d'eau intercalées, suite au traitement thermique [27-28].

Un résultat intéressant est la persistance des bandes de vibration observées à 1300 cm^{-1} , la diminution de l'intensité de ces bandes indique que la décarbonatation n'est que partielle. Comme rapporté par la littérature [5, 29-30], seuls les carbonates situés en bord de structure sont sensibles au traitement thermique. Les autres, dits « carbonates greffés » se situant à l'intérieur des feuillets sont moins sensibles à ce traitement.

Le greffage des anions carbonates aux feuillets hydroxylés est le résultat de la création d'une liaison iono-covalente forte entre les anions carbonates et des cations métalliques des feuillets, via la substitution de certains groupes hydroxyles des feuillets par un atome d'oxygène des anions carbonates [31-32]. Cette caractéristique des hydrotalcites permet la reconstruction de la structure lamellaire en cours de réaction en présence de CO_2 , elle est aussi appelée « Effet mémoire des hydrotalcites ». Enfin, notons que c'est dans ces composés à base de nickel que cette bande diminue le moins.

Ce résultat permet d'expliquer la persistance de la structure hydrotalcite observée dans ces composés après calcination.

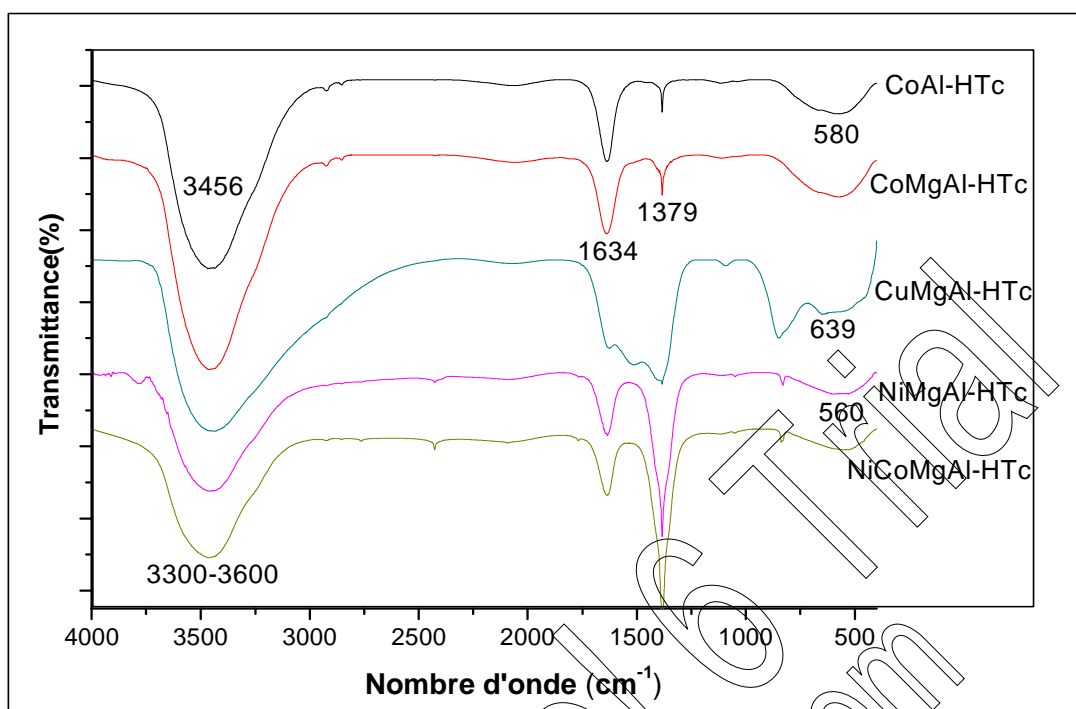


Figure-9 : Spectres infrarouges des échantillons calcinés à 450°C.

III.3.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG et ATD)

L'analyse thermogravimétrique donne l'évolution de la masse de l'échantillon balayé par un flux gazeux en fonction de la température.

Ces mesures sont effectuées dans le dispositif expérimental constitué essentiellement d'une microbalance SETARAM de type SETSYS 1750.

Le comportement thermique des composés séchés (non calcinés) dans le domaine de température allant de l'ambiante à 700°C est illustré par les figures 10, 11, 12 et 13 pour les différents catalyseurs.

Composés CoAl-HT et CoMgAl-HT

L'analyse des thermogrammes correspondant à ces deux composés, permet d'observer deux pics endothermiques.

Le premier se produit vers 220°C et la perte de masse correspondante atteint environ 15% de la masse initiale de chaque échantillon. Elle représente la perte de l'eau interfeuillet et des espèces adsorbées [7, 11, 13, 20, 27-28, 33-34].

La seconde perte de masse est plus importante, elle représente 20% de la masse initiale et se situe à 310°C pour le CoAl-HT et pour le CoMgAl-HT, la perte de masse est de 23,5% et intervient à 380°C. Elle correspond à la fin de la déshydroxylation, à la perte des espèces carbonates et s'accompagne de la destruction partielle de la structure hydrocalcite [7,11,13,20,35]. La température correspondant à cette dernière perte de poids montre la stabilité thermique plutôt basse de ces hydrocalcites [7].

