

N° d'ordre : 10/2008-M/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE  
HOUARI BOUMEDIENE

*Faculté de Chimie*



**MEMOIRE**

*Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister*

**EN : CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Organique Appliquée**

*Par*

**M<sup>elle</sup> Zoulikha Abdelssadek**

**Thème**

***Reformage du Méthane par le Dioxyde de Carbone en Présence de Catalyseurs Type Hydrotalcites***

*Soutenu publiquement le 11 / 03 / 2008, devant le jury composé de :*

-Mr A. BAALIOUAMER	Professeur U.S.T.H.B	Président
-Mme D. HALLICHE	Maître de Conférences U.S.T.H.B	Directeur de thèse
-Mr M. TRARI	Professeur U.S.T.H.B	Examineur
-Mr D. NIBOU	Maître de Conférences U.S.T.H.B	Examineur
-Mr K. BACHARI	Maître de Recherches C.R.A.P.C	Examineur



## **REMERCIEMENTS**

*Le travail de recherche présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Chimie du Gaz Naturel de la Faculté de Chimie de L'université Des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) sous la direction de Madame **D. Halliche, Maître de Conférences, U.S.T.H.B.***

*Je remercie mon **Dieu ALLAH tout puissant** qui m'a donné le courage et la volonté pour venir au bout de ce travail.*

*Je voudrais tout d'abord remercier chaleureusement Madame C.RABIA, Professeur (U.S.T.H.B) pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et pour avoir été disponible pour offrir de nombreux conseils. Je la remercie d'autant plus, pour sa disponibilité et ses nombreux conseils.*

*Je tiens également à remercier Madame D. HALLICHE Maître de Conférences (U.S.T.H.B) pour la qualité de son encadrement, ses conseils avisés, ses encouragements et les nombreuses discussions qui m'ont permis de réaliser ce travail.*

*Je voudrais remercier chaleureusement Monsieur A. BALIOUAMER Professeur à la Faculté de Chimie (U.S.T.H.B) de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de mémoire.*

*J'ai été très honorée par la participation du professeur Monsieur M.TRARAI (U.S.T.H.B) à mon jury de mémoire.*

*Je souhaite remercier également Monsieur D. NIBOU, Maître de Conférences (U.S.T.H.B) pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À mon Dieu Allah, qui m'a donné la force de vivre à ce jour, le courage, la santé, la volonté et surtout la patience pour réaliser ce mémoire*

*EL-HAMDOU-LI-ALLAH.*

*Au messager d'ALLAH Mohamed QSSL et à la nation musulmane.*

*À ceux qui j'aime très fort dans mon existence :*

*Ma très chère Mère, qui a sacrifié sa vie pour m'élever, qui m'a tout donné.*

*C'est grâce à elle que je suis devenu la personne que je suis.*

*Mon très chère Père, que j'aime très fort, que je respecte beaucoup ...*

*À Mes sœurs en particulier F. Zohra.*

*À mon frère Mohamed.*

*À mon pays l'Algérie.*

*À tous ceux qui me sont très, très chères ...*

*A. Zoulikha*



*Je tiens à remercier Monsieur K.BACHARI Maître de recherche (C.R.A.P.C-U.S.T.H.B) pour son aide et ses nombreux conseils. Je le remercie aussi d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je remercie aussi Madame O.CHERIFI, Professeur (U.S.T.H.B), pour ses conseils et son encouragement tout au long de mon travail.*

*Je remercie très chaleureusement Monsieur F.CHERIFI responsable de service d'analyse chimique de centre CETIM-BOUMERDES pour son accueil dans son laboratoire pour réaliser les différentes analyses, je remercie aussi son équipe de travail en particulier N. ZABOUT et H.TALAHARI.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur A.SAADI pour son aide.*

*Je remercie chaleureusement tous mes collègues de laboratoire, pour leur sympathie et présence : MERABTI Razika.*

*Je remercie aussi toutes les personnes de la Faculté de Chimie qui m'ont aidé pour mener à bien ce travail.*

# *Introduction Générale*



Aujourd'hui le doute n'est plus permis, l'atmosphère se réchauffe !... La fièvre monte, comme chez un organisme vivant, signe d'une maladie grave (figure-1)!! La Terre, au cours de son histoire a connu des périodes durant lesquelles les gaz à effet de serre, d'origine volcanique, ont produit des situations riches d'enseignements sur ce que les perturbations climatiques actuelles ou à venir peuvent nous réserver.



Figure-1 : La fièvre de l'organisme Terre.

Les émissions des gaz à effet de serre, dont le dioxyde de carbone ont augmenté de 20% entre 1990 et 2004 d'après un nouvel indice publié par l'agence fédérale océanographique et atmosphérique.

Les indicateurs mesurés au XX<sup>ème</sup> siècle donnent des tendances claires :

- La température a augmenté de  $0,6 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 0,2 \text{ } ^\circ\text{C}$ , ce qui est considérable.
- Le niveau des mers a augmenté de 10 à 20 cm.
- Les glaces polaires de l'hémisphère nord ont diminué de 10 %.

La surveillance du climat dans les 20 prochaines années (tableau-1) devient alors d'une importance vitale, nécessitant la mise en place de nouvelles stratégies assurancielles en fonction du climat.

**Tableau-1 : Evolution de la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique et changement climatique.**

Période survenance du maximum des émissions de CO <sub>2</sub>	Concentration atmosphérique en CO <sub>2</sub>	Augmentation de température globale par rapport à la température de 1850
2000 à 2015	350 à 400 ppm	2,0 à 2,4 °C
2000 à 2020	400 à 440 ppm	2,4 à 2,8 °C
2010 à 2030	440 à 485 ppm	2,8 à 3,2 °C
2020 à 2060	485 à 570 ppm	3,2 à 4,0 °C
2050 à 2080	570 à 660 ppm	4,0 à 4,9 °C
2060 à 2090	660 à 790 ppm	4,9 à 6,1 °C

Dans ce contexte, le gaz naturel reste la source d'énergie la plus sûre et la plus propre parmi les énergies fossiles, d'où la nécessité de l'impliquer davantage dans les différents secteurs économiques et industriels.

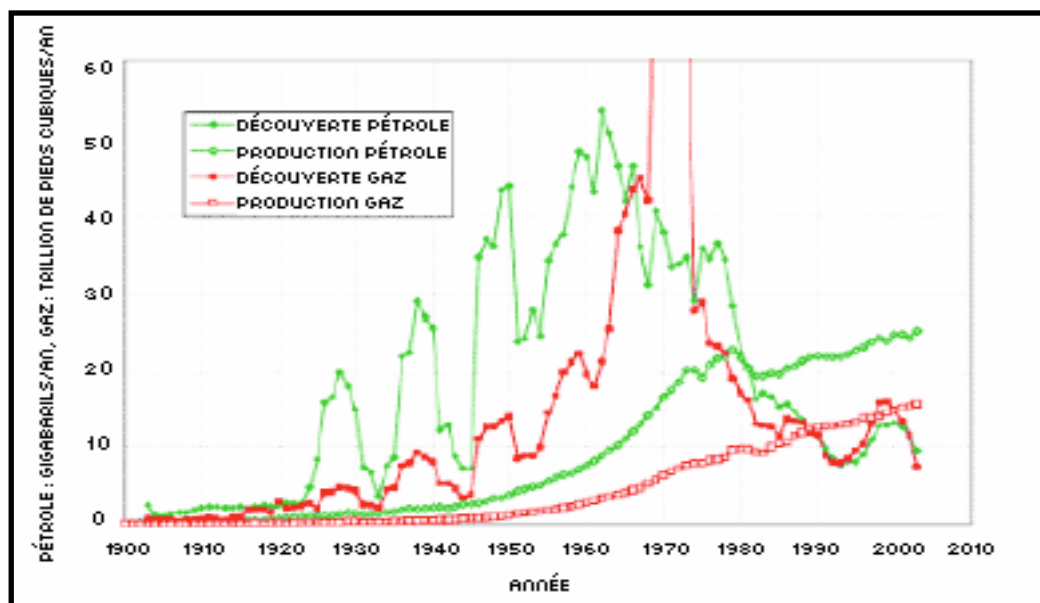


Figure-2 : Production annuelle mondiale du gaz et pétrole.

En outre, les progrès scientifiques et technologiques étant en évolution permanente, il est devenu l'apanage des grandes nations qui ont pour objectifs le maintien de l'indépendance économique et la maîtrise de nouvelles technologies qui pourraient permettre de sortir du choix binaire air pur / développement d'énergies fossiles.

En effet le gaz naturel avec une abondance chiffrée par une production mondiale (figure-2) et un pouvoir de stockage très poussé, offre de grandes potentialités d'exploitation comme importante source d'énergie [1-3].

Les procédés industriels les plus développés actuellement utilisent comme première étape la formation du gaz de synthèse (CO / H<sub>2</sub>). Nous pouvons citer :



Le gaz de synthèse est aussi l'une des énergies nouvelles et renouvelables, et est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et des nouveaux véhicules non polluants.

L'un des moyens adéquats de la production du gaz de synthèse est le reformage sec du méthane (Eq.3). Du point de vue environnemental, cette réaction peut contribuer à la diminution dans l'atmosphère, des concentrations en CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>, considérés comme gaz à effet de serre par excellence. Cette réaction offre en plus, l'opportunité de disposer d'un rapport H<sub>2</sub>/CO proche de l'unité, valeur très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles.

La réaction de reformage sec du méthane requiert des températures relativement élevées. Ainsi, le principal objectif de ce travail est de développer des catalyseurs actifs à des températures les plus basses possibles afin d'éviter la cokéfaction des solides aux hautes températures.

Une grande variété de catalyseurs a été testée pour cette réaction. Par ailleurs comme la dispersion de la phase active dans le catalyseur est un paramètre important dans l'acte catalytique, des matériaux de type hydrotalcites sont utilisés comme catalyseurs de la réaction de reformage sec du méthane.

Les hydrotalcites sont des hydroxydes doubles lamellaires mixtes de métaux divalents et trivalents. Leur structure de forme générale  $[\text{M}_{1-x}^{2+} \text{M}_x^{3+} (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$  est basée sur un empilement de feuillets de composition M(OH)<sub>2</sub> analogue à ceux de la brucite Mg(OH)<sub>2</sub> [4].

La surface spécifique importante de ces matériaux, ainsi qu'une bonne dispersion de la phase active, ajoutée à leur propriété d'échange anionique et leur caractère basique, justifient l'intérêt croissant qu'on accorde à ce type de matériaux.

Les hydrotalcites avant et après traitement thermique trouvent place dans de nombreuses applications catalytiques. Ils trouvent aussi des applications dans le domaine médical ou encore comme adsorbant dans le domaine de la chromatographie.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique où il sera question de rappels concernant les matériaux de type hydrotalcites dans un premier lieu et, dans un second lieu il sera question de la réaction du reformage sec du méthane.
- Le deuxième chapitre répertorie et décrit les différentes techniques physico-chimiques d'analyse, utilisées au cours de notre étude.
- Dans le troisième chapitre, nous présenterons les catalyseurs de type hydrotalcite et leur méthode de mise au point ainsi que leurs principales caractéristiques. Nous essayerons aussi de déterminer la nature et la position des espèces cationiques et / ou métalliques de nickel responsables de l'activité.
- Dans le quatrième chapitre, nous entreprendrons une étude systématique des catalyseurs et les conditions optimales de leur fonctionnement seront déduites dans une première étape.

Dans une seconde étape, il sera question de la réaction de Friedel-Craft pour laquelle, nous testerons les catalyseurs qui ont montré une inertie catalytique totale pour la réaction de reformage sec du méthane.

Nous terminerons par une conclusion générale.

***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

[1]-Rostrup-Nielsen, Catal. Today, 63 (2000) 159.

[2]-J.R. Rostrup-Nielsen, Top. Catal, 1 (1994) 377.

[3]-J. H. Lunsford, Catal. Today, 63 (2000) 165.

[4]-F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari., Catal. Today, 11 (1991) 17.

# *Chapitre I*

*Etude*

*bibliographique*



## **PREMIERE PARTIE**

### **LES HYDROTALCITES, MATERIAUX CATALYTIQUES.**

#### **INTRODUCTION**

Grâce à leur propriété d'échange anionique, leur caractère basique, leur fort caractère adsorbant etc ..., les hydroxydes doubles lamellaires font l'objet d'un intérêt croissant depuis la fin des années soixante. Ces matériaux trouvent des applications dans différents domaines notamment, dans le domaine de la catalyse hétérogène, pharmaceutique et même environnemental.

De grand efforts se sont alors déployés afin de mieux caractériser ce type de matériaux et d'améliorer les méthodes de leur mise au point.

#### **I. PERSPECTIVE HISTORIQUE**

L'histoire des hydrotalcite a commencé en 1842 en Suède où ces solides ont été identifiés comme un minéral existant dans la nature et constitué de carbonate d'aluminium et de magnésium [1]. Par ailleurs, Mannasse fut le premier minéraliste chercheur qui présenta la formule générale de l'hydrotalcite :  $\text{Mg}_6 \text{Al}_2 (\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ .

Ce fut aussi, le premier chercheur qui reconnu l'importance des ions carbonates dans la construction de la charpente de l'hydrotalcite. En 1942, Feitcknecht synthétisa plusieurs familles d'hydrotalcites et les appela «doppelschichtstrukturen» (structure à double couche), qui signifie « structure double lamellaire ». Des études plus approfondies le conduisirent à affirmer que la structure de ces matériaux est constituée de couches d'hydroxydes d'un seul cation, intercalées par une deuxième couche contenant le second cation, (figure-1) [1,2]. Cette structure fut refusée catégoriquement par Allman et Taylor mais finirent par reconnaître, bien plus tard, que la structure de ces solides est basée sur un empilement de feuillets qui ressemble à la brucite de compositions  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [1,2].

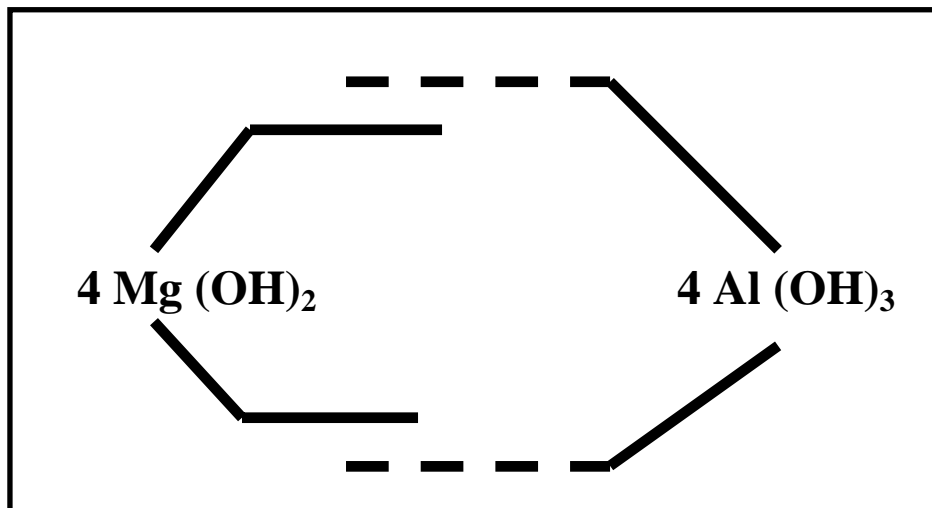


Figure-1 : Structure de l'hydrotalcite, d'après Feitcknecht (1942) [1].

L'introduction des hydrotalcites dans le domaine de la catalyse s'effectuera pour la première fois grâce aux travaux de Zelinski et Kommarewsky [1].

Des années plus tard, Molstad et Dodge ont pu mettre au point des hydrotalcites à base de zinc et chrome qu'ils testèrent pour la synthèse du méthanol [1].

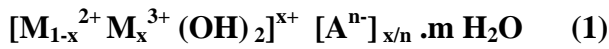
Plus tard, en 1977, Miyata et al, publièrent un article concernant les argiles anioniques de type hydrotalcites et les décrivent comme étant des composés abondants dans la nature et facile à synthétiser au laboratoire [1].

## II. GENERALITE SUR LES HYDROTALCITES

### 1. Introduction

Les hydrotalcites sont des argiles anioniques de structure doubles lamellaires contenant des anions échangeables. La structure des hydroxydes doubles lamellaires est basée sur un empilement de feuillet de composition  $\text{M}(\text{OH})_2$  analogues à ceux de la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  présentée sur la figure-2 [1,3]. La brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est constituée d'octaèdres dont les sommets sont occupés par des ions de  $\text{Mg}^{2+}$ .

La formule chimique générale des hydrotalcites (1) est:



Où :

$M^{2+}$ ,  $M^{3+}$  : Cations divalents et trivalents situés dans les emplacements octaédriques dans la couches hydroxylées.

x : Le rapport ( $n (M^{3+}) / n (M^{2+} + M^{3+})$ ).

$A^{n-}$  : est un anion échangeable de la couche inter lamellaire.

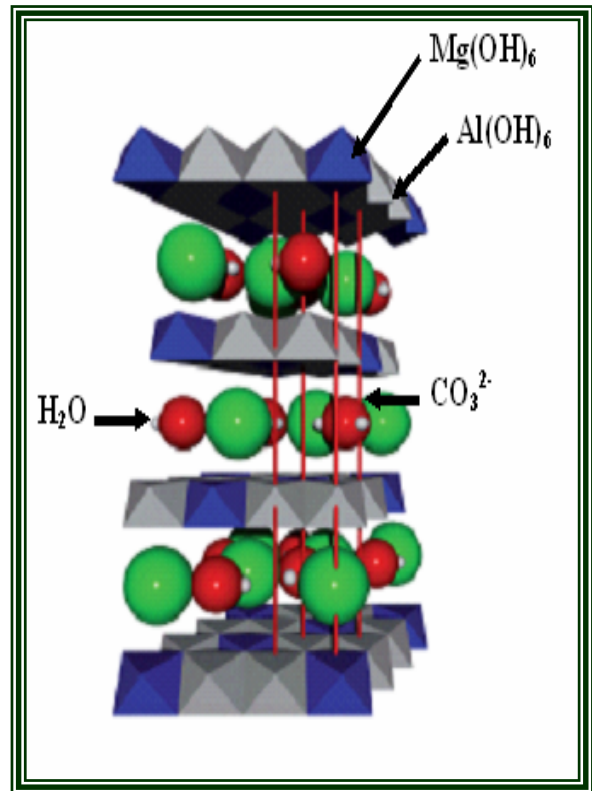


Figure-2 : Structure de l'hydrotalcite

La neutralité électrique globale est assurée par les espèces anioniques intercalées dans l'espace interfeuille, conjointement à des molécules d'eau [1,4]. Les anions et les molécules d'eau sont localisés d'une façon désordonnée dans l'espace inter-feuille [1,2].

La structure de l'hydrotalcite cristallise dans deux systèmes de symétrie cristallographique hexagonale et rhomboédrique [1,2].

Les paramètres structuraux et les propriétés des hydrotalcites sont fortement influencés par la nature des anions inter-feuillets et la valeur du rapport [ $n (M^{3+}) / n (M^{2+} + M^{3+})$ ] [5].

## 2. Formule générale de l'hydrotalcite et sa composition chimique

La formule précitée (1) présente le contenu atomique chimique des deux polytypes d'hydrotalcite (Hexagonale et Rhomboédrique). Certains travaux ont montré que l'hydrotalcite naturelle pure présente une valeur de x de 0,25 avec des carbonates comme anions interlamellaires [1].

La nature de M (II), M (III) et les valeurs de x et de m, seront discutées plus loin.

### a. Nature des feuillets

De nombreux cations divalents et trivalents peuvent être combinés pour former des hydroxydes doubles lamellaires. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Néanmoins, d'autres cations peuvent être associés.

**-Cations divalents** :  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  .....

**-Cations trivalents** :  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{3+}$  .....

Cependant l'obtention de la structure de l'hydrotalcite est limitée par les rayons ioniques des cations  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ , de sorte que ceux-ci doivent être proches de la valeur  $0,65A^{\circ}$  (caractéristique de l'ion  $Mg^{2+}$  dans l'hydrotalcite naturelle) [1,2]. Dans le tableau-1 nous rapportons les rayons ioniques de quelques cations bivalents et trivalents qui ont la possibilité d'occuper les sites octaédriques et conduire à la structure double lamellaire. La littérature rapporte d'ailleurs que tous les cations depuis,  $Mg^{2+}$  à  $Mn^{2+}$  peuvent conduire à une structure de type hydrotalcite [1].

Notons quand même que les ions  $Be^{2+}$  à cause de leur faible dimension, ne peuvent occuper les sites octaédriques de la brucite et que les ions  $Ca^{2+}$ , possèdent un rayon ionique suffisamment élevé pour ne pas donner une structure stable de l'hydrotalcite. En fait, ces cations formeront probablement une structure autre que celle de la brucite [1].

Par ailleurs, tous les ions trivalents forment la structure de l'hydrotalcite dont le rayon ionique qui varie entre  $0,5$  et  $0,8 A^{\circ}$  à l'exception des cations  $V^{3+}$  et  $Ti^{3+}$  dont ces ions ne sont pas stables [1,2].

**Tableau-1 : Valeurs de rayons ioniques ( $A^{\circ}$ ) permettant l'obtention de la structure de l'hydrotalcite [1].**

M (II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M (III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

### b. Les valeurs de x

La structure de l'hydrotalcite peut exister pour des valeurs de x comprises dans la gamme (0,1-0,5). Cependant, certains travaux, ont montré qu'il était possible de l'obtenir uniquement dans la gamme  $0,2 \leq x \leq 0,33$  [1, 6,7].

**c. Les valeurs de m**

m désigne le nombre de molécules d'eau localisées dans l'espace inter-feuillets. La quantité d'eau est ainsi déterminée par analyse thermogravimétrie en mesurant la perte de poids [1,8].

**d. Nature des anions dans l'espace inter-feuillet**

D'une manière générale, il est difficile d'avoir une description structurale précise du domaine inter-feuillet. On peut dire aussi, que l'espace inter-lamellaire est un milieu fortement désordonné [1,2]. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les carbonates ou chlorures, les anions occupent statistiquement des sites bien définis.

L'espace inter feuillet et les propriétés physico-chimiques du matériau sont définis par la nature des anions qui le constituent. Actuellement, aucune limite concernant la nature des anions intercalés, n'a été démontrée. Cependant il est nécessaire que :

- Ces anions soient stables dans les conditions opératoires.
- Qu'ils ne présentent pas de contraintes stériques ou géométriques.

Une grande variété d'anions peut être insérée dans l'espace inter feuillet :

- Anions simples:  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ...
- Hétéropolyacides (hétéropolyoxométalates):  $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$  ...
- Oxométalates : Chromates, vanadates, molybdates...

La présence des anions inter-feuillets conduit à des polytypes de symétrie hexagonale (2H) et rhomboédrique (3R). Il est clair que la structure moléculaire de l'anion et son orientation dans l'espace interlamellaire influe sur le type d'empilement.

**3. Polytypes minéraux des hydrotalcites**

La grande variété des cations trivalents et divalents justifie l'existence de polytypes minéraux des hydrotalcites tels que : Takovite, Stichtite, Pyroaurite (tableau-2, figure-3) [1,2].

**Tableau-2 : Exemples de polytypes naturels des hydrotalcite [1].**

Non et composition chimique	symétrie
Hydrotalcite $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$	3R
Manasseite $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$	2H
Pyroaurite $Mg_6 Fe_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4.5 H_2O$	3R
Sjogrenite $Mg_6 Fe_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4.5 H_2O$	2H
Takovite $Ni_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3, OH \cdot 4 H_2O$	3R
Reevesite $Ni_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 \cdot 4 H_2O$	2H

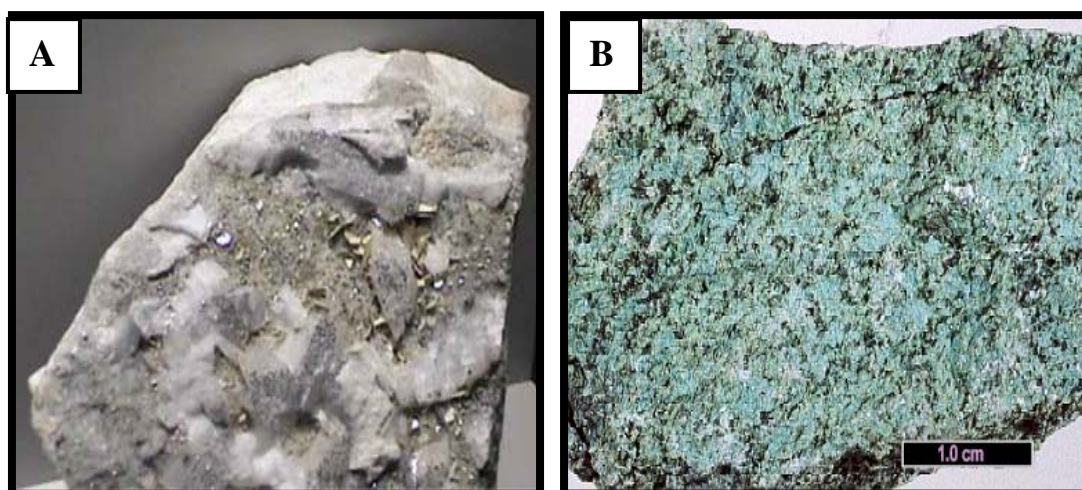


Figure-3 : Polytypes minéraux de l'hydrotalcite, (A) Pyroaurite naturelle. (B) Takovite naturelle.

### III. METHODES DE PREPARATION

#### 1. Introduction

Les hydrotalcites type argiles anioniques sont moins diffusées dans la nature que les argiles cationiques [1,9,10]. C'est pourquoi, de nombreux travaux ont été réalisés dans le domaine de la synthèse des hydrotalcites. La facilité de préparation et les conditions expérimentales relativement faciles à réaliser, encouragent les travaux de recherche dans ce domaine [1,2].

La construction de la charpente hydroxylée est un processus basé sur la précipitation contrôlée de solutions ou de suspensions aqueuses, contenant à la fois les cations métalliques destinés à prendre place dans la charpente hydroxylée et les anions destinés à occuper les domaines inter-lamellaires.

La nature et la texture des phase obtenues dépendent fortement des conditions opératoires, dont la température, la vitesse d'addition des réactifs, la concentration des solutions, du pH des solutions, de la nature des anions intercalés, le rapport molaire des cations divalents et trivalents ( $M^{2+}/M^{3+}$ ) [2]. Comme le montre le tableau-3.

Il existe deux méthodes de préparation essentielles : La méthode de coprécipitation classique [1,2,10], et l'échange anionique.

**Tableau-3 : Facteurs influençant la synthèse des hydrotalcites.**

<b>Variables structurales</b>	<b>Variable de préparation</b>
Taille de cation	pH
Valeur de x	Concentration des cations et anions de la solution
Stéréochimie de cation	Température et vitesse d'agitation
Mélange cationique	Présence des impuretés
Nature de l'anion	---

## 2. La coprécipitation

La coprécipitation (méthode de cristallisation en phase solide spc), est la plus utilisée pour préparer les hydrotalcites [9, 11].

La coprécipitation est la contamination d'un précipité par des substances normalement solubles dans les conditions de la précipitation. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique, en proportions adéquates. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée comme l'a rapporté Miyata et al [1].

## 3. Echange anionique

La réaction d'échange anionique est une réaction réalisable dans le cas des hydrotalcites, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillettes est conservée, alors que des liaisons plus faibles anions-feuillettes sont détruites.

L'opération d'échange anionique consiste à mettre en contact le précurseur des hydroxydes doubles lamellaires contenant généralement des ions carbonates, chlorures ou nitrates avec une solution contenant l'anion à intercaler [1,12].

#### **4. Reconstruction de la charpente « EFFET MEMOIRE »**

Après une calcination ménagée de l'hydrotalcite, il est toujours possible de restaurer la charpente de celle-ci par simple réhydratation en présence d'une espèce anionique choisie. On parle alors de **l'effet mémoire** des hydrotalcites. Il s'agirait d'une véritable reconstruction de la structure des hydrotalcite [1,2,13].

### **IV. LES PROPRIETES DES HYDROTALCITES**

#### **1. Obtention d'oxydes mixtes**

La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne par l'effondrement de la structure lamellaire. La calcination peut conduire aux oxydes mixtes quand la température est suffisamment élevée. Les conditions expérimentales de ce traitement thermique confère aux matériaux obtenus, certaines propriétés [1, 2,10] dont :

- Une grande surface spécifique (100-300 m<sup>2</sup>/g) (après déshydratation, déshydroxylation, décarboxylation).
- Des propriétés basiques, acides et même rédox.
- Bonne dispersion de la phase active.
- Effet mémoire.

#### **2. Basicité des hydrotalcites**

Les propriétés basiques ont été mises en évidence par adsorption de molécules sondes acides comme CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> [14].

Le caractère basique a été examiné dans le cas du composé MgAlCO<sub>3</sub>-HT dont le traitement thermique permet l'obtention d'oxydes de type MgO. Les propriétés basiques de MgO ont été largement étudiées et montrées dans la littérature [1].

Les sites basiques forts sont attribués aux espèces O<sup>2-</sup> alors que les sites basiques moyens sont affectés aux groupements (O<sup>-</sup>) localisés près des groupes hydroxyles. Un autre type de basicité faible est attribué aux groupements (OH) (basicité de type Bronsted) [1].

#### 4. Effet mémoire

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'hydrotalcite conduit après sa calcination à un ensemble d'oxydes mixtes. La structure de l'hydrotalcite de base peut néanmoins, être restaurée après un traitement approprié ( voir figure-4), si toute fois la calcination a eu lieu à une température relativement basse ( au voisinage de 450°C) [1, 2,15].

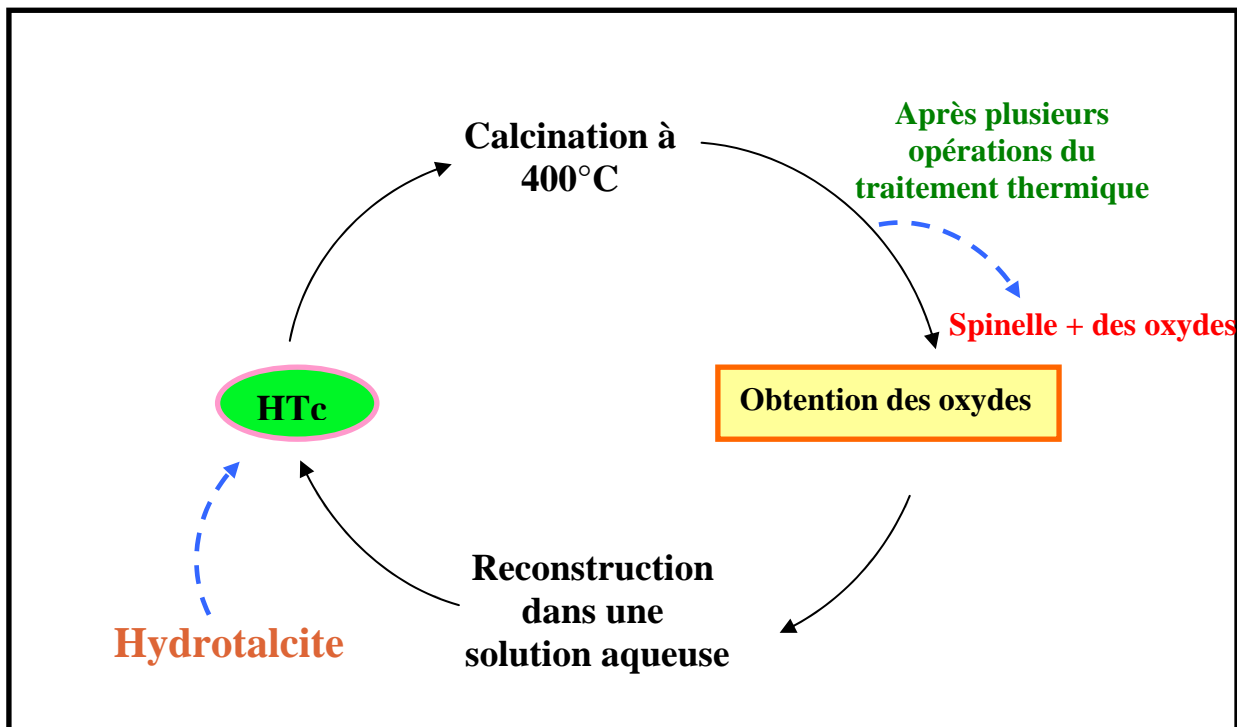


Figure-4 : Cycle thermique des différentes étapes de la reconstruction de la structure des hydrotalcites.

Quand les hydrotalcites calcinées sont réhydratées dans une solution saturée en azote, la structure de ces solides se reconstruit. Nous appelons cette propriété «effet mémoire des hydrotalcites calcinées» [1].

## V. VALORISATION DES HYDROTALCITES

### 1. Introduction

Les nombreuses propriétés texturales et structurales des hydrotalcites (calcinées ou pas) justifient leur nombreuses utilisations dans des domaines jusque là insoupçonnés (médecine, catalyse, industriel ...) [1, 2].

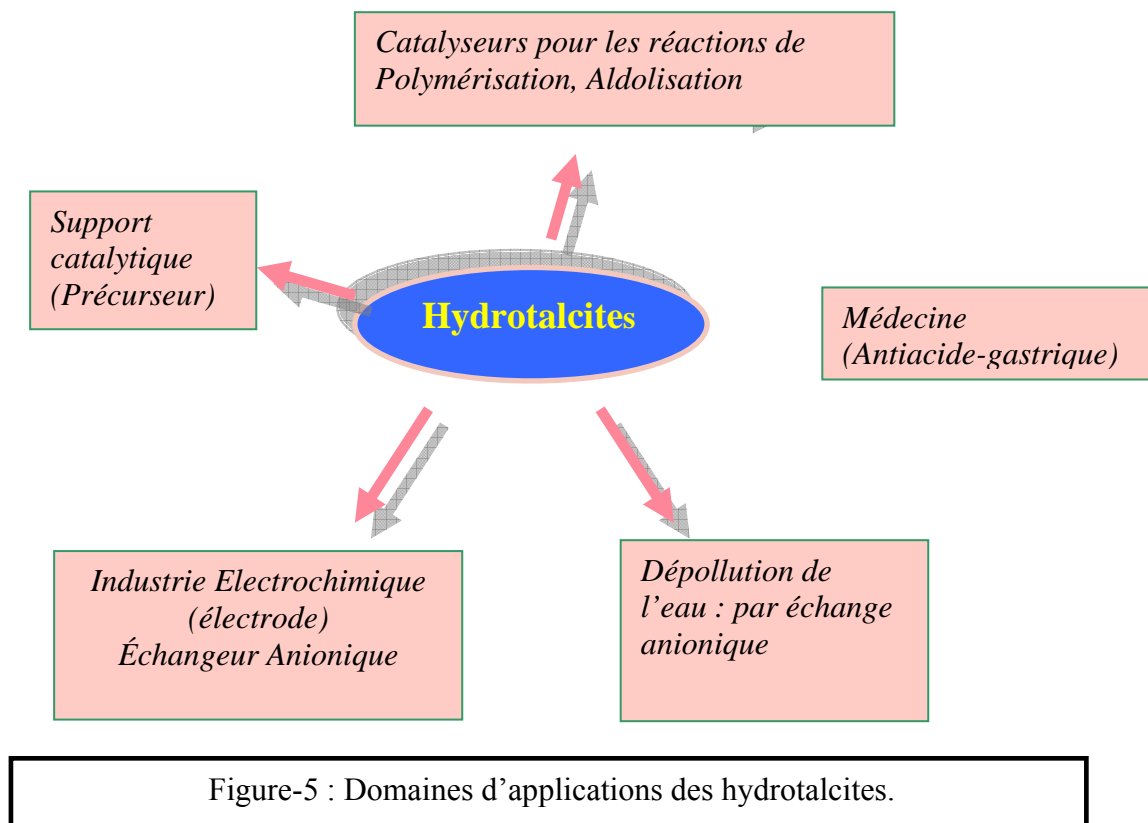
Les hydrotalcites sont souvent utilisées comme précurseurs catalytiques grâce à [15] :

- La possibilité de faire varier les cations divalents et trivalents.
- La bonne dispersion de ces cations dans toute la structure du matériau
- L'obtention de matériaux thermostables avec des surfaces spécifiques relativement élevées.

Les applications des hydrotalcites sont nombreuses aussi bien dans le domaine de la catalyse hétérogène qu'homogène.

Ces matériaux sont ainsi utilisés comme catalyseurs pour plusieurs types de réaction chimiques telles que, la production d'hydrogène par vaporéformage d'huiles végétales (Soja, Maïs, Tournesol) [16], conversion de l'isopropanol [17]...etc. Ils trouvent aussi des applications dans le domaine médical ou encore comme adsorbants dans le domaine de la chromatographie [1].

Comme nous le constatons, les perspectives ouvertes par l'utilisation des hydrotalcites dépassent le seul cadre de la catalyse et de l'adsorption. De nouvelles thématiques émergent alors, à savoir séparation de molécules biologiquement actives (synthèse asymétrique), élaboration de matériaux pour l'industrie électrochimique (électrode), conception de capteurs etc... Ces nouvelles utilisations exigent la collaboration de chercheurs de disciplines très différentes, laissant aux chimistes la mission primordiale de produire des matériaux dont les caractéristiques texturales et les propriétés de surfaces sont parfaitement maîtrisées. La figure-5 présente les différentes applications de nos solides.



## 2. Domaine de la catalyse

Les hydrotalcites ont plusieurs applications catalytiques, qui ont été rapportées dans la littérature.

Les oxydes mixtes basiques obtenus après traitement thermique (à 400°C) des hydrotalcites, ont montré des propriétés catalytiques intéressantes en catalyse hétérogène. Comme c'est le cas de réactions de polymérisation, déshydrogénation, alkylation et les aldolisations [1,18]. Ces matériaux sont aussi appliqués aux réactions de reformage du méthane [1, 19, 20].

## 3. Domaine de l'environnement

L'implication des hydroxydes doubles lamellaires dans le domaine de l'environnement peut être envisagé comme suit :

- Les hydrotalcites peuvent être utilisées pour le piégeage de polluants chimiques organiques ou inorganiques.
- Les hydrotalcites peuvent servir aussi comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques.

D'autres parts, avec une capacité d'échange anionique importante et une surface hydroxylée très réactive, les hydroxydes doubles lamellaires constituent des matériaux intéressants pour le piégeage de molécules écologiquement indésirables. Une étude a d'ailleurs été effectuée sur la possibilité d'intercalation des molécules polluantes comme les chromates, par ce type de matériaux.