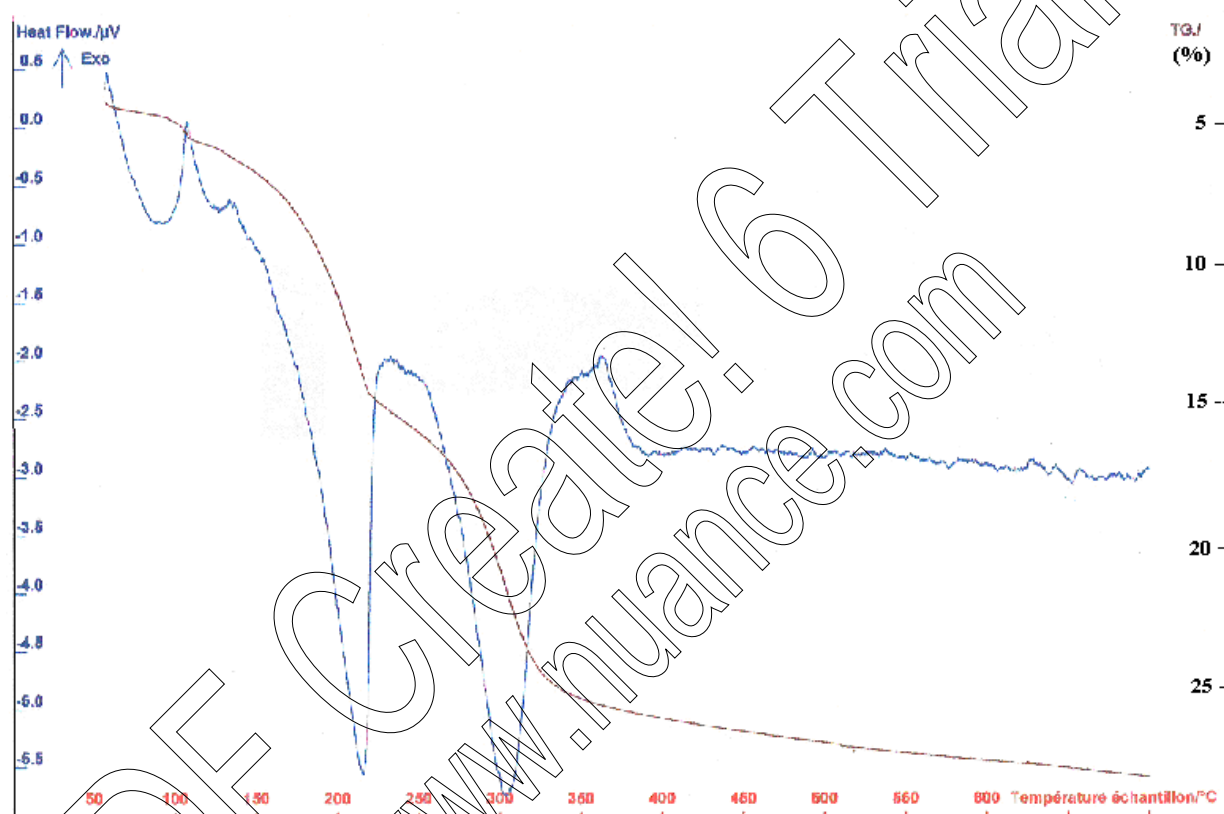


Figure-10: Thermogramme du catalyseur CoAl-HT

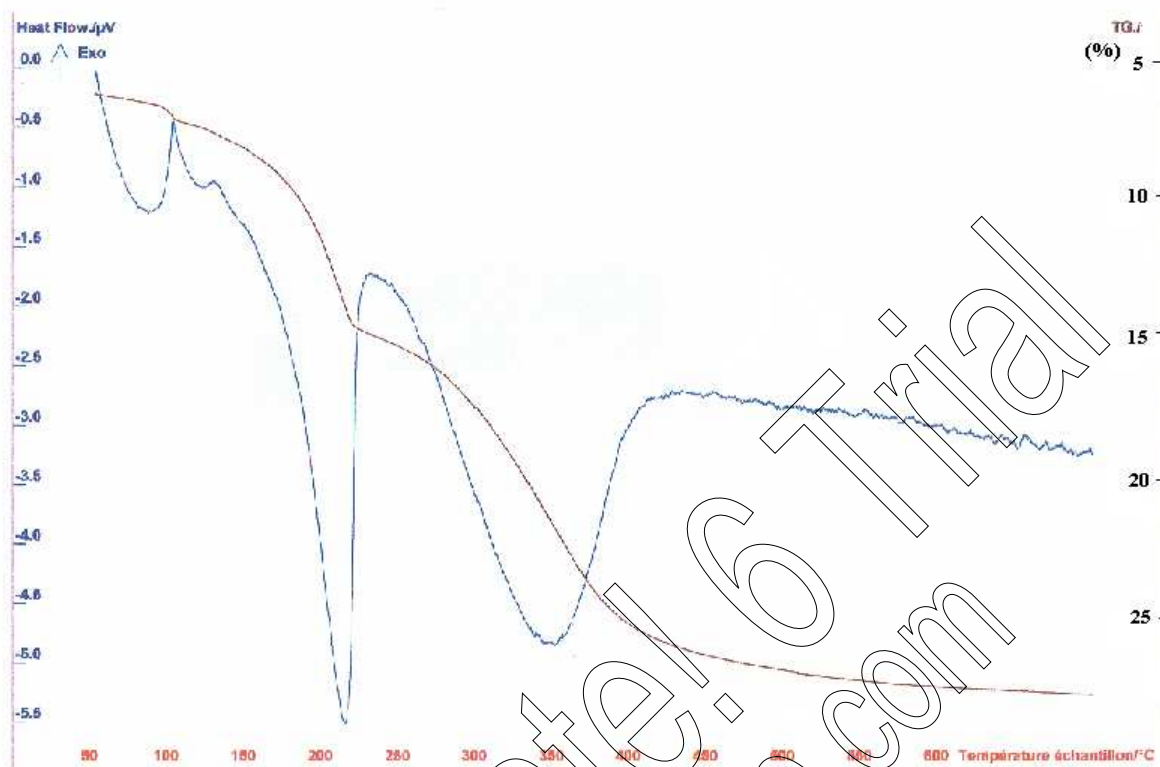


Figure-11 : Thermogramme du catalyseur CoMgAl-HT

Composés CuAl-HT et CuMgAl-HT

La première perte de masse pour le composé CuAl-HT se produit à 300°C, elle est de 21% de la masse initiale. La seconde est beaucoup moins importante et elle intervient beaucoup plus tardivement, elle se situe vers 620°C, elle représente 5%. Pour ce composé dans lequel la structure hydrocalcite n'a pas été identifiée par diffraction des rayons X, la première perte de masse doit correspondre à la perte d'eau physisorbée et des carbonates et la seconde à la perte d'eau de cristallisation.

Pour le composé CuMgAl-HT, l'ajout du magnésium semble avancer la première perte de masse, celle-ci intervient à 180°C et est égale à 15,5%. Au delà de cette première perte de masse, on peut observer un pic endothermique très large entre 220°C et 400°C, la perte de masse correspondante est d'environ 12%. Ces deux pertes de masse correspondent à celles observées précédemment pour des composés de type hydrocalcite. Une troisième perte de masse intervient à 570°C et représente 7% de la masse initiale, cette dernière bien plus avancée que dans le composé CuAl-HT, correspond là aussi à la perte d'eau de cristallisation.

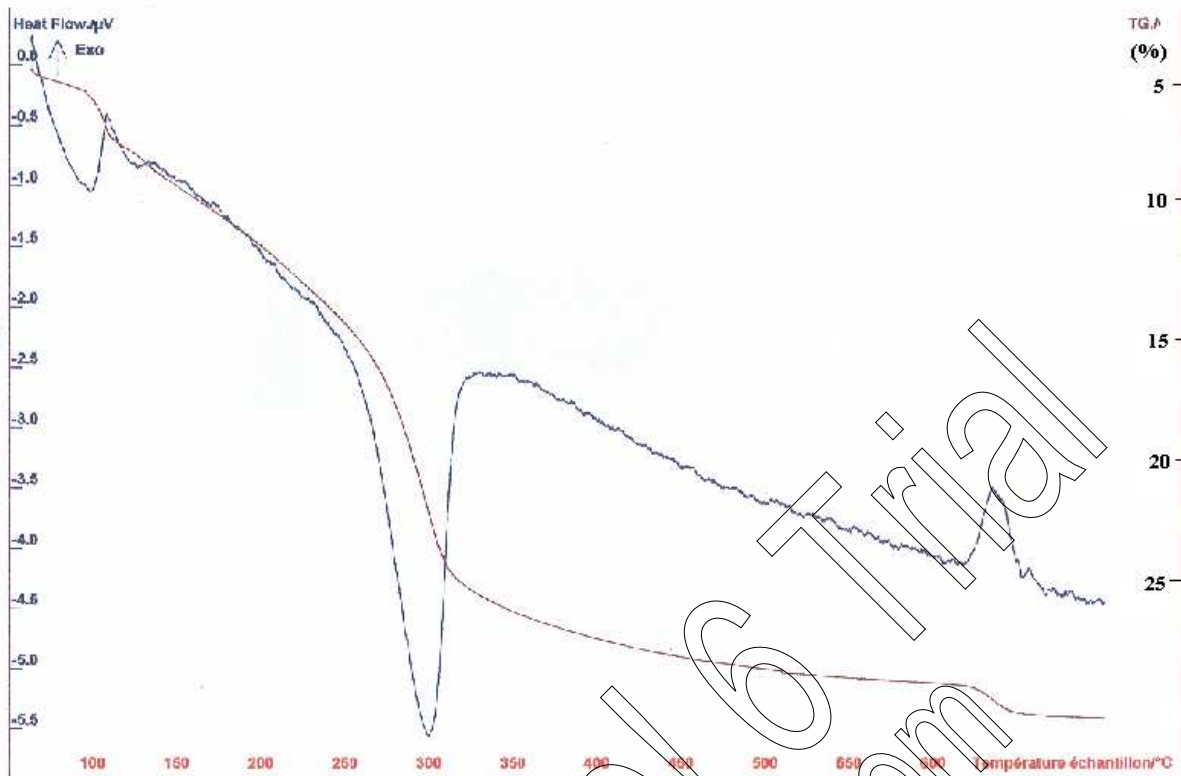


Figure-12 : Thermogramme du catalyseur CuAl-HT

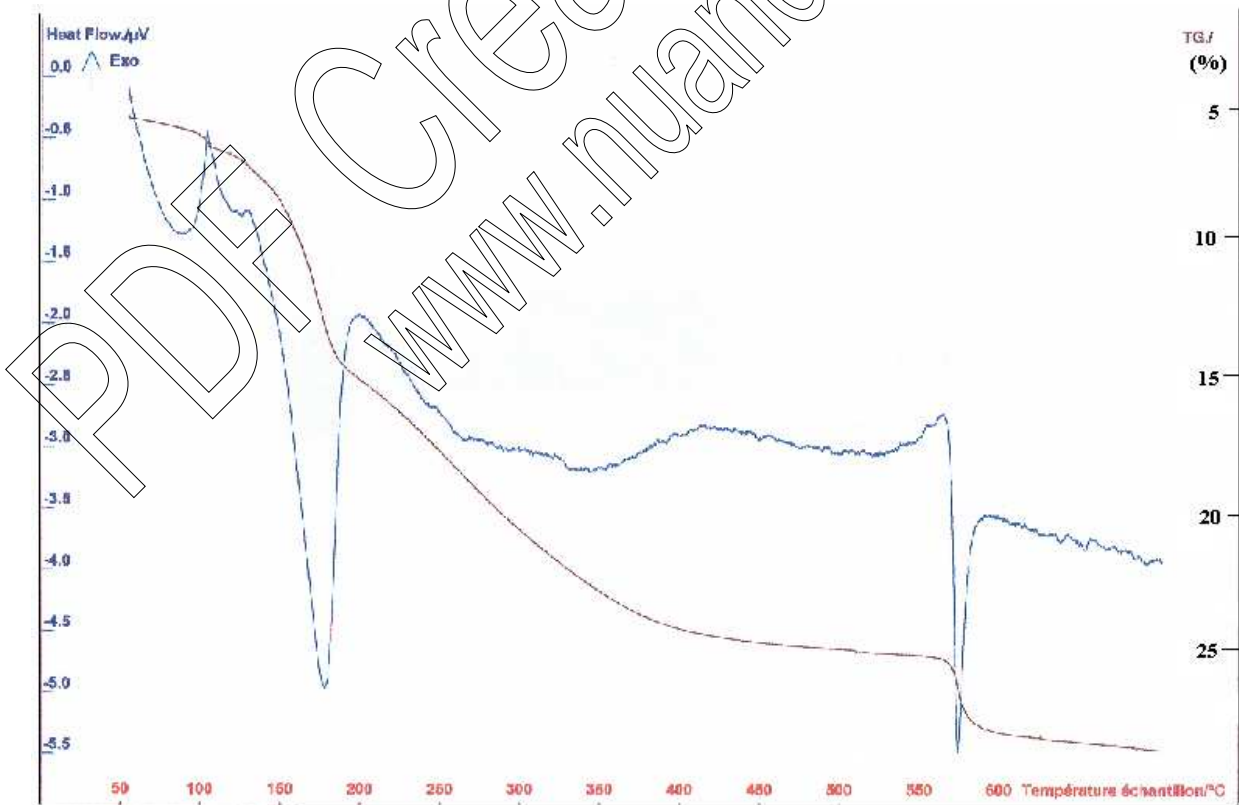


Figure-13 : Thermogramme du catalyseur CuMgAl-HT

III.3.6. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

L'appareil utilisé pour l'analyse de nos échantillons est de type PHILIPS série XL20. L'analyse de nos échantillons avant réaction par microscopie électronique à balayage (MEB) nous a permis d'avoir une idée sur la forme des grains catalytiques. Les solides présentent une structure assez homogène et les particules sont de petites dimensions et fortement agrégées.

Un cliché de cette analyse est représenté sur la figure14 suivante.

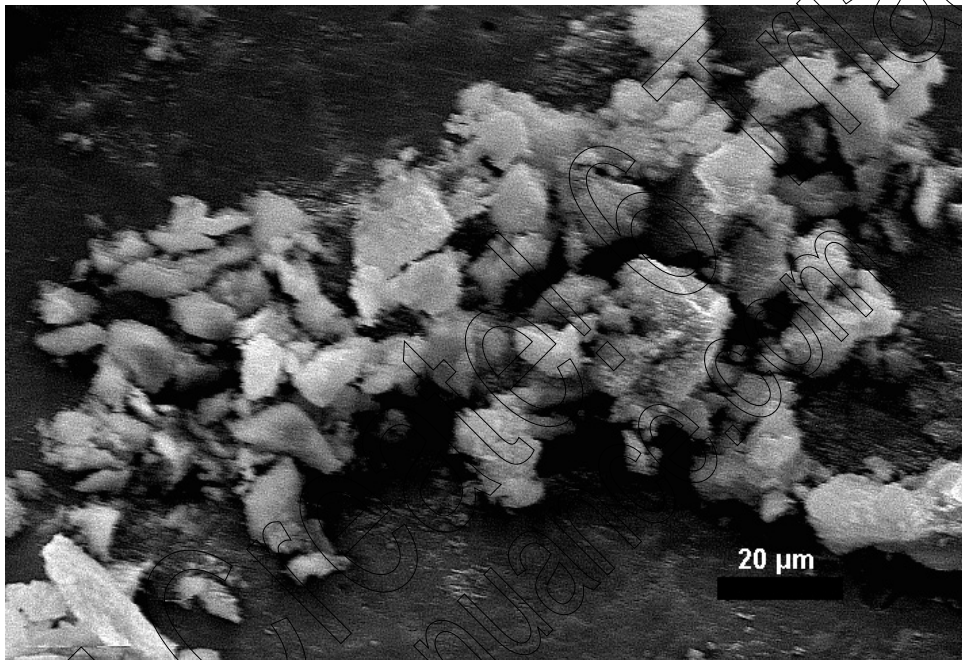


Figure-14 : Micrographie du catalyseur CoMgAl-HTc

Références bibliographiques

- [1]- B. Denise et R.P.A.Sneeden, *Appl.Catal*, 28 (1986) 235.
- [2]- G.J.J.Bartley et R.Burch, *Appl.Catal*, 43 (1988) 141.
- [3]- Y.Okamoto, K.Fukino, T.Imanaka et F.Teranishi, *J.Phys.Chem*, 87 (1983) 3740.
- [4]- K.Shimomura, K.Ogawa, M.Oba et Y.Kotera, *J.Catal*, 52 (1978) 192.
- [5]- F. Cavani, F.Trifirò, A.Vaccari, *Catal.Today*, 11 (1991) 173.
- [6]- A.Vacari, *Appl. Clay. Sci*, 14 (1999) 161.
- [7]- R.Trujillano, M.J. Holgado, F.Pigazo, V.Rivers, *Physica B*, 373 (2006) 267.
- [8]- H.Jing, B.L. MinWei, Y. Kang, D. G Evans, X. Duan, *Struct Bond*, 89 (2006) 119.
- [9]- Abdelssadek z. Mémoire de magister. « Reformage du Méthane par le dioxyde de carbone en présence de catalyseurs type Hydrotalcites », U.S.T.H.B, 2008.
- [10]- M.Herrero, P.Benito, F.M.Labajos, V.Rives, *Solid State Chemistry*, 180 (2007) 873
- [11]- A. Bakhti, M.S.Ouali, *Water Qual.Res.J*, 40 (2005) 177.
- [12]- J.P.Ramirez, G.Mul, J.A.Moulijn, *Vibrational Spectroscopy*, 27 (2001) 75.
- [13]- S.Kannan, A.Dubey, H.Knozinger, *J. of Catal*, 231 (2005) 381.
- [14]- J.Salmones, B.Zeifert, M.H.Garduno, J.C.Larios, D.R.Acosta, A.R.Serrano, L.A.Garcia, *Catal. Today*, 133-135 (2008) 886.
- [15]- D.H. Kim, J.S. Kang, Y.J. Lee, N.K. Park, Y.C. Kim, S.I. Hong, D.J. Moon, *Catal. Today*, 136 (2008) 228.
- [16]- H.J. Lee, Y.S. Lim, N.C. Park, Y. Kim, *Chem. Eng. J*, 146 (2009) 301.
- [17]- Q. W. Perez-Lopez, A. Senger, N. R. Marcilio, M. A. Lansarin, *Appl. Catal. A: Gen*, 303 (2006) 244.
- [18]- M.Gruttadauria, L.F.Liotta, G.Di.Carlo, G.Pantaleo, G.Deganello, P.Lo.Meo, C.Aprile, R.Noto, *Appl. Catal. B*, 75 (2007) 281.
- [19]- G.Lozano, M.H.Garduno, B.Zeifert, J.Salmones, *Journal oh Alloys and Compounds*, 434-435 (2007) 816.
- [20]- S.Kannan, V.Rives, H.Knozinger, *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 319.
- [21]- E.P. Barret, L.G. Joyner, and P.H. Halenda, *J. Am. Chem. Soc*, 73 (1951) 380.

- [22]- A.C.C Rodrigues, C.A.Henriques, J.L.F.Monteiro, *Mat.Res*, 4 (2003) 563.
- [23]- O.P.Ferreira, S.G.Moraes, N.Duran, L.Cornejo, O.L.Alves, *Chem*, 62 (2006) 80.
- [24]- M.Crivello, C.Pérez, E.Herrero, G.Ghione, S.Casuscelli, E.R.Castellón, *Catal Today*, 107-108 (2005) 215.
- [25]- J.Das, D.Das, G.P.Dash, and K.M.Parida, *Journal of Colloid and Interface Science* 251, (2002) 26.
- [26]- C. Resini, T. Montanari, L. Barattini, G. Ramis, G. Busca, S. Presto, P. Riani, R. Marazza, M. Sisani, F. Marmottini, U. Costantino, *Appl. Catal. A: Gen*, 355 (2009) 93.
- [27]- E.Kanezaki, *Solid State Ionics*, 106 (1998) 279.
- [28]- E.Kanezaki, *Inorg Chem*, 37 (1998) 2588.
- [29]- C.Gennequin, R.Cousin, J.F.Lamonier, S.Siffert, A.Aboukais, *Catal. Communications*, 9 (2008) 1639.
- [30]- K.L.Erickson, T.E.Bostrom, R.L.Frost, *Material Letters*, 59 (2005) 226.
- [31]- T.Hibino, Y.Yamashita, K.Kosuge, A.Tsunashima, *Clay and Clay Miner*, 43 (1995) 427.
- [32]- T.Moroz, L.Razvorotnera, T.Grigorieva, M.Mazurov, D.Arkhipenko, V.Provoq, *Appl.Clay Science*, 18 (2001) 29.
- [33]- S.R.Segal, K.B.Anderson, K.A.Carrado, C.L.Marshall, *Appl. Catal. A*, 231 (2002) 215
- [34]- O. Lebedeva, D.Tichit, B. Coq, *Appl.Catal. A: Gen*, 183 (1999) 71.
- [35]- V.Vágvölgyi, S.J.Palmer, J.Kristóf, R.L.Frost, E.Horváth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 318 (2008) 302.

Chapitre IV
Tests
catalytiques

INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est de convertir le méthane en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) [1,2], certains auteurs ont montré que des catalyseurs type hydrotalcite pourraient avoir une grande importance dans la réaction du reformage sec du méthane [3] grâce à leurs propriétés, notamment leur structure mésoporeuse, leur basicité et leur surface spécifique relativement importante [4,5].

Les catalyseurs à base de métaux du groupe VIII (Ni, Co, Rh, Pd, Pt, Cu,...) [6,7] sont connus pour favoriser des activités catalytiques élevées dans les réactions de reforming : telle que la réaction de vapo-reformage ou la réaction de reformage sec du méthane...

La réaction du reformage sec du méthane est non seulement importante pour la production industrielle du CO mais elle est aussi intéressante du fait de la consommation du dioxyde de carbone qui est reconnu, bien que tardivement, étant l'une des causes principales de l'effet de serre [8].

La réaction principale de production de gaz de synthèse à partir de CH_4 et de CO_2 est :



Cette réaction est accompagnée et influencée par la réaction dite inverse du gaz à l'eau (Reverse Water Gas Shift Reaction):



Au cours de ces réactions il se forme essentiellement du monoxyde de carbone, de l'hydrogène, du coke et de l'eau.

L'un des problèmes rencontrés lors de ces réactions est la désactivation des catalyseurs par dépôt de carbone sur leurs surfaces [6].

Il y a deux possibilités de mécanismes pour la formation de coke, suivant la réaction de Boudouard (équation 3) et /ou selon la réaction de décomposition du méthane (équation 4).



Les deux réactions peuvent parasiter la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone et par conséquent avoir une influence sur l'activité catalytique. Dans ce chapitre,

nous allons tenter d'examiner d'abord les performances catalytiques en fonction de la température des composés hydrotalcites étudiés dans le chapitre 3, ensuite nous allons, à travers un bilan carbone étudier l'influence du dépôt de coke sur ces performances. Enfin, nous allons étudier la mise en régime des différents catalyseurs à la température de travail optimale déterminée d'après les résultats précédents.

IV.1- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE REACTION

Les composés type hydrotalcites étant peu connus dans cette réaction, nous avons examiné leur comportement catalytique dans un intervalle de température de 400°C à 700°C, afin de déterminer une température de travail optimale.

L'étude de cette réaction en régime dynamique différentiel et à pression atmosphérique, a été réalisée dans un réacteur à lit fixe en quartz et en forme de U, dans lequel est déposé le catalyseur. Les conditions opératoires retenues sont les suivantes:

- *Masse du catalyseur : 0,05g.*
- *Débit total du mélange réactionnel: 1,5L/h.*
- *Température de réaction : de 400°C à 700°C.*
- *Rapport gazeux : $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 4$.*
- *Etape de l'activation : Réduction à 600°C sous H_2 avec un débit de 1,2L/h (12h).*

Avant chaque test catalytique l'échantillon subit une activation sous flux d'hydrogène ($D_{\text{H}_2} = 1.2\text{L/h}$) à une température de 600°C pendant la nuit, selon une vitesse de chauffage de 5°C/min. Toutes les mesures sont effectuées une fois la mise en régime atteinte.

IV.1. a- Activité catalytique en fonction de la température

Les taux de conversion de CH_4 ($\text{TT}_{\text{CH}_4}\%$) et de CO_2 ($\text{TT}_{\text{CO}_2}\%$) ainsi que les productivités en CO (n_{CO}) et en H_2 (n_{H_2}) pour les différents catalyseurs, sont illustrés sur les figures 1 à 8 ci-dessous et le tableau 1 donne les différentes valeurs extraites de ces courbes.

Catalyseurs binaires NiAl-HTc, CoAl-HTc, CuAl-HTc

Pour ces échantillons, les classements des conversions de CH_4 et de CO_2 selon l'ordre décroissant sont respectivement les suivants : CoAl-HTc>NiAl-HTc>>CuAl-HTc et NiAl-HTc≈CoAl-HTc>>CuAl-HTc et ce aux températures de 400°C et 500°C.

Aux températures de 600°C et 700°C, ces classements sont respectivement les suivants :
 $\text{NiAl-HTc} \approx \text{CoAl-HTc} \gg \text{CuAl-HTc}$ et $\text{NiAl-HTc} \gg \text{CoAl-HTc} \gg \text{CuAl-HTc}$.