#### **4. Domaine pharmaceutique**

Les hydrotalcites trouvent aussi des applications dans le domaine pharmaceutique [1]. Actuellement, la formule chimique pharmaceutique est exploitée sur une hydrotalcite hydratée de type MgAl-HT basique, dont les anions sont des carbonates. Sa propriété pharmacologique repose sur son caractère antiacide qui s'oppose à l'abaissement du pH intra gastrique. Ce matériau présente cependant certaines contre-indications dans le cas d'une insuffisance rénale sévère et le cas des enfants de moins de 15 ans. La posologie et le mode d'administration déclaré par les médecins consiste à prendre une dose usuelle par voie orale.

#### **5. Conception d'électrodes modifiées**

Les hydrotalcites possèdent en plus d'une grande capacité d'échange anionique, une dispersion homogène et régulière des charges positives des feuillets et des charges négatives des espaces inter-feuillets [21]. Pour toutes ces raisons, ces matériaux sont proposés pour être utilisés éventuellement dans le domaine de l'électrochimie comme électrodes. Le principe d'application consiste à immobiliser sur une électrode des molécules électroactives afin d'améliorer et d'accélérer les transferts électroniques dans les réactions chimiques électrostatiques. Certains auteurs proposèrent alors un modèle (figure-6) d'énergie électrostatique (**EPeM**) [21] qui repose sur :

- L'attraction entre les charges positives des couches et les anions intercalées.
- La répulsion entre les anions dans l'espace inter-lamellaire.

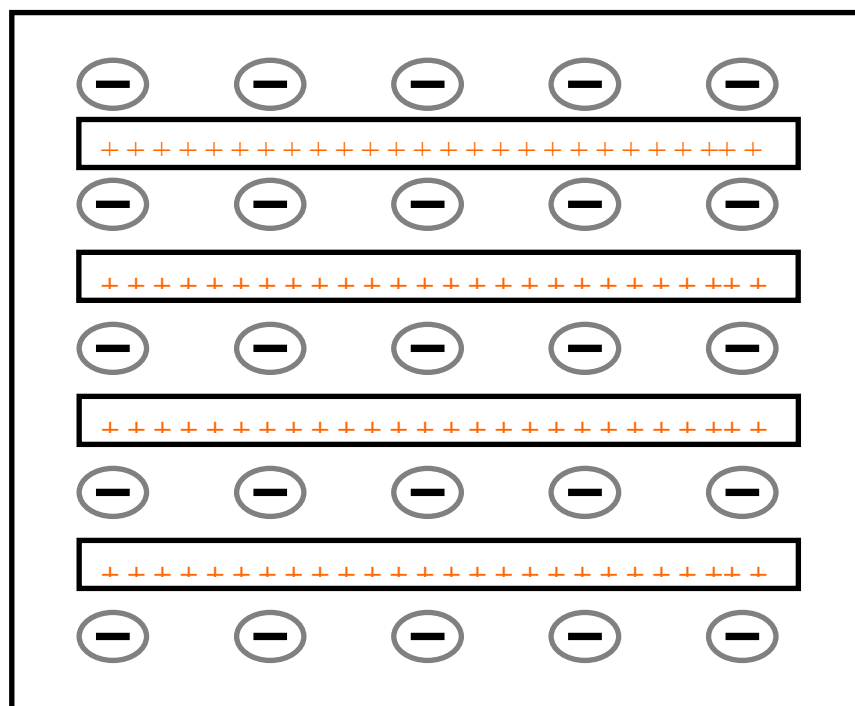


Figure-6 : Modèle d'électrode basé sur la structure de l'hydrotalcite (EPEM).

## ***DEUXIEME PARTIE : APPLICATIONS CATALYTIQUES***

### ***A/ REACTION DE REFORMAGE SEC DU METHANE***

#### **INTRODUCTION**

Le gaz naturel est un hydrocarbure naturel. Les hydrocarbures forment une classe de composés organiques constitués de carbone et d'hydrogène. Le pétrole brut, le gaz naturel et le charbon en font partie.

Le gaz naturel est une énergie peu polluante, dont les qualités vis-à-vis de l'environnement sont reconnues et appréciées. Face aux contraintes grandissantes en matière d'environnement, le gaz naturel ne peut qu'être privilégié par rapport aux autres combustibles, plus polluants. Son utilisation dans des centrales ou dans des systèmes à cogénération électricité/chaleur présente de meilleurs rendements que d'autres sources d'énergie et permet une réduction des investissements et des coûts d'exploitation. Des études élaborées sur la consommation modérée du gaz naturel, montrent que la

consommation mondiale de gaz naturel atteint  $2120.10^9 \text{ m}^3$  en 1991 et environ 2565 à  $2725.10^9 \text{ m}^3$  en l'an 2000. En 2020, elle pourrait atteindre 3100 à  $3500.10^9 \text{ m}^3$ .

Le constituant principale du gaz naturel est le méthane. C'est une molécule très stable et peu réactive. Il peut aussi contenir des hydrocarbures légers ( $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ) et du  $\text{H}_2\text{S}$  (hydrogène sulfuré). Contrairement aux résidus de distillation issus du pétrole brut, il est facilement purifiable par désulfuration sur des lits catalytiques à base de cobalt, zinc et de molybdène. D'autres parts, le gaz naturel ne contient ni métaux lourds, ni composés aromatiques ou naphthéniques.

### I. PRINCIPALES VOIES DE VALORISATION

La transformation du gaz naturel en gaz de synthèse ( $\text{CO}/\text{H}_2$ ) offre des débouchés variés et économiquement intéressants. Cette voie indirecte de valorisation du gaz naturel suscite actuellement un grand intérêt de la part d'industriels pétrolière comme le montrent les investissements de *SHELL* par exemple. Parmi les voies de valorisation directes du gaz naturel (figure-7), la conversion du méthane par oxydation en méthanol est une voie qui a été largement explorée.

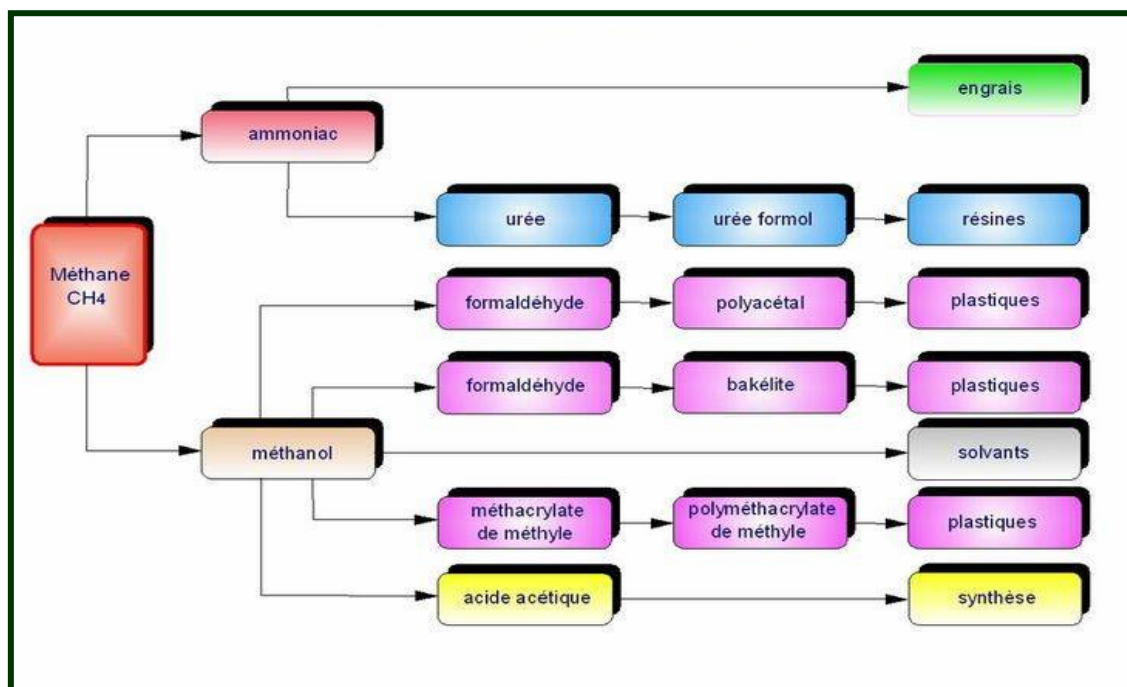


Figure-7 : Voies de valorisation du méthane.

Cependant les performances des procédés restent médiocres : si la conversion est élevée, la sélectivité est alors faible et inversement. De plus, le méthanol est plus réactif que le méthane vis-à-vis de l'oxygène.

Une autre voie directe de transformation du gaz naturel a été élaborée et travaillée depuis 1982. Il s'agit du couplage oxydant du méthane. Dans ce cas, les taux de conversion peuvent atteindre 25% avec des sélectivités en éthane-éthylène qui atteignent 90%. Néanmoins, ces performances sont encore insuffisantes pour que le risque d'une première mise en œuvre industrielle puisse être pris. La plupart des technologies actuelles de conversion directes se heurtant au problème de l'inertie chimique du méthane et à la thermodynamique peu favorable de sa transformation. La voie par le gaz de synthèse semble la seule voie viable à court ou moyen terme.

L'Algérie possède une grande réserve de gaz naturel utilisé principalement comme source d'énergie industrielle et domestique. Le gaz algérien contient plus de 80% de méthane, le reste étant constitué d'hydrocarbures plus lourds.

L'industrie chimique du gaz consiste essentiellement en sa transformation en ammoniac et en méthanol via le gaz de synthèse. En effet, le gaz de synthèse ( $H_2$ , CO) est produit en exploitant le méthane, selon les procédés catalytiques suivants :

- Le vaporeformage du méthane:  $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3 H_2$  (1).
- L'oxydation partielle du méthane :  $CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO + 2 H_2$  (2).
- Le reformage sec du méthane :  $CH_4 + CO_2 \longrightarrow 2 CO + 2 H_2$  (3).

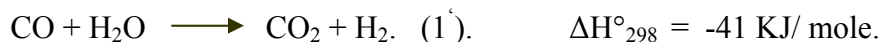
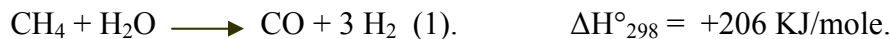
Les données les plus récentes de la littérature indiquent que les composés du gaz de synthèse pourraient devenir à longue échéance, des matières premières de grande importance. L'intérêt pour ces composés est d'autant plus grand qu'ils peuvent être obtenus à partir de n'importe quelle source de carbone et d'hydrogène. L'hydrogène est un agent chimique stratégique utilisé dans l'industrie des engrais azotés et en pétrochimie dans les réactions d'hydrogénation et de craquage.

D'autres part, ces dernières années, une grande attention est accordée à la réaction (3) pour l'impact environnemental qu'elle présente (elle entraîne la diminution de la concentration de deux gaz à effet de serre, dans l'atmosphère ( $CH_4$ ,  $CO_2$ )). Elle est utilisée ainsi avec la méthanation du monoxyde de carbone dans le stockage et le transport de l'énergie solaire.

## II. LE GAZ DE SYNTHÈSE

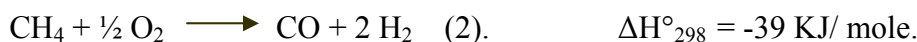
L'obtention du gaz de synthèse est réalisée à l'aide de réactions importantes suivantes :

➤ **Vaporeformage catalytique**



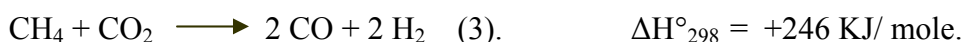
Cette réaction est toujours accompagnée de la réaction de transformation de gaz à l'eau (1'). Cette réaction a lieu en présence de catalyseurs à base de nickel.

➤ **L'oxydation partielle**

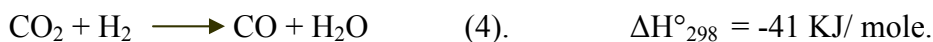


Cette réaction peut être réalisée à haute température (1000-1200°C) en l'absence de catalyseur. Cependant des travaux de recherche importants portent actuellement sur la mise au point de catalyseurs permettant d'effectuer la réaction à plus basse température.

➤ **Reformage sec du méthane**



Cette réaction est généralement suivie de la réaction inverse du gaz à l'eau (R.W.G.S) :



La réaction de reformage sec du méthane est une réaction à fort impact environnementale, elle permet de minimiser la concentration de deux gaz à effet de serre. Le procédé du reformage sec du méthane pour produire le gaz de synthèse ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ), suscite un intérêt particulier vu le rôle que joue cette réaction dans la diminution de la pollution atmosphérique par utilisation de deux redoutables gaz à effet de serre. Ce procédé est industriellement intéressant puisqu'il permet d'obtenir un rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  proche de l'unité, valeur idéale pour la synthèse de Fischer-tropsch [22].

Par ailleurs, la réaction de reformage sec du méthane est une réaction dont la sélectivité et productibilité dépendent fortement de la nature des catalyseurs utilisés.

### III. CATALYSEURS DE REFORMAGE SEC DU METHANE

L'un des grands challenges de la commercialisation du procédé  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$  est le développement des catalyseurs qui permettent le déroulement de la réaction sans désactivation notoire par dépôt de carbone. L'ensemble des éléments du groupe VIII (Rh, Pt, Ni, Co, Fe, Ir...) à l'exception de l'Osmium) sont connus comme étant plus au moins actifs vis-à-vis de la réaction du reformage sec du méthane [23,24]. C'est pour cette raison que certains travaux sont focalisés essentiellement sur le développement de catalyseurs actifs mais aussi résistants à la désactivation par dépôt de carbone [25].

Parmi les catalyseurs à base d'éléments cités précédemment, Rh est de loin celui qui présente des performances catalytiques intéressantes sans pour autant montrer une forte tendance à la désactivation par dépôt de coke [26-28].

Cependant, les contraintes économiques ont stimulé et amplifié les recherches sur des systèmes à faible coût comme Ni, Co et Fe supportés, qui représentent une assez bonne alternative au rhodium pour cette réaction [29].

Il arrive même que certains catalyseurs à base de nickel présentent des activités comparables à celles obtenues avec les métaux nobles particulièrement les systèmes NiO-MgO, qui conduisent à de fortes activités avec une faible tendance à la désactivation [30,31-33].

Par ailleurs, il est généralement admis que les catalyseurs bimétalliques présentent des activités et performances supérieures à celles des systèmes monométalliques [34].

Crisafulli et al. [35] ont constaté que la stabilité des catalyseurs supportés sur  $\text{SiO}_2$ , évolue dans le sens  $\text{Ru} > \text{Ni} \gg \text{Pd}$ . Ces résultats sont en parfait accord avec les données de la littérature qui stipulent que les métaux nobles résistent mieux au coking que le nickel seul, probablement parce que le carbone n'est pas dissous dans ces métaux [26,27]. En revanche, le Pd serait le seul métal noble qui se désactive fortement par formation de carbone, à cause probablement de la formation d'une solution solide de carbone interstitiel [24]. Dans la même étude, Crisafulli a montré que l'ajout de Ru au système Ni /  $\text{SiO}_2$ , rehausse d'une manière significative les performances catalytiques aussi bien en termes d'activité que de stabilité dans le temps, cependant, l'ajout de Pd au même système de base n'exalte que très faiblement l'activité catalytique avec une très forte tendance à la désactivation, comparé au catalyseur Ni/ $\text{SiO}_2$  [35].

Dans une autre étude [36], nous avons examiné l'effet d'un ajout métallique (Fe, Co, Cu, Ce) à un catalyseur de base Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Nous avons constaté que les performances

catalytiques évoluaient dans le sens de la séquence suivante : Ni > Ni – Co > Ni- Cu > Ni – Fe.

Dans le même contexte de la diversification des systèmes catalytiques, Bhat [37] a testé des catalyseurs à base de Rh introduit dans des zéolithes HY et NaY. Il a remarqué que les supports zéolithiques pouvaient conserver de grandes dispersions de la phase active et assuraient des performances catalytiques importantes sans aucune désactivation même après 30 heures de travail sous mélange réactionnel.

Par ailleurs, nous avons testé une série de catalyseurs à base de zéolithe Y (USY) échangée par une série de métaux de transition Co, Cr, Fe et Ni [38]. Nous avons constaté que, à l'exception de NiUSY, l'ensemble des catalyseurs est resté inactif vis-à-vis du mélange réactionnel.

La littérature a rapporté aussi que des catalyseurs à base de Ni déposés sur une zéolithe de type pentasil (ZSM-5) offre une excellente alternative pour la réaction de reformage du méthane [39]. De plus, modifié par K et Ca, le catalyseur voit ses performances catalytiques nettement améliorées, à savoir, l'activité est maintenue au delà de 140 heures de travail à 800°C sans constater aucun signe de désactivation.

Par ailleurs, un nouveau concept de préparation de catalyseurs a été mis au point ; il s'agit de la " *crystallisation de la phase solide (SpC)*". Grâce à cette technique, des chercheurs sont arrivés à mettre au point des systèmes catalytiques dont la phase est fortement dispersées [9].

Une autre nouvelle catégorie de catalyseurs à base d'hexaaluminates de nickel modifiés  $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-x}$  (A= Ca, Sr, Ba, La) est préparé par décomposition des nitrates et calcination à haute température, semble assurer de meilleures performances et une plus grande stabilité [40,41]

Les catalyseurs à base d'hydrotalcites ont eux aussi montré des performances catalytiques intéressantes en présence du mélange réactionnel  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  [1].

C'est ainsi que certains travaux se rapportant au catalyseur NiMgAl-HTc de type hydrotalcite ont montré que le comportement catalytique dépendait essentiellement du rapport M (II)/M (III), des conditions expérimentales de prétraitement et de mise au point (pH, calcination, réduction) [1,40].

Dans d'autres travaux concernant le catalyseur NiAl-HTc de type hydrotalcite, il a été confirmé que l'introduction de Mg dans la structure de l'hydrotalcite améliorerait la stabilité catalytique du matériau [42].

Dans ce même contexte, *Casenave et al* [14], ont étudié les propriétés acido-basiques des oxydes mixtes dérivant de l'hydrotalcite NiMgAl-HTc, par la méthode de microcalorimétrie d'adsorption de molécules sondes où il a été montré que le caractère basique de l'échantillon augmentait avec la teneur en Mg introduite dans le système NiAl-HTc et améliorerait de ce fait ses performances catalytiques en réaction de reformage sec du méthane.

D'un autre côté, *Bhattacharyya et al* [43], ont comparé un catalyseur de type hydrotalcite NiMgAl-HTc et un catalyseur classique Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il a été montré essentiellement que, une meilleure dispersion de la phase active est observée 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. Les résultats de *Hou et Yashima* [44] rejoignent ceux obtenus par *Bhattacharyya*.

#### IV. EFFET DU SUPPORT

De nombreux de travaux ont montré que le choix d'un support est un facteur déterminant pouvant influencer l'activité d'un catalyseur mais aussi sa stabilité et sa résistance au cokage. Le support le plus souvent utilisé pour le reformage sec du méthane est  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [45]. D'autres supports comme MgO, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont aussi très souvent cités dans la littérature. Récemment, un grand intérêt est accordé aux oxydes mixtes tels que Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, LaBO<sub>3</sub> (B =Co, Ni, Fe et Cr) et La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> aussi bien en tant que catalyseurs ou supports catalytiques [46]. Dans ce contexte, Hayakawa et al. [47] ont préparé des masses catalytiques à base de nickel Ni/BaTiO<sub>3</sub>. Ils ont remarqué d'excellentes performances catalytiques pour la réaction de reformage sec du méthane.

Un support catalytique adéquat se doit de résister à l'application de hautes températures et de maintenir la dispersion du métal durant les différentes opérations de l'acte catalytique. *Bhattacharyya et Chang* ont récemment proposé l'utilisation de catalyseurs de type spinelle aluminate de nickel dans le but de réduire le dépôt de carbone [48].

De plus les spinelles de type aluminates de magnésium  $MgAl_2O_4$  offrent une excellente combinaison des propriétés, notamment leur point de fusion élevé ( $2135^\circ C$ ) ainsi que leur stabilité chimique et mécanique [49].

L'importance du choix du support a été aussi mise en relief par les travaux de Ferreira-Aparicio et al. qui ont constaté deux séquences différentes pour des supports différents [50] :

sur  $Al_2O_3$  :  $Rh > Ni > Pt > Ru > Ir > Co$ .

sur  $SiO_2$  :  $Ni > Ru > Rh > Ir > Co > Pt$

Les travaux de Uchijima et al. [51], de Nakamura et al. [52] vont dans le même sens et ont montré qu'à  $620^\circ C$ , Rh déposé sur  $Al_2O_3$  était 18 fois plus actif que quand il est déposé sur  $SiO_2$ . Ils ont abouti à la séquence suivante d'activités décroissantes :

$Rh/Al_2O_3 > TiO_2 > /SiO_2$ .

Cependant, Uchijima et al. [51] déclarent dans la même étude que le catalyseur supporté sur  $SiO_2$  pourrait être amélioré par ajout de  $Al_2O_3$  ou de  $TiO_2$ .

Tsipouriari [54], pour sa part, relie les performances catalytiques plutôt à la taille des cristallites de Rh. Il constate l'évolution catalytique suivante :

$YSZ > Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2 > MgO$ .

En utilisant comme catalyseur le Pd déposé sur différents supports, les activités catalytiques suivent la séquence suivante :  $TiO_2 > Al_2O_3 > SiO_2 > MgO$ .

Zhang et al [54] confirment ce fait et démontrent que très souvent l'activité catalytique est liée à la nature du support ainsi qu'à la taille des particules de Rh. Dans d'autres ouvrages, Tsipouriari et al. affirment, que les activités catalytiques dépendent fortement du support et montrent que l'ajout de CaO à l'alumine confère une meilleure stabilité au catalyseur à base de nickel [53]. Ces conclusions rejoignent celles de Bradford et al. [55].

De nombreux groupes de travail ont focalisé leur attention sur les supports  $TiO_2$  et  $ZrO_2$ . Ils ont constaté que sur ces supports, le Pt atteint des activités beaucoup plus élevées que quand il est supporté par  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$  [56].

Bradford et Vannice ont étudié de plus près le catalyseur Pt/TiO<sub>2</sub> [55]. Ils ont constaté de bonnes performances qu'ils attribuent à la formation d'une interaction métal-support pouvant promouvoir la dissociation de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>.

Lercher et al. [57,58] ont étudié, un catalyseur à base de Pt déposé sur TiO<sub>2</sub> ainsi que sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZrO<sub>2</sub>. Ils ont trouvé que parmi ces trois supports, ZrO<sub>2</sub> favorise de meilleures performances du point de vue activité et stabilité.

De nombreux travaux ont stipulé qu'en utilisant le catalyseur Pt/ZrO<sub>2</sub> et en opérant à des températures relativement modérées avec un rapport CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> égal ou supérieur à l'unité pouvait minimiser la formation de coke [56].

Par ailleurs, il a été montré que les groupes hydroxyles existant à la surface du catalyseur ZrO<sub>2</sub> interagissent très fortement avec CO<sub>2</sub> et génèrent des bicarbonates et des formiates qui sont reconnus comme étant les intermédiaires réactionnels principaux dans la réaction de reformage sec du méthane [57].

Slagtern et al. [59] et Bradford et al. [56] ont recommandé suite à leur travaux, d'utiliser des supports à caractère basique afin d'inhiber le dépôt de carbone. Swaan et al. [60] et Hayakawa et al. [61] ont recommandé d'utiliser le support qui pourrait assurer de grandes dispersions de nickel afin d'éviter la formation de carbone.

Par ailleurs la littérature a reporté que CeO<sub>2</sub> peut être un dopant ou un support adéquat pour le nickel [62]. Il a été montré ces dernières années que, CeO<sub>2</sub> additionné à l'alumine rehausse de manière significative les performances catalytiques. C'est ainsi que Wang [62] a examiné de plus près une série de catalyseurs Ni /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/ CeO<sub>2</sub> et Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>. Il a trouvé que Ni / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -CeO<sub>2</sub> montre de meilleurs résultats d'un point de vue activité catalytique et stabilité alors que, CeO<sub>2</sub> seul (sans alumine), utilisé comme support du nickel présente une interaction suffisamment forte avec le métal (SMSI strong metal support interaction) peut réduire d'une manière significative les performances catalytiques.

Lercher et al. [60] ainsi que Tsipouriari et al. [63] proposent d'opérer plutôt avec des supports à faible concentration en sites acides de Lewis et / ou en présence de sites basiques comme ZrO<sub>2</sub>, MgO ou La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> afin d'améliorer les performances catalytiques et minimiser la désactivation par coke.

Schuurman et al. [64] ont montré que l'addition de MgO à un système catalytique à base de Ru dispersé sur du carbone inerte améliore les performances du catalyseur de base.

Wang et al. [65] et Montoya et al., [66] ont mis au point une série de catalyseurs supportés de différents supports : MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>. Contrairement à ce qui est rapporté, ils

n'ont constaté aucune différence de comportement catalytique et aucune amélioration de la résistance au dépôt de carbone.

Dans le même contexte, Erdöhelyi et al. [67] affirment que l'activité des catalyseurs à base de nickel dépend essentiellement de la dispersion des particules de Ni mais nullement du support. Cette hypothèse est confirmée aussi par Slagtern [55] qui suppose que seule l'interaction métal / support pourrait contrôler la dispersion et la morphologie des particules de nickel et donc le rendement du catalyseur.

Erdöhelyi et al. [67], ne notent aucune différence entre les catalyseurs à base de Rh déposé sur  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  contrairement au Pd, pour lequel ils observent la séquence d'activité décroissante suivante :  $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$ .

Dans de nombreux travaux, il a été question de l'utilisation de zéolithes comme éventuels supports pour la réaction du reformage sec. Ainsi, il a été montré que l'introduction de métaux de transition dans les zéolithes par échange ionique permet d'avoir d'excellentes prédispositions catalytiques [37].

L'introduction de particules de Rh dans la matrice d'une zéolithe par la méthode de l'échange ionique a largement été décrite dans la littérature. Bhat et Sachtler [37] ont examiné des catalyseurs à base de Rh introduit dans une zéolithe NaY et obtiennent ainsi des catalyseurs performants d'un point de vue activité, sélectivité et stabilité.

Crisafulli et al. [68] ont comparé un support zéolithique (ZSM-5) à un support classique ( $\text{SiO}_2$ ) et ont constaté que quand le nickel est déposé sur  $\text{SiO}_2$ , il donne de meilleurs résultats en terme d'activité et stabilité. Cependant, Ru déposé sur  $\text{SiO}_2$  présente une plus faible activité que lorsqu'il est supporté sur ZSM-5.

## **V. DESACTIVATION DES CATALYSEURS DU REFORMAGE SEC DU METHANE**

La formation de dépôts carbonés à partir des réactifs peut conduire à un encrassement de la surface, à un blocage des pores du catalyseur et /ou à la désintégration du support. De nombreux auteurs, y compris Reitmeier et al. [69], White et al. [70], Sacco et al [71] ont présenté des calculs thermodynamiques afin de prévoir la formation du dépôt de carbone en fonction des conditions opératoires. La principale conclusion, suite à cette étude, est la nécessité de travailler à plus de  $727^\circ\text{C}$  avec un rapport  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  très supérieur à l'unité afin d'éviter la zone thermodynamique de formation du carbone. Cependant pour l'application de ce procédé dans le domaine industriel, il est recommandé de travailler à

plus basse température avec un rapport  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  proche de l'unité. Il est mentionné dans de nombreux travaux, que le carbone inactif formé durant le reformage sec du méthane, provient soit de la réaction de décomposition du méthane qui est endothermique ou la réaction de dismutation du CO qui est exothermique. Les calculs de Reitmeier et al. [69] ont montré que la constante d'équilibre de la réaction de dismutation de CO diminue quand la température augmente, et inversement, la constante d'équilibre de décomposition de  $\text{CH}_4$  augmente. Le carbone formé durant le reformage sec du méthane est souvent sous forme filamentaire [72]. Rodriguez a affirmé, dans une revue, que la phase déterminante de la formation de ce carbone est la diffusion du carbone dans les particules de métaux [73]. La chaleur dégagée par la réaction de Boudouard, permettrait la diffusion du carbone.

A l'inverse, une autre étude basée sur des données cinétiques, stipule que l'origine du carbone serait probablement la décomposition du méthane [71]. De plus, Nolan et al. [74] ont insisté sur le fait que le dépôt de carbone est accéléré par la présence de  $\text{H}_2$  dans le mélange réactionnel.

En outre, la formation de dépôts carbonés comprend la production et la transformation de plusieurs formes de carbone [75].

Koerts et al. [76], Sacco et al. [73], ont identifié trois types de carbone sur des métaux de transition supportés :  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$ ,  $\text{C}_\gamma$ . Parmi ces types de carbone, le  $\text{C}_\alpha$ , qui est une espèce active, serait responsable de la formation du CO alors que le  $\text{C}_\beta$ ,  $\text{C}_\gamma$  moins actifs seraient responsables de la désactivation du catalyseur.

Koerts et al. [76] affirment que le  $\text{C}_\alpha$  appelé aussi carbone carbidique, peut être hydrogéné à une température inférieure à  $50^\circ\text{C}$  et le  $\text{C}_\gamma$  ou carbone amorphe, est réduit entre  $100^\circ\text{C}$  et  $300^\circ\text{C}$  alors que le  $\text{C}_\beta$  que l'on appelle communément carbone graphitique est réduit à une température supérieure à  $400^\circ\text{C}$ .

Cependant aucune corrélation directe n'a été établie entre la formation de  $\text{C}_\alpha$  et l'activité catalytique. Toujours est-il que d'autres corrélations tout aussi intéressantes ont été établies par l'équipe de Chen et al. [77] pour des catalyseurs à base de Ni déposé sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et MgO. Ils ont constaté que plus le catalyseur est actif plus il se forme du carbone. Dans cette même étude, Chen et al. ont observé la formation de deux pics de réduction par  $\text{H}_2$  : l'un apparu entre  $227^\circ\text{C}$  et  $427^\circ\text{C}$  qu'ils ont attribué au carbone de type  $\text{C}_\alpha$ , l'autre vers  $600^\circ\text{C}$  attribué au carbone de type  $\text{C}_\beta$  moins réactif vis-à-vis de l'hydrogénation comparativement au carbone  $\text{C}_\alpha$ . Il a été conclu suite à cette étude que les deux formes de carbone joueraient des rôles différents dans le reformage sec du méthane.

Le carbone  $C\beta$  accumulé lors de la réaction serait responsable de la désactivation. Ces groupes de chercheurs ont pu montrer que l'activité catalytique est proportionnelle à la quantité et à réactivité de  $C\alpha$ . Ils ont remarqué que plus la dispersion du catalyseur est importante, moins il se forme de  $C\beta$ .

Il est ressorti d'une autre étude que la réaction de décomposition du méthane et la dismutation de CO nécessitent des atomes de Ni comme sites actifs [78]. D'autres résultats ont montré que  $CO_2$  serait à l'origine du  $C\alpha$  et que la décomposition de  $CH_4$  serait à l'origine du  $C\beta$ .

Nous pouvons constater dans ces études la difficulté qu'il y a à différencier les espèces carbonées participant effectivement au cycle catalytique et les espèces qui, échappant au cycle, s'accumulent progressivement à la surface du catalyseur tout en évoluant chimiquement vers des espèces plus stables et donc plus toxiques.

## ***B/ RÉACTION DE FRIEDEL-CRAFTS.***

### **INTRODUCTION**

Les réactions de Friedel-Crafts, en particulier les réactions d'alkylation des composés aromatiques par des halogénures aromatiques conduisent à des produits polyaromatiques. Ces composés sont utilisés comme des polymères spéciaux dans la chimie macromoléculaire ainsi que comme des fluides diélectriques dans l'industrie après l'élimination du catalyseurs et distillation de l'ensemble des produits de condensation.

Pariailleurs, les réactions de Friedel-Crafts sont la base de la chimie organique classique qui permettent de créer des liaisons C-C. Dans le domaine de la catalyse homogène, ces réactions sont catalysées par des acides de Lewis en phase liquide tel que :  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  ... etc.

Cependant, certains problèmes se posent en présence de ces catalyseurs [79], entre autre :

- Formation de complexes stables avec les réactifs d'alkylation ou avec les produits, les rendant ainsi irrécupérables.

- Corrosion des installations, toxicité, problème de pollution.

C'est pourquoi, certains chercheurs ont jugé utile de tester ce type de réactions dans le domaine de catalyse hétérogène en utilisant des systèmes catalytiques qui ne forment pas des complexes stables avec les produits, ce qui rendra possible leur récupération en fin de réaction. Le remplacement des acides liquides par des matériaux solides permettront ainsi la diminution des rejets polluants.

En effet, l'objectif de cette étude est la mise au point d'un catalyseur à base d'une hydrotalcite performant pour les réactions de type Friedel-Craft, à pression atmosphérique et à une température de réaction ne dépassant pas 80°C.

## I. REACTION DE FRIEDEL-CRAFT

L'alkylation et l'acylation sont deux réactions dans lesquelles l'intermédiaire réactionnel est l'espèce électrophile ( $E^+$ ): un carbocation. Le mécanisme réactionnel aboutit à une liaison carbone-carbone. Ces réactions sont souvent appelées réactions de Friedel-Crafts. En effet nous distinguons deux types de réactions :

### ➤ L'alkylation

C'est une substitution d'un hydrogène H par un groupe alkyle R sur un cycle aromatique. Elle permet aussi de lier une chaîne latérale sur un cycle. Elle résulte donc de la réaction entre un hydrocarbure benzénique et un halogénure d'alkyle R-X en présence d'un catalyseur. Cette réaction est très intéressante comme méthode de synthèse des hydrocarbures benzéniques à chaîne latérale. Cependant, certains inconvénients subsistent, à savoir :

- La difficulté de limiter la réaction à la substitution d'un seul hydrogène.
- Le groupe alkyle ne se lie pas toujours au cycle par le carbone portant l'halogène dans l'halogénure d'alkyle R-X. Nous pouvons citer le cas du 1-chloropropane réagissant majoritairement avec le benzène pour donner de l'isopropylbenzène lieu du propylbenzène.
- Les halogénures d'aryles Ar-X (par ex : chlorobenzène) ne se prêtent pas à cette réaction. On ne peut donc pas souder deux cycles benzéniques par cette méthode.

### ➤ L'acylation

C'est une substitution d'un hydrogène H par un groupe acyle R-CO ; on obtient une cétone de la forme Ar-CO-R. Par analogie avec l'alkylation, ce produit résulte de la réaction d'un

chlorure d'acide (R-CO-Cl) sur un hydrocarbure benzénique, en présence de chlorure d'aluminium favorisant la formation du carbocation  $R-C^+=O$  (même principe qu'avec l'halogénure d'alkyles) [80].

## II. VALORISATION DES REACTIONS DE FRIEDEL-CRAFTS

Citons quelques applications des réactions de Friedel-Crafts dans l'industrie :

### a. Synthèse de fluide diélectrique

Le procédé de synthèse de fluide diélectrique comprend les étapes successives suivantes :

- Condensation d'halogénures aromatiques et de composés aromatiques en présence de catalyseurs.
- Elimination du catalyseur par neutralisation ou lavage.
- Distillation éventuelle de l'excédent des réactifs.
- Distillation de l'ensemble des produits de condensation ou d'au moins l'un d'entre eux suivie de son conditionnement en fluide diélectrique. Le perfectionnement consiste à supprimer la deuxième étape.

### b. Synthèse de l'éthyle benzène

Cette synthèse a lieu par alkylation du benzène par l'éthylène. Cette réaction exothermique nécessite une catalyse par un acide de *Lewis*. Les procédés les plus anciens utilisent le trichlorure d'aluminium  $AlCl_3$ . La réaction a lieu en phase gazeuse, à  $180^{\circ}C$ , sous une pression de 9 atm.

### c. Synthèse du styrène

Plus de 90% de la production de styrène provient de la déshydrogénation de l'éthylebenzène. Par ailleurs, par polymérisation de cette molécule, nous obtenons du polystyrène qui intervient dans tous les produits plastiques (sac en plastique, pot de yaourt, emballage, etc...).

### III. CATALYSEURS DE LA REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE

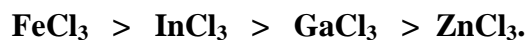
*Figueras et al.* [81] ont mis au point des catalyseurs type Montmorillonite K10 échangés avec des ions des métaux de transition. Testés dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle, ils ont abouti aux principaux résultats suivants :

- L'étude a été faite en présence de dix catalyseurs différents avec le rapport (substrat/ agent) non précisé. Ils ont constaté que le taux de conversion varie remarquablement en fonction du temps de la réaction de benzyle. Les résultats montrent que certains catalyseurs donnent une conversion totale du chlorure de benzyle. Par ailleurs, le catalyseur K-10-Ti (IV) présente le meilleur compromis entre la réactivité et la sélectivité.
- Contrairement aux catalyseurs liquides utilisés en catalyse homogène, une bonne conversion du chlorure de benzyle est observée en utilisant des catalyseurs solides. En effet, le rendement catalytique augmente respectivement de 40% dans le cas du catalyseur liquide  $TiCl_4$  à 66% que dans le cas du solide K-10-Ti (v).
- Une faible charge catalytique permet l'obtention d'une meilleure activité catalytique et d'un bon rendement.
- Le catalyseur K-10-Fe (III) peut être utilisé sans perte d'activité en allongeant 8 fois, le temps de réaction dans la benzylation.
- L'ordre de réactivité de toute séquence des acides de *Lewis* pour les réactions de Friedel-Crafts est selon la séquence suivant :  $AlBr_3, AlCl_3 > GaCl_3 > FeCl_3 > SbCl_3 > ZrCl_4 > BCl_3 > SbF_5$ .

Cependant, le Zr (IV) supporté présente une meilleure activité que Al (III) supporté (concernant la conversion et la sélectivité).

Choudhary et al. [82,83] a lui aussi effectué plusieurs travaux dans ce domaine. Dans certaines études réalisées sur deux types de catalyseurs : les montmorillonites K10 et les

silicates mésoporeux Si-MCM-41 échangés avec des chlorures métalliques de transition. Il a montré que les performances catalytiques dépendent énormément de la nature de métal. Un classement d'activité suivant a été établi :



Dans d'autres études, Choudhary a examiné, l'influence du support sur les performances catalytiques des solides [85,86]. Il a constaté que le support influe remarquablement sur les performances catalytiques et les classe selon l'ordre décroissant de leur performances comme suit : **InCl<sub>3</sub>/ Mont.-K10 > InCl<sub>3</sub>/ Si-MCM-41 > In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5.**

D'autres part, Choudhary et al. [79, 87, 88], ont testé les hydrotalcites comme catalyseurs des réactions Friedel-Craft. Il a examiné les échantillons suivants : (MgFe-HTc, Mg/Fe=3), (InMg-HTc, Mg/In=3), (GaMg-HTc, Mg/Ga=3). Il a constaté que ce type de matériaux présente de bonnes performances en réaction de benzylolation.

Et même pour les réactions de benzylolation du toluène et d'autres composés aromatiques (anisole, xylène et naphthalènes).

**REFERENCES BIBLIGRAPHIQUES**

- [1]-F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari., *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [2]-A. Vaccari., *Catal. Today*, 41 (1998) 53.
- [3]-E. Álvarez- Ayuso, H.W. Nugteren, *Wat Res*, 99 (2001) 2534.
- [4]-D.P. Das, J. Das, K. Parida. *J. Coll .Int-Sci*, 261(2003) 213.
- [5]-U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, O. Rosati. *J. Mol. Catal A: Chem*, 195 (2003) 245.
- [6]-E. Álvarez- Ayuso, H.W. Nugteren, *Chem*, 62 (2006)155.
- [7]-O.P. Ferreira, S.G.de Moraes, N.Durán, L.Cornejo, O.L.Alves, *Chem*, 62 (2006) 80.
- [8]-S. Ribet, D. Tichit, B.Coq, B.Ducourant, F. Morato, *J.S. State. Chem*, 142 (1999) 382.
- [9]-H. Morioka, Y.Shimizu, M. Sukenobu, K. Ito, E. Tanabe, T. Shishido, K. Takehira. *Appl. Catal. A : Gen*, 215 (2001) 11.
- [10]-A.C.C. Rodrigues, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro, *Mat. Res*, 4 (2003) 563.
- [11]-M.N. Bennani, D. Tichit, F. Figueras, *J. chim .Phys*, 3 (1999) 498.
- [12]-M.R. Kang, H.M. Lim, S.C. Lee, S.H. Lee, K.J. Kim. *J. Mat. Onl*, 1 (2005) 1.
- [13]-E.Kanezaki, *Sol. Stat. Ion*, 106 (1998) 279.
- [14]-S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumtriu, *Ther. Act* 397 (2001) 85.
- [15]-L. Obalova, M. Valaskova, F. Kovanda, Z. Lacny, et K. Kolinova., *Chem Pap*. 58 (2004) 33.
- [16]-M. Marquevich, F.Medina, D. Montané, *Catal Commun*, 2 (2001) 119.
- [17]-D.M.Meira, G.G. Cortez, W.R. Monteiro, J.A.J.Rodrigues, *J.Chem.Eng*, 3 (2006) 351.
- [18]-V.J. Bulbule, V.H. Deshpande, S. Velu, A. Sudalai, S. Sivasankar, V.T.Sathe, *Tetrah*, 55 (1999) 9325.
- [19]-A.I. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K.Takehira, T Hayakawa. *J. Catal*, 213 (2003) 191.
- [20]-T.Shishido, M.Sukenobu, H.Morioka, R.Furukawa, H.Shirahase, K.Takehira, *Catal Lett*, 73 (2001) 21.
- [21]-Z. ming Ni, G.X. Pan, L.G. Wang, W.H.Yu, C.P. Fang, D. Li. *J. Chem. Phys.*, 19 (2006) 3.
- [22]-M. Sigel. M.C.J Bradrof, H. Knözinger, M.A. Vannice, *Top Catal*, 8 (1999) 211.

- [23]-N.R. Udengaard, J.H.B. Hansen, D.C. Hanson, J.A. Stal, *Oil & Gas*, 90 (1992) 62.
- [24]-A. Erdöhely, J. Cserényi, E. Papp, F. Solymosi, *Appl. Catal. A Gen.*, 108 (1994) 205.
- [25]-S. Teuner, *Hydrocarbon Processing*, 64 (1985) 106.
- [26]-C. Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, *Catal. Today*, 23 (1995) 3.
- [27]-J.R. Rostrup-Nielsen, J.H. Bak-Hansen, *J. Catal.*, 144 (1993) 38.
- [28]-P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A. K. Cheetam, A.T. Ashcroft, *Catal. Today*, 13 (1992) 417.
- [29]-A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, *Nature*, 352 (1991) 225.
- [30]-V.C.H. Kroll, H.M. Swaan, C. Mirodatos, *J. Catal.*, 161 (1996) 409.
- [31]-Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 71 (1996).
- [32]-E. Ruckenstein, Y.H. Hu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 133 (1995).
- [33]-E. Ruckenstein, H.Y. Wang, *Appl. Catal. A: Gen.*, 204 (2000) 257.
- [34]-J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts: Discovery, Concepts and Applications*, (Wiley, New York, 1983).
- [35]-C. Crisafulli, S. Scirè, R. Maggiore, S. Minicò, S. Galvagno, *Catal., Lett.*, 59 (1999) 21.
- [36]-D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi, M.M. Bettahar, *Catal. Today*, 29 (1996) 373.
- [37]-R.N. Bhat, W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal. A*, 150 (1997) 279.
- [38]-D. Halliche, O. Cherifi, A. Auroux, *J. Therm. Anal. Cal.*, 68 (2002) 997.
- [39]-J.S. Chang, S.E. Park, K.W. Lee, M.J. Choi, *Stud. Surf. Sc. Catal.*, 84 (1994) 1587.
- [40]-Zhanlin Xu, Ming Zhen, Yingli Bi, Kaiji Zhen, *Catal. Lett.*, 64 (2000) 157.
- [41]-N. Lyi, S. Takekawa, S. Kimura, *J. Solid State Chem.*, 83 (1989) 8.
- [42]-O.S.W. Perz-Lopez, A. Senger, N.R. Marcilio, M.A. Lansarin, *App. Catal A*: 303 (2006) 234.
- [43]-A. Battacharyya, V.W. Chang, D.J. Schumacher, *Appl Catal Sci*, 13 (1998) 317.
- [44]-Z. Hou, T. Yashima, *Appl Catal A: Gen* 261 (2004) 205.
- [45]-J.H. Edwards, A.M. Maitra, *Fuel. Proc. Technol.*, 41 (1995) 269.
- [46]-Y.Y. Wu, O. Kawaguchi, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 71 (1998) 563.
- [47]-T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hayakawa, K. Suzuki, T. Shishido, K. Takehira, *Appl. Catal. A Gen.*, 183 (1999) 273.
- [48]-A. Battacharyya, V.W. Chang, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 88 (1994).
- [49]-J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Appl. Catal. A Gen.*, 273 (2004) 75.

- [50]-P. Ferreira–Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *Appl. Catal. A : Gen.* 170 (1998) 177.
- [51]-T. Uchijima, J. Nakamura, K. Saito, K. Aikawa, K. Kubushiro, K. Kunimori, *Elsevier Sci. , B.V. Natural Gaz Conversion*, 2 (1994) 81.
- [52]-J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato , T. Uchijima, *Catal. Lett.*, 25 (1994) 265.
- [53]-V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal.Today*, 21(1994) 579.
- [54]-Z.L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, *J. Catal.*, 158 (1996) 51.
- [55]-M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *J.Catal.*, 173 (1989) 17.
- [56]-S.M. Stagg, E.Romeo, C.Padro , D.E. Resasco, *J. Catal.*, 178 (1998) 137.
- [57]-J.H. Better, K. Seshan, J.A. Lercher, *J. Catal.*, 171 (1997) 279.
- [58]-J.A. Lercher, J.H. Better, W. Hally, W. Niessen , K. Seshan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 101 (1996) 463.
- [59]-A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclerq, X.E. Verykios, C. Mirodatos, *J.Catal.*,172 (1997) 118
- [60]-H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin , C. Mirodatos , *Catal. Today*, 21 (1994) 571.
- [61]-T.Hayakawa, H. Harihara, A.G. Andersen, A.P.E.York, K. Suzuki, K. Takehira, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35 (1996) 192.
- [62]-S.Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. B*, 19 (1998) 267.
- [63]-V.A. Tsipouriari, X.E. Verykios, *J.Catal.*, 187 (1999) 85.
- [64]-Y.Schuurman, C.Mirodatos, P. Ferreira –Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Lett.*, 66 (2000) 33.
- [65]-S.Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. A*, 169 (1998) 271.
- [66]-J.A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimon, P. Del Angel, A. Monzon, *Catal. Today*, 63 (2000) 71.
- [67]-A. Erdohelyi, J. Cserényi , F. Solymosi, *J. Catal.*, 141 (1993) 287.
- [68]-C. Crisafulli, S. Scirè, S. Minicò , L. Solarino, , *Appl. Catal. A Gen.*, 225 (2002) 1.
- [69]-R.E. Reitmeier, K. Atwood , H.A. Bennet, J.r. et H.M. Baugh, *Ind. Eng.Chem.*,40 (1948) 620.
- [70]-G.A. White, T.R. Roszkowski , D.W. Stanbridge, *Hydrocarbon Process.*, 54 (1975) 130.
- [71]-A. Sacco, Jr., F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S.Lee , R.A. Gatell, *J. Catal.*, 119 (1989) 322.
- [72]-J.T. Richardson, S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 293.

- [73]-N..M. Rodiguez, J. Mater. Res., 8 (1993) 3233.
- [74]-P.E. Nolan, D.C. Lynch , A.H. Cutler, Carbon , 32 (1994) 477.
- [75]-C. Bartholomew, Catal. Rev.-Sci. Eng., 24 (1) (1982) 67.
- [76]-T. Koerts, R.A. Van Santen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1991) 1281.
- [77]-Y.Chen, J. Ren, Catal. Lett., 29 (1994) 39.
- [78]-P. Ferreira–Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, , Appl. Catal. A : Gen., 148 (1997) 343.
- [79]-V.Choudhary, R. Jha, P.Choudhary, J. Chem.Sci 6 (2005) 635.
- [80]-G.A. Olah, Friedel-Crafts Chemistry, Wiley, New York, 1973.
- [81]-F. Figuears, T.Cseri, S. Bekassy, S. Rizner , J.Mol. Catal. A: Chem.98 (1995) 101.
- [82]-V.R. Choudhary, S.K. Jana, J. Mol. Catal.A, 180 (2002) 267.
- [83]-V.R. Choudhary, S.K. Jana, B.P. Kiran, Catal.Lett., 64 (2002) 233.
- [84]-V.R. Choudhary, S.K. Jana, M.K. Chaudhari, J. Mol. Catal.A, 170 (2002) 251.
- [85]-V.R. Choudhary, S.K. Jana, Appl. Catal. A, 244 (2002) 51.
- [86]-V.R. Choudhary, R. Jha, V.S. Narkhede, J.Mol. Catal A: Chem 239 (2005) 76.
- [87]-V.R. Choudhary, S.K. Jana, V.S. Narkhede, Appl.Catal A: Gen 235 (2002) 207.

# *Chapitre II*

# *Techniques expérimentales*

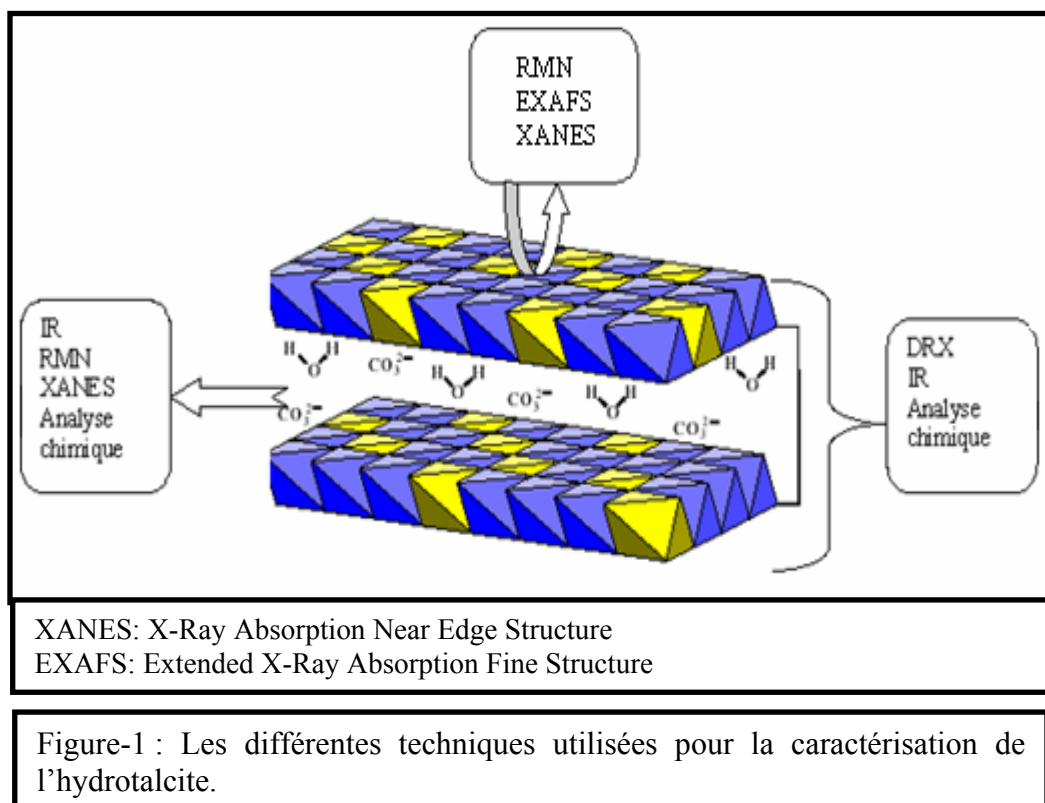


## **METHODES DE CARACTERISATIONS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRE**

### **INTRODUCTION**

Dans le domaine de la catalyse, nous ne pouvons nous contenter d'examiner le catalyseur uniquement sous son aspect réactif, de sorte que pour une bonne compréhension de l'acte catalytique, il est souvent utile d'effectuer des études approfondies des propriétés physico-chimiques qui pourraient permettre d'éventuelles corrélations entre le comportement catalytique et certaines des propriétés de l'échantillon.

Dans le cas des hydrotalcites, diverses techniques sont généralement utilisées comme le montre la figure-1 [1].



Dans ce chapitre nous décrivons les différentes techniques d'analyses: La diffraction des rayons X (DRX), la mesure des surfaces spécifiques (BET), l'analyse chimique (SAA), la spectroscopie infrarouge (FTIR), ainsi que la microscopie électronique à balayage (MEB).

## I. ANALYSE CHIMIQUE

L'absorption atomique est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'analyse chimique élémentaire des systèmes catalytiques. On peut citer entre autres avantages, la sensibilité, la rapidité d'exécution et la sélectivité de la méthode.

L'analyse chimique élémentaire nous permet de proposer une formulation chimique du matériau et de confirmer la valeur du rapport si important M (II)/ M (III).

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée sur un appareil de type SOLAAR969AA SPECTROMETER dont le schéma est indiqué sur la figure-2.

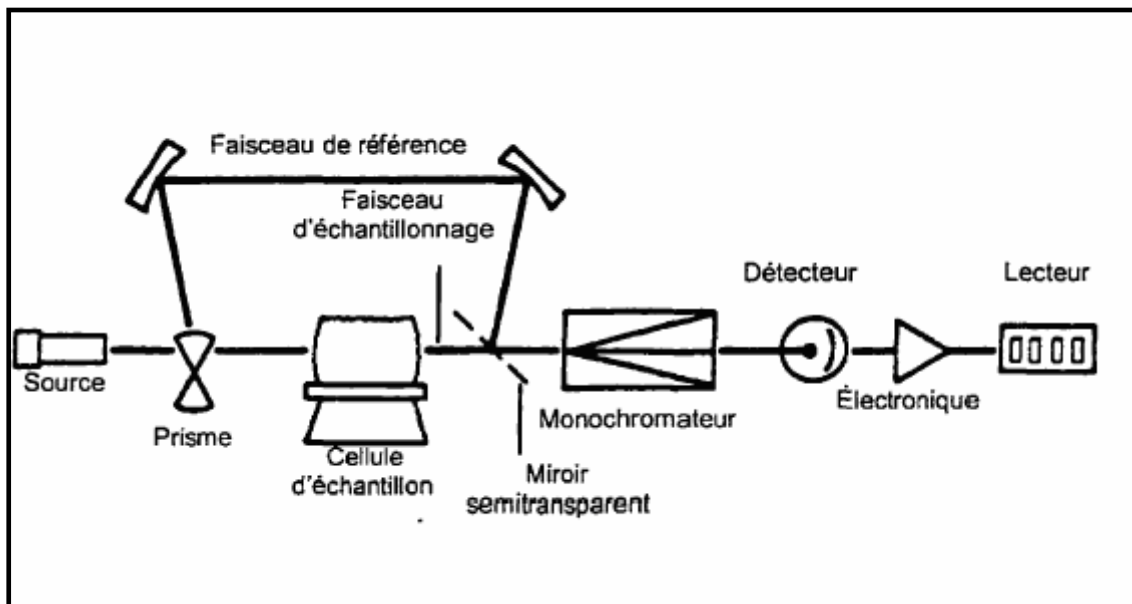


Figure-2: Schéma simplifié du spectromètre d'absorption atomique à double faisceau

## II. DIFFRACTION DES RAYONS X

L'utilisation de cette méthode a pour but de déterminer – entre autres- le degré de cristallinité des échantillons, ainsi que la nature de la structure cristallographique.

Elle s'appuie sur la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Où :

$n$  : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement utilisé ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$ ).

$d$  : distance inter-reticulaire ( $\text{\AA}$ ) .

$\theta$  : angle de diffraction.

L'étude radiocristallographique de nos catalyseurs a été effectuée sur un diffractomètre de type X'PERT PRO MPD, dont le mode de fonctionnement est indiqué sur la figure-3.

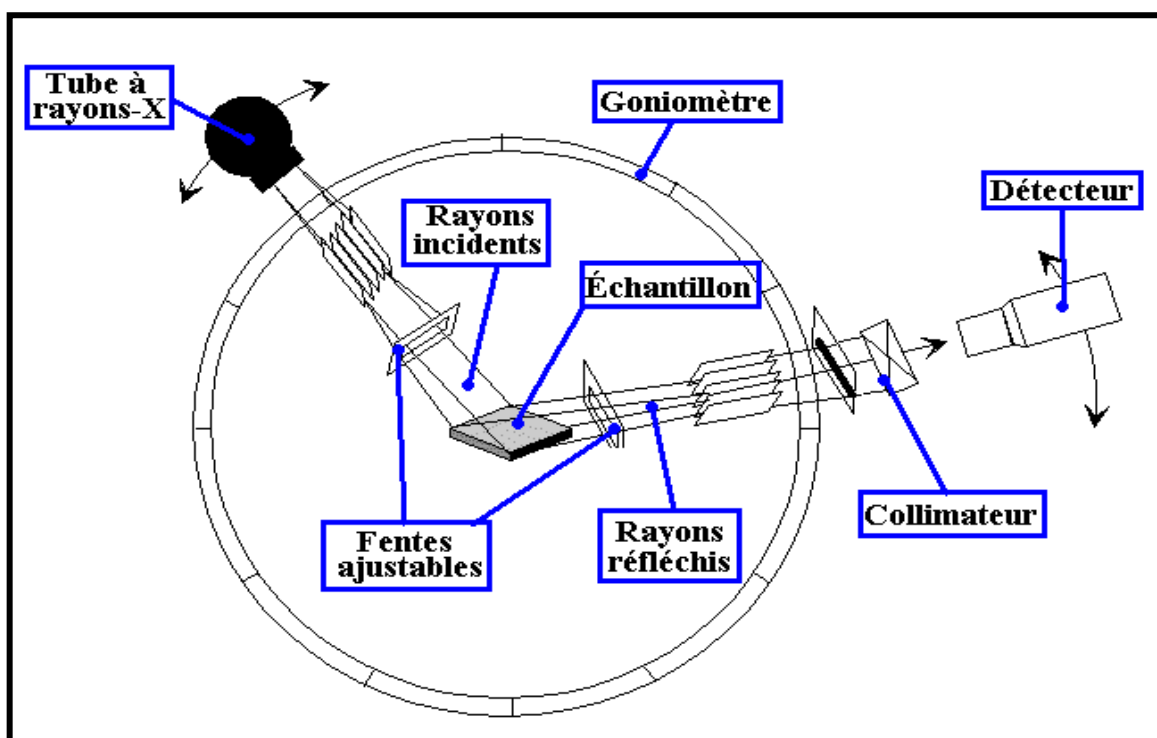


Figure-3: Schéma d'un spectromètre de diffraction des rayons X.

### III. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (FTIR)

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge.

Elle permet ainsi d'obtenir facilement des informations sur les propriétés superficielles de l'échantillon.

Pour ce faire, l'échantillon est pastillé dans du KBr puis placé sur un porte-échantillon que l'on introduit dans l'appareil pour analyse.

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée, avec un spectromètre de type Perkin-Elmer, couplé à un ordinateur permettant l'enregistrement et le stockage des spectres ainsi que leur traitement.

### IV. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La morphologie et la taille des cristaux de nos matériaux, ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse est effectuée sur un appareil de type PHILLIPS-XL.

### V. MESURE DES SURFACE SPECIFIQUES (METHODE BET)

La réaction catalytique est une réaction qui se produit à la surface du solide. L'activité catalytique d'un solide est souvent donnée par mole/ unité de surface. La connaissance de la surface disponible susceptible d'être en contact avec les réactifs est donc une donnée indispensable pour la compréhension de l'acte catalytique.

L'isotherme établie par *BRUANAUER, EMETT et TAYLOR (BET)* basée sur la physisorption [2], est utilisée pour évaluer la surface d'un solide (couramment désignée par surface spécifique). La technique est basée sur la détermination du volume nécessaire pour former une monocouche ( $V_m$ ) et de la surface de l'aire moléculaire de la molécule adsorbée. La méthode cinétique conduit à l'équation suivante :

$$\frac{(P/P_0)}{V_a(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) P}{V_m \cdot C \cdot P_0}$$

**P** : pression d'équilibre d'adsorption.

**P<sub>0</sub>** : pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de l'expérience.

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

**V<sub>a</sub>** : volume de gaz adsorbé à la pression P.

**V<sub>m</sub>** : volume de gaz nécessaire pour l'établissement d'une couche monomoléculaire complète.

On procède au tracé de la transformation linéaire BET en portant  $(P/P_0)/V_a(1-P/P_0)$  en fonction de  $P/P_0$ . Avec :  $0,05 < P/P_0 < 0,35$ .

On obtient une droite de pente  $C-1/V_m C$  (avec  $C-1/C$  voisin de 1) et l'ordonnée à l'origine est  $1/V_m C$

L'aire spécifique (**S**) du catalyseur est donnée par la relation suivante, ramenée à un gramme de catalyseur.

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

Connaissant  $V_m$ , on peut déterminer **S**

avec :

**σ** : l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée ( $16 \text{ \AA}^2$ )

**N** : nombre d'Avogadro.

**V<sub>m</sub>** : exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

**S** : exprimé en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## VI. Fluorescence X

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de l'échantillon.

## ***A/ REACTION DE REFORMAGE SEC DU METHANE***

### **A. DESCRIPTION DU TEST- CATALYTIQUE**

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone est réalisée en phase gazeuse sous pression atmosphérique, dans un réacteur en quartz dynamique différentiel à lit fixe, muni d'un verre fritté sur lequel est disposée une fine couche de catalyseur en poudre afin d'éviter les gradients de température. La température de la réaction est déterminée grâce à un thermocouple disposé au niveau du lit catalytique dans le four. Le montage du test catalytique est présenté sur la figure-4.

- Les réactifs ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ , Ar) gazeux sont préchauffés à l'entrée et à la sortie du réacteur, grâce à des cordons chauffants. Les circuits de gaz  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et Ar sont tous munis d'un manomètre détendeur et d'une vanne d'arrêt. Un débitmètre Brooks permet de délivrer des débits constants et précis.
- L'analyse des réactifs ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) et des produits ( $\text{H}_2$ , CO) est réalisée régulièrement par des injections périodiques (chaque 30 min) par chromatographie en phase gazeuse (TCD) IGC121ML. Les temps de rétentions et les aires des pics intégrés sont donnés par un intégrateur calculeur **Schimadzu (CR8A) CHROMATOPAC**.
- Un piège à eau est placé à la sortie du réacteur afin de retenir la vapeur d'eau.
- La mesure de débit du mélange réactionnel est effectuée par un débitmètre à bulle de savon à la sortie du chromatographe.

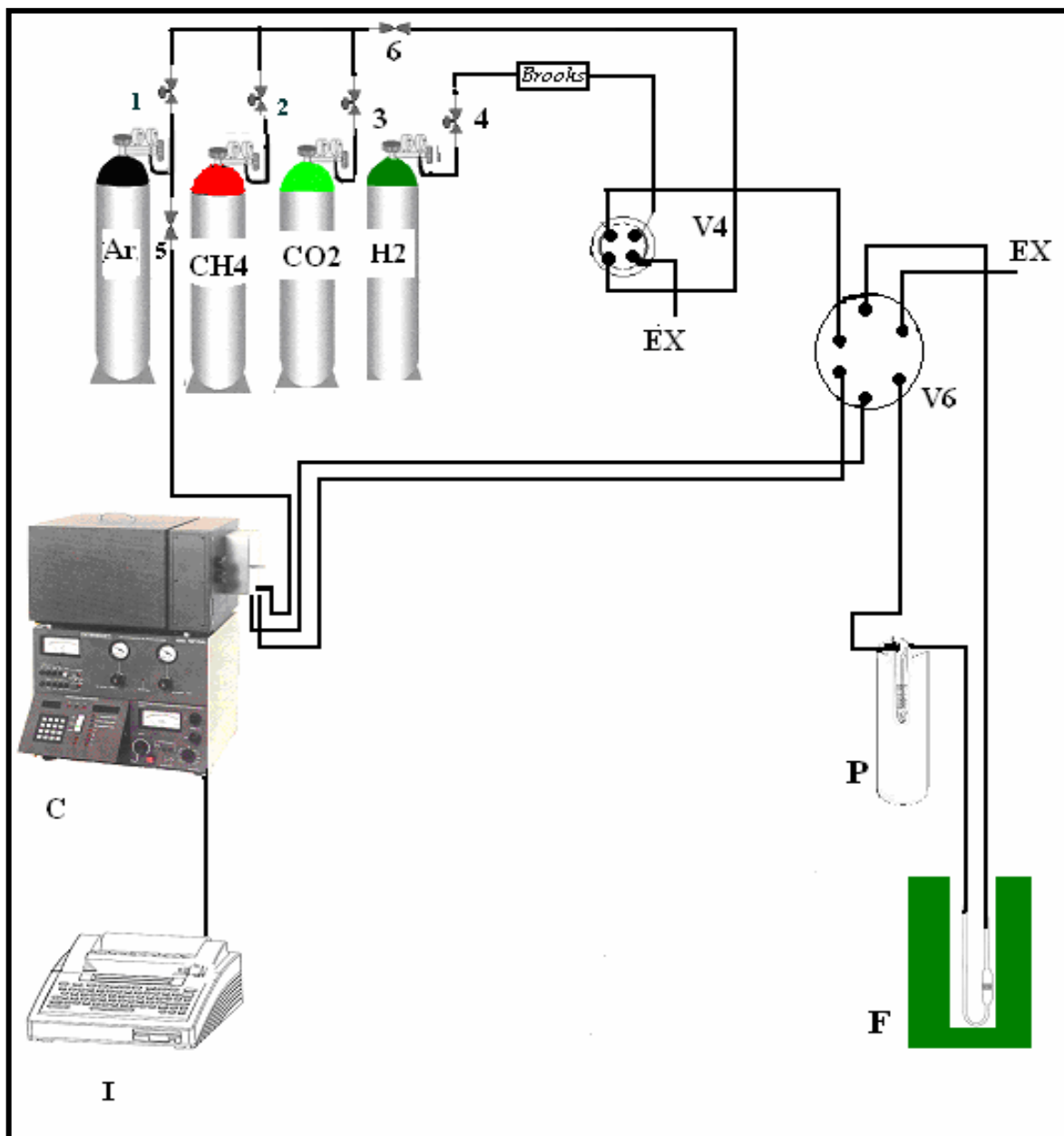


Figure-4 : Montage expérimental du test catalytique.

I : Intégrateur

V<sub>6</sub> : Vanne à six voies

V<sub>4</sub> : Vanne à quatre voies

1, 2, 3 et 4 : Vannes d'arrêt

P : Piège à l'eau

R : Réacteur

5, 6 : Micro vannes

C : Chromatographe

F : Four

EX: Voie à l'extérieur

## B. LES ELEMENTS DU TEST CATALYTIQUE

Le test catalytique comprend plusieurs éléments dont :

### 1. Four

Le four est un cylindre vertical muni d'un régulateur de température de type Carbolite. Il permet d'obtenir des températures élevées nécessaires pour le déroulement de la réaction de reformage sec du méthane. La température de la réaction est déterminée grâce à un thermocouple disposé au niveau du lit catalytique dans le four.

### 2. Réacteur

Le réacteur est un tube en quartz, en forme U, disposé verticalement à l'intérieur du four, et comporte un fritté dont le rôle est de porter la charge catalytique (figure-5).

L'une des extrémités du réacteur permet l'entrée du mélange réactionnel, l'autre extrémité, le renvoie vers l'analyse par chromatographie en le faisant passer par un piège à eau.

### 3. Piège à eau

C'est un tube en verre plongé dans un vase Dewar contenant de la glace. Il sert à condenser les vapeurs d'eau à la sortie du réacteur. IL est représenté sur la figure-6.

### 4. Débitmètre brooks

Un régulateur de débit type BROOKS (*MODEL 5878*) est destiné à régler le débit d'hydrogène de la réduction.

### 5. Débitmètre à bulles de savon

IL permet de mesurer le temps de passage d'un volume donné de gaz.

### 6. Cordons chauffants

Leur rôle est de maintenir les conduits à une température suffisamment élevée afin d'éviter la condensation des gaz.

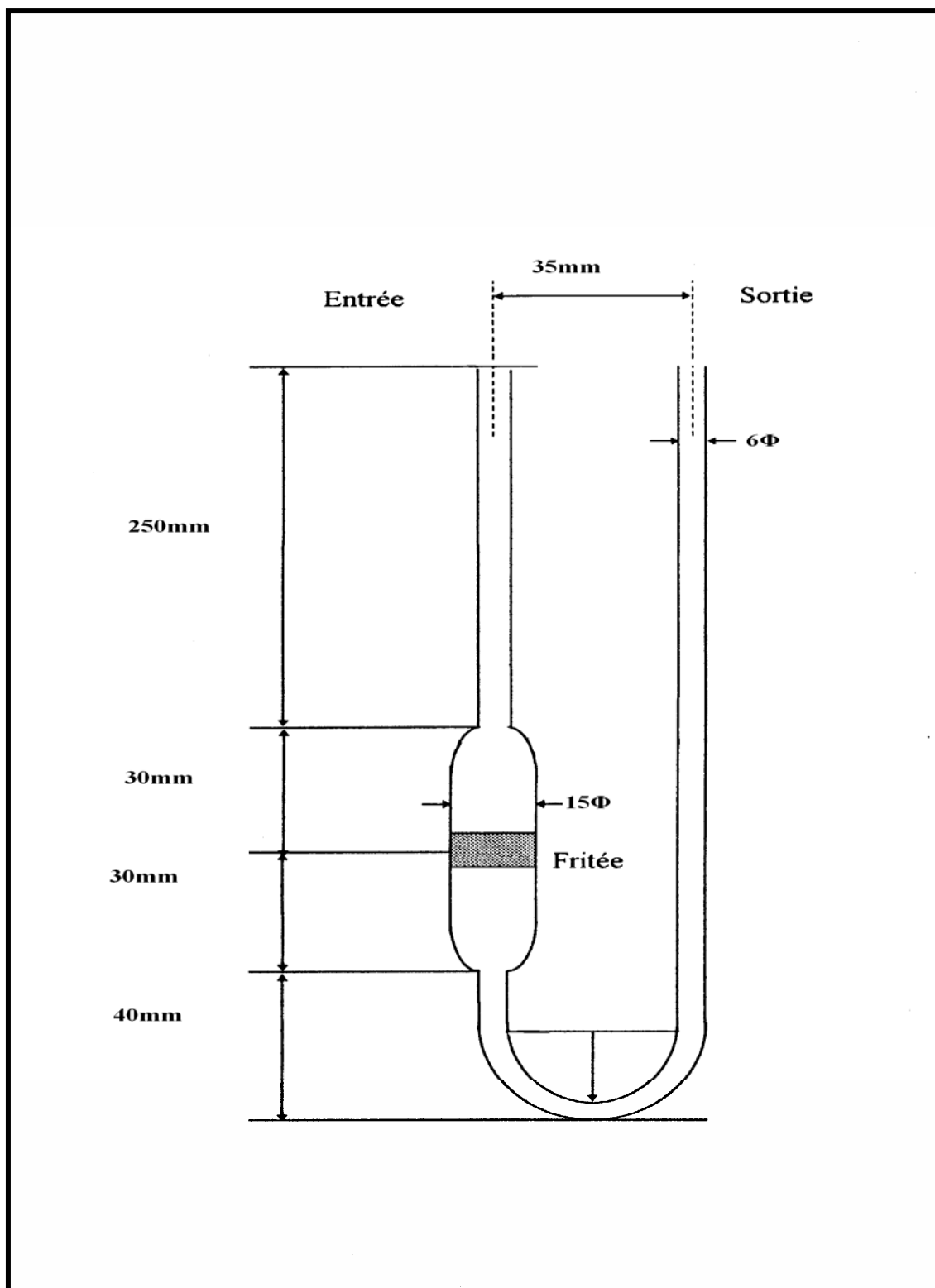


Figure-5 : Schéma du réacteur en quartz à lit catalytique fixe.

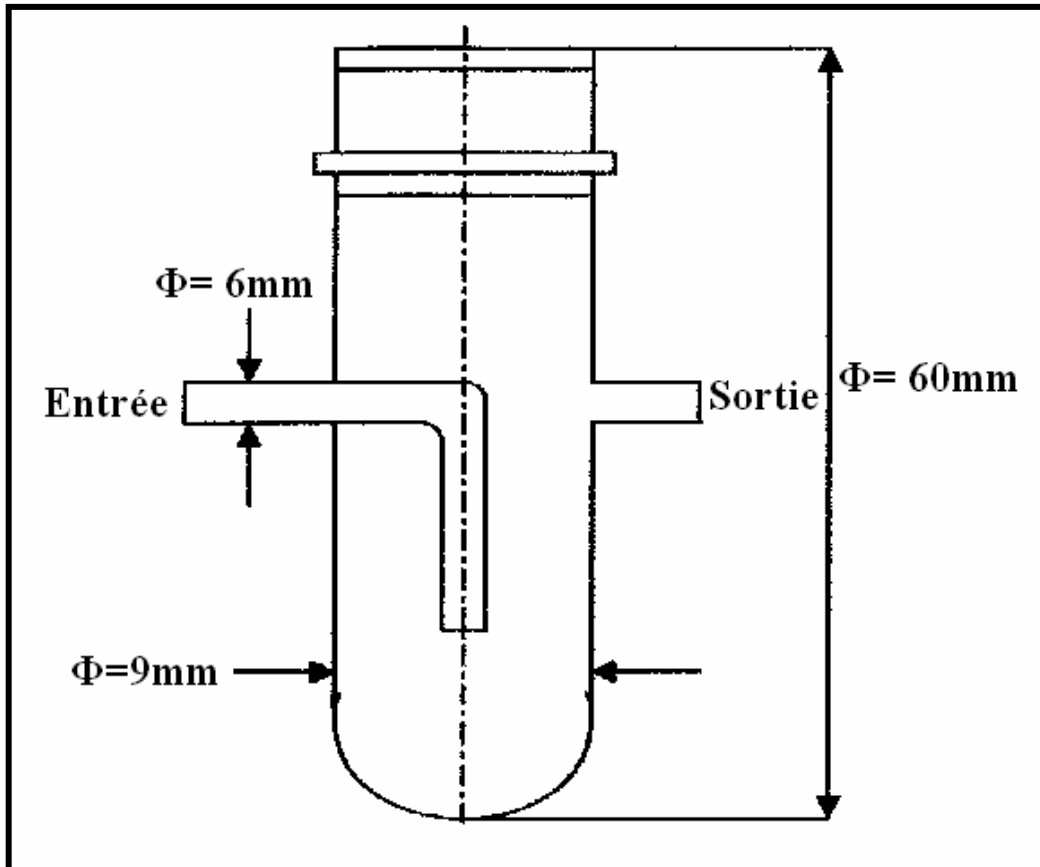


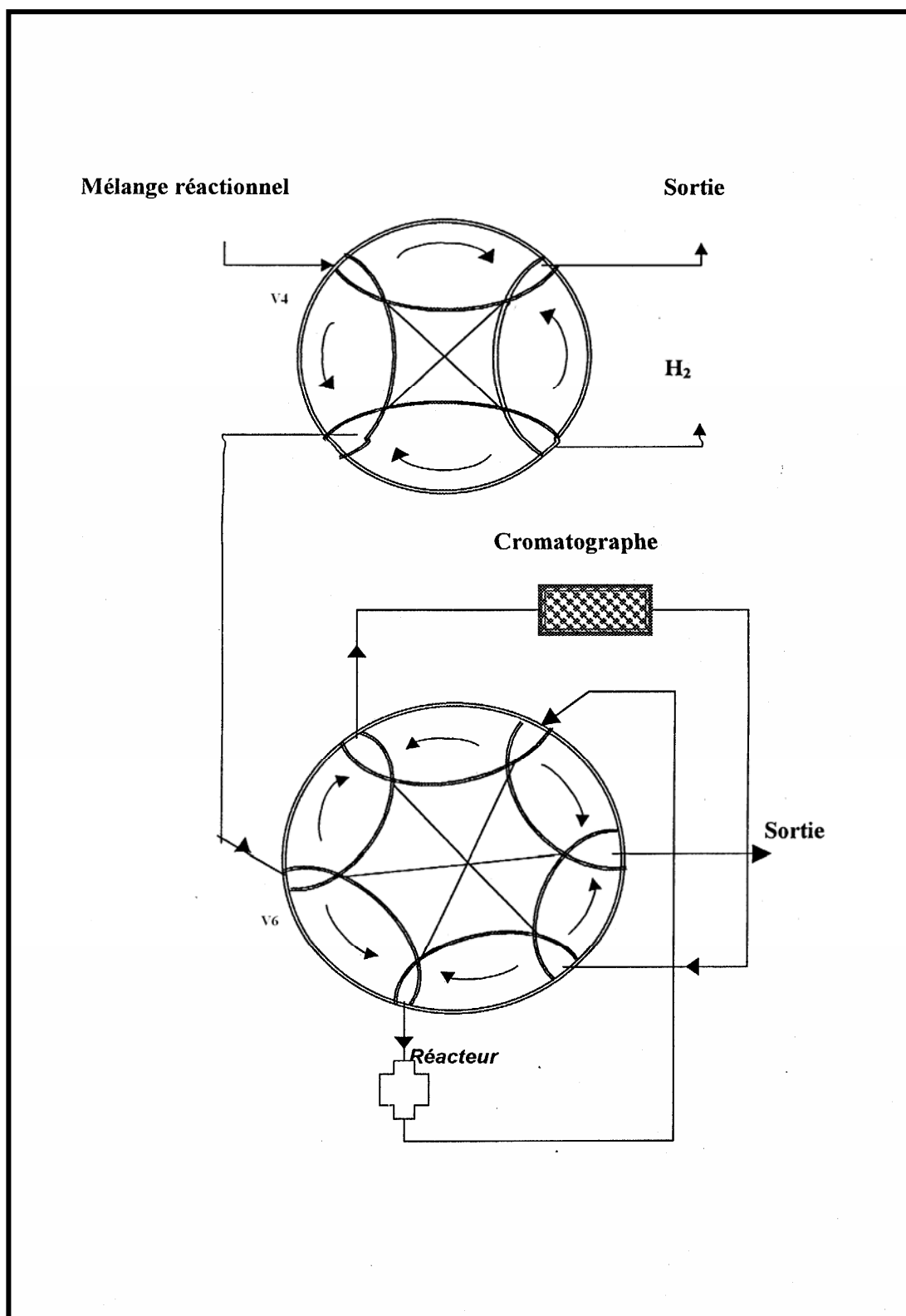
Figure-6 : Schéma du piège à eau.