Pour le nombre de moles de CO ou H₂, globalement à chacune des températures l'ordre décroissant est le suivant $\text{NiAl-HTc} \approx \text{CoAl-HTc} \gg \text{CuAl-HTc}$. La productivité augmente en fonction de la température, elle atteint un maximum à 700°C.

Au vu de ces résultats, il apparaît globalement que, presque pour tous les facteurs étudiés, les catalyseurs binaires NiAl-HTc et CoAl-HTc ne montrent pas de différences notables. Pour la conversion de CH₄, le catalyseur au cobalt est soit plus actif (à 400-500°C), soit aussi actif (à 600-700°C) que le catalyseur au nickel. Pour la conversion en CO₂, le catalyseur au nickel s'avère beaucoup plus actif à partir de 600°C.

La productivité en CO et H₂ est meilleure dans tous les cas sur les catalyseurs au nickel.

Quelque soit le paramètre examiné, le catalyseur au cuivre CuAl-HTc ne montre quasiment aucune activité.

Catalyseurs ternaires

Aux températures de 400°C-500°C, le classement des conversions de CH₄ selon l'ordre décroissant est le suivant : $\text{CoMgAl-HTc} > \text{NiMgAl-HTc} > \text{CuMgAl-HTc}$ et pour les conversions en CO₂ ce classement est : $\text{NiMgAl-HTc} > \text{CuMgAl-HTc} > \text{CoMgAl-HTc}$.

Dans cet intervalle de températures, l'ordre décroissant de la productivité en CO et H₂ est le suivant $\text{NiMgAl-HTc} \approx \text{CoMgAl-HTc} > \text{CuMgAl-HTc}$.

Aux températures de 600°C-700°C, le classement des conversions de CH₄ et de CO₂ est le suivant : $\text{NiMgAl-HTc} > \text{CoMgAl-HTc} \gg \text{CuMgAl-HTc}$.

L'ordre décroissant de la productivité en CO ou H₂ des catalyseurs s'établit comme suit : $\text{NiMgAl-HTc} > \text{CoMgAl-HTc} \gg \text{CuMgAl-HTc}$.

Catalyseur NiCoMgAl-HTc

Les conversions de CH₄, à 400-500°C, décroissent de la façon suivante $\text{CoMgAl-HTc} \gg \text{NiMgAl-HTc} > \text{NiCoMgAl-HTc}$ et pour celles de CO₂, le classement est le suivant : $\text{NiMgAl-HTc} \approx \text{NiCoMgAl-HTc} > \text{CoMgAl-HTc}$.

A 600°-700°C, le classement par ordre décroissant des conversions de CH₄ et de CO₂ est : $\text{NiMgAl-HTc} > \text{NiCoMgAl-HTc} \approx \text{CoMgAl-HTc}$.

Pour toutes les températures examinées, la productivité en CO et H₂ varie de la façon suivante $\text{NiMgAl-HTc} > \text{NiCoMgAl-HTc} \approx \text{CoMgAl-HTc}$.

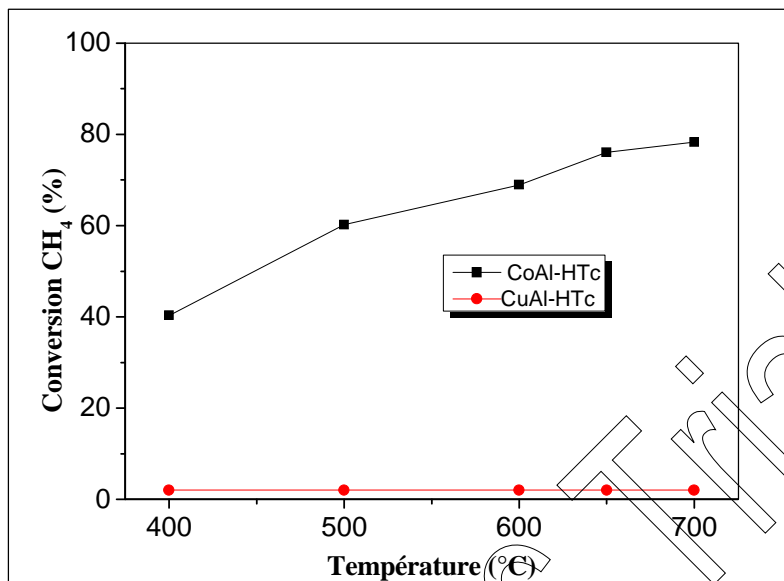


Figure-1 : Evolution des conversions de CH₄ en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs CoAl-HTc et CuAl-HTc.
($d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

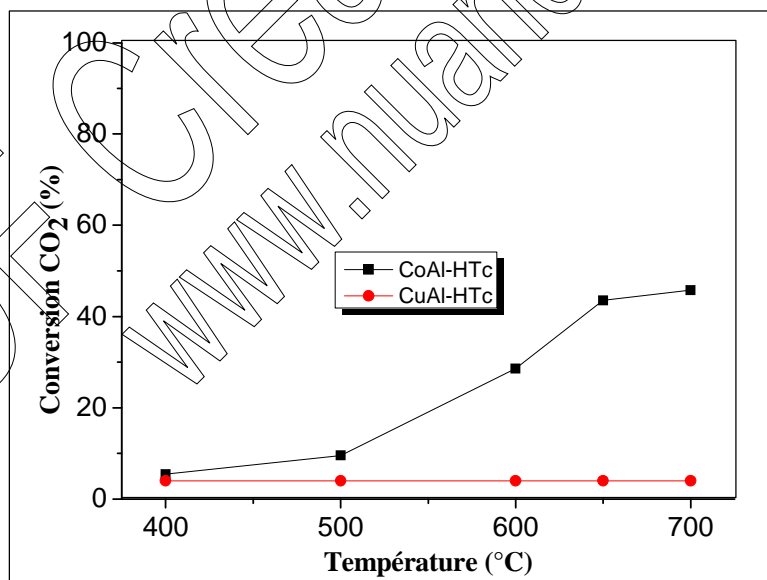


Figure-2 : Evolution des conversions de CO₂ en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs CoAl-HTc et CuAl-HTc.
($d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

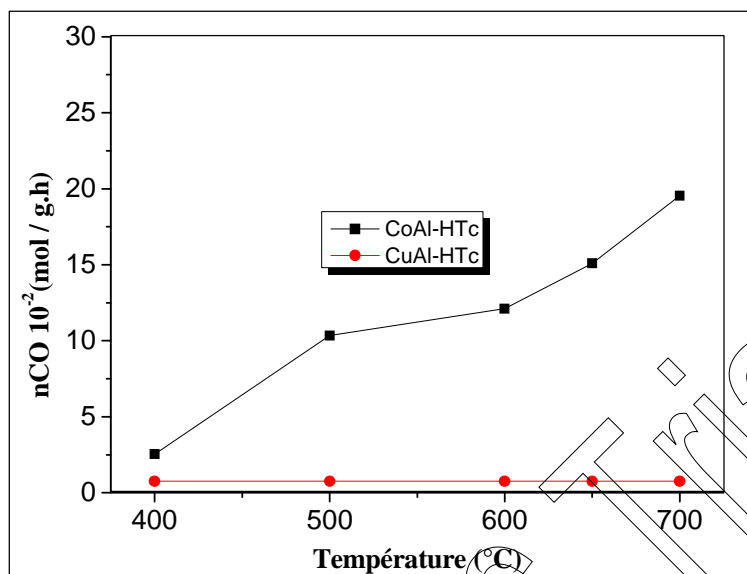


Figure-3 : Evolution de la productivité du CO en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs CoAl-HTc et CuAl-HTc.
(d = 1.5L/h, CO₂/CH₄=4).

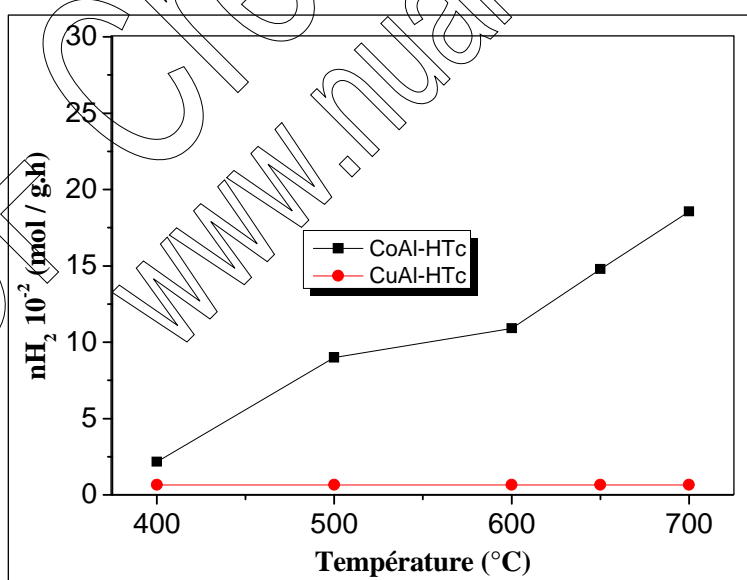


Figure-4 : Evolution de la productivité de H₂ en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs CoAl-HTc et CuAl-HTc.
(d = 1.5L/h, CO₂/CH₄=4).

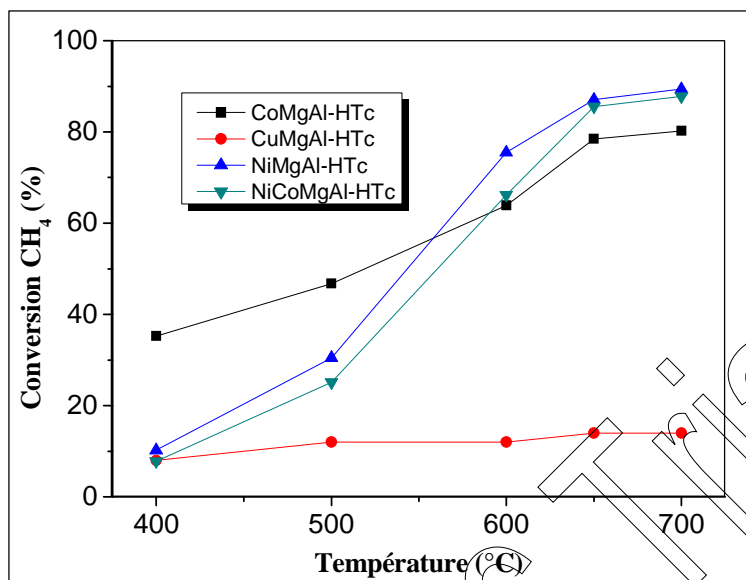


Figure-5 : Evolution des conversions de CH₄ en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs CoMgAl-HTc, CuMgAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCoMgAl-HTc. (d = 1.5L/h, CO₂/CH₄=4).