### 7. Vanne à quatre voies ( $V_4$ )

Elle permet d'envoyer soit le gaz de réduction, soit le mélange réactionnel vers le réacteur (figure-7).

### 8. Vanne à six vies ( $V_6$ )

Cette vanne permet l'orientation du mélange réactionnel soit vers le chromatographe d'analyse puis le réacteur, soit directement vers le réacteur puis le chromatographe (figure-7).

Figure-7 : Fonctionnement des vannes  $V_6$  et  $V_4$ .

### C. METHODOLOGIE D'ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

L'analyse du mélange gazeux avant et après la réaction est effectuée par chromatographie en phase gazeuse.

La séparation des produits est effectuée sur une colonne en acier inoxydable de deux mètres de longueur, contenant une phase de type carboxeive.

Un chromatographe type *IGCI21ML* (TCD) est utilisé. Le gaz vecteur étant l'argon. Toutes les expériences ont été réalisées à pression atmosphérique.

Les conditions d'analyse opératoires du chromatographe sont [3]:

*Température de four* = 100°C.

*Température de l'injecteur* = 100°C

*Température de détecteur* = 100 °C

*Température des accessoires* = 70 °C

#### Analyse qualitative

Les réactifs et produits de la réaction sont identifiés par comparaison des temps de rétention à ceux des produits étalonnés au préalable comme le montre le tableau-1.

**Tableau-1 : Le temps de rétention des produits et réactifs selon l'étalonnage.**

Mélange étalon	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Temps de rétention (min)	3,30	1,70	7,20	1,20

Nous donnons un exemple de chromatogramme (figure-8) obtenu en injectant un mélange gazeux de composition connue.

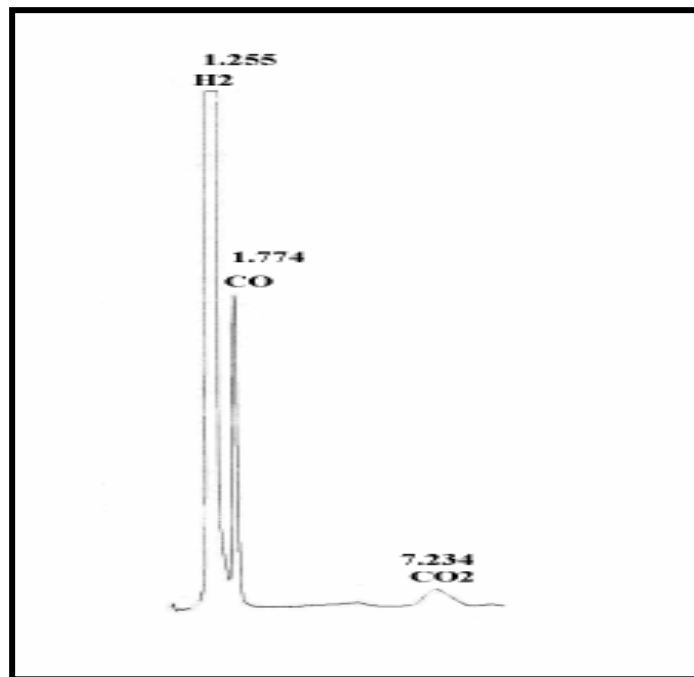


Figure-8 : Chromatogramme du mélange étalon.

### Analyse quantitative

L'analyse quantitative des produits et réactifs est effectuée via les coefficients de réponse déterminés au préalable par un étalonnage (Eq. 1).

Le facteur de réponse  $K_{fi}$  est, par définition la réponse du chromatographe *vis-à-vis* du composé « i ». Nous le calculons par la relation suivante :

$$K_{fi} = (X_i / S_i) \cdot 10^4 \quad (\text{Eq.1})$$

Où :

$X_i$ : pourcentage molaire du composé « i » dans le mélange étalon.

$S_i$ : la surface du pic du composé « i » donnée par l'intégration.

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

**Tableau-2: Composition du mélange étalon et facteurs de réponse.**

Mélange etalon	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Composition (%)	10,00	15,40	5,98	78,67
Temps de rétention	3,92	1,73	7,22	1,21
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 « by-passant » le réacteur. A titre comparatif, deux exemples de chromatogrammes sont donnés. L'un donné après test à blanc (figure-9-A), et l'autre après passage par le réacteur (figure-9-B).

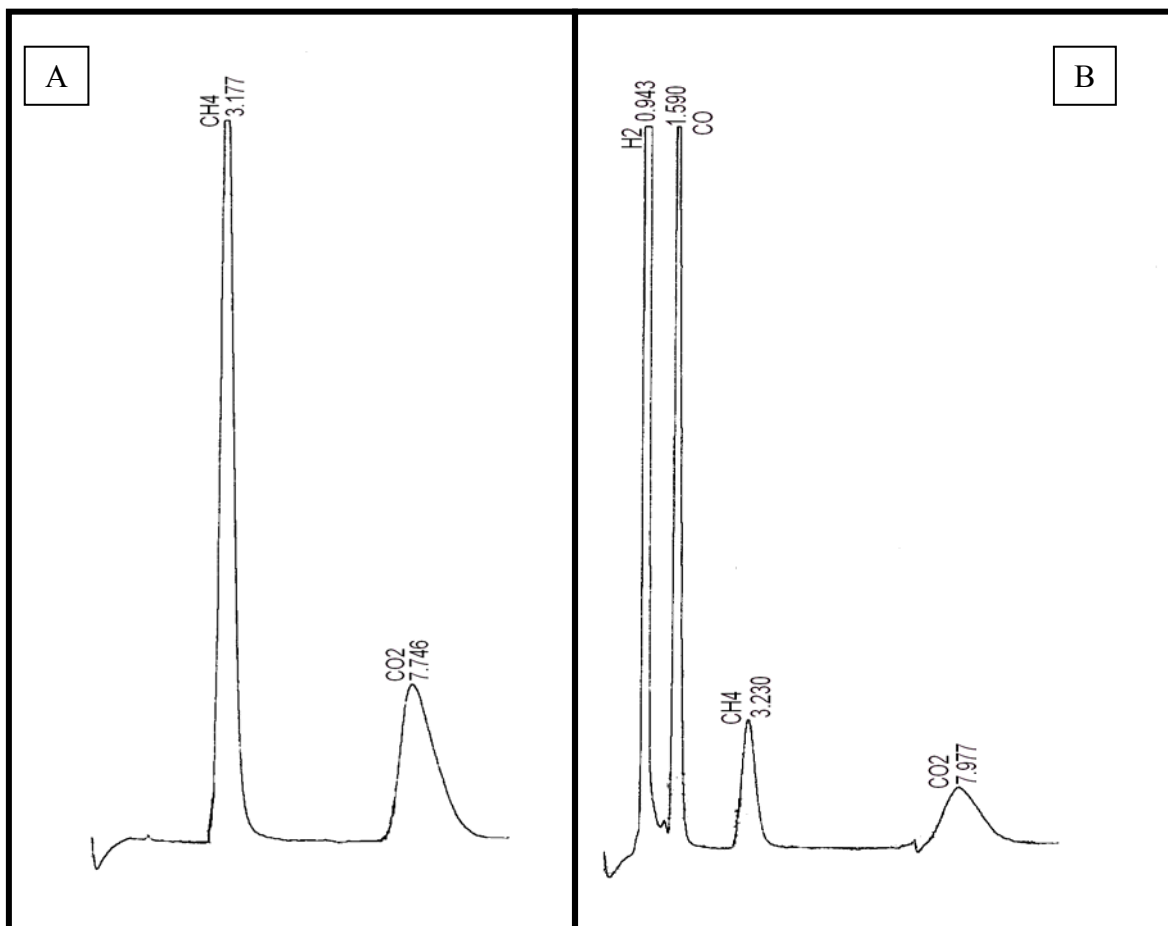


Figure-9 : Exemples de chromatogrammes du mélange réactionnel avant test catalytique (A) et après test catalytique (B).

#### D. MISE EN NOEUVRE DU TEST CATALYTIQUE

**a. Activation du catalyseur**

L'étape d'activation du catalyseur est très importante pour sa réactivité. L'activation de celui-ci est effectuée par réduction sous hydrogène, selon un débit de 1,2 L/h, à la pression atmosphérique pendant 12 h.

**b. Réaction catalytique**

Après réduction insitu du catalyseur, la température du four est maintenue à la température de la réaction, et l'hydrogène gaz de la réduction est remplacé par le mélange réactionnel ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) à l'aide de la vanne à quatre voies ( $V_4$ ). Le débit et la composition du mélange réactionnel sont ajustés au préalable et les réactifs et produits sont envoyés par la vanne à six voies ( $V_6$ ) vers le chromatographe pour l'analyse.

**c. Estimation des compositions des réactifs et produits**

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

$$X_i (\%) = S_i \cdot Kf_i \cdot 10^{-4} \quad (\text{Eq.2})$$

Avec :

$X_i$  : Composition du composé ( i ).

$S_i$  : Surface du pic correspondant au composé ( i ), donnée par l'intégrateur.

$Kf_i$  : Facteur de réponse du composé ( i ).

**d. Estimation de l'activité catalytique**

La comparaison des performances catalytiques est effectuée via le calcul des conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  (Eq.3 ) que nous notons ici TTGi, ainsi que la productivité en gaz de synthèse ou encore n CO ( Eq.4 ) . Les bilans de carbone sont estimés via (Eq.5).

$$\text{TTG}_i(\%) = \frac{D^e \cdot X_i^e - D^s \cdot X_i^s}{D^e \cdot X_i^e} \quad (\text{Eq.3})$$

**e. Estimation de la productivité de CO (nCO)**

La productivité en monoxyde de carbone est estimée par la relation suivante :

$$n_{\text{CO}} \text{ (mol/h.g)} = \frac{X^{\text{S}}_{\text{CO}} \cdot D^{\text{S}}}{22.4 \cdot m_{\text{cat}}} \quad (\text{Eq.4})$$

Avec:

$n_{\text{CO}}$  : Donnée en mole/h.g.

$X^{\text{S}}_{\text{CO}}$  : Composition du monoxyde de carbone.

$m_{\text{cat}}$  : Masse de l'échantillon (0,1g).

#### f. Estimation des bilans théoriques des produits carbonés

Ce bilan permet de donner l'ordre de grandeur de dépôt de coke formé lors de la réaction  $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ , cette perte en carbone est estimée par l'expression suivante :

$$X_{\text{C}} \text{ (\%)} = \frac{D^{\text{S}} \cdot (X^{\text{S}}_{\text{CH}_4} + X^{\text{S}}_{\text{CO}_2} + X^{\text{S}}_{\text{CO}}) \cdot 100}{D^{\text{e}} \cdot (X^{\text{e}}_{\text{CH}_4} + X^{\text{e}}_{\text{CO}_2})} \quad (\text{Eq.5})$$

Avec :

$D^{\text{S}}$  : Débit de l'effluent à la sortie du réacteur.

$D^{\text{e}}$  : Débit de l'effluent à l'entrée du réacteur.

$X^{\text{S}}_{\text{CH}_4}$ ,  $X^{\text{S}}_{\text{CO}_2}$ ,  $X^{\text{S}}_{\text{CO}}$  : Composition volumique à la sortie du réacteur.

$X^{\text{e}}_{\text{CH}_4}$ ,  $X^{\text{e}}_{\text{CO}_2}$  : Composition volumique à l'entrée du réacteur.

#### g. Estimation de la sélectivité en gaz de synthèse

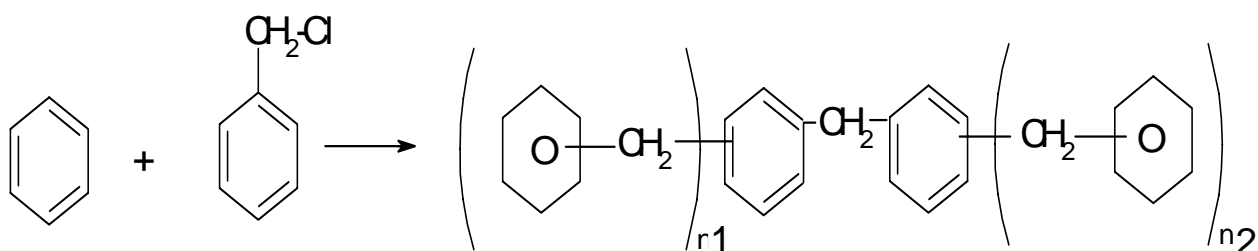
La sélectivité en gaz de synthèse est estimée par le rapport  $H_2 / CO$ .

## **B/ LA REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE**

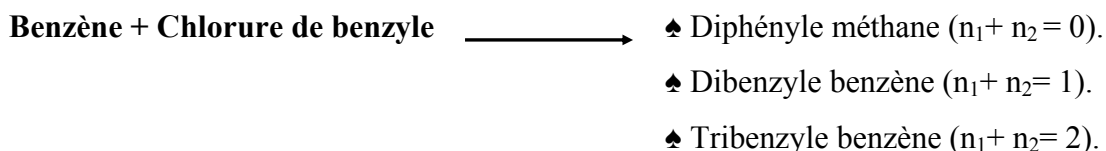
### **a. Appareillage**

La réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle est réalisée, à la pression atmosphérique, dans un ballon tri-colles. Nous chauffons le mélange réactionnel jusqu'à la température de réaction, et nous introduisons le catalyseur dans le réacteur. Nous notons ensuite le temps de départ  $t^0$ . A chaque 20 min, nous prélevons 1 $\mu$ l de la solution par une seringue. La solution est analysée par un chromatographe (au niveau du centre de recherche CRAPC-USTHB).

La réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle est la suivante :



Où :  $n_1$  et  $n_2$  valent 0,1 ou 2 et  $n_1 + n_2$  est inférieur ou égal à 3.



Pour corriger les erreurs de calcul, nous avons utilisé un étalon interne. Dans notre cas, nous utilisons le pentadécane vu que sa température d'ébullition est proche de celle du chlorure de benzyle.

Le rapport molaire utilisé dans les tests catalytiques est :

Benzène/ Chlorure de benzyle = 15,0.

Chlorure de benzyle / pentadécane = 2,0.

### b. Dispositif d'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse

Nous avons adopté la chromatographie en phase gazeuse pour séparer et analyser nos mélanges gazeux. Pour cela nous avons utilisé :

- Un chromatographe **G.C.H.P 6890**, équipé d'un détecteur de type **FID**, fonctionnant en isotherme et ayant comme gaz vecteur azote.
- La colonne utilisée est de type **HP5MS**, non polaire de faible sélectivité, cette phase tend à séparer les composés selon leur point d'ébullition (température : 50 à 325°C).
- Un logiciel type Enhanced Chemstation G170 BA Version B.01.00, Copyright-© Hewlett-Packard 1989-1998 qui présente et calcule les surfaces des pics des composés gazeux.

### c. Etalonnage chromatographique

#### 1. Condition d'analyse du chromatographe FID

Les conditions opératoires [4] sont présentées dans le tableau-3.

*Tableau-3 : Conditions d'analyses chromatographiques.*

<b>Colonne capillaire</b>	- HP5MS. - Non polaire. - Sépare les produits selon leur point d'ébullition.
<b>Température initiale de la colonne</b>	140 °C
<b>Température finale de la colonne</b>	280°C
<b>Température du détecteur</b>	300°C
<b>Temps initial</b>	0 min
<b>Temps final</b>	20 min

#### 2. Analyse qualitative

➤ **Détermination des temps de rétention des gaz analysés**

Les réactifs et produits de la réaction sont identifiés par comparaison des temps de rétention à ceux des produits étalonnés au préalable.

Le tableau-4 rapporte les temps de rétention  $t_R$  des produits et des réactifs de la réaction, obtenu sur FID.

**Tableau-4 : Temps de rétention des produits et réactifs (FID).**

Réactifs	benzène (B <sub>Z</sub> )	Chlorure de benzyle (ClB <sub>Z</sub> )	Pentadécane C <sub>15</sub>	Diphényle méthane (DPM)
$t_R$ (min)	2,14	2,67	2,43	6,5

### 3. Analyse quantitative

➤ **Calcul des facteurs de réponse  $K_{fi}$  des gaz analysés**

Le facteur de réponse d'un composé « i » est la réponse du chromatographe (FID dans notre cas) vis-à-vis de ce composé. On a déterminé le facteur de réponse de chaque élément contenu dans nos mélanges réactionnels et produits (tableau-5) en effectuant des étalonnages à l'aide de bouteille étalons.

**Tableau-5 : Les Valeurs de facteurs de réponse des réactifs et produits d'après étalonnage.**

Elément	$K_{fi}$
B <sub>Z</sub>	720247
ClB <sub>Z</sub>	955815
C <sub>15</sub>	822249
DPM	1413825

### 4. Mise en œuvre du test catalytique

➤ **Activation du catalyseur**

L'activation du catalyseur consiste en une calcination sous air (2 L /h) à la pression atmosphérique pendant 3h à 300°C (5°C/ min). Ce prétraitement a pour but de désorber l'eau et les carbonates qui se seraient adsorbés à la surface du catalyseur.

**5. Formules de calcul utilisées :**

➤ **Estimation de la conversion du chlorure de benzyle**

La conversion du chlorure de benzyle est estimée par la formule suivante :

$$\text{Conv}_{\text{CIBz}} = (\text{S}_{0\text{CIBz}} - \text{S}_{\text{f CIBz}}) / (\text{S}_{0\text{ CIBz}}).$$

Avec :

$$\text{S}_{0\text{CIBz}} (\text{corrigée}) = (\text{S}_{\text{CIBz}})_0 / (\text{S}_{\text{étalon}}).$$

$$\text{S}_{\text{f CIBz}} (\text{corrigée}) = (\text{S}_{\text{CIBz}}) / (\text{S}_{\text{étalon}}).$$

➤ **Estimation de la sélectivité**

La sélectivité en diphényle méthane de carbone est estimée par la loi suivante :

$$\text{Sélectivité DPM} = ([\text{c}]_{\text{DPM formé}}) / \Delta [\text{c}]_{\text{CIBz disparu}}$$

Avec :

$$\Delta[\text{C}]_{\text{disparu}} = [\text{C}] \text{ en mole de CIBz initial} - [\text{C}] \text{ en mole de CIBz final.}$$

$$[\text{C}]_{\text{CIBz}} = \text{S}_{\text{corrigée de CIBz}} / \text{K}_{\text{f CIBz}}$$

$$[\text{C}]_{\text{CIDPM}} = \text{S}_{\text{corrigée de DPM}} / \text{K}_{\text{f DPM}}$$

$$\text{S}_{\text{corrigéeCIBz}} = \text{S}_{\text{CIBz}} \times (\text{S}_{\text{étalon}})_0 / (\text{S}_{\text{étalon}})_\text{f}$$

$$\text{S}_{\text{corrigée DPM}} = \text{S}_{\text{DPM}} \times (\text{S}_{\text{étalon}})_0 / (\text{S}_{\text{étalon}})_\text{f}$$

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]-F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari., *Catal. Today*, 11 (1991) 173.
- [2]-G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B.Venturelli. *Catal. Today* 41 (1998) 207.
- [3]-A. Boudjemaa. Mémoire de Magister «Production catalytique de l'hydrogène à partir de la réaction de conversion gaz à l'eau. Application en photocatalyse sur FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>», (U.S.T.H.B, 2006).
- [4]-K. Bachari. Thèse de Doctorat, « Synthèse et caractérisation des matériaux catalytiques et leurs applications en catalyse hétérogène», (U.S.T.H.B, 2005).

# *Chapitre III*

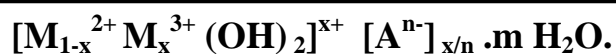
## *Préparations et Caractérisation des catalyseurs*



## INTRODUCTION

Le catalyseur résulte en général d'un enchaînement complexe d'étapes unitaires au cours desquelles à la fois, la texture, la structure, la composition massique et superficielle et le degré d'oxydation des métaux, seront susceptibles d'évoluer de façon non contrôlée. Il importe alors, de fixer les paramètres opératoires de chaque étape unitaire de la préparation des systèmes catalytiques.

Nos matériaux sont des hydroxydes doubles lamellaires des cations  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$ . La structure est basée sur un empilement de feuillets de composition  $M(OH)_2$ , analogue à ceux de la brucite  $Mg(OH)_2$  [1]. La substitution des ions divalents  $Mg^{2+}$  par d'autres cations divalents ou trivalents est conditionnée par la valeur des rayons ioniques des ions  $M^{2+}$  et  $M^{3+}$  (qui doivent être proches de  $0,65 \text{ \AA}$ , valeur correspondant aux ions  $Mg^{2+}$ ) [1]. La neutralité électrique de la structure est assurée par un espace inter-feuillet contenant des entités anioniques solvatées par des molécules d'eau [1,2,3]. La formule générale de la structure hydrotalcite est :



## I. PREPARATION DES CATALYSEURS

### 1. CHOIX DE LA METHODE DE PREPARATION

L'ensemble de nos systèmes catalytiques a été mis au point par la méthode de coprécipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse.

### 2. DESCRIPTION

Nos catalyseurs sont synthétisés par la méthode de coprécipitation à base d'une solution (A) de sels des cations  $M(II)$  et  $M(III)$  et d'une solution (B) de bicarbonates de sodium. Cette méthode a été choisie pour sa reproductibilité et la facilité de sa réalisation. Par ailleurs cette méthode de mise au point permet l'obtention de matériaux doubles lamellaires à caractère basique [1-3].

## 2.1. Réactifs

### ➤ Solution A

Sel de nitrates d'un métal divalent :  $M(II)(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

Sel de nitrates d'un métal trivalent :  $M(III)(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ .

Le tableau-1 regroupe les différentes solutions des cations utilisées pour la préparation des catalyseurs.

**Tableau-1 : Les produits constituant la solution A.**

Les sels de la solution A	Formules chimiques des sels	Origine	Pureté (%)
Nitrates de nickel	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	99,00
Nitrates de magnésium	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	99,00
Nitrates d'aluminium	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Fluka	98,00
Nitrates de cobalt	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Aldrich	97,00
Nitrates de lanthane	$La(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Aldrich	99,90
Nitrates de Fer	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Merck	97,00
Nitrates de Chrome	$Cr(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	98,00
Nitrates de Cuivre	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Merck	99,00

### ➤ Solution B

-Bicarbonates de sodium :  $Na_2CO_3$ .

-Hydroxydes de sodium :  $NaOH$ .

Pour tous les catalyseurs, nous avons utilisé la même solution alcaline B.

Le tableau-2 rassemble les caractéristiques de la solution alcaline B.

Tableau-2 : Les produits utilisés pour constituer la solution alcaline B.

	Formule chimique	Origine	Pureté (%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	Merck	99,00
Bicarbonate de sodium	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	99,50

## 2.2. Mode opératoire

La méthode de préparation consiste à ajouter la solution alcaline B, goutte à goutte, à la solution de sels cationiques de la solution A, à l'aide d'une pompe de façon à maintenir le pH à une valeur basique constante. L'ensemble est maintenu sous une agitation vigoureuse, jusqu'à l'obtention d'un précipité sous forme de gel (figure-1).

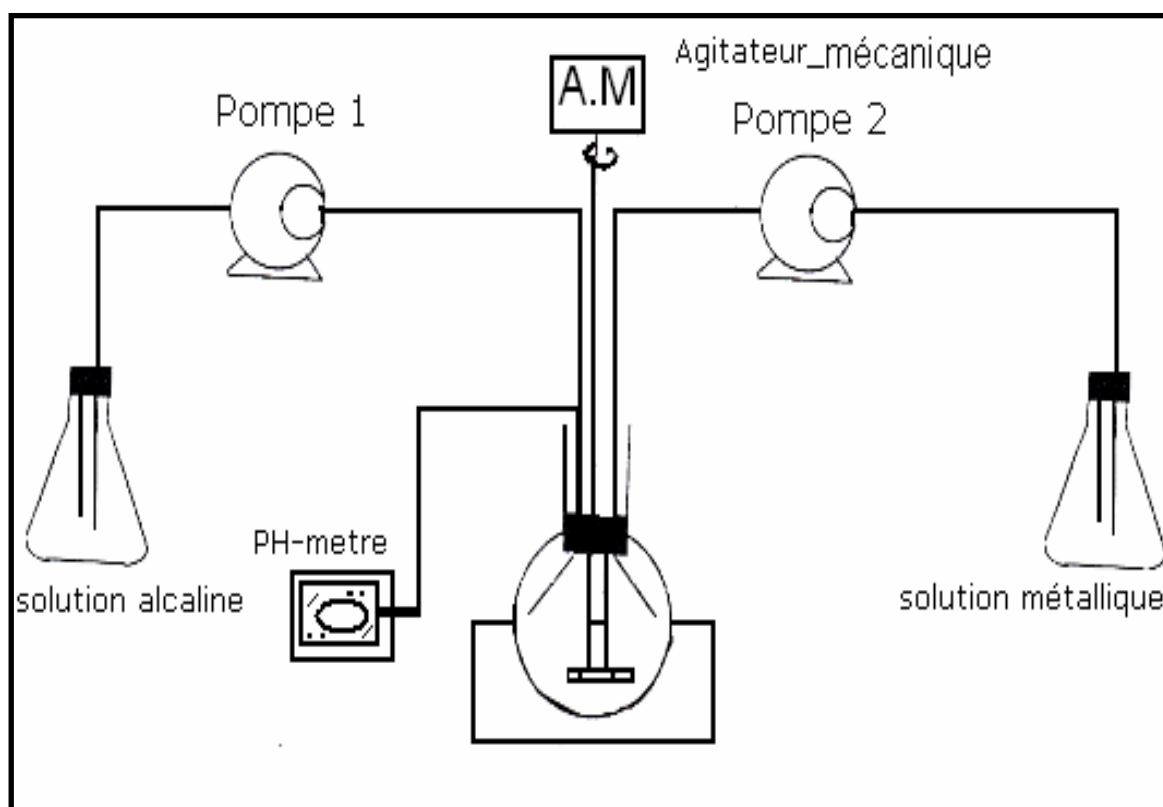


Figure-1 : Montage utilisé dans la préparation de l'hydrotalcite.

### **2.2.1. Lavage**

Le gel obtenu est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau bidistillée, afin d'éliminer les impuretés.

### **2.2.2. Le séchage**

Cette opération s'effectue dans une étuve, à une température de 80°C.

### **2.2.3. La calcination**

Cette opération se fait dans un four tubulaire dont les températures peuvent atteindre jusqu'à 1000°C. Chaque échantillon est calciné à 450°C sous air, pendant 6 h selon une vitesse de chauffe de 4°C/min.

### **2.2.4. La mise en forme**

Après la calcination, le catalyseur doit être mis en forme. Pour cela, les matériaux obtenus après calcination sont broyés puis tamisés de façon à avoir des grains de 0,16 mm de diamètre.

### **2.2.5. La nomenclature**

Les échantillons mis au point à la base des sels de cations M(II) (où M(II) = Ni, Cu, Cr Co, Mg) et M(III) (où M(III) = Al, Fe ou La) sont notés comme suit :

- Les catalyseurs non calciné : NiMgAl-HT, NiAl-HT, NiMgLa-HT, NiLa-HT, CoMgAl-HT et enfin, CoMgLa-HT etc...
- Les catalyseurs calcinés : NiMgAl-HTc, NiAl-HTc, NiMgLa-HTc, NiLa-HTc, CoMgAl-HTc et enfin, CoMgLa-HTc etc...

## **II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS**

### **1. ANALYSE CHIMIQUE ET SURFACE SPECIFIQUE**

L'analyse chimique des échantillons calcinés est déterminée par absorption atomique, après attaque du solide par HNO<sub>3</sub>. Cette méthode d'analyse nous permet de déterminer la teneur de chaque élément constituant le catalyseur ce qui pourrait nous conduire à une formulation chimique bien définie du système catalytique. Le tableau-3 regroupe les résultats de l'analyse chimique.

Tableau-3 : Analyse chimique et formules chimiques des catalyseurs synthétisés.

Catalyseurs	X	M <sup>2+</sup> / M <sup>3+</sup>	Formules chimiques	Surface Spécifique (BET) (m <sup>2</sup> /g)
NiMgAl-HTc	0,33	1,97	Ni <sub>0.2</sub> Mg <sub>0.45</sub> Al <sub>0.33</sub>	69
NiAl-HTc	0,29	2,40	Ni <sub>0.70</sub> Al <sub>0.29</sub>	68
CoMgAl-HTc	0,31	2,20	Co <sub>0.14</sub> Mg <sub>0.54</sub> Al <sub>0.31</sub>	---
NiLa	0,30	2,30	Ni <sub>0.69</sub> La <sub>0.30</sub>	61
NiMgLa	0,31	2,20	Ni <sub>0.13</sub> Mg <sub>0.55</sub> La <sub>0.31</sub>	---
CoMgLa	0,31	2,20	Co <sub>0.11</sub> Mg <sub>0.57</sub> La <sub>0.31</sub>	---

Il ressort de ce tableau que le rapport expérimentale ( $M^{2+}/ M^{3+} = 2$ ) est proche du rapport théorique escompté au départ. D'autres parts, les valeurs de x obtenues sont comprises entre 0,29 et 0,33 correspondant aux valeurs optimales d'une bonne cristallisation de la structure hydrotalcite comme le démontre la littérature dans de nombreux travaux [4,5].

Le tableau-3 regroupe aussi les valeurs des surfaces spécifiques. Nous constatons que les surfaces spécifiques de nos solides après calcination sont d'un même ordre de grandeur.

## 2. DIFFRACTION DE RAYONS X

L'analyse radiocristallographique des échantillons a été effectuée dans un goniomètre de poudre vertical dans le but de mettre en évidence les différentes phases susceptibles de composer nos matériaux. Cette technique a été utilisée aussi bien en présence d'échantillons calcinés que non calcinés.

*a/ Echantillons non calcinés*

Les diffractogrammes de Rayon X des différents échantillons non calcinés sont représentés sur les figures-2-5.

Les spectres de diffraction X obtenus ont montré une moyenne cristallinité des hydroxydes doubles lamellaires. Dans le cas de ce type de matériaux non calcinés, deux types de pics principaux importants permettent l'identification de la structure double lamellaire de l'hydrotalcite. Ces pics sont effectivement retrouvés sur les spectres des échantillons :

*-Des pics intenses, aigus et symétriques* : (003), (006), (110) et (113).

*-Des pics larges asymétriques* : (012), (015) et (018).

Ces deux types de pics constituent une référence ou une empreinte de la charpente de l'hydrotalcite typique appelée aussi « brucite ». Les hydrotalcites non calcinées sont d'ailleurs considérées aussi comme « composés isomorphes » de la brucite, car celle-ci pourrait être obtenue par un simple remplacement des cation  $Mg^{2+}$  et  $Al^{3+}$  par d'autres cations divalent et trivalent dans la matrice de la brucite, tel que  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$  et/ou  $La^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  [6,7].

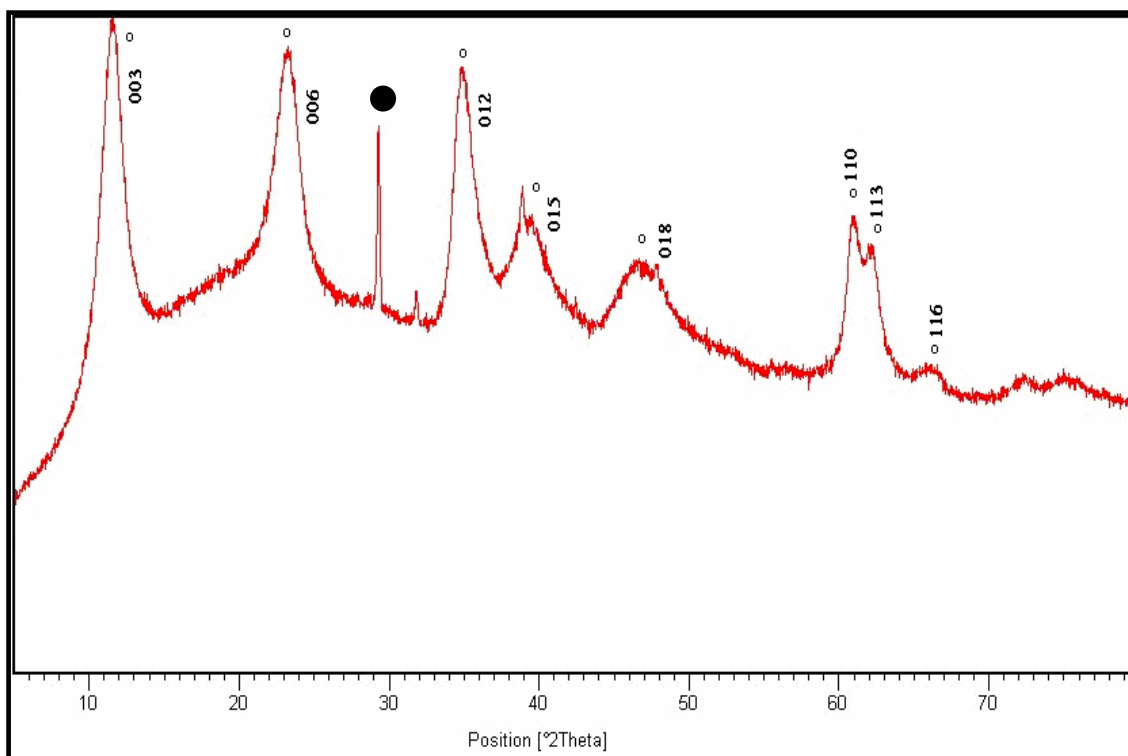


Figure-2 : Diffractogramme de Rayon X de l'échantillon NiMgAl-HT non calciné.  
○ Phase hydrotalcite. ● Al(OH)<sub>3</sub>.

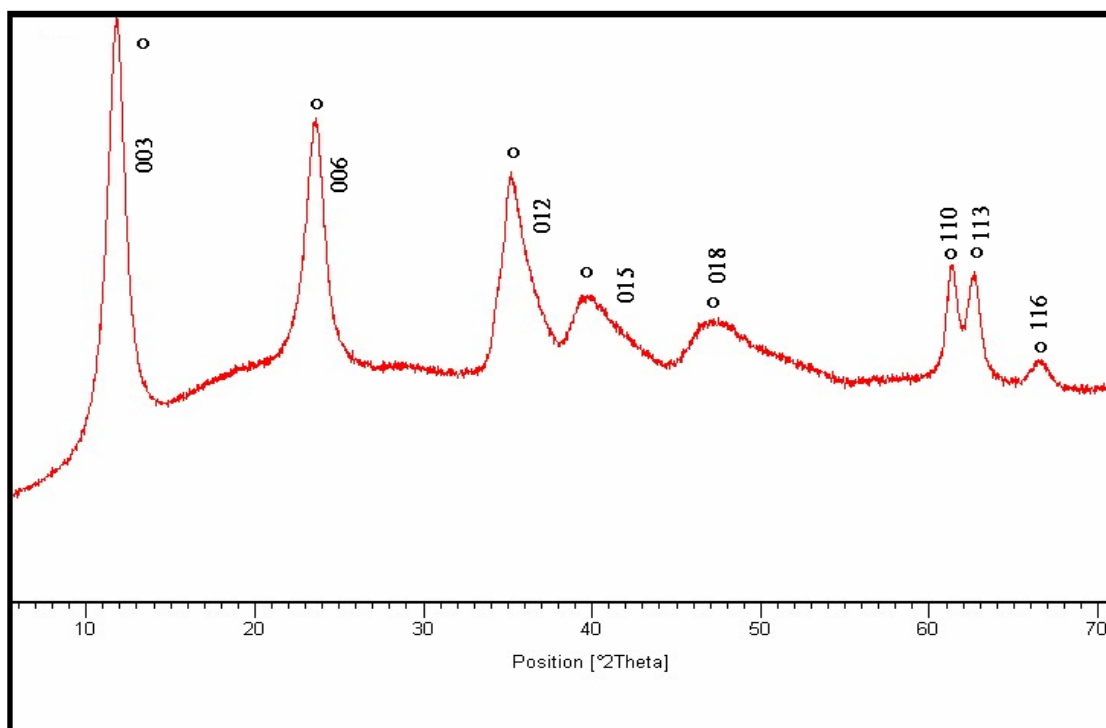


Figure-3 : Diffractogramme de Rayon X de l'échantillon NiAl-HT non calciné.  
○ Phase hydrotalcites.