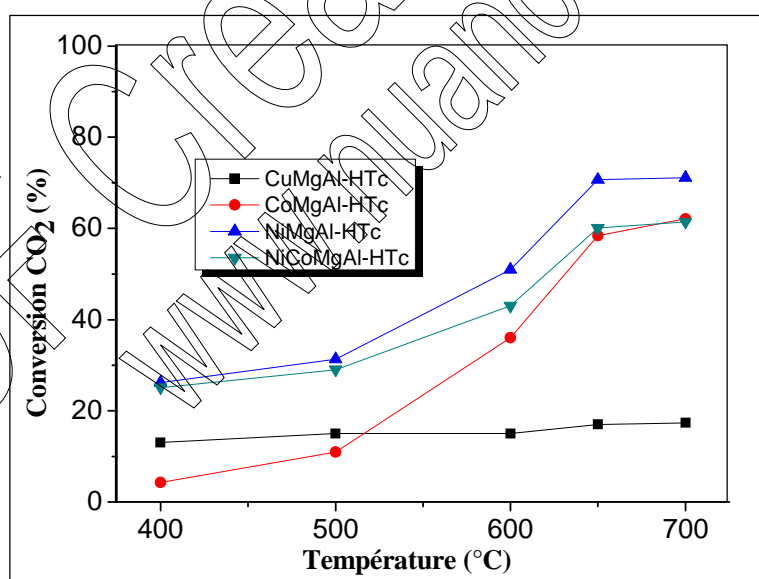


Figure-6 : Evolution des conversions de CO₂ en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs CoMgAl-HTc, CuMgAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCoMgAl-HTc. (d = 1.5L/h, CO₂/CH₄=4).

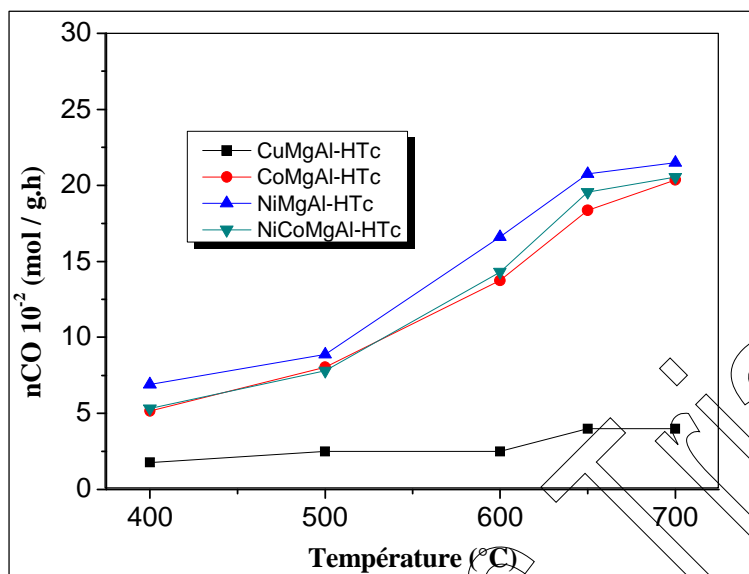


Figure-7 : Evolution de la productivité du CO en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs CoMgAl-HTc, CuMgAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCoMgAl-HTc. ($d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

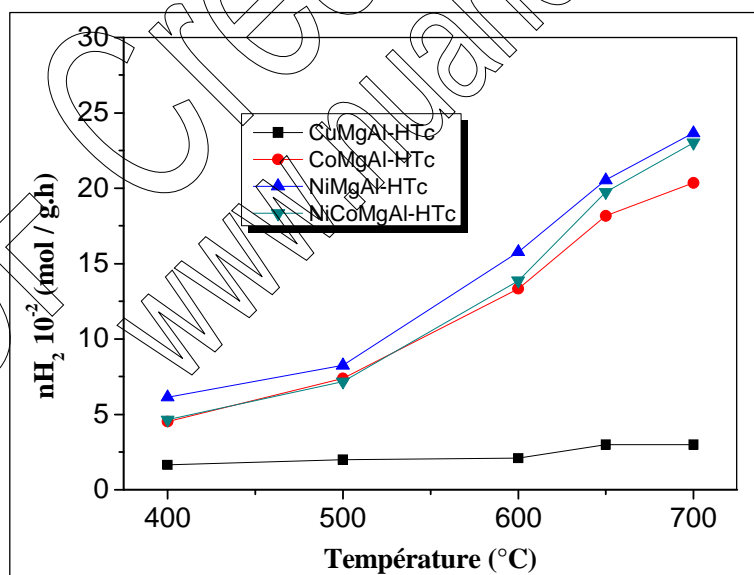


Figure-8 : Evolution de la productivité de H₂ en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs CoMgAl-HTc, CuMgAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCoMgAl-HTc. ($d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

Tableau 1: Performances catalytiques des échantillons type hydrotalcite

Catalyseur	Température (°C)	TTG _{CH4} (%)	TTG _{CO2} (%)	nCO 10 ⁻² (mol/g.h)	nH ₂ 10 ⁻² (mol/g.h)
NiMgAl-HTc	400	10,20	26,20	6,90	6,14
	500	30,48	31,35	8,87	8,25
	600	75,54	50,98	16,60	15,77
	700	89,38	71,14	21,50	23,65
NiAl-HTc	400	19,80	23,80	4,10	3,90
	500	29,10	42,40	5,00	4,50
	600	63,20	65,30	13,00	12,33
	700	83,00	88,40	20,30	22,15
NiCoMgAl-HTc	400	7,80	25,10	5,33	4,64
	500	25,09	29,02	7,80	7,18
	600	66,19	42,98	14,30	13,87
	700	87,79	61,40	20,55	23,02
CoAl-HTc	400	40,30	5,47	2,55	2,17
	500	60,19	9,54	10,34	8,99
	600	61,74	28,56	12,10	10,90
	700	78,30	45,77	19,54	18,56
CoMgAl-HTc	400	35,23	4,27	5,15	4,53
	500	46,78	10,97	8,03	7,39
	600	63,88	36,07	13,74	13,33
	700	80,23	62,12	20,35	20,35
CuAl-HTc	400	2,00	4,00	0,75	0,65
	500	2,00	4,00	0,75	0,65
	600	2,00	4,00	0,75	0,65
	700	2,00	4,00	0,75	0,65
CuMgAl-HTc	400	8,00	13,00	1,77	1,65
	500	12,00	15,00	2,50	2,00
	600	12,00	15,00	2,50	2,00
	700	14,12	17,33	3,48	3,00

IV. 1. b- Influence de Mg sur l'activité catalytique

Les résultats obtenus précédemment sur les catalyseurs binaires, se retrouvent dans les catalyseurs ternaires : le catalyseur au cobalt s'avère plus performant pour la conversion de CH_4 à basses températures et pour les autres paramètres étudiés, le catalyseur à base de nickel se montre le plus performant.

L'ajout du magnésium est surtout remarquable à hautes températures, il améliore nettement les conversions de CH_4 et de CO_2 de tous les systèmes étudiés et particulièrement celles du catalyseur NiMgAl-HTc, pour lequel ces valeurs atteignent respectivement 87,08% et 70,7%. L'influence de cet ajout sur la productivité, est aussi remarquable. Cette productivité augmente pour tous catalyseurs pour atteindre à 600-700°C $20,75 \cdot 10^{-2}$ mol/h.g et $18,3 \cdot 10^{-2}$ mol/h.g pour CO et $20,54 \cdot 10^{-2}$ mol/h.g et $18,16 \cdot 10^{-2}$ mol/h.g pour H_2 respectivement pour NiMgAl-HTc et CoMgAl-HTc.

Par son effet dispersif bien connu, il entraîne certainement de plus petites dimensions de particules de Ni et par conséquent, plus facilement réductibles [9].

Cet effet de MgO a été rapporté par R. Unnikrishnan [10], dans une étude sur des catalyseurs oxydes Ni-Mg- Al_2O_3 et Co-Mg- Al_2O_3 . Il attribue la plus grande réductibilité du nickel à la phase MgO qui favorise la dispersion et la diffusion de l'espèce Ni^{2+} vers la surface.

L'effet de la présence du magnésium est aussi notable dans le cas du catalyseur au cuivre, dont il augmente grandement la conversion de CO_2 dans la marge de température 400°C-500°C. Ce résultat est prévisible, car il est connu que ce système, est « le » catalyseur pour l'hydrogénation de CO_2 à basse température [11], il est donc probable que l'hydrogène produit lors de la conversion de CH_4 , favorise cette réaction. Cet effet n'est plus sensible à températures plus élevées, car les particules de cuivre s'agglomèrent et entraînent la désactivation du catalyseur.

Cependant, l'ajout du magnésium n'explique pas à lui seul, la meilleure activité observée pour le catalyseur au nickel.

L'étude structurale et texturale des catalyseurs permet dans une certaine mesure d'expliquer la différence de comportement des deux catalyseurs NiMgAl-HTc et CoMgAl-HTc dans la réaction de reformage sec du méthane.

IV. 1. c- Activité et structure des catalyseurs

D'un point de vue structural, une étude comparative de deux HDL à base de Ni et de Co [12], a rapporté que la phase spinelle CoAl_2O_4 présente dans le CoMgAl-HTc après traitement

thermique se dissout en partie dans Al_2O_3 , alors que le spinelle NiAl_2O_4 identifié dans le NiMgAl-HTc n'interagit pas avec l'alumine.

Ces deux spinelles ont été mis en évidence par DRX dans nos échantillons. Les résultats de cette analyse ont révélé, que la structure hydrotalcite identifiée dans le composé au nickel est maintenue à haute température, contrairement à celle identifiée dans le composé CoMgAl-HTc . Cette plus grande stabilité de la phase hydrotalcite semble induire une meilleure activité du composé au nickel.

Comme montré au chapitre précédent, la basse stabilité du spinelle CoAl_2O_4 a pu être confirmée d'une part par ATG et d'autre part par l'analyse IR par transformées de Fourier qui a permis de montrer une décarbonatation plus importante dans le cas des composés au cobalt lors du traitement thermique.

La basse stabilité de composés au cobalt est liée certainement à l'oxydation plus aisée de l'ion Co^{2+} en Co^{3+} dans les couches octaédriques [13]. Ce changement du degré d'oxydation du cobalt doit avoir lieu dans notre cas, comme en atteste la disparition de la couleur rose liée à Co^{2+} au profit de la couleur brune de Co^{3+} dans nos préparations.

IV.1. d- Activité et texture

Du point de vue textural, les surfaces spécifiques respectives mesurées pour les catalyseurs au nickel bien plus élevées que celles des catalyseurs au cobalt, confirment par ailleurs, la bonne dispersion des particules dans le premier cas. R. Bouarab [14] dans son étude sur un catalyseur oxyde de cobalt déposé sur silice a montré que les particules de cobalt s'agglomèrent à haute température et entraînent de ce fait de moindres performances catalytiques. Il est probable que ce soit cette agglomération des particules qui entraîne des aires spécifiques plus petites dans le cas des hydrotalcites à base de cobalt étudiées ici. Ceci expliquerait en partie, leur plus faible activité.

IV.1. e- Activité, caractère acido-basique et réactivité

Outre ces aspects structurels et texturaux, la différence de comportement peut être expliquée en partie par le caractère plus acide du CoMgAl-HTc . Une étude du caractère acido-basique de deux hydrotalcites, l'une à base de cobalt et l'autre à base de nickel par adsorption de NH_3 , a montré qu'il existe nettement moins de sites acides de Lewis dans cette dernière [10] et il a été établi par ailleurs, que l'activité dans la réaction de reformage du méthane est inversement proportionnelle au caractère acide des catalyseurs [15].

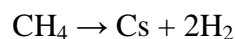
Enfin, un dernier argument quant à la meilleure activité observée pour le nickel : Elle serait liée à l'adsorption de CO_2 . Dans son étude sus citée, R. Unnikrisham [10] a montré que la liaison groupement carbonyle-métal $\text{Ni}-\text{C}=\text{O}$ est moins forte que la liaison $\text{Co}-\text{C}=\text{O}$, de ce fait, la désorption plus aisée dans le premier cas, augmente la réactivité des composés au nickel. Ce qui peut expliquer les meilleurs taux de conversion de CO_2 observés dans notre travail, pour les composés NiAl-HTc et NiMgAl-HTc , comparés à leur homologue au cobalt.

Le catalyseur mixte NiCoMgAl se comporte davantage comme son homologue CoMgAl-HTc que comme le NiMgAl-HTc , particulièrement aux températures généralement employées dans le reformage sec du méthane. La présence concomitante du cobalt et du nickel et dans des proportions équivalentes, n'a pas amélioré les qualités de ce catalyseur pour aucun des paramètres examinés. L'analyse DRX a révélé essentiellement la phase spinelle NiAl_2O_4 et l'aire spécifique est proche de celle de son homologue au nickel, mais cela ne suffit pas à le rendre plus performant que ce dernier. La présence du cobalt en forte quantité altère sans doute son comportement.

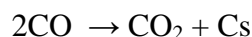
IV. 1. f- Dépôt de coke en fonction de la température

Nous avons terminé cette partie par une étude du bilan des produits carbonés à chacune des températures et pour chaque catalyseur. Les valeurs obtenues sont reprises dans le tableau 2 ci-dessous. Nous pouvons constater que la résistance au cokage des catalyseurs diminue lorsque la température de réaction augmente. Cette constatation rejoint les résultats généralement rapportés dans la littérature [16, 17] et est liée à la réaction.

On remarque qu'à hautes températures et pour tous les catalyseurs, le taux de transformation de CO_2 est toujours inférieur à celui de CH_4 , le craquage du méthane [14], suivant la réaction :



et la réaction de dismutation de CO [18,19]



expliqueraient ce résultat. Il semble que le nickel favorise davantage ces deux réactions, alors que le cobalt présente une meilleure résistance au cokage.

Tableau2: Bilan carbone en fonction de la température

Température (°C)	Catalyseur	X _C (%)
400	NiMgAl-HTc	86,06
500		82,40
600		76,00
700		64,00
400	NiCoMgAl-HTc	89,00
500		85,01
600		80,04
700		70,98
400	CoMgAl-HTc	87,00
500		84,00
600		80,00
700		80,80
400	CoAl-HTc	88,00
500		86,00
600		84,00
700		80,00

Cependant ce dépôt de carbone à haute température n'est pas nécessairement inhibant pour la réaction. En effet, pour la réaction du reformage sec du méthane, K. Bachari et all. [20] a montré sur des catalyseurs à base de nickel, cobalt et terres rares que la désactivation des catalyseurs n'est pas nécessairement liée au dépôt de coke. Nos résultats sont aussi en accord avec ceux de D. Halliche [21], qui a pu montrer dans son étude très détaillée de la réaction du reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel, que la nature de carbone déposé à haute température favorise l'activité catalytique. Il semble donc que les hydrotalcites ont le même comportement. Cependant, une analyse du coke déposé sera nécessaire pour confirmer ou infirmer ce résultat.

Enfin, parmi la série de catalyseurs étudiée, les catalyseurs au cobalt semblent présenter une meilleure résistance au cokage que les catalyseurs au nickel et le dépôt de coke dans le catalyseur mixte NiCoMgAl-HTc est légèrement plus faible que dans ces derniers.

Ce phénomène pourrait être lié en partie à l'agglomération des particules de cobalt et qui de par leurs nouvelles dimensions, ne peuvent plus être encapsulées par les films de carbone, contrairement à ce que rapporte la littérature dans le cas de catalyseurs au nickel [22]. L'acidité plus élevée des catalyseurs au cobalt pourrait aussi être une des raisons de ce comportement. En effet, il a été rapporté que le caractère acide ou basique d'un catalyseur peut avoir une influence sur le dépôt de coke.

CONCLUSION

Cette étude en fonction de la température a permis de montrer que les meilleures conversions en CH_4 et CO_2 sont obtenues à partir de 600°C . C'est aussi à partir de cette température que l'on atteint la meilleure productivité en gaz de synthèse ($n\text{CO}$ et $n\text{H}_2$). A la lumière de ces résultats, il apparaît que :

- ❖ Pour tous les catalyseurs, l'activité catalytique augmente avec la température de réaction confirmant de ce fait le caractère endothermique de la réaction de reformage sec du méthane [23].
- ❖ L'ajout de Mg explique les meilleures performances des catalyseurs binaires comparés à leurs homologues ternaires.
- ❖ Les caractéristiques texturales et structurales du catalyseur au nickel NiMgAl-HTc ont permis de justifier ses meilleures performances catalytiques dans la série de composés étudiés.
- ❖ Enfin, nous avons montré qu'à hautes températures, le dépôt de coke est plus faible dans les composés au cobalt que dans les composés au nickel, mais qu'il n'y avait pas de corrélation directe entre l'importance du dépôt de coke et la performance catalytique.

IV.2- ETUDE DE LA MISE EN REGIME DES CATALYSEURS

Pour la suite de l'étude, la température de réaction de 650°C, sera retenue. Elle a été choisie suite aux résultats précédents et à ceux obtenus au laboratoire sur des catalyseurs de même type. Elle est aussi celle avancée par la littérature pour cette réaction [23]. Dans cette partie de l'étude, nous examinerons essentiellement la mise en régime et les performances catalytiques à l'état stationnaire des catalyseurs étudiés.

Les conditions opératoires suivantes:

- *Masse du catalyseur : 0,05g.*
- *Débit total du mélange réactionnel : 1,5L/h.*
- *Température de réaction : de 650°C.*
- *Rapport gazeux : $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 4$.*
- *Etape de l'activation : Réduction à 600°C sous H_2 avec un débit de 1,2L/h (12h).*

Les courbes des figures 9, 10, 13 et 14 montrant l'évolution des taux de transformation de CH_4 et CO_2 au cours du temps ont la même allure, de même que les courbes 11, 12, 15 et 16 de la productivité en monoxyde de carbone et en hydrogène. Pour tous les catalyseurs étudiés et pour chaque paramètre examiné (TTi , n_{CO} ou n_{H_2}), le palier est maintenu au delà de 6 heures de travail sous mélange réactionnel.

Dans la série étudiée, l'ordre croissant constaté pour les taux de transformation en CH_4 et en CO_2 est le suivant : $\text{NiMgAl-HTc} > \text{NiCoMgAl-HTc} \approx \text{CoMgAl-HTc} > \text{CoAl-HTc} >> \text{CuMgAl-HTc} >> \text{CuAl-HTc}$.

L'ordre croissant d'activité par rapport à n_{CO} ou n_{H_2} est le suivant $\text{NiCoMgAl-HTc} > \text{NiMgAl-HTc} > \text{CoMgAl-HTc} > \text{CoAl-HTc} >> \text{CuMgAl-HTc} > \text{CuAl-HTc}$.

Cette étude en fonction du temps, a permis de confirmer que les catalyseurs au nickel sont les plus actifs. Les catalyseurs à base de cuivre CuAl-HTc et CuMgAl-HTc sont peu ou pas actifs.

Pour les deux catalyseurs CoAl-HTc , NiAl-HTc le régime stationnaire est rapidement atteint, au bout de cent minutes pour le premier et de trente minutes pour le second. Pour leurs homologues ternaires, l'ajout de magnésium ne modifie pas ce comportement, le palier est obtenu au bout de cent minutes environ pour le catalyseur CoMgAl-HTc , de trente minutes

pour le NiMgAl-HTc et pour le catalyseur mixte NiCoMgAl-HTc le palier est atteint plus vite que pour le Co-Mg-Al. Il semble que dans ce cas, comme nous l'avons rapporté dans l'étude en fonction de la température, c'est la présence de nickel qui détermine le comportement de ce catalyseur.

CONCLUSION

- ❖ La basse stabilité des catalyseurs au cobalt pourrait être une explication de leur mise en régime plus tardive que celle des catalyseurs au nickel.
- ❖ En ce qui concerne le rapport H_2/CO , nous constatons que celui-ci prend des valeurs proche de l'unité. Dans le cas des catalyseurs contenant du nickel, mais s'en éloigne légèrement dans le cas du catalyseur au cobalt.