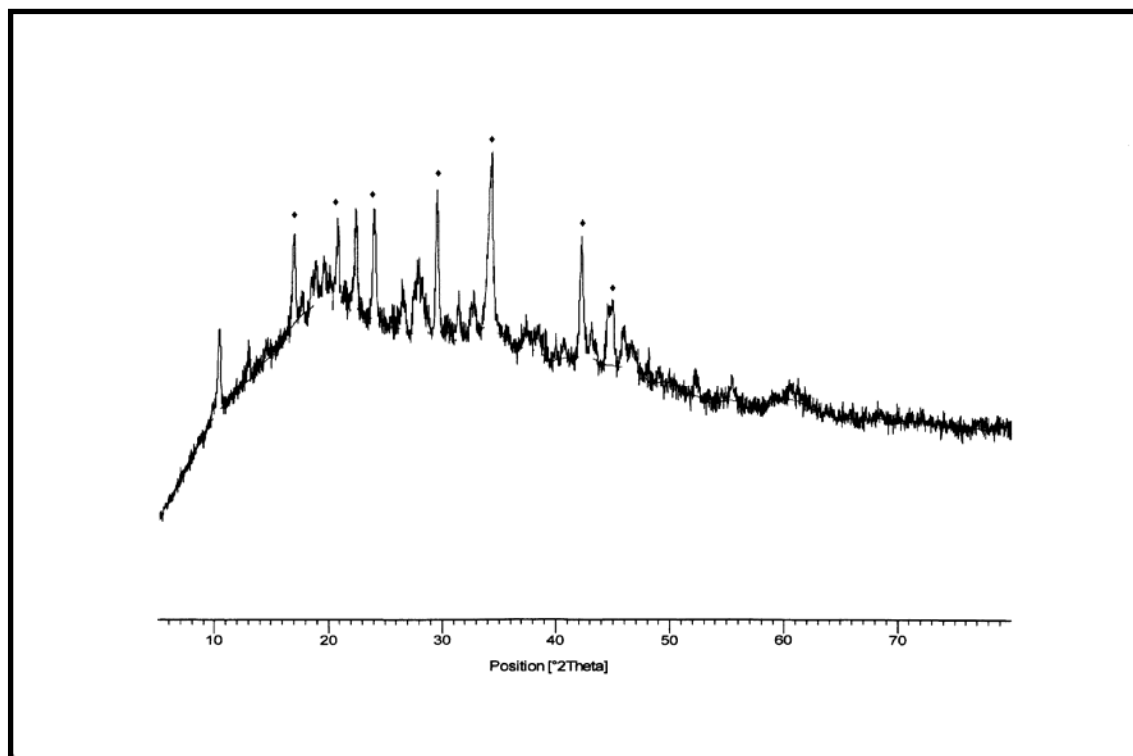


Figure-4 : Diffractogramme de Rayon X de l'échantillon NiLa non calciné.  
◆  $M(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_m \cdot y \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ni}, \text{La}$ ).

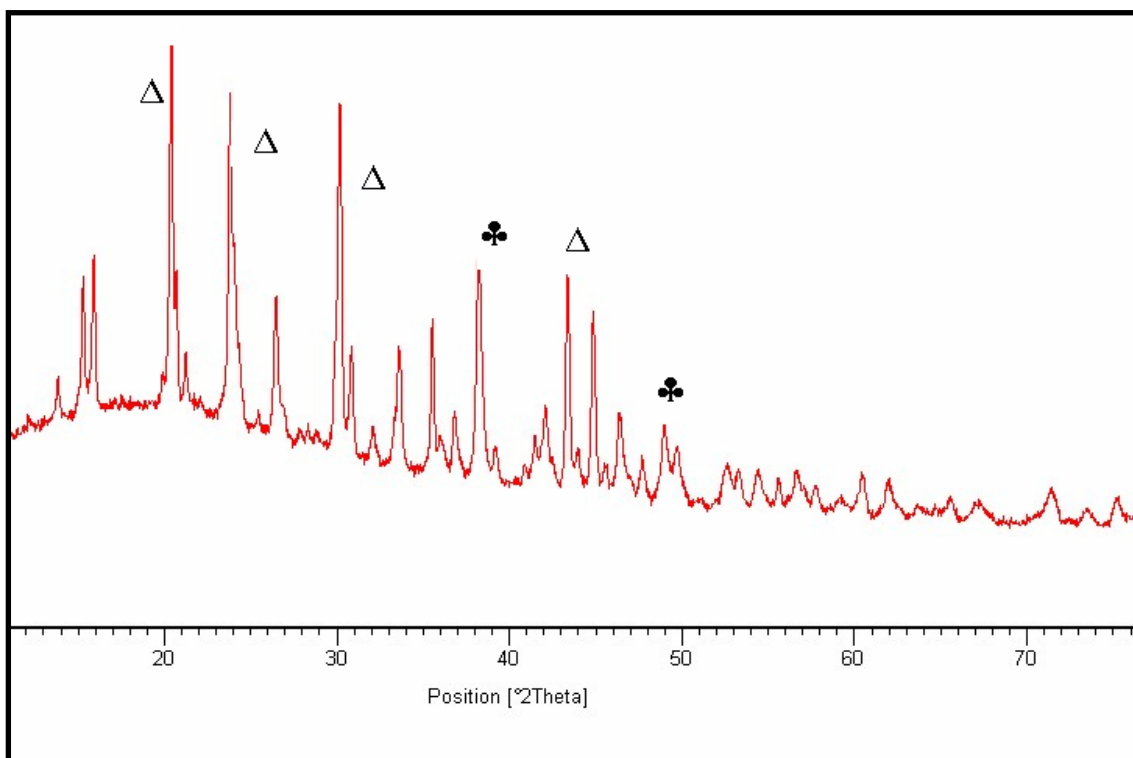


Figure-5: Diffractogramme de Rayon X de l'échantillon CoMgLa non calciné.  
Δ  $M(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_m \cdot y \text{H}_2\text{O}$ , ( $M = \text{Co}, \text{Mg}, \text{La}$ ), ♣  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Nous pouvons donc confirmer suite à cette étude, que la structure de l'hydrotalcite est obtenue dans la majorité des cas à l'exception des échantillons au La, nous supposons que la grande taille du rayon  $La^{3+}$  a fait en sorte que la structure ne soit pas obtenue comme le montre la figure-4 effectivement, l'obtention de la structure typique de l'hydrotalcite est néanmoins limitée par la nature des cations M(II) et M(III) et leur dimension. Les cations M(III) les plus fréquents qui satisfaisent la structure double lamellaire seraient ceux, dont le rayon ionique varie entre  $0,50 \text{ \AA}$  (Al) et  $0,69 \text{ \AA}$  (Cr), et pour les cations M(II) le rayon ionique varie entre  $0,65 \text{ \AA}$  (Mg) et  $0,80 \text{ \AA}$  (Mn) [8,9].

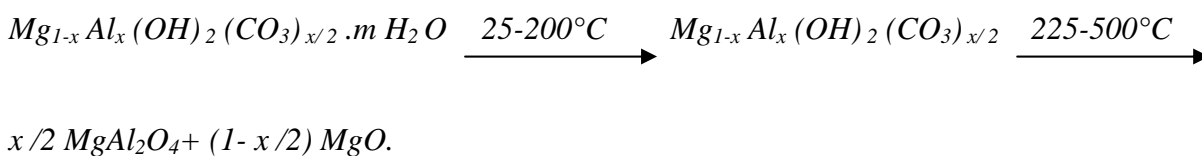
***b/ Echantillons calcinés***

La littérature a longuement rapporté la grande influence du traitement thermique et son impact sur la structure à double lamellaire [1, 2,10,11]. Nous présentons ici, quelques exemples de spectres de diffraction de rayons-X enregistrés dans le cas de certains échantillons après leur calcination (figures-6-9). La littérature a montré que la disparition de la structure des hydrotalcites commence quand la température dépasse  $200^\circ\text{C}$  [12].

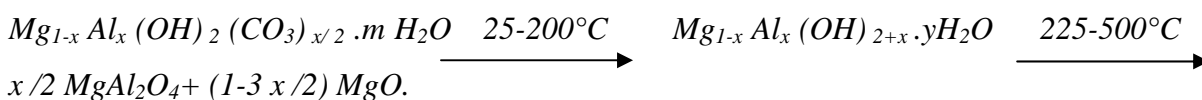
La calcination de l'hydrotalcite conduit à une déshydratation puis à déshydroxylation suivie d'une décarboxylation dans le cas où les anions inter-feuillets sont des carbonates. Cette dernière opération s'accompagne de l'effondrement de la structure lamellaire suivie de la diminution de la distance inter- lamellaire.

De nombreux travaux ont rapporté l'évolution de la structure double lamellaire en fonction du traitement thermique [13].

Nous les résumons dans la série d'équations suivantes :

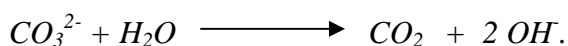


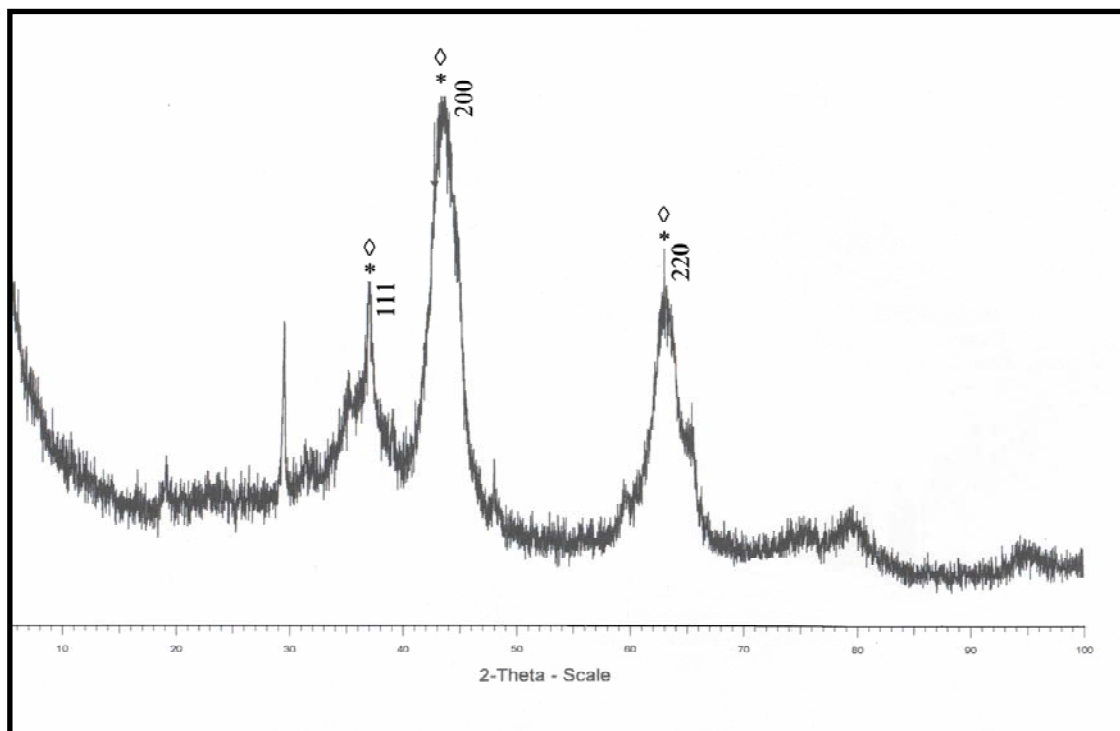
Par ailleurs, Kanezaki [13], a proposé une étape de décomposition des hydrotalcites :



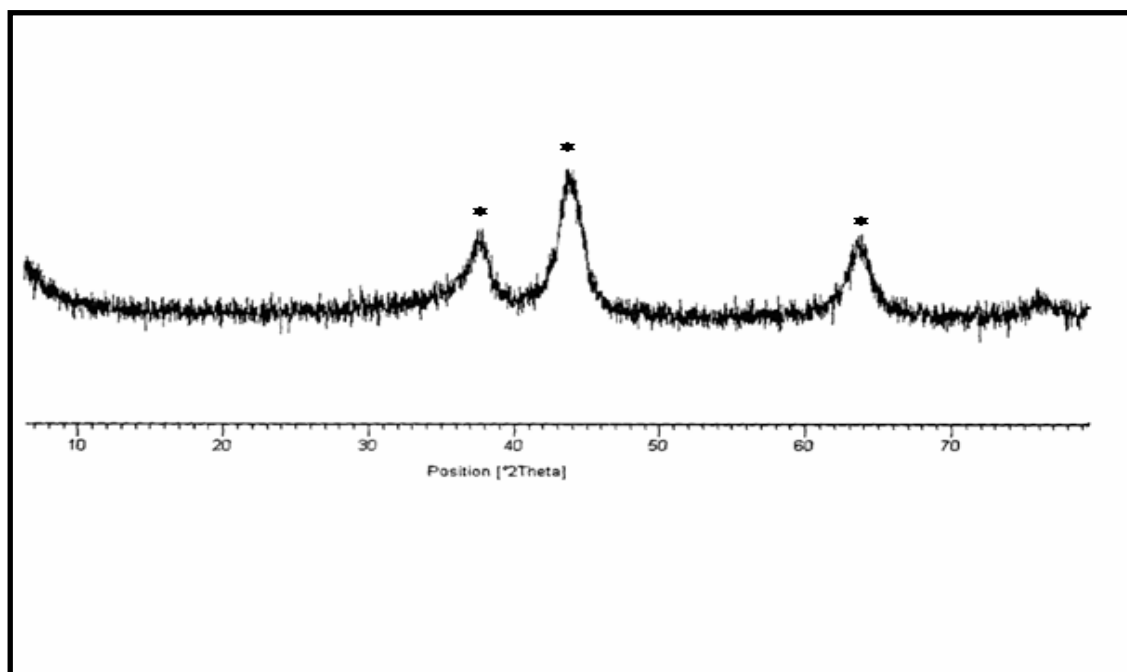
Où :  $y = m - x/2$ .

Ceci explique que le phénomène de la décarboxylation s'effectue est en premier lieu selon le schéma suivant :





Figures-6 : Diffractogramme de Rayon X de l'échantillon NiMgAl-HTc calciné à 450°C. ◊ MgO, \* NiO



Figures-7 : Diffractogramme de Rayon X de l'échantillon NiAl-HTc calciné à 450°C. \* NiO

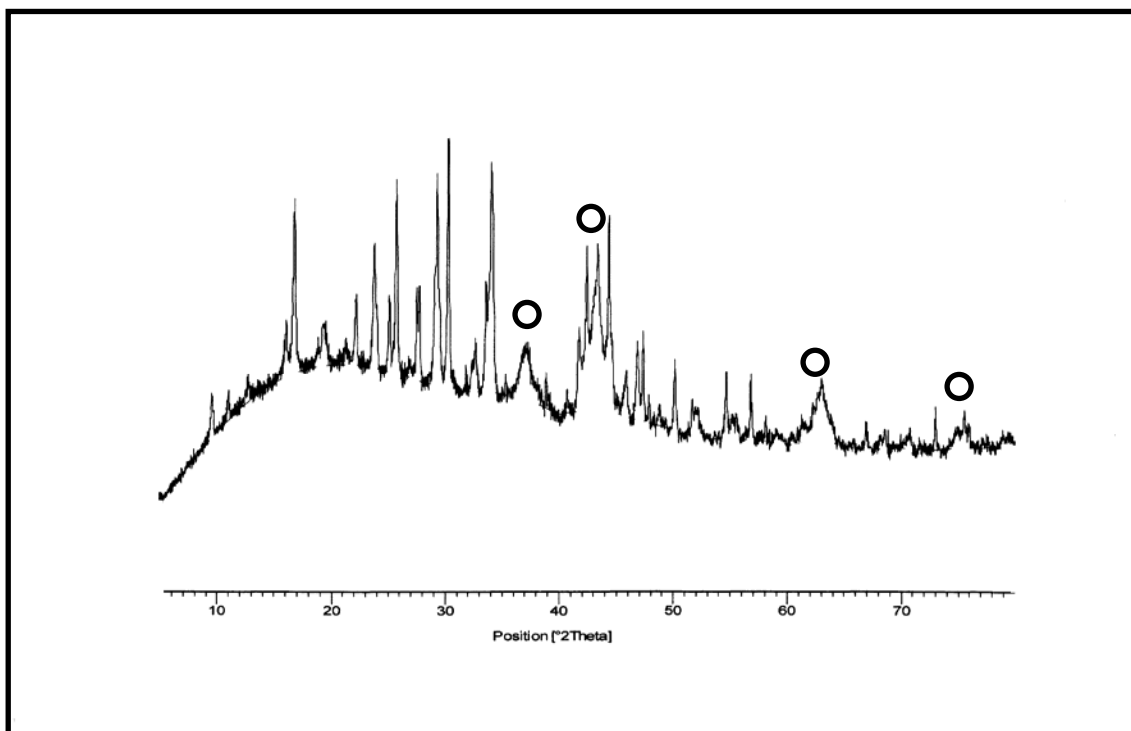


Figure-8 : Diffractogramme de Rayon X de l'échantillon NiLa calciné à 450°C.  
 ○ NiO.

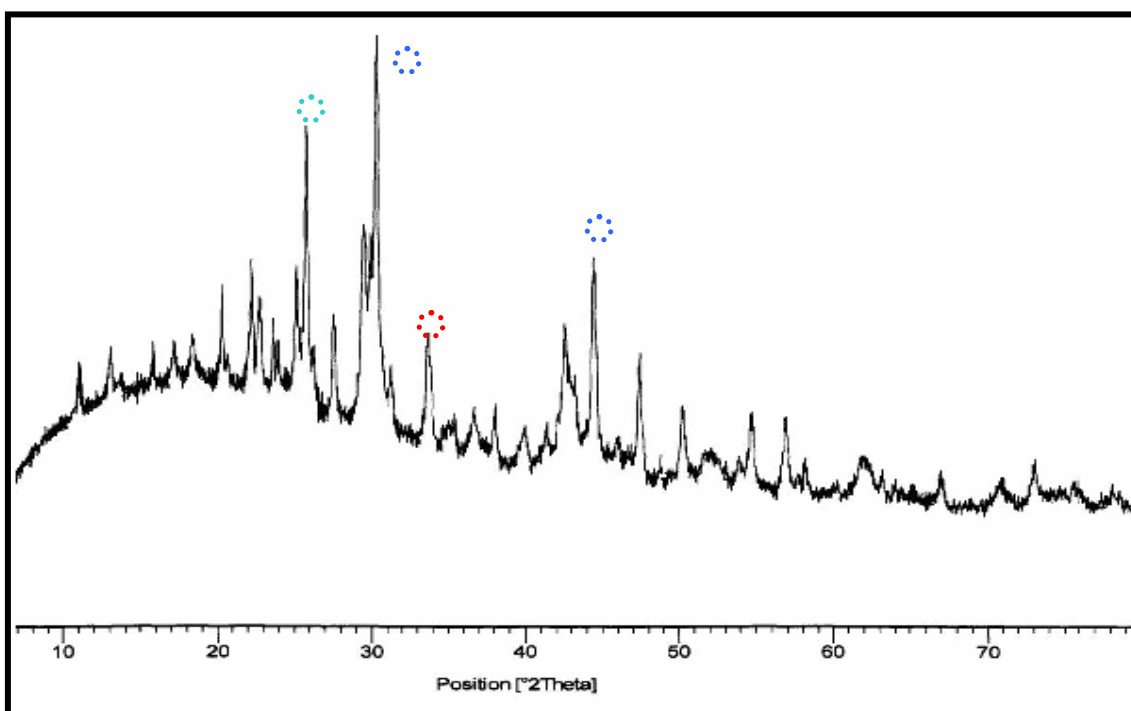


Figure-9: Diffractogramme de Rayon X de l'échantillons CoMgLa calciné à 450°C.  
 ● La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ● MgO, ● Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (FTIR)

C'est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les espèces chimiques présentes à la surface des catalyseurs, comme elle peut permettre la compréhension des phénomènes et mécanismes réactionnels qui régissent la transformation de ces espèces.

Ainsi, nos échantillons sont examinés par spectroscopie infrarouge, dans un domaine de vibration allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ ).

#### *a) Echantillons non calcinés*

Nous donnons à titre d'exemples, des spectres infrarouge des échantillons NiMgAl-HT, NiAl-HT et CoMgAl-HT et leurs homologues à de la série MgLa sur les figures-10 et 11 respectivement.

Nous constatons d'une manière générale, que les spectres révèlent le même type de bandes de vibration sur l'ensemble des échantillons examinés, à savoir, une large bande de vibration au voisinage de 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$  que nous pouvons attribuer aux groupements hydroxydes (OH) de la charpente hydrotalcite et aux molécules d'eau intercalées et/ou physisorbées.

La bande de vibration observée au voisinage de 1623-1630  $\text{cm}^{-1}$  pourrait caractériser la présence de groupements hydroxydes des molécules d'eau intercalés. Par ailleurs, la bande de vibration observée vers 1350-1400  $\text{cm}^{-1}$ , serait associée aux carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  de symétrie  $D_{3h}$  (symétrie plane) comme l'a rapporté la littérature [ 8,9,14].

Par ailleurs, les bandes de vibrations observées aux basses valeurs (1000  $\text{cm}^{-1}$ ) sont caractéristiques au mode de vibration M-O [4,5,14].

#### *b) Echantillons calcinés*

Le traitement thermique de nos matériaux conduit à la modification partielle ou totale (selon la température et la nature du traitement thermique) de la structure de l'hydrotalcite comme l'a montré l'analyse par DRX des échantillons calcinés. L'analyse par spectroscopie infrarouge des échantillons calcinés révèle aussi ces mêmes modifications. Ainsi, après calcination à 450°C, il se produit essentiellement, une déshydratation et décarboxylation qui pourraient être partielle ou totale comme le montre les figures -12 et 13.

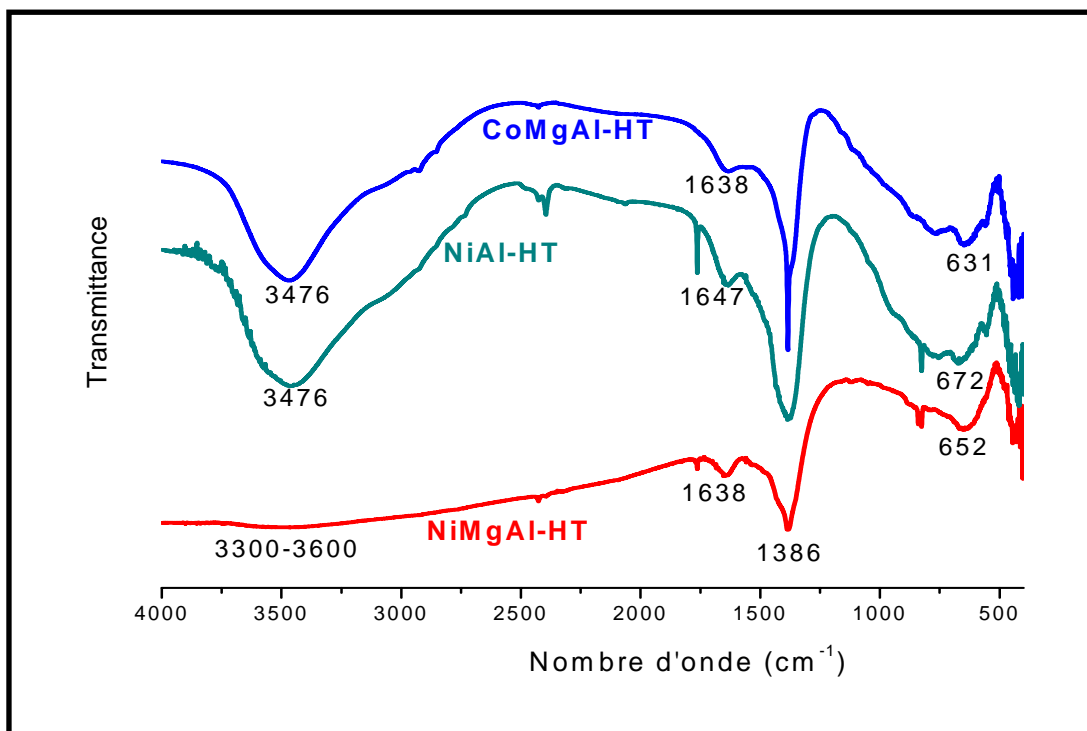


Figure-10 : Spectres Infrarouge des échantillons à base de l’hydrotaalcite MgAl-HT non calcinés

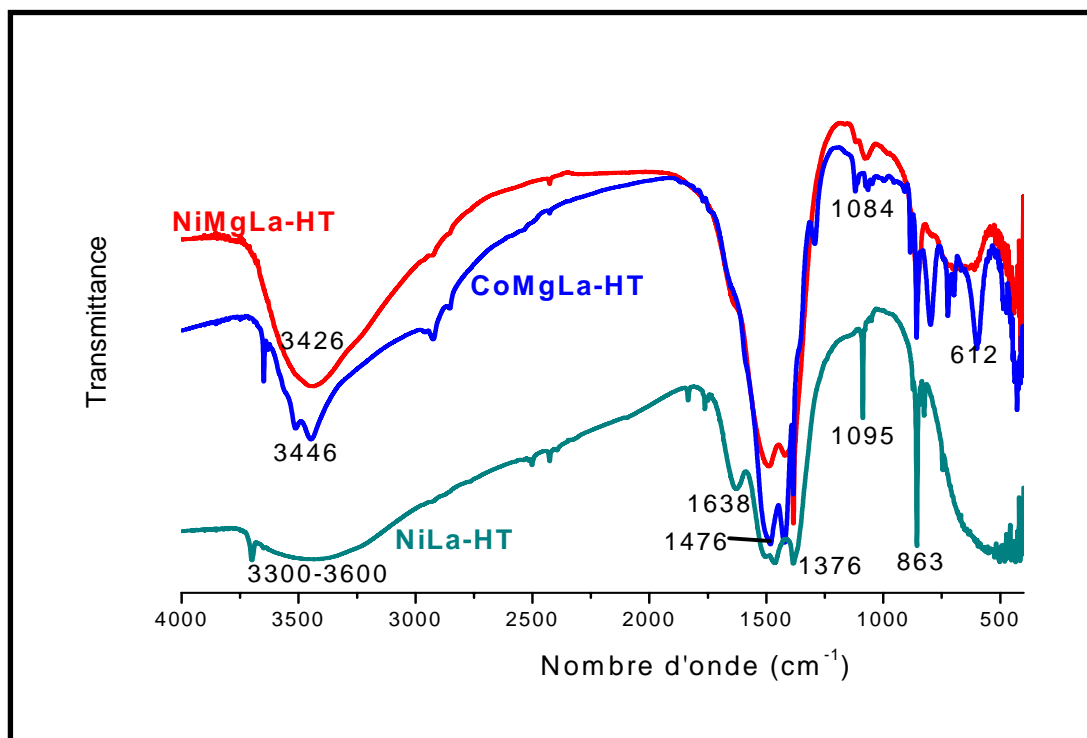


Figure-11 : Spectres Infrarouge des échantillons de la série MgLa non calcinés

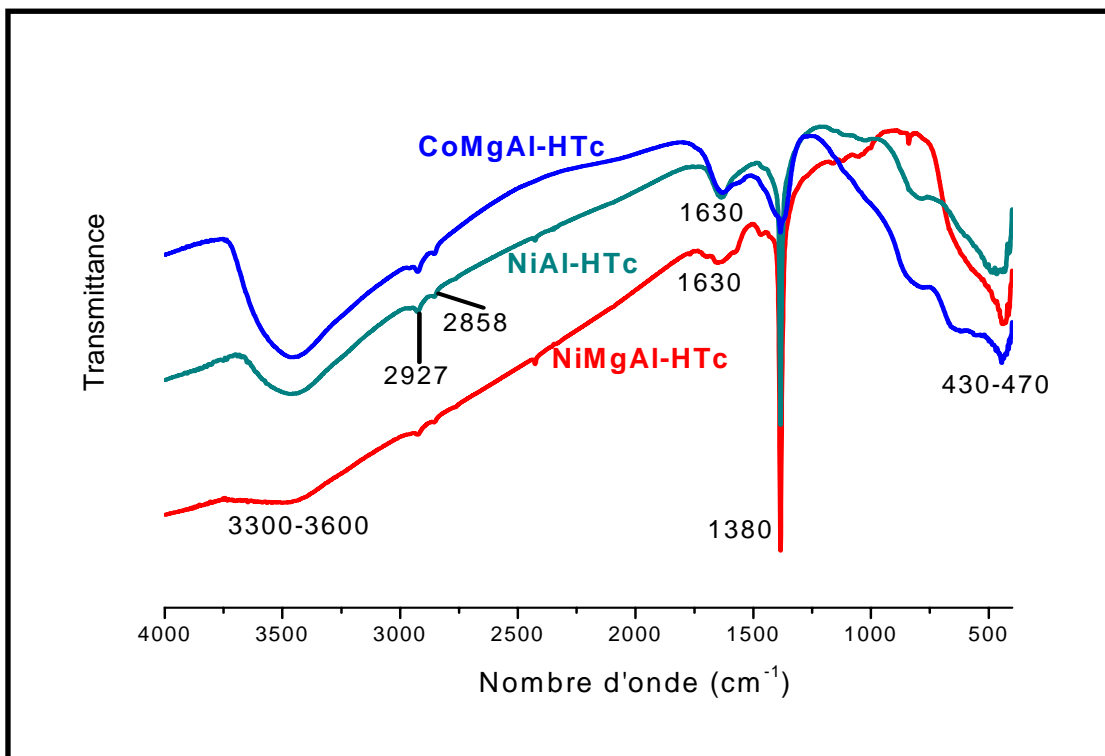


Figure-12 : Spectres Infrarouge des échantillons à base de l’hydrocalcite MgAl-HTc calcinés à 450°C

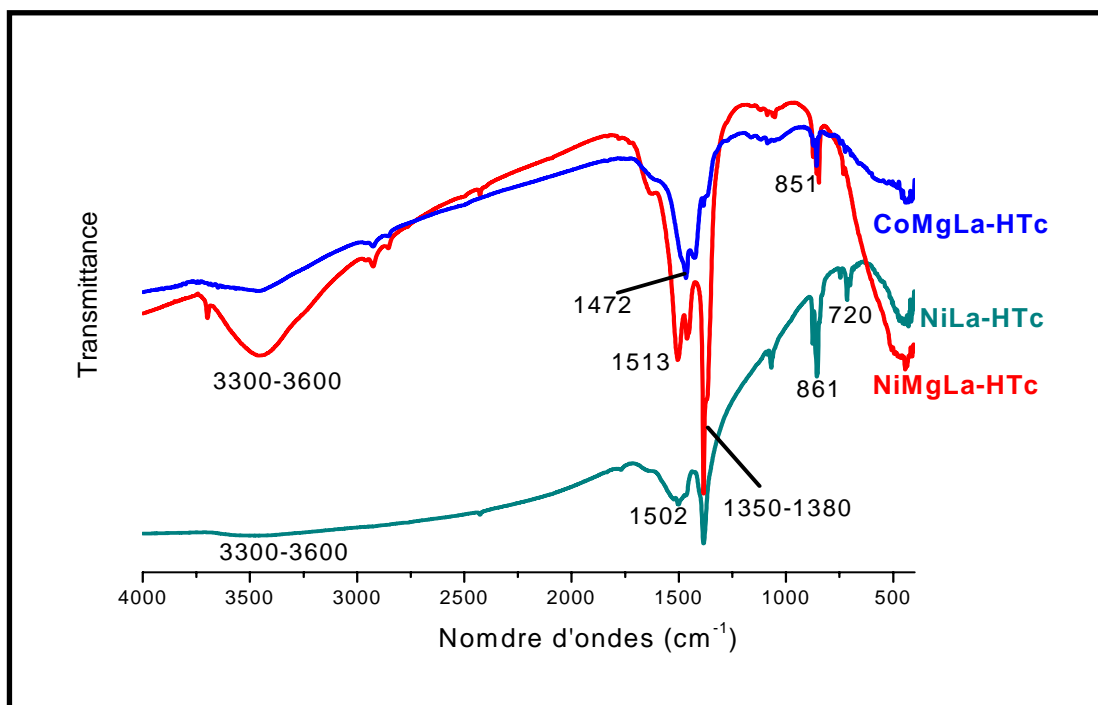
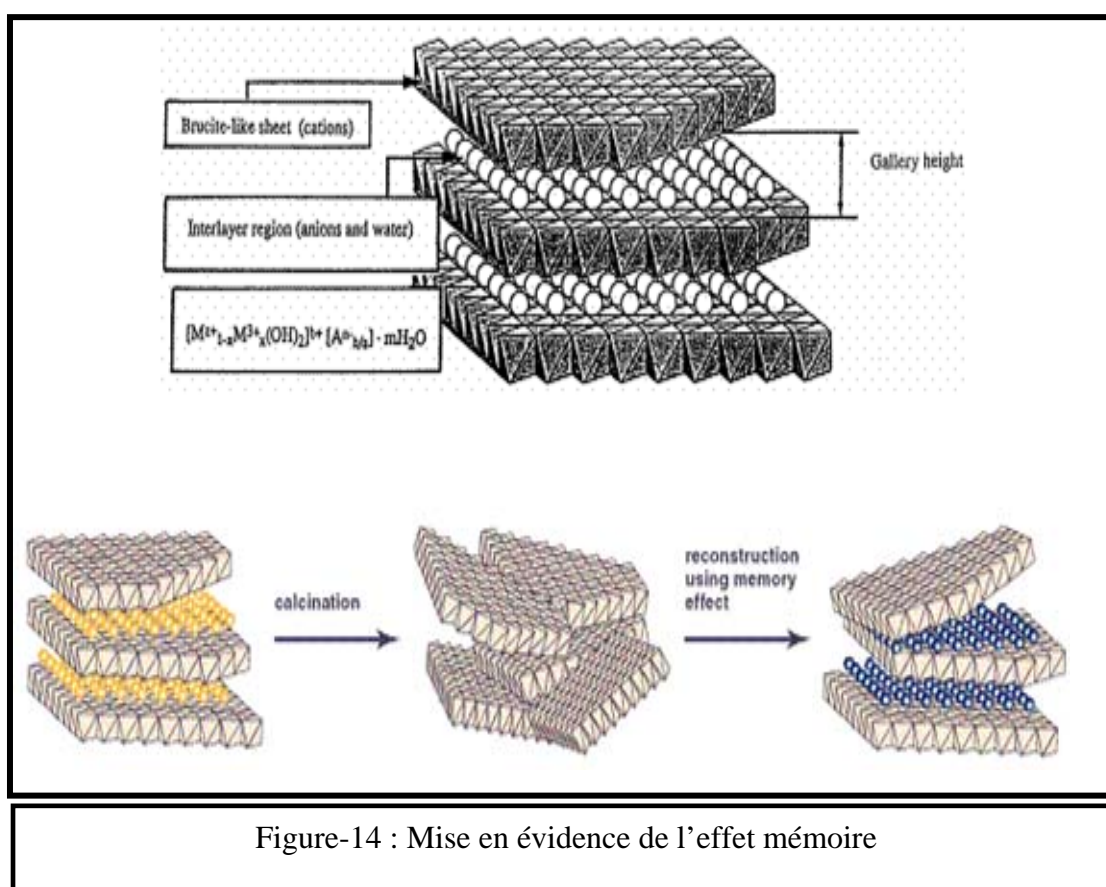


Figure-13 : Spectres Infrarouge des échantillons de la série MgLa calcinés à 450°C.

Comme le montre ces figures, les résultats obtenus lors de cette étude dans le cas des échantillons calcinés et non calcinés semblent analogues et rejoignent les résultats de la littérature [1,14].

Après calcination, les spectres montrent essentiellement une diminution de l'intensité des bandes observées précédemment au voisinage de  $3500\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ , et  $1400\text{ cm}^{-1}$ . La déshydratation, et la décarboxylation seraient à l'origine de cette baisse et même de la disparition de certaines bandes. D'autres parts, les bandes de vibrations caractéristiques de carbonates persistantes où la décarboxylation n'est que partielle. Comme la montré la littérature, les espèces carbonates résiduelles se greffent à la charpente de l'hydrocalcite empêchant ainsi l'effondrement total de la structure comme le montre la figure-14.

Ce phénomène confère aux hydrocalcites ce que nous appelons « l'effet mémoire », qui grâce aux carbonates résiduelles, et une réhydratation, permettrait de retrouver la structure double lamellaire de l'hydrocalcite d'origine [2,3,10,15].



#### 4. FLUORESCENCE X

La fluorescence X est une technique essentiellement connue dans le domaine de l'analyse quantitative, mais c'est aussi une méthode qui permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure électronique des éléments.

D'autres part, cette technique peut compléter les résultats obtenus par l'analyse de diffraction de rayon X.

Le tableau-4 présente les résultats obtenus après analyse des échantillons calcinés à 450°C par fluorescence X.

**Tableau 4: Résultats de la fluorescence X**

Catalyseurs	NiMgAl-HTc	NiAl-HTc	NiMgLa	NiLa	CoMgAl	CoMgLa
Phases identifiées	NiO, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO, MgO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO, La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MgO	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

Nous remarquons clairement la présence d'oxydes de métaux divalents et trivalents comme l'a montré précédemment la technique de diffraction de rayons X.

## CONCLUSION

- Nous avons préparé une série de catalyseurs de type hydrotalcite, par la méthode de coprécipitation à pH basique à base de cations bivalents et trivalents Ni, Co, Cr, Cu, Mg, La et Al. La formule chimique globale de ces solides est :  $[M_{1-x}^{2+} M_x^{3+} (OH)_2]^{x+} [A^{n-}]_{x/n} \cdot m H_2O$ .
- Ces échantillons ont été examinés par différentes techniques physico-chimiques d'analyse, à savoir, l'absorption atomique, la diffraction de rayons X, la spectroscopie infrarouge, la fluorescence.

- L'analyse chimique par absorption atomique a clairement confirmé que le rapport molaire M(II)/M(III) est proche de la valeur escomptée au départ (valeur proche de 2).
- L'examen des échantillons avant calcination, par diffraction de rayons X a confirmé l'obtention de la structure hydrotalcite dans les différents cas.
- Après calcination des échantillons, les spectres de diffraction de rayons X, révèlent la formation de phases oxydes et diminution ou presque disparition de la phase hydrotalcite.
- L'analyse des échantillons MgAl-HTc par spectroscopie infra-rouge a confirmé l'obtention de la structure de la structure hydrotalcite. Elle a révèlè, par ailleurs, la présence des même types de bandes de vibration dans l'ensemble des cas.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]-E. Álvarez- Ayuso, H.W. Nugteren, Chem, 62 (2006)155.
- [2]-F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari., Catal. Today, 11 (1991) 173.
- [3]-A. Vaccari., Catal. Today, 41 (1998) 53.
- [4]-A.C.C. Rodrigues, C.A. Henriques, J.L.F. Monteiro, Mat. Res, 4 (2003) 563.
- [5]-O.P. Ferreira, S.G.de Moraes, N.Durán, L.Cornejo, O.L.Alves, Chem, 62 (2006) 80.
- [6]-U. Costantino, M. Curini, F. Montanari, M. Nocchetti, O. Rosati. J. Mol. Catal A: Chem, 195 (2003) 245.
- [7]-V.J. Bulbule, V.H. Deshpande, S. Velu, A. Sudalai, S. Sivasankar, V.T.Sathe, Tetrah, 55 (1999) 9325.
- [8]-Z.Abdelssadek, F.Touhra, K.Bachari, A.Saadi, O.Cherifi, D.Halliche, Adv micro mesop mat, Heron press, Sofia (2008).
- [9]-J.A. Rivera, G. Fetter, Y.Jiménez, M.M.Xochipa, P. Bosch, Appl Catal A: Gen 316 (2007) 207.
- [10]-E. Kanazaki, Sol. Stat. Ion, 106 (1998) 279.
- [11]-L. Obalova, M. Valaskova, F. Kovanda, Z. Lacny, et K. Kolinova., Chem Pap. 58 (2004) 33.
- [12]-M.R. Kang, H. M. Lim, S.C. Lee, S.H. Lee, K.J. Kim. J. Mat.Onl, 1 (2005) 1.
- [13]-P. Bera, M. Rajamathi, M.S. Hegde, P.V KAMATH, Bull. Mater, Sci., 2 (2000) 141.
- [14]-J. Das, D. Das, K.M. Parida, J Coll. Int Sci., 301 (2006) 569.
- [15]-M. Marquevich, F.Medina, D. Montané, Catal Commun, 2 (2001) 119.

# *Chapitre IV*



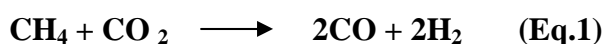
*Réactivité:  $CH_4 + CO_2 = ?$*

*Résultats et*

*discussions*

## INTRODUCTION

L'étude Bibliographique du chapitre I, a montré que tous les métaux du groupe VIII constituent des catalyseurs adéquats pour le reformage du méthane par le dioxyde de carbone. Néanmoins pour bénéficier des avantages du reformage par le méthane (Eq.1) par rapport au reformage par l'eau, il est impératif de développer des catalyseurs performants et de moindre coût.



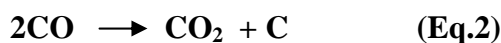
Certains auteurs stipulent que les catalyseurs dérivés des hydrotalcites pourraient jouer un rôle important dans l'acte catalytique du reformage sec du méthane grâce à leurs nombreuses propriétés notamment leur structure mésoporeuse ainsi que leur importante surface spécifique.

La réaction de reformage sec du méthane constitue un important moyen par la production du gaz de synthèse ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) [1,2]. Ce procédé est d'autant plus intéressant industriellement que les valeurs de  $\text{CO}/\text{H}_2$  restent proches de l'unité, valeur requise pour la fabrication d'hydrocarbures lourds et de dérivés oxygénés (alcools, acides...).

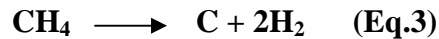
D'un point de vue environnemental, la réaction de reformage de méthane par le dioxyde de carbone (1) utilise deux gaz à effet de serre par excellence [3]. D'un point de vue thermodynamique, la molécule de  $\text{CO}_2$  est stable et nécessiterait des agents réducteurs tels que l'hydrogène ou le méthane [4]. D'où la nécessité d'impliquer davantage la réaction du reformage sec du méthane dans les différents secteurs économique et industriel.

La conversion du  $\text{CH}_4$  en gaz de synthèse, est réalisée en régime dynamique différentiel et à pression atmosphérique, dans un réacteur en quartz sous forme de U, dans lequel est déposée une charge catalytique de 0,1g.

Le problème majeur reste la stabilité des catalyseurs. A basse température, la réaction de Boudouard (Eq.2) est fortement favorisée conduisant à un empoisonnement plus au moins rapide du catalyseur.



L'équilibre de cette réaction est déplacé vers les réactifs en augmentant la température. Malheureusement, aux hautes températures, le frittage des catalyseurs et la désactivation par cracking du méthane (Eq.3) deviennent significatifs :



De plus la formation de l'eau à cause de la réaction du gaz à l'eau (Eq.4) accélère ce processus :



La littérature révèle que des catalyseurs à base de nickel présentent de bonnes performances pour le reformage classique par l'eau.

Le premier volet de ce chapitre est l'étude de la réaction de reformage sec du méthane (Eq.1).

Les paramètres étudiés sont :

- Etude de la mise en régime des catalyseurs.
- Etude de l'évolution de performances catalytiques en fonction de la température.
- Etude de l'effet de la température de réduction pour les catalyseurs les plus performants.
- Etude du vieillissement des catalyseurs et de leur régénéralité.

Par ailleurs, les catalyseurs les moins performants en réaction de reformage sec du méthane sont testés pour une autre réaction de type Friedel-Craft.

## A) REFORMAGE DU METHANE PAR LE DIOXYDE DE CARBONE

### I. ETUDE DE LA MISE EN REGIME DES CATALYSEURS

Le but de cette étude est de déterminer le temps au bout duquel l'activité catalytique estimée par le taux de transformation global (TTGi) reste invariable, autrement dit la mise en régime du catalyseur.

Les catalyseurs sont réduits pendant la nuit à  $T = 500^{\circ}\text{C}$ . Après l'étape d'activation, l'hydrogène est remplacé par le mélange réactionnel ( $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) de composition ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar = 20%, 20%, 60%)

Nous avons ainsi, suivi l'évolution de la réaction de reformage sec du méthane par le dioxyde de carbone à pression atmosphérique, sous les conditions opératoires suivantes :

*-Température de réaction :  $T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$ .*

*-Débit d'entrée du mélange réactionnel :  $d_{MR} = 1,5 \text{ L/h}$ .*

*-Rapport gazeux :  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,0$ .*

*-Masse catalytique :  $m = 0,1\text{g}$ .*

#### 1. Etude des catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc

Les taux de conversion de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  ainsi que la productivité en monoxyde de carbone ( $n_{\text{CO}}$ ) obtenus, en présence des catalyseurs NiAl-HTc, NiMgAl-HTc et CoMgAl-HTc sont représentés sur les figures-1-(A, B et C).

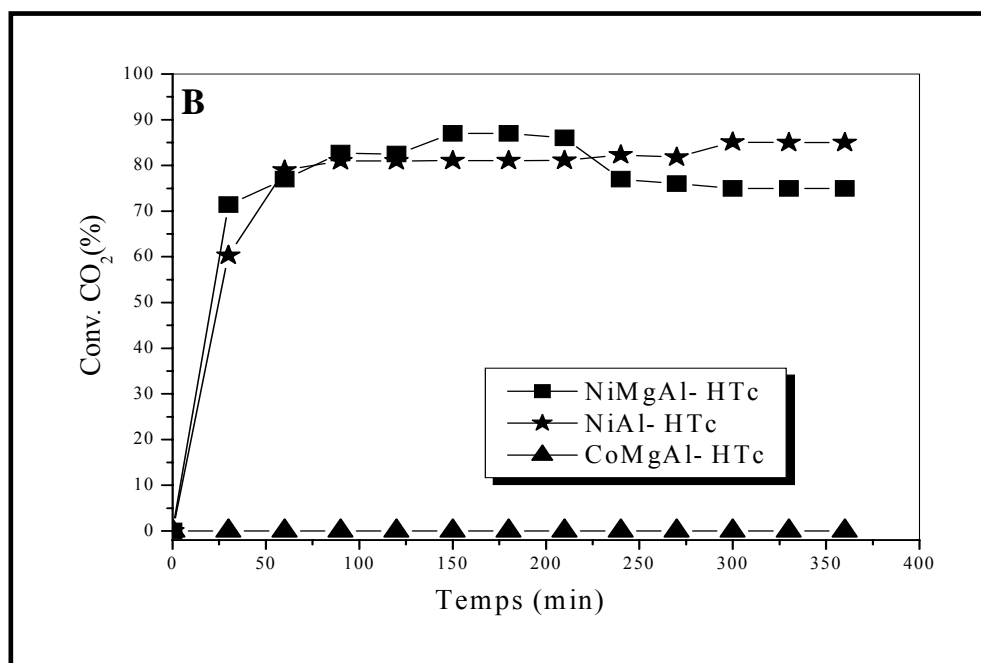
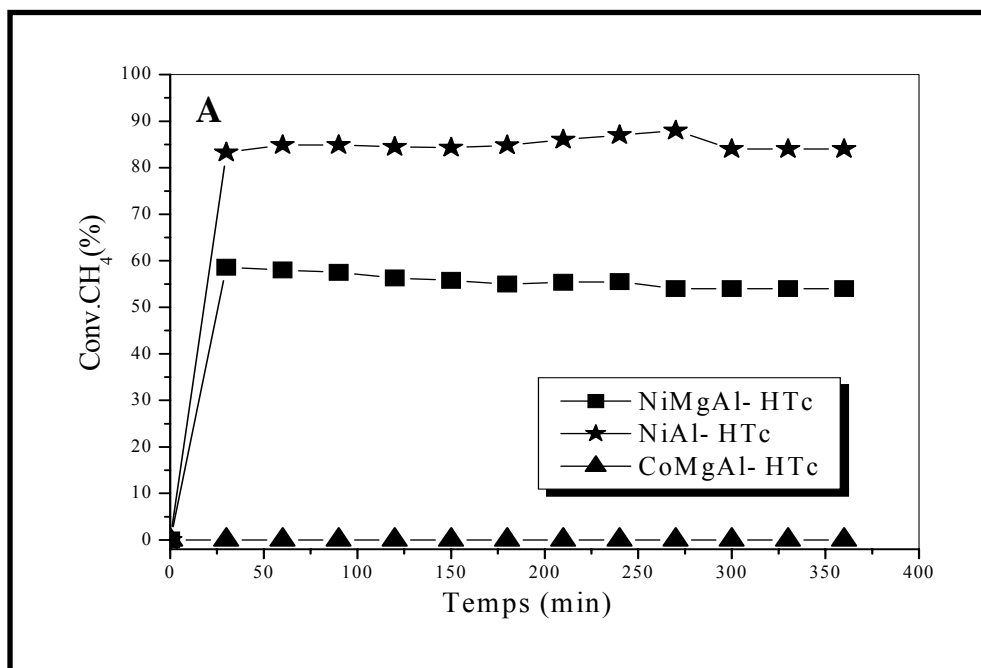


Figure-1 : Evolution de la conversion de  $\text{CH}_4$  (A) et de  $\text{CO}_2$  (B) en fonction du temps, en présence des catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc. ( $T_{\text{réaction}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{MR}} = 1,5$  L/h,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,0$ ).

Il ressort des résultats précédents, que l'activité catalytique et la productivité en monoxyde de carbone augmentent au cours du temps pour atteindre un palier représentant le régime stationnaire et la stabilité catalytique de nos échantillons. Nous remarquons que les catalyseurs NiMgAl-HTc et NiAl-HTc sont actifs dès les premières minutes, et présentent respectivement des conversions de CH<sub>4</sub> de l'ordre de 54,0% et 84,0%. Les conversions de CO<sub>2</sub> enregistrées sont de l'ordre de 75,0% et 85,0% respectivement. Notons aussi, que ces conversions sont maintenues au-delà de 6h de travail du catalyseur sous mélange réactionnel.

Cependant, une inertie catalytique totale est observée en présence du catalyseur CoMgAl-HTc dans ces mêmes conditions de travail.

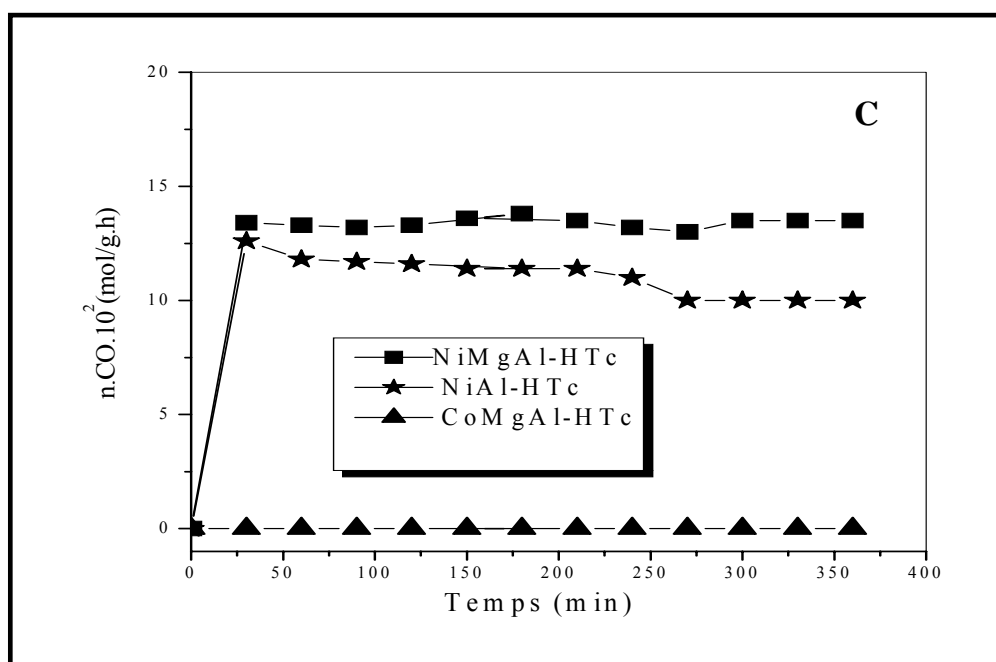


Figure-1-C : Evolution de la productivité CO en fonction du temps, en présence des catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc ( $T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{MR}} = 1,5$  L/h,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,0$ ).

La productivité en monoxyde de carbone (donc en gaz de synthèse), comme le montre la figure-1-C, est de l'ordre de  $13,5.10^{-2}$  mol/ g.h et  $10,0.10^{-2}$  mol/ g.h respectivement pour NiMgAl-HTc et NiAl-HTc.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons affirmer que le régime stationnaire des catalyseurs est établi en moyenne au bout de 60 min de travail sous mélange réactionnel.

## **2. Etude des catalyseurs de la série MgLa**

L'étude de mise en régime des catalyseurs NiMgLa-HTc, NiLa-HTc et CoMgLa-HTc est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales citées précédemment.

L'évolution en fonction du temps, des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> ainsi que la productivité en monoxyde de carbone est illustrée sur les figures-2-(A, B et C).

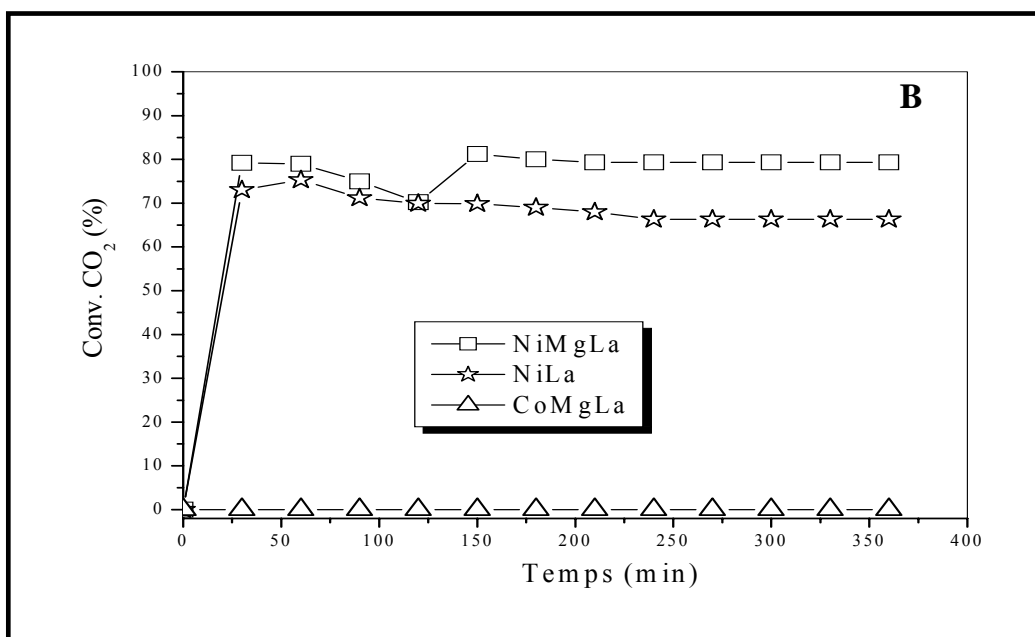
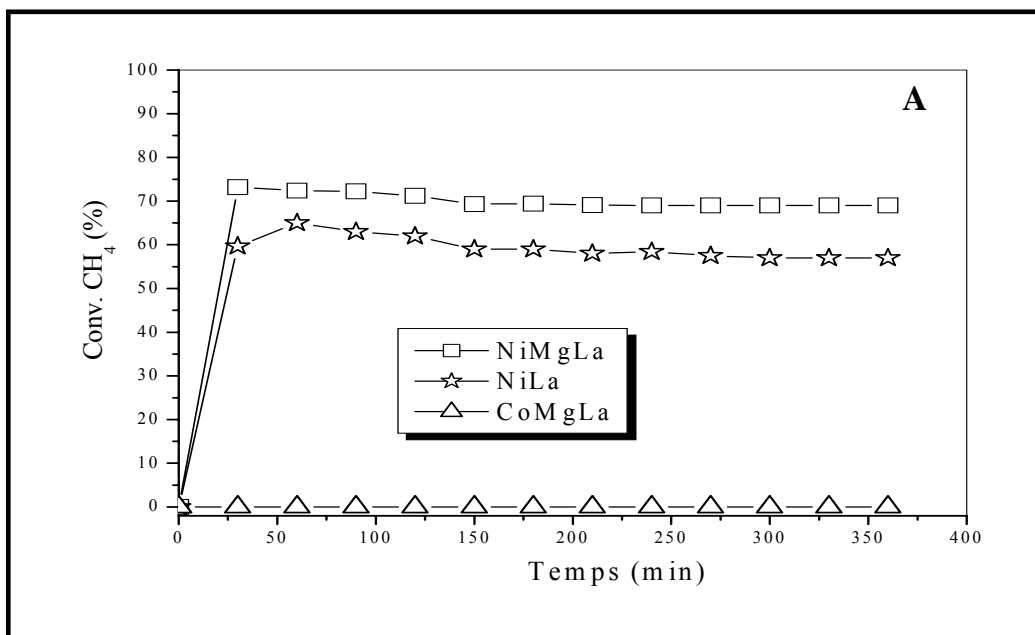


Figure-2 : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> (A) et de CO<sub>2</sub> (B) en fonction du temps, en présence des catalyseurs de la série MgLa ( $T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{MR}} = 1,5 \text{ L/h}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,0$ ).

Nous remarquons que les catalyseurs NiMgLa et NiLa présentent des conversions de  $\text{CH}_4$  respectivement de l'ordre de 69,0% et 57,0% alors que les conversions de  $\text{CO}_2$  sont de l'ordre de 79,3% et 66,3% respectivement.

La productivité en monoxyde de carbone (figure-2-C) dans le cas de ces deux catalyseurs atteint  $11,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g.h}$  et  $11,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g.h}$  respectivement. Cet ordre de l'activité catalytique est maintenu pendant plus de 6h de travail sous mélange réactionnel.

Cependant, le catalyseur CoMgLa, comme observé dans le cas précédent, ne présente aucune activité catalytique dans ces mêmes conditions opératoires.

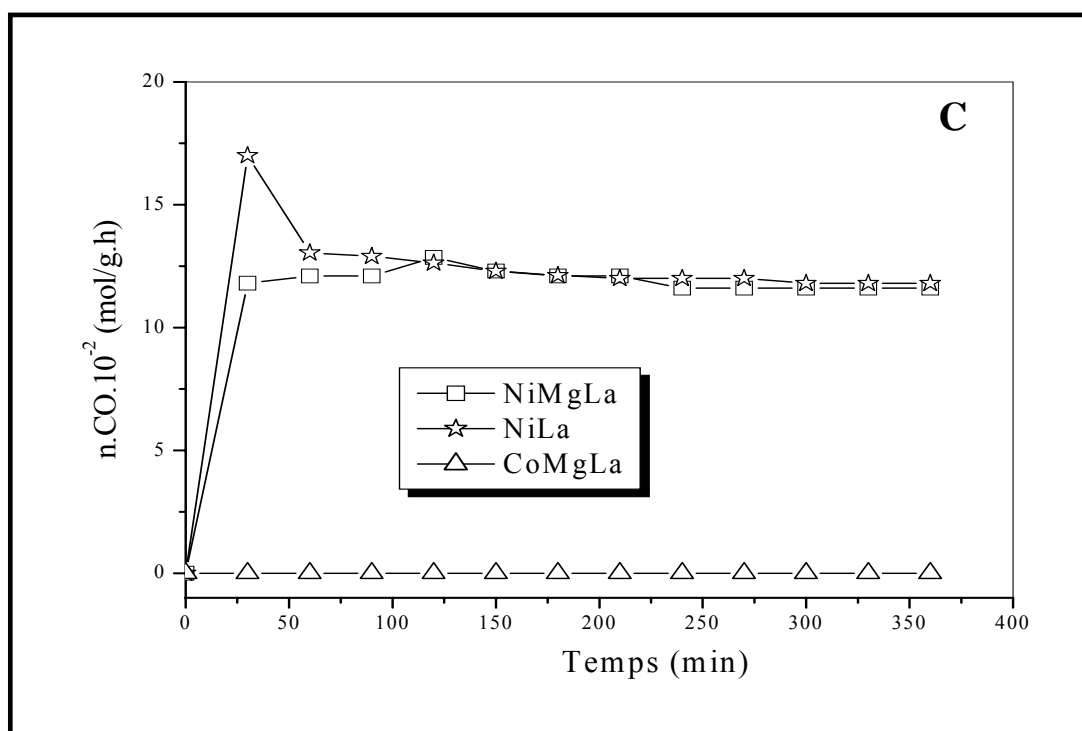


Figure-2-C : Evolution de la productivité CO en fonction du temps, en présence des catalyseurs de la série MgLa ( $T_{\text{réaction}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{MR}} = 1,5 \text{ L/h}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,0$ ).

### 3. Conclusion

- Dans les conditions opératoires citées précédemment, les échantillons à base de Ni, présentent pratiquement des performances catalytiques intéressantes et pratiquement analogues.
- Les catalyseurs CoMgAl-HTc et CoMgLa ne présentent aucune activité catalytique.

- Plus loin dans ce chapitre, nous recherchons d'autres conditions opératoires de réactivité des échantillons à base de cobalt.
- La mise en régime est atteinte pour l'ensemble des échantillons examinés au bout de 60 min de travail sous mélange réactionnel.

## **II. ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE REACTION**

Nous avons examiné la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone en présence des catalyseurs à base des hydrotalcites MgAl-HTc et de la série MgLa, dans un intervalle de température allant de 400°C à 700°C sous les conditions opératoires suivantes :

*-Masse du catalyseur : 0,1g.*

*-Débit total du mélange réactionnel :  $d_{MR} = 1,5 \text{ L/h}$ .*

*-Rapport gazeux :  $CO_2/CH_4 = 1,0$ . ( $CH_4, CO_2, Ar = 20\%, 20\%, 60\%$ ).*

*-Etape de l'activation : Réduction pendant la nuit sous hydrogène selon un débit de 1,2 L/h à  $T = 500^\circ\text{C}$ .*

### **1. Etude des catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc**

Le taux de conversions de  $CH_4$  et de  $CO_2$  et la productivité en monoxyde de carbone obtenues en présence des catalyseurs NiAl-HTc et NiMgAl-HTc et CoMgAl-HTc sont illustrés sur les figures-3-(A, B et C).

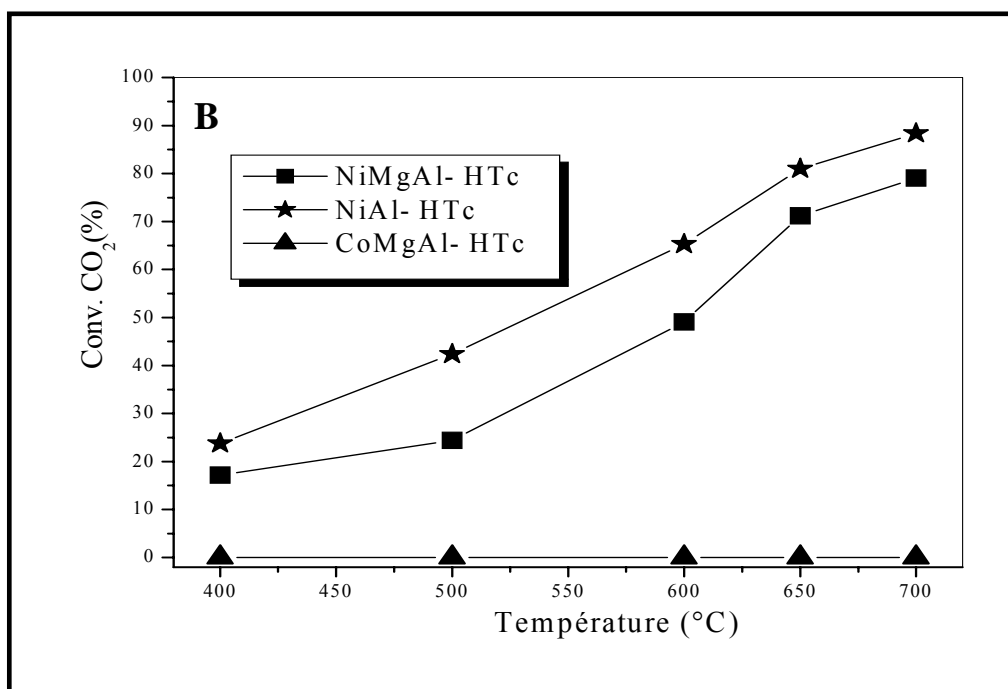
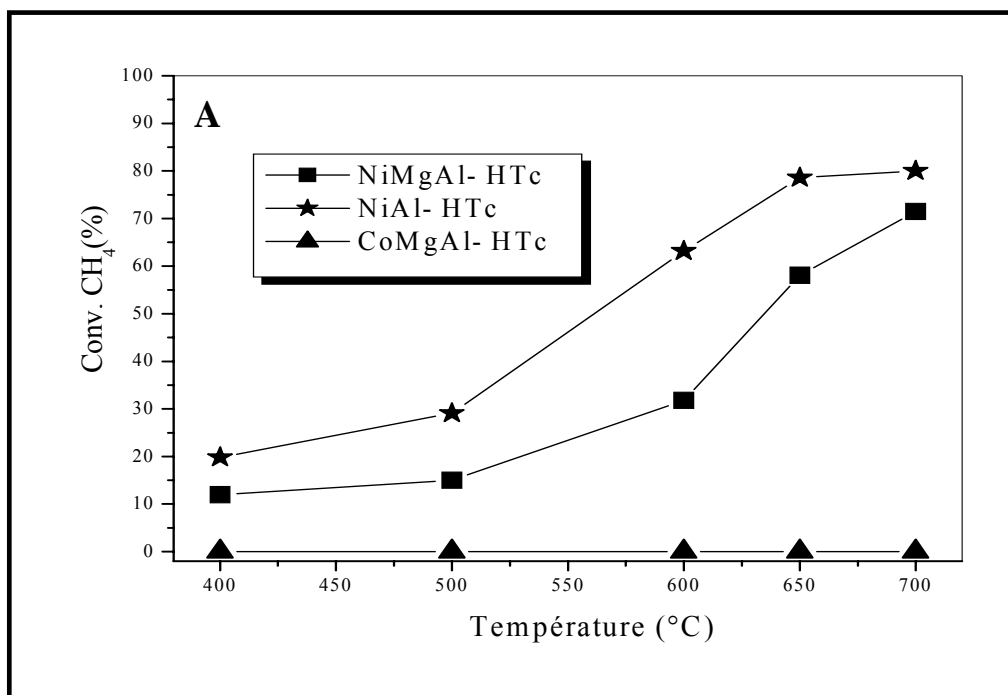


Figure-3 : Evolution des conversions de  $\text{CH}_4$  (A) et  $\text{CO}_2$  (B) en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc. ( $d_{\text{MR}} = 1,5 \text{ L/h}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,0$ ).

Nous remarquons en premier lieu que le catalyseur CoMgAl-HTc ne présente aucune activité catalytique sous les conditions opératoires citées précédemment, et ce, quelque soit la température de la réaction allant de 400°C à 700°C.

En revanche, les catalyseurs NiMgAl-HTc et NiAl-HTc présentent une activité catalytique d'ordre notable à une température relativement faible (400°C). Les conversions de CH<sub>4</sub> sont alors de l'ordre de 12,0% et 19,8% respectivement.

A 650°C, les conversions en gaz de synthèse sont sensiblement améliorées, à savoir la conversion de CH<sub>4</sub> en présence des catalyseurs NiMgAl-HTc, NiAl-HTc atteint 58,1% et 78,6% respectivement.

La productivité en monoxyde de carbone nCO (figure-3-C) passe de 1,35.10<sup>-2</sup> mol/g.h à 15,0.10<sup>-2</sup> mol/g.h quand la température passe de 400°C à 650°C dans le cas du catalyseur NiMgAl-HTc et de 4,1.10<sup>-2</sup> mol/g.h à 13,1.10<sup>-2</sup> mol/g.h dans le cas du solide NiAl-HTc, confirmant ainsi le caractère fortement endothermique de la réaction [5].

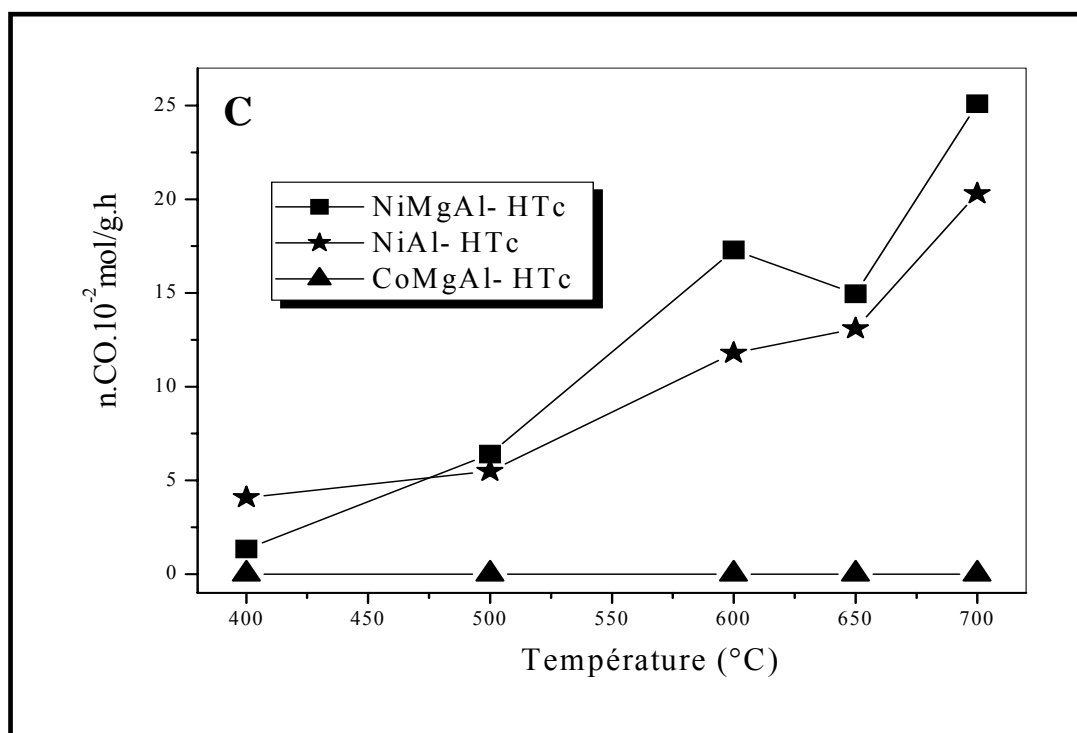


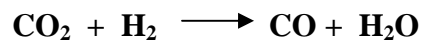
Figure-3-C: Evolution de la productivité CO, en fonction de la température de réaction, en présence des catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc. (d<sub>MR</sub> = 1,5 L/h, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1,0).

Par ailleurs, les deux réactifs  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  semblent se faciliter mutuellement la dissociation l'un de l'autre comme l'a constaté Erdöhely et al [6].

Nous pouvons remarquer aussi que les conversions des deux réactifs sont du même ordre de grandeur dans le cas du solide NiAl-HTc, ce qui suggérerait l'absence des réactions secondaires à  $650^\circ\text{C}$ .

En revanche, à plus haute température ( $700^\circ\text{C}$ ), les conversions de  $\text{CO}_2$  sont nettement supérieures à celles de  $\text{CH}_4$ , dans le cas des échantillons NiMgAl-HTc et NiAl-HTc.

A savoir, les conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  sont de 71,5% contre 79,0%, respectivement et de 80,0% contre 88,4% respectivement en présence du catalyseur NiMgAl-HTc et NiAl-HTc. Ces résultats laissent supposer le déroulement de réactions secondaires, notamment, la réaction inverse gaz à l'eau [7] :



Notons que des quantités d'eau appréciables sont recueillies dans le piège à eau lors de cette étude.

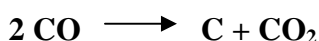
La productivité en monoxyde de carbone évolue dans le même sens, à savoir, quand la température passe de  $650^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$ , la productivité en CO, passe de  $15,0 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h à  $25,1 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h, et de  $13,1 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h à  $20,3 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h, respectivement en présence des catalyseurs NiMgAl-HTc et NiAl-HTc.

Quant au bilan théorique des produits carbonés, il passe de 81,0% à 82,0% dans le cas de NiMgAl-HTc, et de 85,3% à 82,5% dans le cas de NiAl-HTc quand la température passe de  $650^\circ\text{C}$  à  $700^\circ\text{C}$  suggérant de ce fait un léger dépôt de carbone dont l'origine pourrait être [8,9] :

➤ Décomposition du  $\text{CH}_4$  (Eq.3) :



➤ Ou à la réaction de dismutation de CO (Eq.4) :



D'autres parts, nous remarquons que le catalyseur NiMgAl-HTc présente des performances catalytiques supérieures à celles du solide NiAl-HTc. Ce phénomène pourrait être dû à la présence des cations  $\text{Mg}^{2+}$  dans la charpente du solide.

La présence du magnésium dans la structure du catalyseur, comme l'a montré la littérature, diminue la sensibilité du catalyseur à la formation du coke [10]. Certains auteurs supposent même que la formation d'une solution solide NiO-MgO après calcination, pourrait améliorer les performances catalytiques de l'échantillon [11].

Dans ce contexte, Battacharya et al [12], a comparé des catalyseurs oxydes issus des hydrotalcites, aux catalyseurs classiques Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ils ont montré que les oxydes issus des hydrotalcites présentaient de meilleures performances catalytiques en terme de réactivité et de résistance au dépôt de carbone en réaction de reformage sec du méthane.

Ces résultats montrent aussi, qu'une meilleure dispersion de la phase active est assurée quand les hydrotalcites sont utilisées comme bases ou supports catalytiques.

## **2. Etude des catalyseurs de la série MgLa**

Les figures-4-(A, B et C) illustrent l'évolution des conversions du méthane, du dioxyde de carbone et la productivité en monoxyde de carbone en fonction de la température en présence des catalyseurs de la série MgLa. Le test catalytique est effectué dans les mêmes conditions opératoires déjà mentionnées.

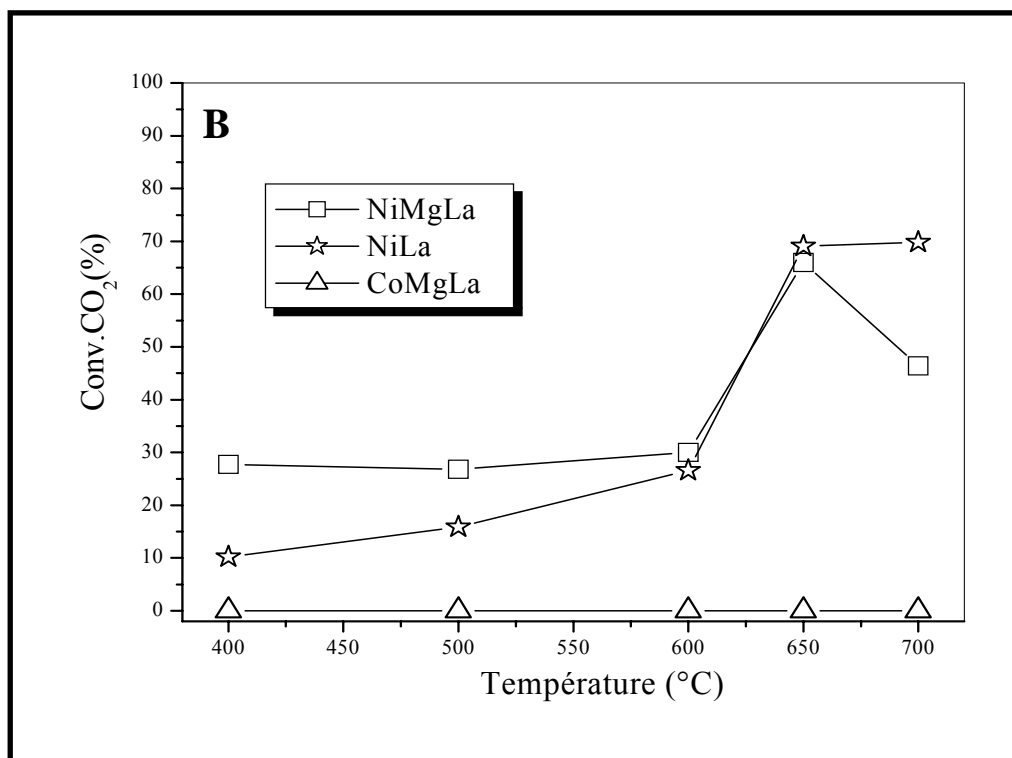
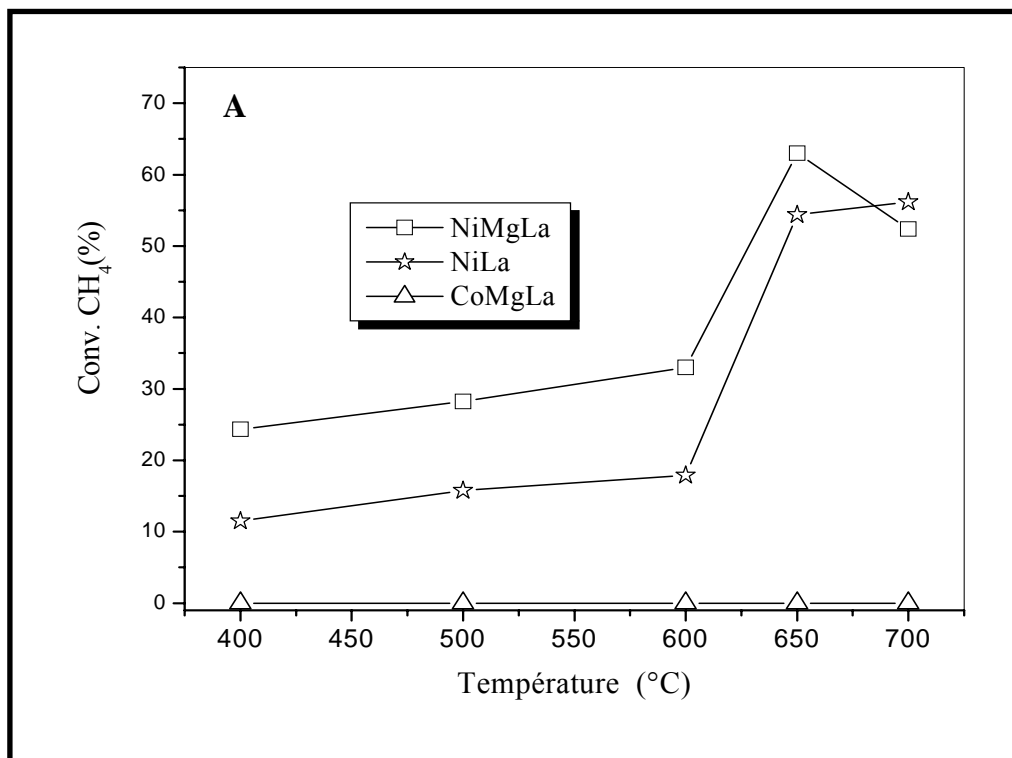


Figure-4 : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> (A) et de CO<sub>2</sub> (B) en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs de la série MgLa ( $d_{MR} = 1,5$  L/h,  $CO_2/CH_4 = 1,0$ ).