Cette différence peut s'expliquer par la réduction incomplète des ions Co^{2+} [24].

PDF Create! 671131
www.nuance.com

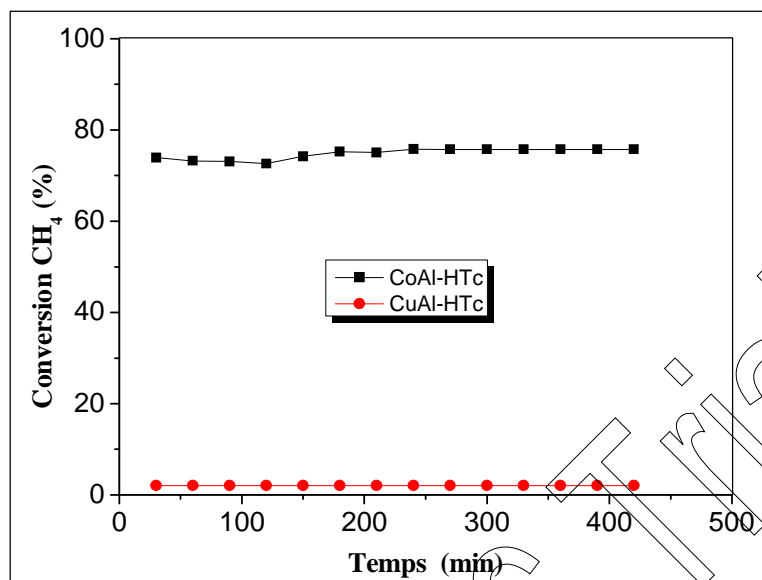


Figure-9 : Evolution des conversions de CH₄ (%) en présence des catalyseurs CoAl-HTc et CuAl-HTc. ($T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$, $d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

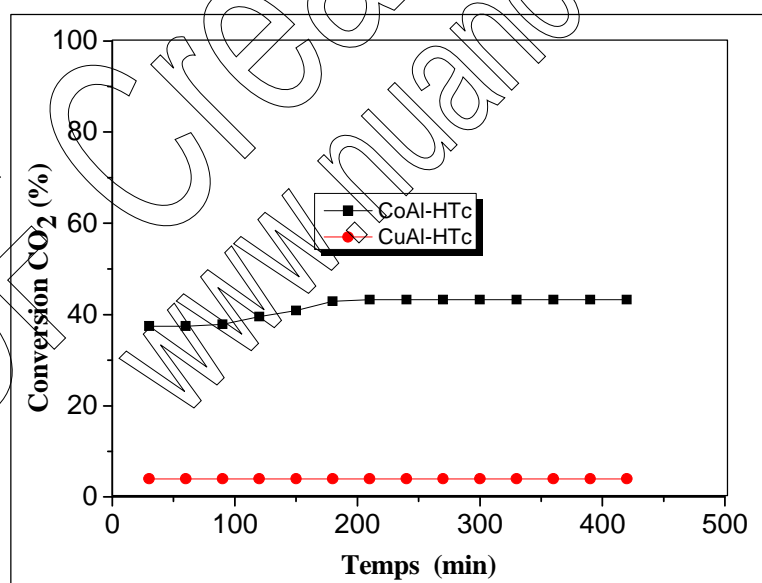


Figure-10: Evolution des conversions de CO₂ (%) en présence des catalyseurs CoAl-HTc et CuAl-HTc. ($T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$, $d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

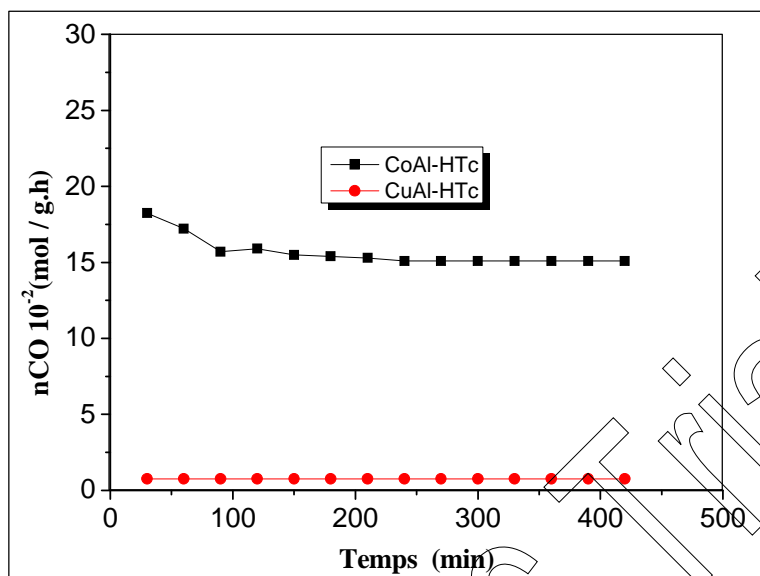


Figure-11 : Evolution de la productivité du CO en présence des catalyseurs CoAl-HTc et CuAl-HTc. ($T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$, $d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

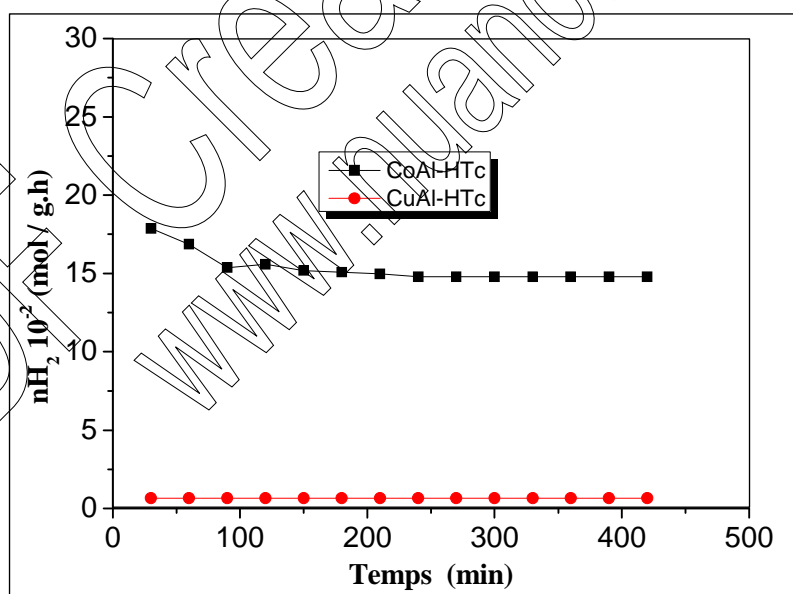


Figure-12 : Evolution de la productivité de H₂ en présence des catalyseurs CoAl-HTc et CuAl-HTc. ($T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$, $d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

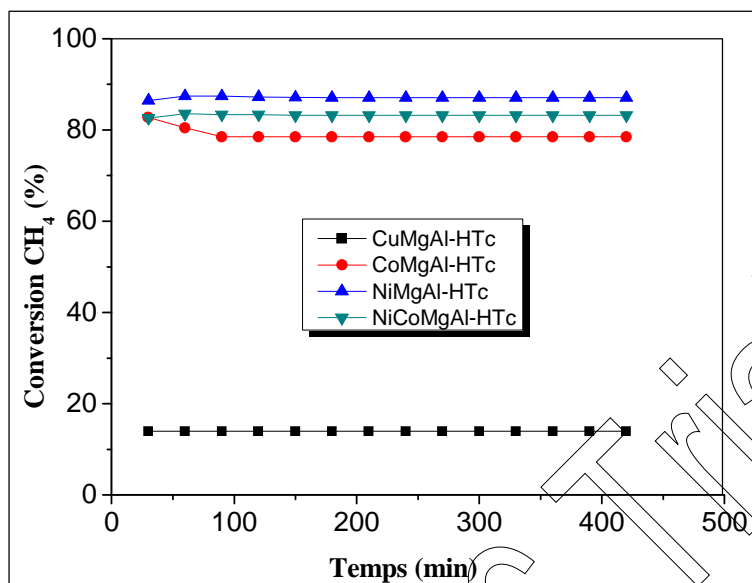


Figure-13 : Evolution des conversions de CH₄ (%) en présence des catalyseurs CoMgAl-HTc, CuMgAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCoMgAl-HTc. ($T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$, $d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

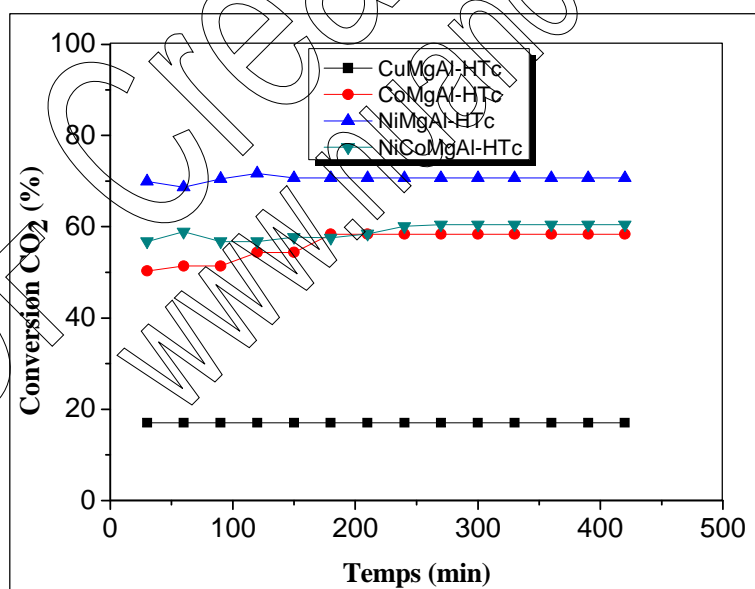


Figure-14 : Evolution des conversions de CO₂ (%) en présence des catalyseurs CoMgAl-HTc, CuMgAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCoMgAl-HTc. ($T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$, $d = 1.5\text{L/h}$, $\text{CO}_2/\text{CH}_4=4$).