Nous avons constaté, comme dans le cas précédent d'ailleurs, que le catalyseur CoMgLa présente une inertie catalytique totale quel que soit la température de réaction allant de 400°C à 700°C.

Par ailleurs, les catalyseurs NiMgLa et NiLa présentent une conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> d'ordre notable à 400°C, à savoir 24,3% contre 27,7% et 11,5% contre 10,2% respectivement.

A 650°C, les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> atteignent respectivement 63,0%, contre 66,0% dans le cas du catalyseur NiMgLa-HTc et de 54,4%, contre 69,1% dans le cas de NiLa-HTc.

De même, la productivité en monoxyde de carbone (figure-4-C) passe de  $2,7 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h à  $10,8 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h dans le cas de l'échantillon NiMgLa, et de  $1,5 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h à  $16,5 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h dans le cas de NiLa quand la température passe de 400°C à 650°C.

Par ailleurs, les deux catalyseurs présentent des conversions de CO<sub>2</sub> supérieures à celles de CH<sub>4</sub>, laissant supposer le déroulement de réactions secondaires notamment, la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS).

Le bilan théorique des produits carbonés passe 83,6% à 74,0% quand la température passe de 400°C à 650°C et de 92,1% à 70,0% dans le cas respectivement des catalyseurs NiMgAl-HTc et NiLa.

Cependant, l'étude de la nature et de l'origine du carbone nécessiterait d'autres études plus élaborées.

Par ailleurs, la comparaison de l'ensemble des catalyseurs à base de nickel NiMgAl-HTc, NiAl-HTc, NiMgLa et NiLa à 650°C, nous amène à conclure qu'aucune différence notable n'est observée.

A plus haute température (700°C), les conversions de CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> enregistrées en présence des différents catalyseurs sont respectivement 79,0% contre 71,5% dans le cas de NiMgAl-HTc, 88,4% contre 80,0% en présence de NiAl-HTc, et 69,8% contre 56,2% dans le cas du catalyseur NiLa et 46,4% contre 52,4% dans le cas NiMgLa.

De même, la productivité en monoxyde de carbone atteint à 700°C,  $25,1 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h,  $20,3 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h,  $14,2 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h et  $19,6 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h respectivement en présence des catalyseurs NiMgAl-HTc, NiAl-HTc, NiLa et NiMgLa.

Ces résultats montrent clairement, que le catalyseur NiMgAl-HTc présente de meilleures performances catalytiques, comparé à ses homologues.

Ainsi, à 700°C, nous pouvons classer, l'ensemble de ces solides, en fonction de leur performances catalytiques décroissantes selon la séquence suivante : NiMgAl-HTc > NiAl-HTc > NiMgLa > NiLa.

Par ailleurs, le caractère basique de nos échantillons évoluerait dans le sens décroissant comme l'indique la séquence suivante : NiMgLa > NiLa > NiMgAl-HTc > NiAl-HTc, vu que les cations  $\text{La}^{3+}$  présentent un caractère basique supérieur à celui des ions  $\text{Mg}^{2+}$  et que les ions  $\text{Al}^{3+}$  présentent un caractère acide.

Nous pouvons avancer ainsi, que de meilleures performances catalytiques sont attendus quand les échantillons présentent une nature acido-basique intermédiaire comme c'est le cas de l'échantillon NiMgAl-HTc [13].

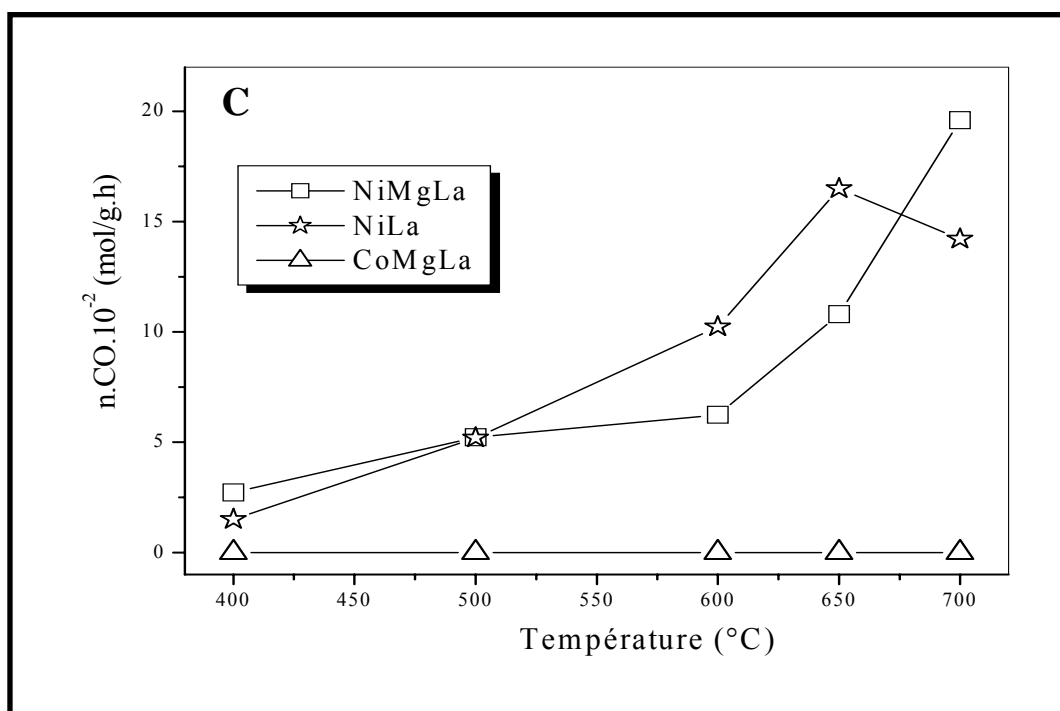


Figure-4-C: Evolution de la productivité CO, en fonction de la température de réaction en présence des catalyseurs de la série MgLa. (d<sub>MR</sub> = 1,5 L/h, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1,0).

Il est par ailleurs, nécessaire de signaler que l'ensemble des échantillons CrMgAl-HTc, CuMgAl-HTc et FeMgAl-HTc ne présentent aucune activité catalytique en réaction de reformage sec du méthane ce qui nous a conduit à les tester pour une autre réaction catalytique de type Friedel-Craft.

### **3. Conclusion**

- Nous avons montré dans cette étude, essentiellement l'effet de la nature du métal de transition, à savoir, dans les conditions opératoires qui sont les nôtres, seuls les catalyseurs à base de nickel sont actifs de sorte que, les catalyseurs CoMgAl-HTc et CoMgLa-HTc restent totalement inactifs quelque soit la température de réaction.
- Les catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc présentent de meilleures performances catalytiques que ceux à base de la série MgLa.
- L'ensemble des échantillons, à base de nickel présentent des performances catalytiques à 700°C, qui évoluent selon la séquence suivante : NiMgAl-HTc > NiAl-HTc > NiMgLa > NiLa.

### **III. ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE DE REDUCTION**

Comme la réductibilité des ions nickel est un facteur déterminant sur le plan réactivité, productivité en gaz de synthèse et stabilité, nous avons jugé nécessaire d'étudier ce paramètre et son influence sur la réactivité de nos échantillons. Nous avons jugé par ailleurs, utile de modifier ce facteur afin de réexaminer les conditions de réactivité des catalyseurs à base de Co.

Les conditions expérimentales sont :

***-Masse du catalyseur : 0,1g.***

***-Débit total du mélange réactionnel :  $d_{MR} = 1,5$  L/h.***

***- Rapport gazeux:  $CO_2/CH_4 = 1$  0. ( $CH_4, CO_2, Ar = 20\%, 20\%, 60\%$ ).***

***-Etape de l'activation : Réduction pendant la nuit sous hydrogène selon un débit de 1,2 L/h à  $T = 500^\circ C$ .***

Les catalyseurs les plus performants NiMgAl-HTc, NiAl-HTc et CoMgAl-HTc seront ainsi examinés dans différentes situations : sans réduction, après réduction à 500°C et 650°C ( $\theta = 4^\circ\text{C}/\text{min}$ ) sous hydrogène (1,2 L/ h)

### **1. Etude du catalyseur NiMgAl-HTc**

Les taux de conversion de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  ainsi que la productivité en CO, obtenus dans le cas du catalyseur NiMgAl-HTc, sont représentés sur les figures-5-(A, B et C).

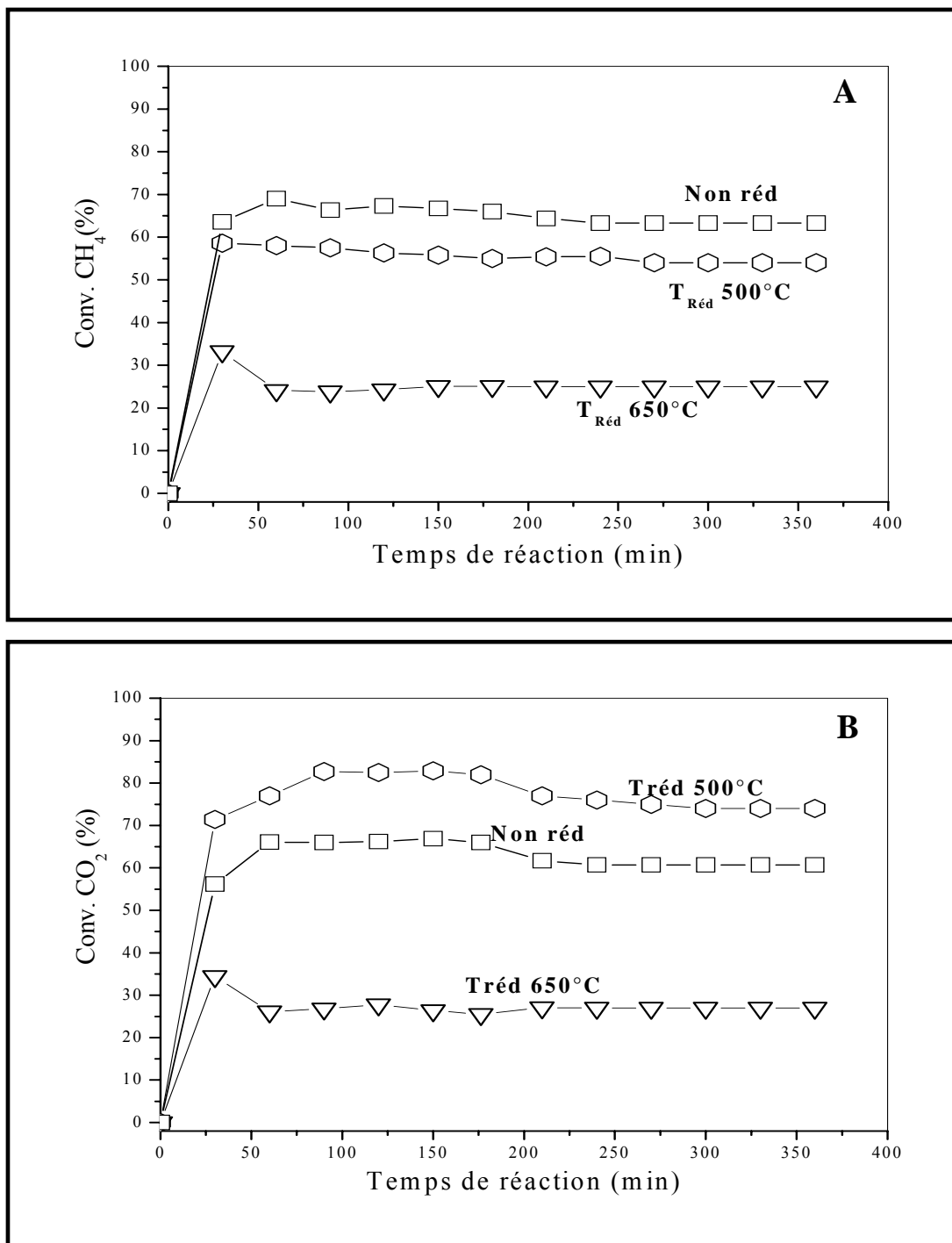


Figure-5: Conversions de CH<sub>4</sub> (A) et de CO<sub>2</sub> (B), en présence du catalyseur NiMgAl-HTc à différentes températures de réduction ( $T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{MR}} = 1,5 \text{ L/h}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ ).

Nous remarquons essentiellement, que le catalyseur NiMgAl-HTc présente des performances catalytiques nettement meilleures quand celui-ci n'est pas réduit.

Les conversions de  $\text{CH}_4$  sont alors de l'ordre de 63,3% quand l'échantillon n'est pas réduit et de 54 % et 25 % quand il est réduit respectivement à 500°C et 650°C.

Les conversions de  $\text{CO}_2$  semblent légèrement plus élevées quand l'échantillon est réduit à 500°C. Elles sont respectivement de l'ordre de 74,0% et 27,0% quand l'échantillon est réduit à 500°C et 650°C. Alors, qu'elle est d'ordre 60,7% quand l'échantillon n'est pas réduit.

On remarque aussi que la productivité en monoxyde de carbone est plus importante dans le cas du catalyseur non réduit ( $24,8 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h). Elle est de l'ordre  $13,2 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h et  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h respectivement quand le solide NiMgAl-HTc réduit à 500°C et 650°C.

Les faibles activités catalytiques enregistrées dans le cas de l'échantillon réduit à 500°C pourrait être attribuée à la formation d'espèces spinelles difficilement réductibles dans nos conditions opératoires [12].

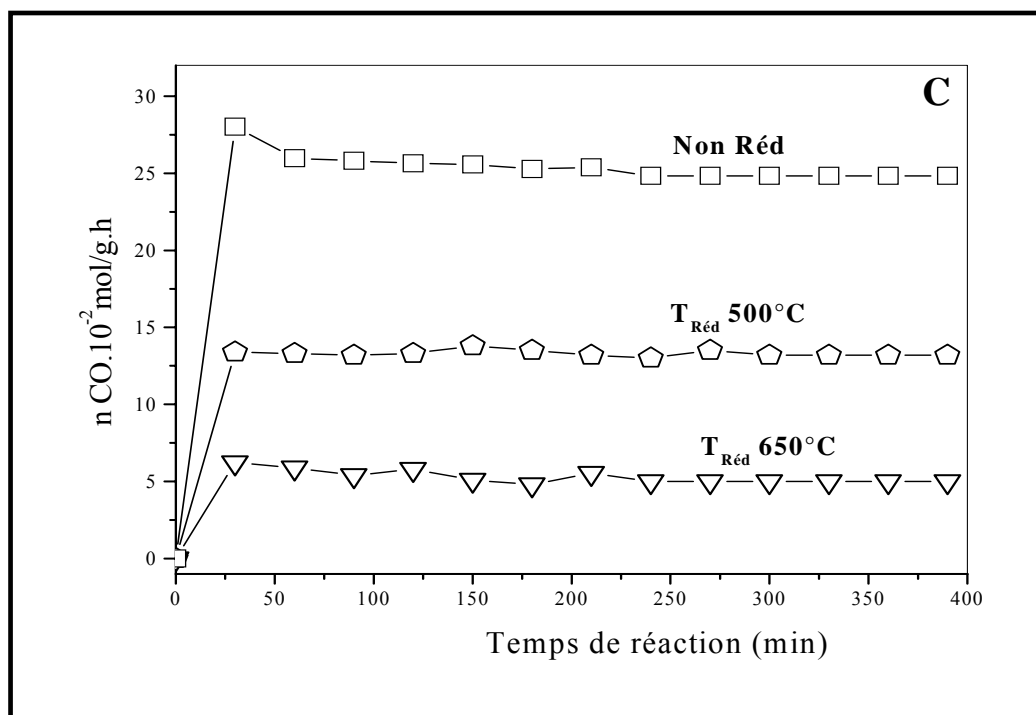


Figure-5-C : Productivité en CO en présence du catalyseur NiMgAl-HTc réduit à différentes températures de réduction ( $T_{\text{réaction}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{MR}} = 1,5\text{L/h}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ ).

## 2. Etude du catalyseur NiAl-HTc

Les taux de conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> ainsi que la productivité en monoxyde de carbone (CO) obtenues dans le cas du catalyseur NiAl-HTc sont représentés sur les figures-6-(A, B et C).

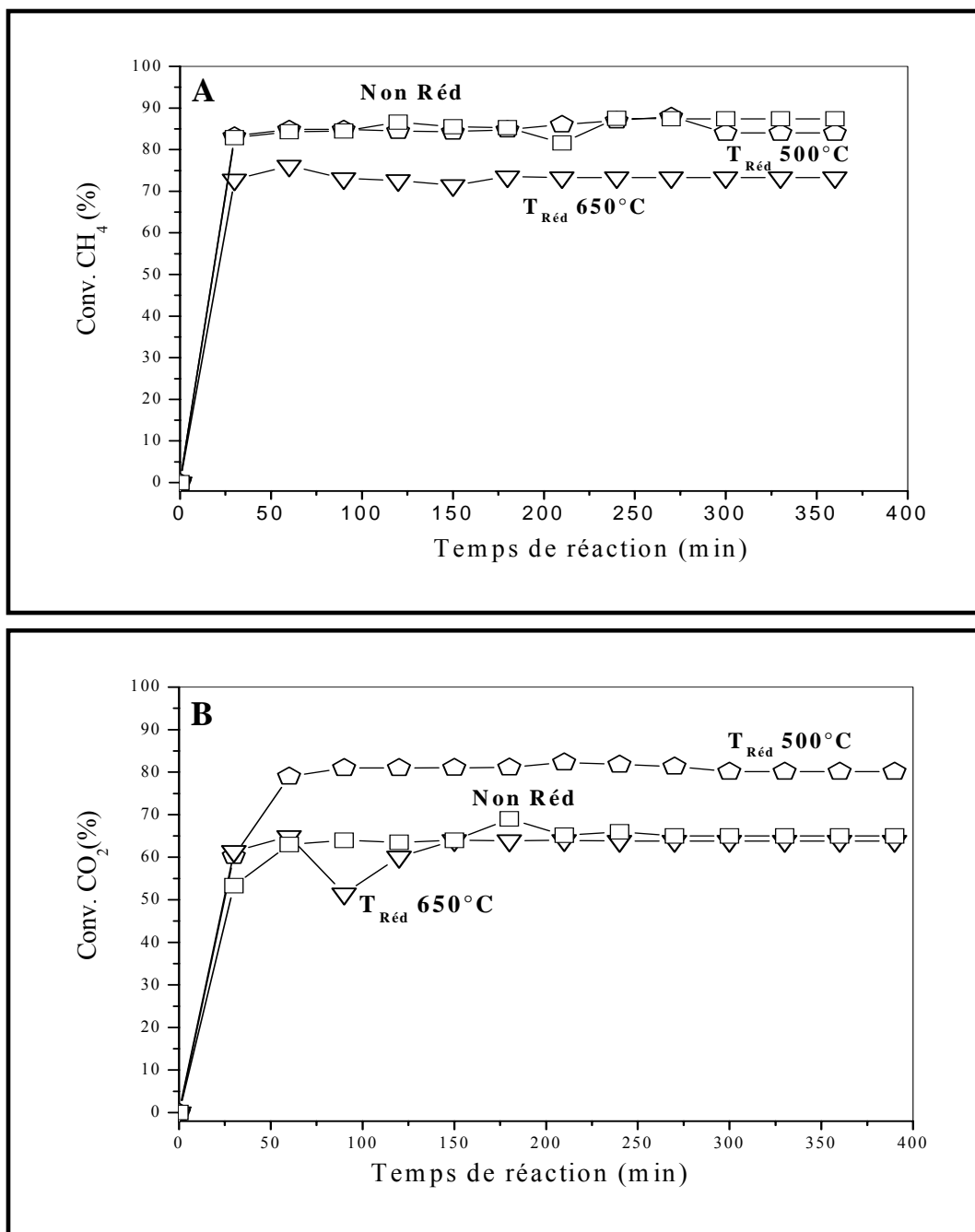


Figure-6: Conversion de CH<sub>4</sub> (A) et de CO<sub>2</sub> (B) en présence du catalyseur NiAl-HTc réduit à différentes températures de réduction (T<sub>réaction</sub> = 650°C, d<sub>MR</sub> = 1.5L/h, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 1).

Le catalyseur NiAl-HTc présente un parcours catalytique différent de celui de son homologue NiMgAl-HTc. Ainsi, les conversions de  $\text{CH}_4$  obtenues dans le cas du catalyseur non réduit. Elles sont de l'ordre de 87,4% dans le cas du catalyseur non réduit. On réduit à  $650^\circ\text{C}$ , sont de l'ordre de 73,3%.

Par contre, les conversions de  $\text{CO}_2$  semble supérieures à celle de  $\text{CH}_4$ , dans le cas du l'échantillon réduit à  $500^\circ\text{C}$ . Elle atteint une valeur de l'ordre de 80,1%

La productivité en monoxyde de carbone suit la même évolution. Elle est de l'ordre de  $21,5 \cdot 10^{-2}$  mole/g.h dans le cas de l'échantillon non réduit contre une valeur moyenne de  $10,0 \cdot 10^{-2}$  mole/g.h dans le cas du catalyseur réduit à  $500^\circ\text{C}$  et à  $650^\circ\text{C}$ .

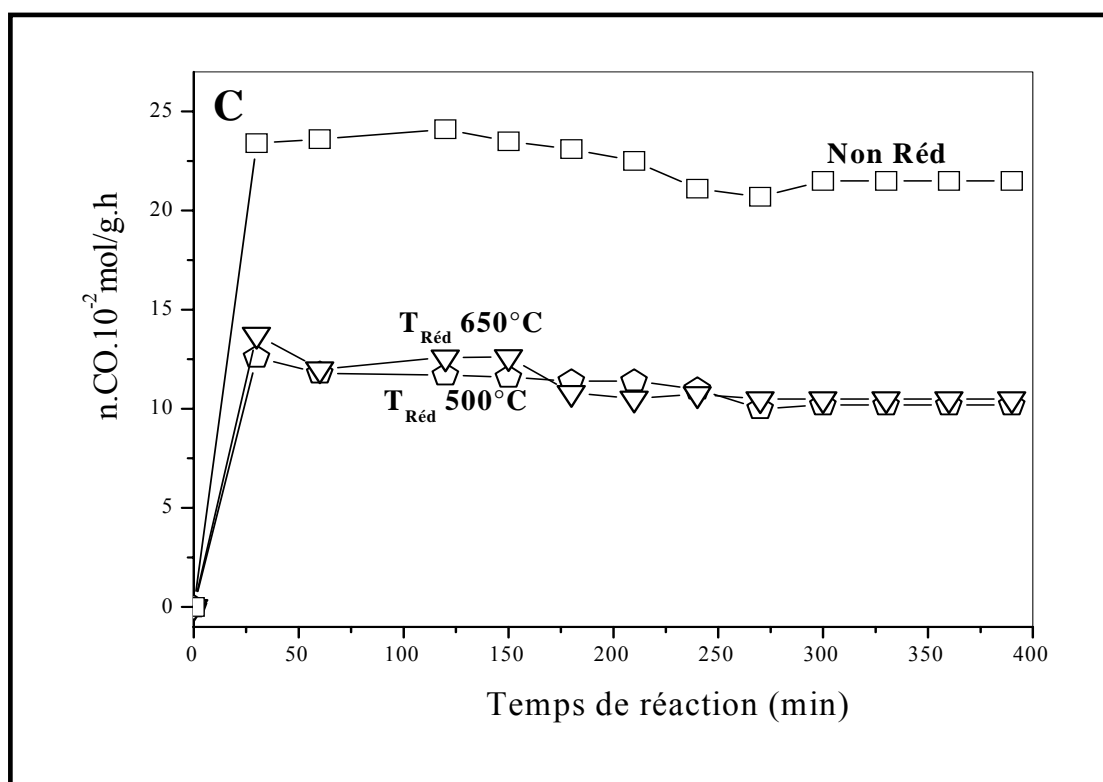


Figure-6-C : Productivité en CO en présence du catalyseur NiAl-HTc réduit à différentes températures de réduction. ( $T_{\text{réaction}} = 650^\circ\text{C}$ ,  $d_{\text{MR}} = 1,5\text{l/h}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,0$ ).

Comme nous l'avons constaté, les solides NiMgAl-HTc et NiAl-HTc non réduits présentent une activité catalytique importante. Après leur réduction, les résultats montrent que la conversion du méthane est nettement moins importante que celle du dioxyde de carbone. Ceci s'explique soit par la présence de la réaction secondaire notamment la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS).

### **3. Etude du catalyseur CoMgAl-HTc**

La même étude que précédemment a été effectuée dans le cas du catalyseur CoMgAl-HTc. Cette étude permettra d'examiner aussi bien, l'effet de la température de réduction, que l'effet de la nature du cation  $M^{2+}$  ( $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$ ) sur les performances catalytiques de ces échantillons. Les résultats sont regroupés sur les figures-7-(A, B et C).

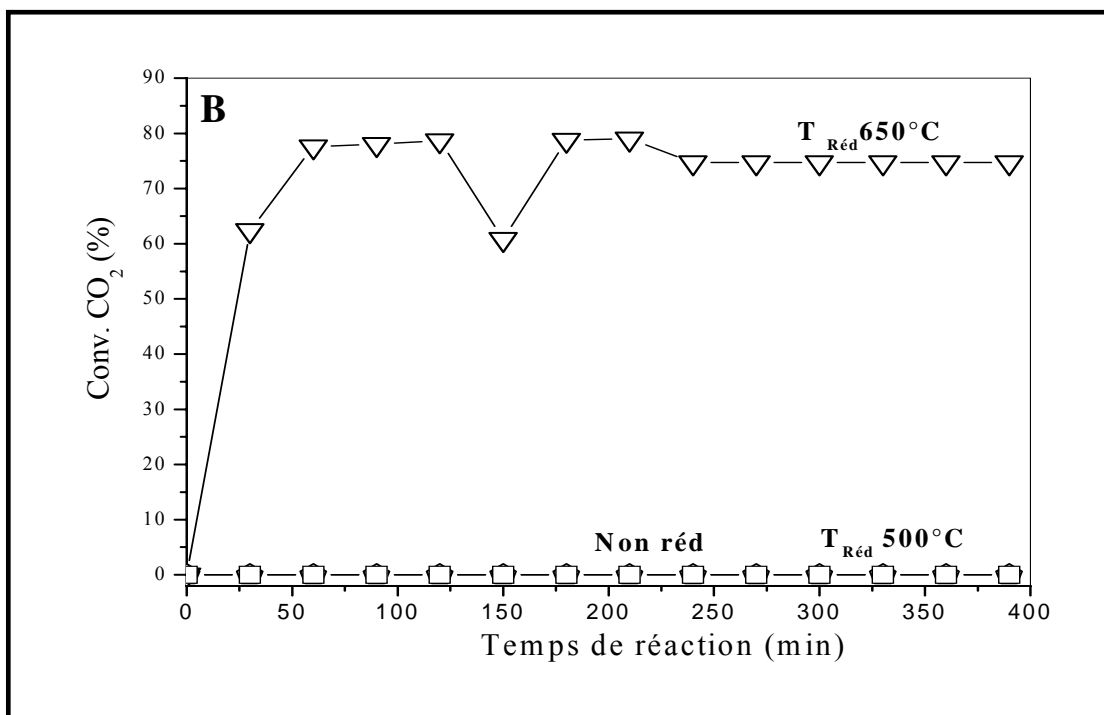
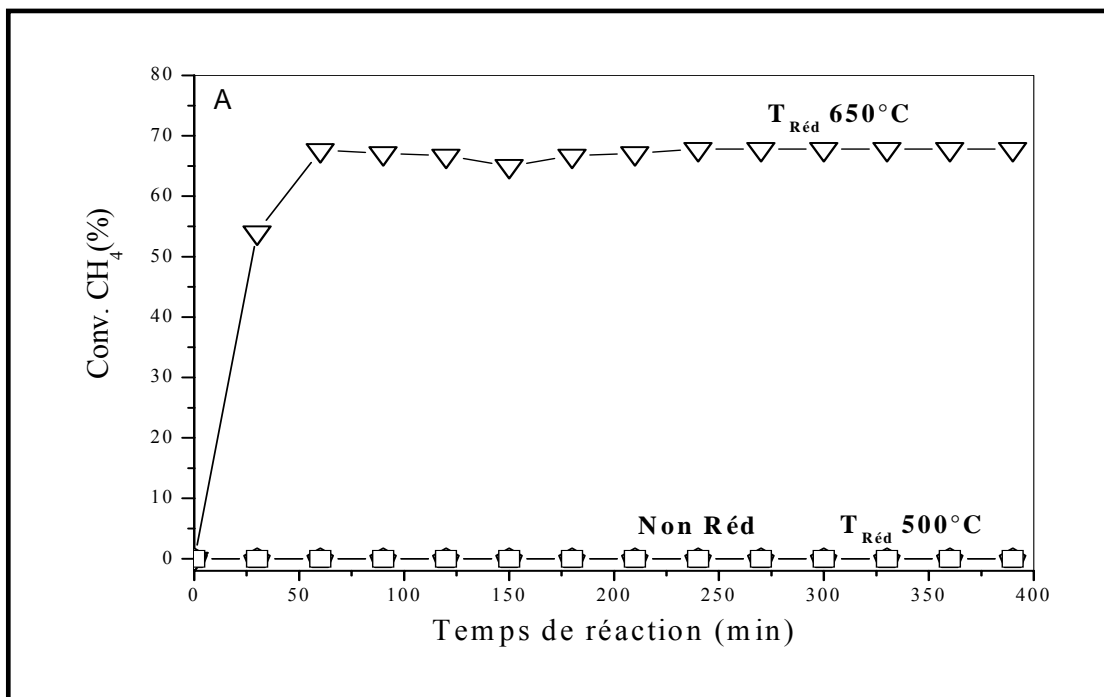


Figure-7 : Conversion de CH<sub>4</sub> (A) et de CO<sub>2</sub> (B) en présence du catalyseur CoMgAl-HTc réduit à différentes températures de réduction. ( $T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{MR}} = 1.5\text{L/h,CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ )

Le catalyseur CoMgAl-HTc présente une inertie catalytique totale quand il n'est pas réduit ou quand il est réduit à 500 °C (déjà démontré dans l'étude de l'effet de température).

En revanche, il affiche des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> importantes quand il est réduit à 650°C. Dans ce dernier cas, les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> sont de l'ordre de 67,8 % et 74,7 % respectivement.

La productivité en monoxyde de carbone est de ce fait de l'ordre de 15,0.10<sup>-2</sup> mol/g.h. Le rapport CO/H<sub>2</sub> affiche des valeurs voisines de l'unité, ce qui nous permet de confirmer le non déroulement de réactions secondaires dans ces conditions expérimentales.

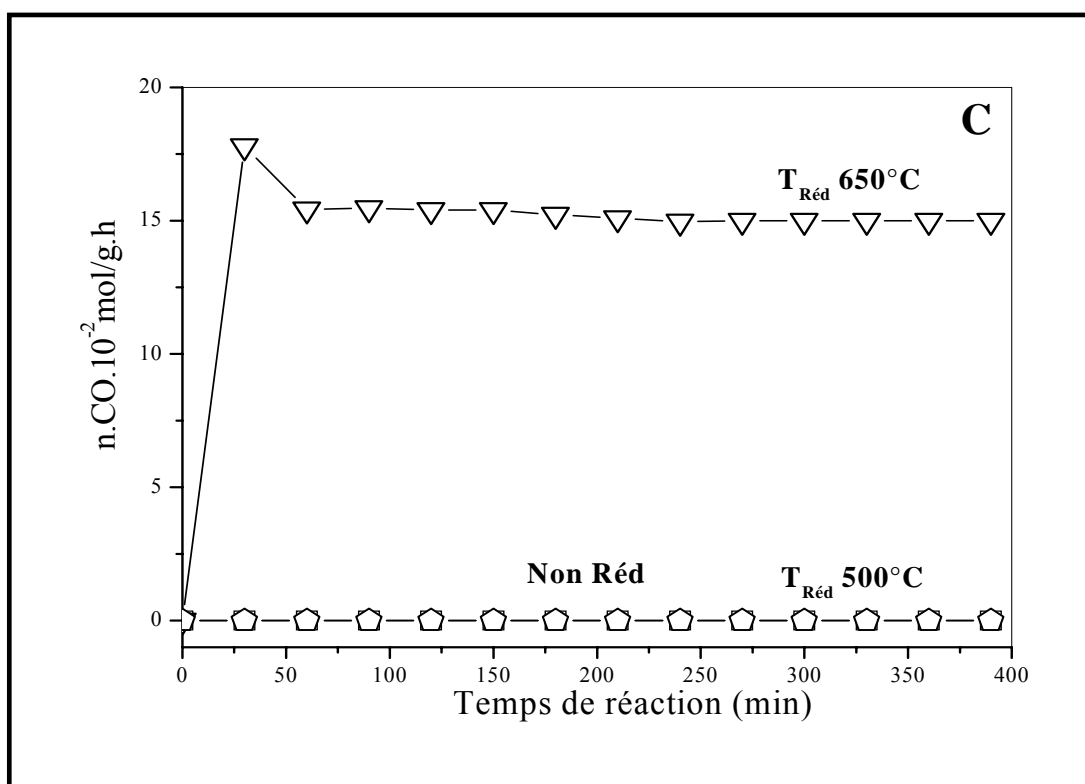


Figure-7-C : Productivité en CO pour le catalyseur CoMgAl-HTc au cours du temps, réduit à différentes températures ( $T_{\text{réaction}} = 650^{\circ}\text{C}$ ,  $d_{\text{MR}} = 1.5\text{l/h}$ ,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$ ).

#### **4. Conclusion**

- Cette étude a permis essentiellement, d'examiner les conditions optimales de réactivité de l'échantillon à base de cobalt.
- Ainsi, nous avons montré que réduit à 650°C, des conversions importantes de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> sont enregistrées. En revanche, quand il n'est pas réduit ou quand il est réduit à 500°C, aucune activité catalytique n'est observée.
- Il a été montré aussi que les catalyseurs NiAl-HTc et NiMgAl-HTc exhibent de meilleures performances quand ils ne sont pas réduits sous H<sub>2</sub> et que les catalyseurs non réduits ont des performances catalytiques supérieures.

## **IV. VIEILLISSEMENT ET REGENERATION DES CATALYSEURS**

### **INTRODUCTION**

Parmi les plus importants phénomènes susceptibles de provoquer la désactivation d'un catalyseur, nous pouvons citer le frittage de la phase active, le dépôt de carbone et l'empoisonnement par le soufre. Nous centrerons notre étude sur les deux premiers phénomènes seulement car ils sont étroitement liés aux conditions opératoires alors que la désactivation par le soufre relève plus de la purification des charges par des unités de désulfuration, solution aujourd'hui accessible dans toutes les unités pétrochimiques.

#### **1. Frittage**

Le frittage de la phase active se traduit par des changements de structure et de la morphologie sous l'influence de plusieurs paramètres tels que le temps, la température et l'atmosphère de la réaction. Ainsi les particules de métal initialement bien dispersées voient leur taille augmenter et le catalyseur perd de son activité.

En général, les phénomènes de frittage sont observés dans des domaines de températures très élevées.

#### **2. Dépôt de carbone**

La formation de dépôts carbonés à partir des réactifs peut conduire à un encrassement de la surface, à un blocage des pores du catalyseur ou à la désintégration du support.

De nombreux auteurs, y compris Reitmeier et al. [14], White et al. [15], Sacco et al. [16] ont présenté des calculs thermodynamiques afin de prévoir la formation du dépôt de carbone en fonction des conditions opératoires. La principale conclusion de cette étude est la nécessité de travailler à plus de 727°C avec un rapport  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  très supérieur à l'unité afin d'éviter la zone thermodynamique de formation du carbone. Cependant pour l'application de ce procédé dans le domaine industriel, il est recommandé de travailler à plus basse température avec un rapport  $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$  proche de l'unité.

Pailleurs, il est mentionné dans de nombreux travaux, que l'origine du carbone inactif formé durant le reformage sec du méthane, est soit la réaction de décomposition du méthane qui est endothermique, soit la réaction de dismutation du CO qui est exothermique.

Le carbone formé durant le reformage sec du méthane est souvent sous forme filamentaire. Rodriguez a affirmé dans une revue, que la phase déterminante de la formation de ce carbone est la diffusion du carbone dans les particules de métaux [17].

En outre, la formation de dépôts carbonés comprend la production et la transformation de plusieurs formes de carbone [18].

Koerts et al. [19], Sacco et al. [16], Jablonski et al. [20] ainsi que Zhang et al. [21] identifient trois types de carbone sur des métaux de transition supportés :  $\text{C}\alpha$ ,  $\text{C}\beta$ ,  $\text{C}\gamma$ . Parmi ces types de carbone, le  $\text{C}\alpha$  qui est une espèce active serait responsable de la formation du CO alors que les carbones  $\text{C}\beta$  et  $\text{C}\gamma$  moins actifs seraient responsables de la désactivation du catalyseur. Koerts et al. [19] affirment que  $\text{C}\alpha$  appelé aussi carbone carbidique est facilement éliminé par hydrogénation et que  $\text{C}\beta$  ou carbone amorphe, est réduit à une température proche de 300°C, alors que  $\text{C}\gamma$  que l'on appelle communément le carbone graphitique est éliminé à une température supérieure à 400°C.

### **3. Etude du vieillissement des catalyseurs**

Dans le contexte précédant, nous avons étudié le vieillissement des catalyseurs selon le cycle décrit sur le schéma ci-dessous où  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ , et  $a_4$  représentent les différentes conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  obtenues aux différentes étapes du cycle thermique, en présence des catalyseurs NiMgAl-HTc, NiAl-HTc et CoMgAl-HTc. Le tableau-1 et le tableau-2 regroupent les résultats obtenus au cours de cette étude.

Les conditions opératoires :

-Masse de catalyseur = 0,1g.

- $D_{H_2} = 1,2 \text{ L/h}$ .

-Température de réduction =  $650^\circ\text{C}$  ( $\theta = 4^\circ\text{C/min}$ )

-Temps de réduction = 12 h.

-Rapport gazeux =  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ .

Après 12 heures d'activation sous hydrogène, celui-ci est remplacé par le mélange réactionnel ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ). Une mesure des conversions est effectuée à  $500^\circ\text{C}$  ( $a_1$ ). Par la suite, le catalyseur subit une montée de la température de réaction ( $4^\circ\text{C/min}$ ) jusqu'à  $700^\circ\text{C}$ , nous enregistrons les activités catalytiques ( $a_2$ ). Le catalyseur est ensuite vieilli pendant 12 h sous mélange réactionnel. Une mesure d'activité est effectuée au bout de cette étape ( $a_3$ ). Une activité ( $a_4$ ) est enregistrée à  $500^\circ\text{C}$ , après la phase de vieillissement.

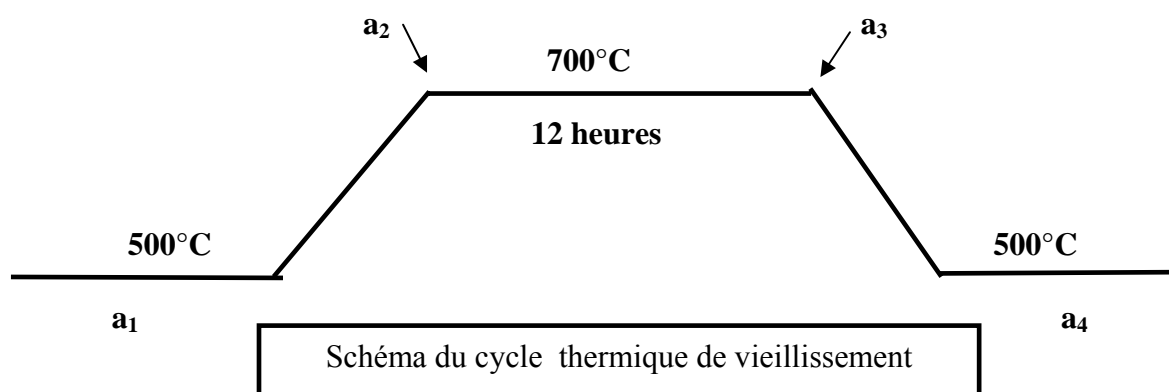


Tableau-1 : Evolution des conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  pendant le cycle de vieillissement.

Conversions (%)	a <sub>1</sub>		A <sub>2</sub>		a <sub>3</sub>		a <sub>4</sub>	
	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
NiMgAl-HTc	23,2	21,8	61,0	62,2	55,0	85,2	00,0	00,0
CoMgAl-HTc	00,0	00,0	23,3	23,8	25,7	31,5	00,0	00,0
NiAl-HTc	14,2	18,3	87,0	85,0	93,7	94,4	58,0	62,4

Tableau-2 : Evolution de la productivité en CO pendant le cycle de vieillissement.

Catalyseur	Productivité en CO			
	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>
NiMgAl-HTc	0,85	12,20	12,19	0
CoMgAl-HTc	0	2,1	1,55	0
NiAl-HTc	2,10	12,74	18,02	5,11

Les conversions de CH<sub>4</sub> enregistrées à 500°C (a<sub>1</sub>), en présence des catalyseurs NiMgAl-HTc, NiAl-HTc et CoMgAl-HTc sont respectivement de l'ordre de 23,2 % , 14,2 % et 00,0 %.

Les bilans des produits carbonés sont pratiquement proches de 100% à cette même température.

A 700°C, avant la phase de vieillissement (a<sub>2</sub>), les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> atteignant respectivement, 61,0% contre 62,2% ; 23,3% contre 23,8% et 87,0% contre 85,0% respectivement en présence des catalyseurs NiMgAl-HTc, CoMgAl-HTc et NiAl-HTc.

Après vieillissement à 700°C pendant toute la nuit, les conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> ne semblent pas diminuer. Elles atteignent 55,0% contre 85,2%, 25,7% contre 31,5% et 93,7% contre 94,4% en présence respectivement des catalyseurs NiMgAl-HTc, CoMgAl-HTc et NiAl-HTc. Comme nous le constatons, le catalyseur NiMgAl-HTc semble favoriser le déroulement de réactions secondaires, notamment, la réaction inverse du gaz à l'eau (Conv. CO<sub>2</sub> > Conv.CH<sub>4</sub>).

A 700°C avant vieillissement, la productivité en monoxyde de carbone (nCO) augmente pour atteindre la valeur 12,2.10<sup>-2</sup> mol/g.h, 12,7.10<sup>-2</sup>mol/g.h et 2,1.10<sup>-2</sup>mol/g.h en présence respectivement des catalyseurs NiMgAl-HTc, NiAl-HTc et CoMgAl-HTc.

Le calcul du bilan théorique des produits carbonés dans le cas du catalyseur NiMgAl-HTc, indique un dépôt de carbone remarquable et atteint 36,0%. Cependant, la productivité en monoxyde de carbone ne semble pas diminuer et atteint au contraire 12,2.10<sup>-2</sup> mol/g.h.

Ce résultat pourrait laisser supposer que le carbone formé lors de la phase de vieillissement serait de nature non toxique (de type C $\alpha$ ), comme le rapporte la littérature [22].

Nous estimons le degré de vieillissement, grâce au rapport Ri. Avec :

$$R_i = [\text{Conversion après vieillissement (a}_i\text{)} / \text{Conversion avant vieillissement (a}_1\text{)}].$$

Tableau-3 : Evaluation du taux de vieillissement à 700°C.

Catalyseurs	NiMgAl-HTc	NiAl-HTc	CoMgAl-HTc
R <sub>CH4</sub>	00	4,1	00
R <sub>CO2</sub>	00	3,4	00
R <sub>n<sub>CO</sub></sub>	00	2,43	00

Le vieillissement est d'autant plus important que le rapport Ri est inférieur à l'unité ( $R_i < 1$ ). Après la phase de vieillissement et retour à 500°C, le catalyseur NiAl-HTc est le seul échantillon qui résiste au vieillissement et dont les conversions du CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> sont de l'ordre 58,0% et 62,2% respectivement. Il présente de ce fait des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> aussi importantes qu'avant la phase de vieillissement, alors que ses homologues NiMgAl-HTc et CoMgAl-HTc ne présente plus aucune activité catalytique après ce cycle drastique de vieillissement.

L'analyse par diffraction de rayons X de l'échantillon NiAl-HTc après le cycle de vieillissement (figure-8) a montré essentiellement la formation d'espèces NiO.

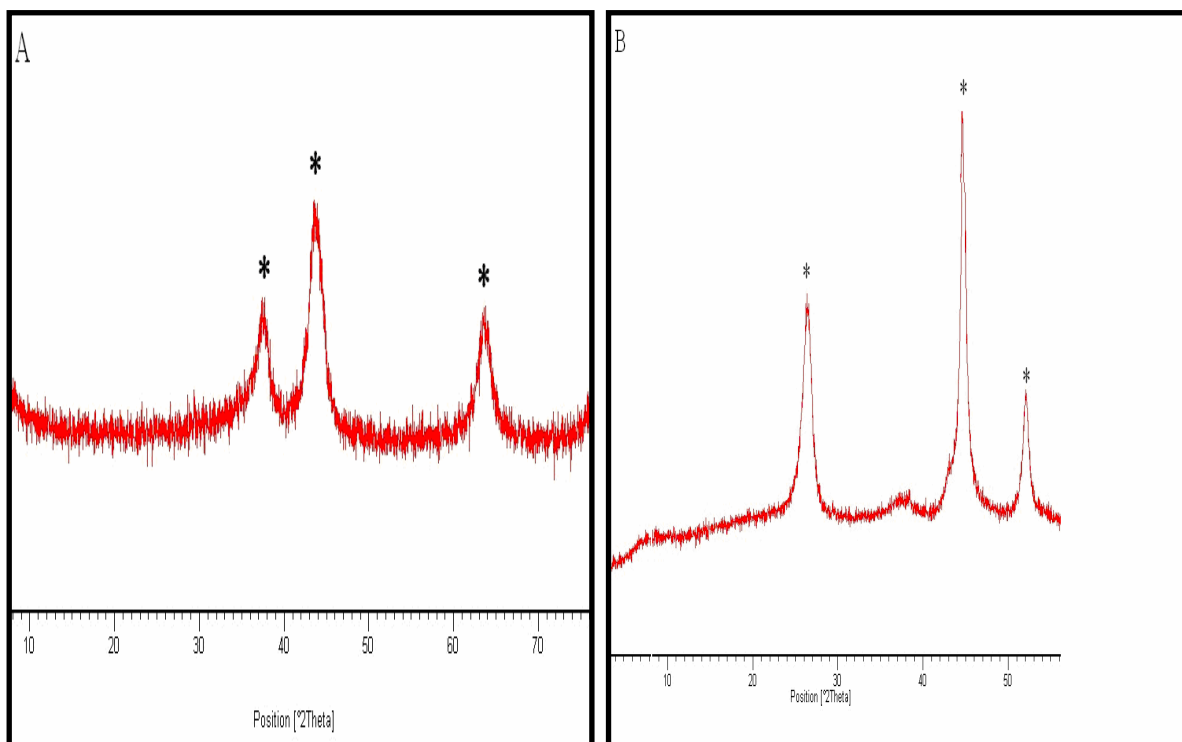


Figure-8 : Diffractogramme de Rayon X de l'échantillon NiAl-HTc. Frais (A) et (B) usé.

\* Phase de NiO

De même, la productivité en monoxyde de carbone diminue et atteint la valeur  $5,1.10^{-2}$  mol/g.h.

La désactivation des catalyseurs dans nos conditions opératoires, pourrait être due très probablement au dépôt de carbone et/ou au frittage chimique de la phase active.

L'analyse de l'échantillon par microscopie électronique permet de constater le dépôt de carbone (sous forme filamentaire) comme le montre la figure-9. Ce carbone aurait pour origine soit :

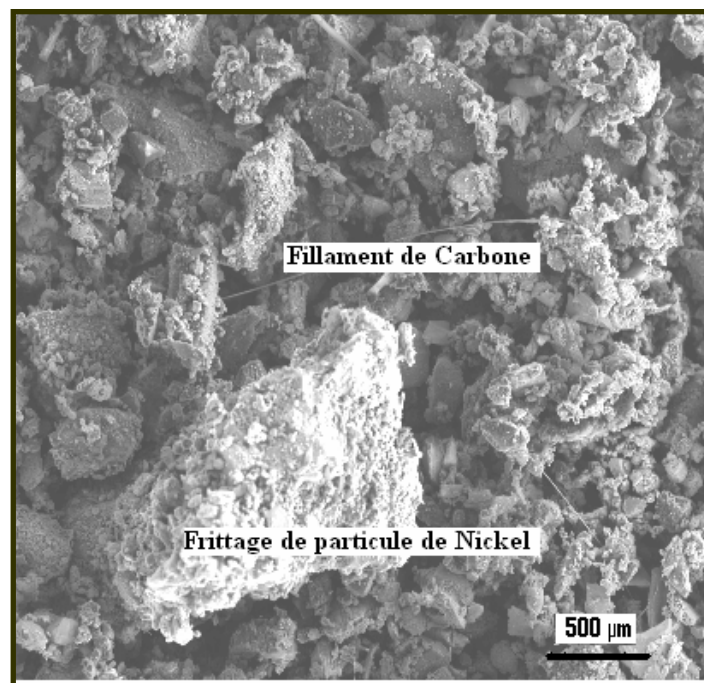
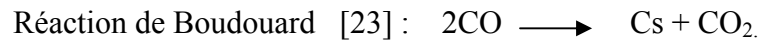


Figure-9 : Image MEB du catalyseur NiAl-HTc après la phase de vieillissement

Cependant aucune hypothèse ne pourrait être avancée à ce niveau de notre travail. De plus amples examens et études sont nécessaires pour une meilleure compréhension de l'acte catalytique de nos échantillons notamment le solide NiAl-HTc.

## B) ETUDE DE LA REACTION D'ALKYLATION DU BENZENE PAR LE CHLORURE DE BENZYLE

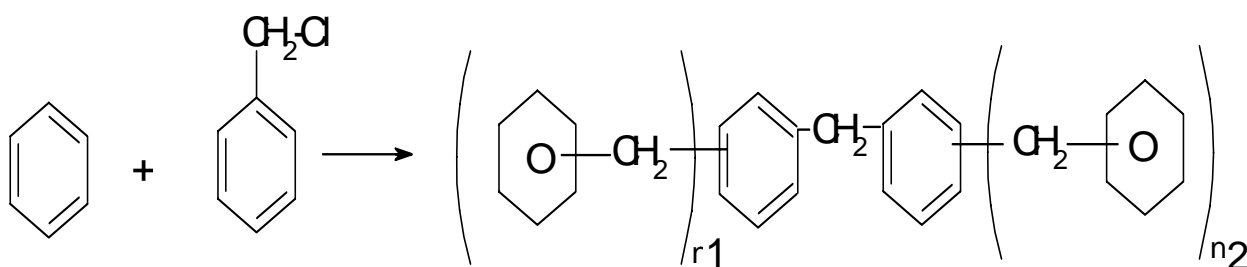
### INTRODUCTION

Les réactions de Friedel-Craft en particulier les réactions d'alkylation des composés aromatiques par des halogénures aromatiques conduisent aux composés polyaromatiques qui sont considérés comme étant la base de la chimie organique classique. Ces réactions sont habituellement utilisées dans la catalyse homogène, en utilisant des acides de Lewis dans la phase liquide tels que :  $\text{FeCl}_3$ , ou des chlorures des métaux de transition ou de terres rares, en quantité stœchiométrique [25]. En effet, l'application de ces catalyseurs en catalyse homogène pose quelques problèmes. Entre autre, ils sont irrécupérables parce qu'ils forment très souvent des complexes avec les réactifs d'alkylation ou avec les produits.

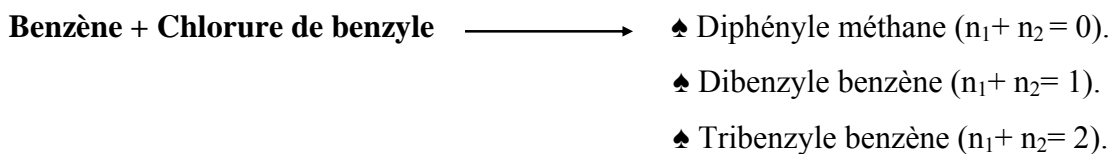
Pour palier à ces difficultés, il est nous a paru avantageux d'examiner ces réactions dans le domaine de la catalyse hétérogène, en utilisant des acides solides tels que : les zéolithes (HY) [26], les argiles (la montmorillonite K10)[27], les matériaux mésoporeux silicates type MCM-41 et HMS [28,29], qui ne forment pas de complexes stables avec les produits, ce qui permet en fin de réaction de régénérer et réutiliser facilement le catalyseur, et de réduire la corrosion des installations .

Cependant, l'utilisation des solides basiques dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle reste rare.

Dans ce contexte, nous avons essayé de déterminer les propriétés catalytiques de nos solides basiques, à savoir : activité, stabilité et sélectivité dans cette réaction qui s'effectue selon le schéma suivant :



Dans laquelle  $n_1$  et  $n_2$  valent 0,1 et  $(n_1 + n_2)$  est inférieur ou égal à 3.



## I. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette partie, nous avons étudié en premier lieu la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle à  $T_{réa} = 80^\circ\text{C}$  en présence des catalyseurs calcinés suivants : NiMgAl-HTc, CoMgAl-HTc, CuMgAl-HTc, CrMgAl-HTc et FeMgAl-HTc ( $m_{cat} = 0,1\text{g}$ ) avec un rapport molaire Bz/CIBz = 15,0.

L'activation de nos solides consiste à les prétraiter avant réaction, sous air pendant 3h à une température de  $300^\circ\text{C}$ . La température de prétraitement est atteinte après 60 min de chauffage. Les résultats de cette étude sont rassemblés sur la figure-10 et dans le tableau-3.

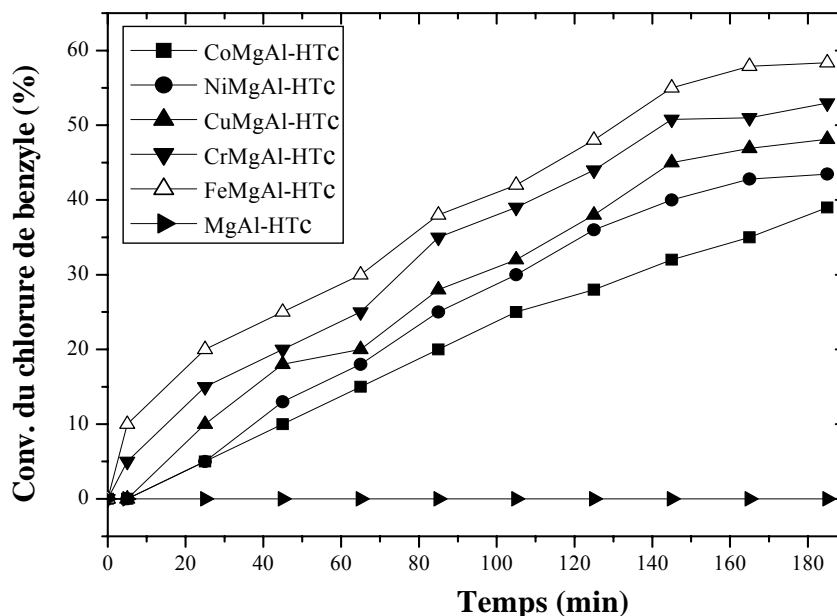


Figure-10: Evolution de la conversion du chlorure de benzyle en fonction du temps de réaction à  $T_{réa} = 80^\circ\text{C}$  de la série MeMgAl-HTc avec Me = Co, Ni, Cu, Cr, Fe.

A la lumière des résultats, nous constatons que, le solide basique MgAl-HTc est totalement inactif dans la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle.

Cependant, l'incorporation des éléments de transitions tels que : le fer, le nickel, le chrome, le cuivre et le cobalt dans la charpente de l'hydrotalcite MgAl-HTc augmente remarquablement l'activité catalytique de ce solide.

**Tableau-3 : Les propriétés catalytiques des solides calcinés type MeMgAl-HTc avec Me = Co, Ni, Cu, Cr, Fe (Le rapport benzène/chlorure de benzyle =15. Température de réaction = 80°C, temps de réaction = 3h).**

Catalyseurs	Conversion du chlorure de benzyle (%)	Sélectivité (%) <sup>a</sup>	
		Diphényle méthane	Poly benzyle Benzène
MgAl-HTc	-	-	-
CoMgAl-HTc	39,0	100	-
NiMgAl-HTc	43,4	100	-
CuMgAl-HTc	48,1	100	-
CrMgAl-HTc	51,0	99,8	0,2
FeMgAl-HTc	58,3	98,9	1,1

<sup>a</sup> Sélectivité enregistrée à 3 h de réaction.

Parmi les échantillons testés, le solide FeMgAl-HTc est celui qui présente une plus forte activité catalytique. En effet, il montre une grande conversion du chlorure de benzyle (58,3%) ainsi qu'une bonne sélectivité en diphényle méthane (98,9%).

L'activité catalytique des échantillons étudiés, suit l'ordre croissant suivant :



Une très grande sélectivité en diphényle méthane est obtenue en présence de tous les catalyseurs (100%). Néanmoins, des traces de produits secondaires sont observées pour les deux catalyseurs CrMgAl-HTc et FeMgAl-HTc.

Il faut noter que les catalyseurs CuMgAl-HTc, CrMgAl-HTc et FeMgAl-HTc qui sont totalement inactifs en réaction de reformage sec du méthane, présentent pour la réaction d'alkylation du benzène des performances intéressantes.

En deuxième lieu, nous avons étudié la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle à Tréa= 80°C en présence des catalyseurs calcinés suivants : CoMgLa, NiMgLa ( $m_{\text{cat}} = 0,1\text{g}$ ) avec un rapport molaire Bz/ClBz = 15,0. Les résultats de cette étude sont rassemblés sur la figure-11 et dans le tableau-4.

**Tableau-4: Les propriétés catalytiques des solides calcinés de type MeMgLa (Me = Co, Ni). Le rapport benzène/chlorure de benzyle =15,0. Température de réaction = 80°C, temps de la réaction = 3h).**

Catalyseurs	Conversion du chlorure de benzyle (%)	Sélectivité (%) <sup>a</sup>	
		Diphényle méthane	poly benzyle benzène
MgLa	-	-	-
CoMgLa	19,5	100	-
NiMgLa	22,7	100	-

<sup>a</sup> Sélectivité enregistrée à 3 h de réaction.

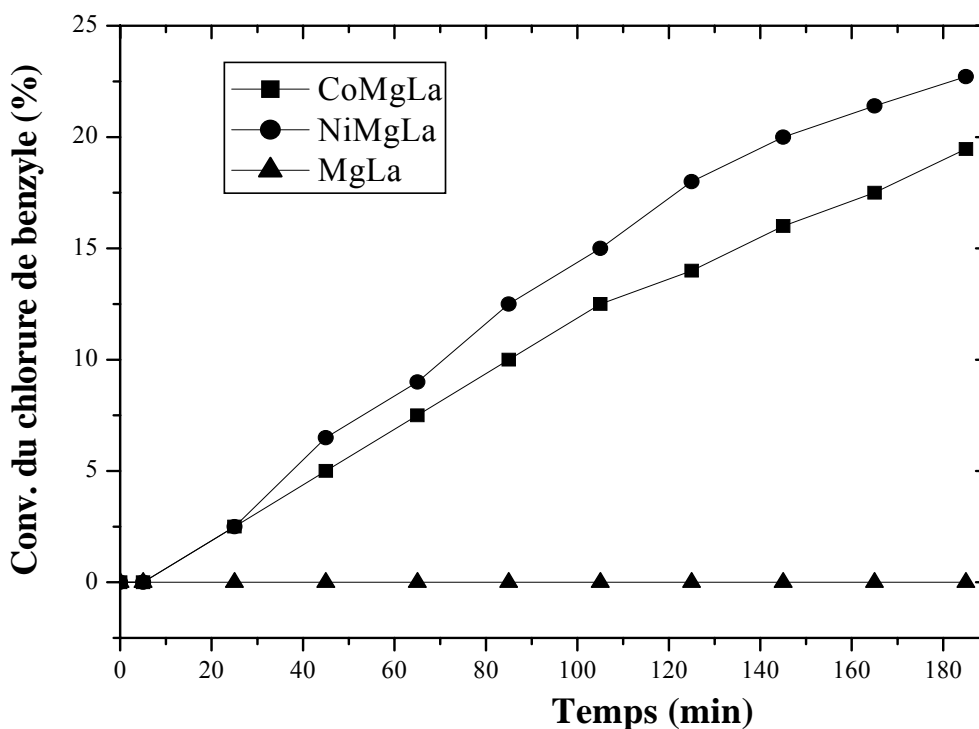


Figure-11 : Evolution de la conversion du chlorure de benzyle en fonction du temps de réaction à  $T_{réa} = 80^{\circ}\text{C}$  de la série Me MgLa avec Me = Co, Ni.

Nous remarquons essentiellement que les catalyseurs obtenus après introduction d'un élément de transition (Ni, Co), présentent une activité catalytique d'ordre notable contrairement au support de base MgLa, qui, lui est totalement inactif.

Par ailleurs, le catalyseur NiMgLa montre une activité catalytique légèrement supérieure à celle de son homologue CoMgLa. Néanmoins, une complète sélectivité en diphényle méthane (100%) est obtenue dans le cas de ces deux catalyseurs.

Notons aussi, que les échantillons à base de MgAl-HTc présentent de meilleures performances catalytiques que ceux à base de MgLa.

Nous avons, par ailleurs, comparé l'échantillon le plus performant de type hydrotalcite FeMgAl-HTc, à d'autres systèmes mésoporeux silicates de type HMS dopés par le fer, déjà testés dans la réaction de benzylation du benzène par le chlorure de benzyle dans les mêmes conditions opératoires [30].

Nous avons alors remarqué que les deux types de systèmes présentent une totale sélectivité en diphenyle méthane. Par contre, la conversion du chlorure de benzyle est supérieure à celle de la réaction en présence de notre catalyseur. En effet, elle passe de 58,3% dans notre cas, à une conversion totale du chlorure de benzyle (100 %) pour le Fe-HMS-50.

Nous pensons que le fait que le FeMgAl-HTc soit moins actif que le catalyseur Fe-HMS-50, pourrait être dû soit au caractère acide de la charpente du système HMS, soit à la faible température de calcination de nos échantillons.

En effet, ces résultats nous ouvrent des perspectives intéressantes pour la suite de nos travaux.

Afin, d'élucider la mécanistique de cette réaction en présence de nos solides, des mesures cinétiques sont entreprises dans le cadre d'un autre mémoire de Magister, en prenant le benzène comme molécule modèle. Les paramètres que nous nous sommes proposés alors d'étudier sont : l'ordre de la réaction, le rapport molaire réactionnel, l'effet de la température de réaction ainsi que l'effet de l'ajout de l'eau et l'influence des substituons sur le rendement et la sélectivité, pour différents composés aromatiques.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1]-C. Crisafulli, S. Scirè, S. Miniò, L. Solarino, *Appl Catal. A : Gen* 255 (1991) 1.
- [2]-T. Shishido, M. Sukenobu, H. Morioka, R. Furukawa, H. Shirahase, K. Takehira, *Catal Lett* 73 (2001) 21.
- [3]-D.Halliche, A. Auroux, O. Cherifi. *J.Soc. Alger Chim*, 142 (2004) 281.
- [4]-A. Tsyganok, T. Tsunoda, S. Hamakawa, K. Suzuki, K. Takehira, T. Hayakawa, *J Catal* 213 (2003) 191.
- [5]-P. Gronchi, P. Centola, R. Del Rosso, *Appl Catal* 152 (1997) 83.
- [6]-A. Erdohely, J. Cserenyi, E. Papp and F.Solymosi, *Appl Catal. A*108 (1994) 205-219.
- [7]-J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, *Appl Catal A: Gen* 273 (2004) 75.
- [8]-N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 3223.
- [9]-J.T. Richardson, S. A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 293.
- [10]-O. W. P. Lopez, A. Senger, N. R. Marcilio, M. A. Lansarin, *Appl Catal A: Gen* 303 (2006) 234.
- [11]-Z. Hou, T. Yashima, *Appl Catal A : Gen* 261 (2004) 205.
- [12]-A. Bhattacharyya, V. W. Chang, D. J. Schumacher, *Appl Clay Sci* 13 (1998) 317.
- [13] Z.Abdelssadek, F.Touhra, K.Bachari, A.Saadi, O.Cherifi, D.Halliche, *Adv micro mesop mat*, acceptée., (2007) in press.
- [14]-R.E. Reitmeier, K. Atwood , H.A. Bennet, J.r. et H.M. Baugh, *Ind. Eng.Chem.*,40 (1948) 620.
- [15]-G.A. White, T.R. Roszkowski , D.W. Stanbridge, *Hydrocarbon Process.*, 54 (1975) 130.
- [16]-A. Sacco, Jr., F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S.Lee , R.A. Gatell, *J. Catal.*, 119 (1989) 322.
- [17]-N..M. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 3233.
- [18]-C. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24 (1) (1982) 67.
- [19]-T. Koerts, R.A. Van Santen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1991) 1281.
- [20]-G. A. Ja blonski, F.W.A.H. Geurts, A. Sacco, R.R. Birdmann, *Carbon* 30 (1992) 87.
- [21]-Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today*,21 (1994) 589.
- [22]-J. Guo, H. Lou, X. Zheng, *Carbon* 45 (2007) 1314.
- [23]-P.Gronchi, P. Centola, R. Del Rosso, *Appl Catal A: Gen* 152 (1997) 83.

- [24]-Z. Hou, O. Yokota, T. Tanaka, T. Yashima, *Appl Surface Scien* 233 (2004) 58.
- [25]-G. A. Olah, *Friedel-Craft Chemistry*, Wiley, New York, 1973.
- [26]-B. Cop, V. Gourves, F. Figueras, *Appl. Catal.*, 100 (1993) 69.
- [27]- F. Figuears, T.Cseri, S. Bekassy, S. Rizner , *J.Mol. Catal. A: Chem.*98 (1995) 101.
- [28]- V.R. Choudhary, S.K. Jana, *J. Mol. Catal.A*, 180 (2002) 267.
- [29]-V.R. Choudhary, S.K. Jana, B.P. Kiran, *Catal.Lett.*, 64 (2002) 233.
- [30]-K. Bachari, J.M.M. Millet, B. Benaïchouba, O. Cherifi, F.Figueras, *J Catal* 221 (2004) 55.

# *Conclusion Générale*



Dans ce mémoire, nous nous sommes intéressés à l'application de matériaux mésoporeux de type hydrotalcite dans la réaction de reformage sec du méthane ainsi :

- Deux séries de catalyseurs de type hydrotalcites, notés  $M(II)M'(II)M(III)$ -HT où  $M(II) = Ni, Co, Fe, Cr, Cu$ , et  $M'(II) = Mg$  et  $M(III) = Al, La$ , sont préparés par la méthode de coprécipitation à pH constant ( $pH = 11,0$ ).
- Ces catalyseurs ont fait l'objet de différentes investigations, dont l'analyse chimique, diffraction de Rayons X, microscopie électronique à balayage, spectroscopie infrarouge (FTIR), mesure de surface spécifique via la méthode de BET ainsi que la méthode de fluorescence.
- L'analyse chimique des échantillons calcinés a confirmé que les rapports molaires  $M(II) / M(III) = 2$ , dans l'ensemble des cas.
- L'examen des catalyseurs calcinés et non calcinés par diffraction de rayons X, a mis en évidence la formation de la charpente de l'hydrotalcite qui disparaît en partie après la calcination des échantillons à  $450^{\circ}C$ .
- L'analyse des échantillons non calcinés par la méthode de spectroscopie infrarouge a permis de confirmer la formation de la structure double lamellaire des hydrotalcites. Des carbonates résiduels ont été détectés sur les spectres infrarouges des échantillons calcinés permettant ainsi de retrouver la structure initiale de l'hydrotalcite (effet mémoire).
- L'ensemble des échantillons a été testé en réaction de reformage sec du méthane. Cette réaction a été étudiée en régime dynamique, à pression atmosphérique.
- Il a été observé que nos catalyseurs atteignaient le régime stationnaire au bout de 1h 30 min de travail sous mélange réactionnel.
- L'étude des performances catalytiques des échantillons, en fonction de la température, a montré que, globalement les catalyseurs à base de l'hydrotalcite

MgAl-HTc, présentaient de meilleures performances catalytiques comparées aux catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgLa.

- Autre résultat remarquable concerne les catalyseurs à base de cobalt qui, dans les conditions classiques de la réaction, n'ont montré aucune activité catalytique.
- L'étude de l'effet de la température de réduction in-situ des catalyseurs a permis de réexaminer les conditions optimales de fonctionnement des catalyseurs à base de cobalt.
- Ainsi l'échantillon est testé sous mélange réactionnel dans différentes conditions expérimentales de réduction, à savoir, réduit pendant la nuit, à 500°C et 650° C. la réactivité des échantillons a été aussi examinée quand l'échantillon n'est soumis à aucune réduction au préalable.
- Il a été montré que les solides NiAl-HTc et NiMgAl-HTc présentaient des performances catalytiques intéressantes même quand l'échantillon n'est pas réduit, contrairement au catalyseur CoMgAl-HTc qui, lui, ne présente aucune activité catalytique s'il n'est pas réduit à plus haute température, à savoir, 650°C.
- L'étude du vieillissement des catalyseurs a montré que la désactivation de nos échantillons pourrait être due probablement plus au frittage de la phase active.
- Le catalyseur NiAl-HTc a montré une résistance remarquable à la désactivation, de sorte que de plus amples études sont nécessaires pour élucider le mode de fonctionnement de ce type de catalyseur.
- Les catalyseurs à base de Cr, Fe et Cu totalement inactifs en réaction de reformage sec du méthane ont été alors orientés vers une autre application catalytique de type Friedel-Craft (l'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle).

- Il a été montré, pour cette dernière réaction (Friedel-Craft), que les catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc présentaient des résultats très prometteurs d'un point de vue activité et sélectivité.



# *Sommaire*

## Sommaire

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques.....	5

### Chapitre I. Etude bibliographique

<b>PREMIERE PARTIE : Les hydrotalcites matériaux catalytiques.....</b>	<b>6</b>
Introduction.....	6
<b>I. Perspectives historiques.....</b>	<b>6</b>
<b>II. Généralités sur les hydrotalcites.....</b>	<b>7</b>
1. Introduction.....	7
2. Formule générale de l'hydrotalcite et sa composition chimique.....	8
a. Nature des feuillets.....	9
b. Les valeurs de x.....	9
c. Les valeurs de m.....	10
d. Nature des anions dans l'espace inter-feuillet.....	10
3. Polytypes minéraux des hydrotalcites.....	10
<b>III. Les méthodes de préparations.....</b>	<b>11</b>
1. Introduction.....	11
2. La coprécipitation.....	12
3. Echange anionique.....	12
4. Reconstruction de la charpente «Effet mémoire».....	13
<b>IV. Les propriétés des hydrotalcites.....</b>	<b>13</b>
1. Obtention d'oxydes mixtes .....	13
2. Basicité des hydrotalcites.....	13
3. Effet mémoire.....	14
<b>V. Valorisation des hydrotalcites.....</b>	<b>14</b>
1. Introduction.....	14
2. Domaine de la catalyse.....	16
3. Domaine de l'environnement.....	16
4. Domaine pharmaceutique.....	17
5. Conception d'électrodes modifiées.....	17
<b>DEUXIEME PARTIE : Applications catalytiques.....</b>	<b>18</b>
<b>A/ REACTION DE REFORMAGE SEC DU METHANE.....</b>	<b>18</b>

Introduction.....	18
I. Principales voies de valorisation.....	19
II. Le gaz de synthèse.....	21
III. Catalyseurs de reformage sec du méthane.....	22
IV. Effet du support.....	24
V. Désactivation des catalyseurs du reformage sec du méthane.....	27
<b>B/ REACTION DE FRIEDEL CRAFT.....</b>	<b>29</b>
Introduction.....	29
I. Réaction de Friedel Craft.....	30
II. Valorisation des réactions de Friedel Craft.....	31
a. Synthèse de fluide diélectrique.....	31
b. Synthèse de l'éthyle benzène.....	31
c. Synthèse de styrène.....	31
III. Catalyseurs de la réaction d'alkylation du benzène par le chlorure de benzyle.....	32
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>34</b>

*Chapitre II. Techniques expérimentales :  
Méthodes de caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires*

Introduction.....	38
I. Analyse chimiques.....	39
II. Diffraction des rayons X.....	39
III. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....	41
IV. Microscopie électronique a balayage (MEB).....	41
V. Mesure des surfaces spécifiques (BET).....	41
<b>A/ REACTION DE REFORMAGE SEC DU METHANE.....</b>	<b>42</b>
a. Description du test catalytique.....	42
b. Les éléments du test catalytique.....	45
c. Méthodologie d'analyse chromatographique.....	49
d. Mise en oeuvre du test catalytique.....	52
<b>B/ REACTION DE FRIEDEL CRAFT.....</b>	<b>54</b>
a. Appareillage.....	54
b. Dispositif d'analyse du mélange réactionnel par chromatographie en phase gazeuse.....	55
c. Etalonnage Chromatographique.....	55
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>58</b>

*Chapitre III. Préparation et caractérisation des catalyseurs*

Introduction.....	59
<b>I. Préparation des catalyseurs.....</b>	<b>59</b>

1. Choix de la méthode de préparation.....	59
2. Description.....	59

## **II. Caractérisation des catalyseurs.....62**

1. Analyse chimique et surface spécifiques.....	62
2. Diffraction de rayon X.....	63
3. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	70
4. Fluorescence X.....	74
Conclusion.....	74

## **Références bibliographiques.....76**

### *Chapitre IV. Réactivité : Résultats et discussions*

Introduction.....	77
-------------------	----

## **A/ REACTION DE REFORMAGE SEC DU METHANE.....79**

### **I. Etude de la mise en régime des catalyseurs.....79**

1. Etude des catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc.....	79
2. Etude des catalyseurs de la série MgLa.....	82
3. Conclusion.....	84

### **II. Etude en fonction de la température de réaction.....85**

1. Etude des catalyseurs à base de l'hydrotalcite MgAl-HTc.....	85
2. Etude des catalyseurs de la série MgLa.....	89
3. Conclusion.....	93

### **III. Etude de l'effet de la température de réduction.....93**

1. Etude du catalyseur NiMgAl-HTc.....	94
2. Etude du catalyseur NiAl-HTc.....	96
3. Etude du catalyseur CoMgAl-HTc.....	98
4. Conclusion.....	101

### **IV. Vieillessement des catalyseurs.....101**

Introduction.....	101
1. Frittage.....	101
2. Dépôt de carbone.....	101
3. Etude du vieillissement des catalyseurs.....	102

## **B/ REACTION DE FRIEDEL CRAFT.....107**

Introduction.....	107
I. Résultats et discussions.....	108

<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>112</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>114</b>