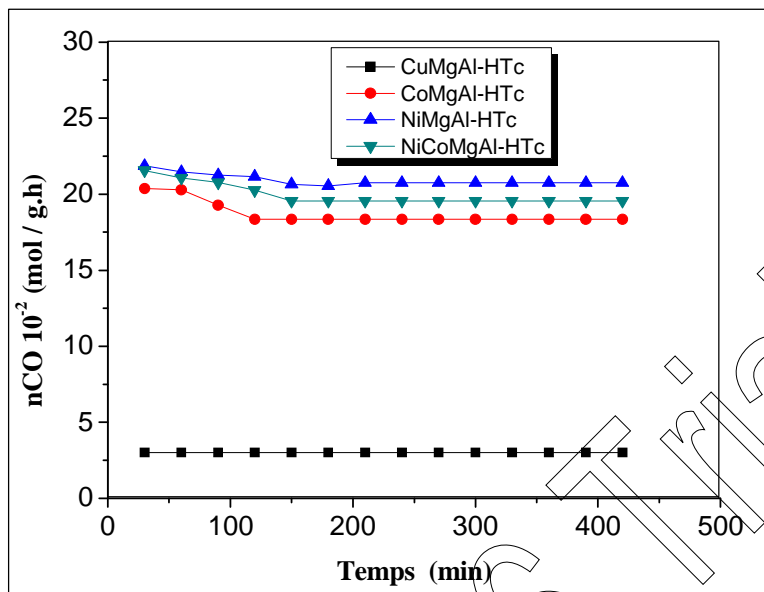


Figure-15 : Evolution de la productivité du CO en présence des catalyseurs CoMgAl-HTc, CuMgAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCoMgAl-HTc. ($T_{réaction} = 650^{\circ}C$, $d = 1.5L/h$, $CO_2/CH_4=4$).

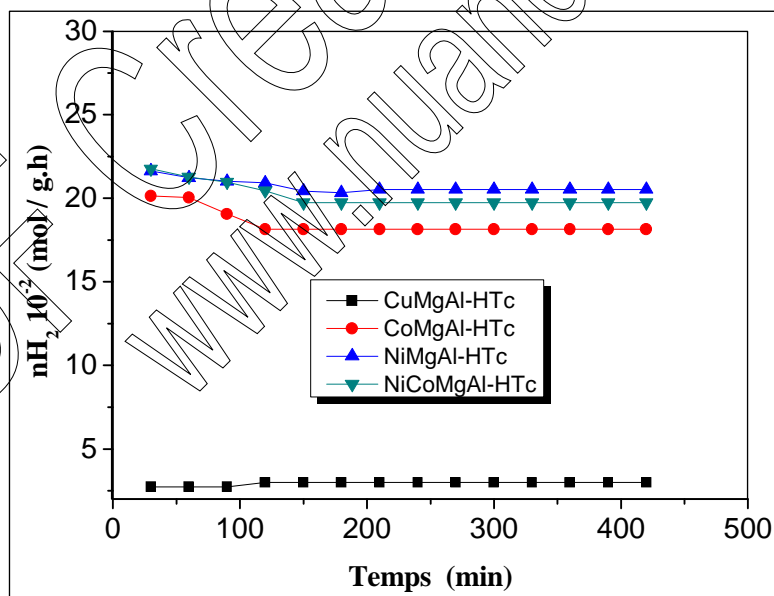


Figure-16 : Evolution de la productivité de H₂ en présence des catalyseurs CoMgAl-HTc, CuMgAl-HTc, NiMgAl-HTc et NiCoMgAl-HTc. ($T_{réaction} = 650^{\circ}C$, $d = 1.5L/h$, $CO_2/CH_4=4$).

Références bibliographiques

- [1]- S. Wang et G. Q. Lu, *React. Eng. Pollut. Prev.*, (2000)75.
- [2]- A. Shamsi et C. D. Johnson, *Catal. Today*, 84(2003)17.
- [3]- D. Halliche, A. Auroux et O. Cherifi. *J. Soc. Alger. Chim.*, 14 (2004) 281.
- [4]- K. Motokura, T. Mizugaki, K. Ebitani et K. Kaneda. *Tetrahedron. Lettres* 45 (2004) 6029.
- [5]- F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari . *Catal.Today*, 11 (1991) 173.
- [6]- H. M. Swan, V. C. H. Kroll, G. A. Martin et C. Mirodatos, *Catal. Today*, 21(1994) 571.
- [7]- T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, et K. Takehira, *Appl. Catal. A.*, 183(1999)273.
- [8]- P. Ferreira-Aparicio, A.Guerrero-Ruiz and I. Rodriguez-Ramos, *Appl. Catal. A :General*, 170 (1998) 177
- [9]- J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Appl. Catal. A: Gen.* 273 (2004) 82.
- [10]- R.Unnikrishnan, S.Narayanan, *J.of Mol. Cat.A Chem*, 144 (1999) 179.
- [11]- R. Yang, Y. Zhang, Y. Iwama, N. Tsubaki, *Appl. Catal. A: Gen*, 288 (2005) 133.
- [12]- J. Perez,-Ramirez, G. Mul, J.A. Moulijn, *Vibrational Spectroscopy*, 27 (2001) 88.
- [13]- J.P.Ramirez, G.Mul, F.Kapteijn, J.A.Moulijn, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 1767.
- [14]- R. Bouarab, O. Cherifi, A. Auroux, *Thermochimica. Acta*, 434 (2005) 69.
- [15]- R.N. Bhat, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. A*, 150 (1997) 279.
- [16]- N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res*, 8 (1993) 3223.
- [17]- J. T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal*, 61 (1990) 293.
- [18]- G. S. Gallego, C. Batiot Dupeyrat, J. Barrault, E. Florez, F. Mondragón. *Appl Catal*, 334(2008) 251.
- [19]- B. S. Liu, C. T.Au, *Appl. Catal. A, Gen*, 244 (2003) 181.
- [20]- K. Bachari, R. Bouarab et O. Chérifi, *Rev. Energ. Ren. Vol.4* (2001) 105.
- [21]- D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi, M. M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.

[22]- C.H. Bartholomew, Catal. Rev.Sci. Eng, 24 (1982) 67.

[23]- P. Gronchi, P. Centola, R. Del Rosso, Appl. Catal, 152 (1997) 83.

[24]- S.R.Segal, K.B.Anderson, K.A.Carrado, C.L.Marshall, Appl. Catal. A, 231 (2002) 215.

PDF Create! 6 Trial
www.nuance.com

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail, nous avons synthétisé une série de catalyseurs de type hydrotalcite notés NiMgAl-HTc, NiCoMgAl-HTc, CoAl-HTc, CoMgAl-HTc, CuAl-HTc et CuMgAl-HTc par la méthode de coprécipitation à pH constant (pH= 11).

Les différentes caractérisations des catalyseurs ont permis d'aboutir aux résultats suivants :

- ❖ L'analyse chimique par absorption atomique, nous a permis de confirmer que le rapport molaire M(II)/M(III) est proche de 2, il est en bon accord avec celui escompté.
- ❖ L'analyse par diffraction de rayons X des échantillons séchés, révèle la présence de la structure de l'hydrotalcite dans tous les échantillons synthétisés (excepté dans le composé CuAl-HT). Suite à la calcination et selon le composé, il y a disparition totale ou partielle de cette phase, au profit d'une phase spinelle et/ou d'oxydes correspondants.
- ❖ L'analyse par spectroscopie infrarouge des solides séchés confirme l'existence des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite (excepté dans le composé CuAl-HT). La calcination des échantillons à 450°C conduit à une déshydratation puis à une déshydroxylation suivie d'une décarboxylation partielle.
- ❖ L'analyse des thermogrammes des échantillons montre deux pertes de masse, la première vers 220°C, correspond à la perte de l'eau interfeuillet et des espèces adsorbées. La seconde, à plus haute température, correspond à la fin de déshydroxylation des feuillets et à la perte des espèces carbonates servant de charpente à la structure hydrotalcite.
- ❖ Les catalyseurs au nickel présentent les plus grandes aires spécifiques, mais celles des autres composés restent de l'ordre de celles données par la littérature pour ce type de composés. Les valeurs de diamètres des pores confirment que nous sommes en présence de solides mésoporeux.

Conclusion générale

Ces catalyseurs ont été testés dans la réaction du reformage sec du méthane, cette réaction a été étudiée en régime dynamique, à pression atmosphérique.

- ❖ L'étude des performances catalytiques en fonction de la température dans un intervalle de 400 à 700°C, a montré que les catalyseurs à base de nickel et de cobalt présentent de meilleures performances catalytiques à 650°C. Les catalyseurs à base de cuivre restent peu ou pas actifs.
- ❖ Les catalyseurs à base de nickel atteignent très rapidement le régime stationnaire (au bout de 30mn), alors que ce temps est d'environ de cent minutes pour les catalyseurs au cobalt. Tous sont actifs dès les premières minutes de contact avec le mélange réactionnel ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) et sont stables au delà de 6h de travail.
- ❖ Les catalyseurs binaires M-Al sont moins actifs que leurs homologues M-Mg-Al.
- ❖ L'ajout du magnésium est surtout remarquable à hautes températures, il améliore nettement les conversions de CH_4 et de CO_2 de tous les systèmes étudiés et particulièrement celles du catalyseur NiMgAl-HTc, pour lequel ces valeurs atteignent respectivement 87,08% et 70,7%. L'influence de cet ajout sur la productivité en CO et H_2 est aussi remarquable. Cette productivité augmente pour tous catalyseurs étudiés pour atteindre $20,75 \cdot 10^{-2}$ mol/h.g et $18,3 \cdot 10^{-2}$ mol/h.g pour nCO et $20,54 \cdot 10^{-2}$ mol/h.g et $18,16 \cdot 10^{-2}$ mol/h.g pour H_2 respectivement pour NiMgAl-HTc et CoMgAl-HTc. Cette influence du magnésium a été justifiée par son effet dispersif.
- ❖ Les meilleures performances du NiMgAl-HTc, ont pu être reliées en partie à sa texture et à sa structure et aussi à une acidité plus faible que celle des composés au cobalt. Par contre, ces derniers paraissent intéressants pour la résistance au cokage.
- ❖ Une étude pour définir la bonne proportion de cobalt à introduire dans un composé mixte, NiCoMgAl-HTc, serait intéressante à poursuivre pour arriver à synthétiser un catalyseur aussi performant que le NiMgAl-HTc, mais qui serait moins sensible au dépôt de coke.

