

N°d'ordre :



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

FACULTE DE CHIMIE

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de :

DOCTORAT D'ETAT Es- Sciences Physique

Spécialité : Catalyse

Par

HALLICHE - ARBAOUI Djamila

SUJET

**REFORMAGE DU METHANE PAR LE DIOXYDE DE CARBONE EN
PRESENCE DE ZEOLITHES ECHANGEES AU NICKEL**

Soutenue publiquement le : 10 Avril 2005
Devant le jury composé de :

Président :	Mr.	O. BENALI- BAITICH,	Professeur U.S.T.H.B
Examineurs :	Mme	A. AUROUX,	Directeur de Recherches I.R.C- Lyon
	Mr.	A. AIT KACI,	Professeur U.S.T.H.B
	Mr.	Y. BEN TAARIT,	Directeur de Recherches I.R.C- Lyon
	Mr.	A. BENGUEDDACHE,	Professeur U. Oran
	Mr.	N. DJEGHRI,	Directeur de Recherches
	Mme.	C. RABIA,	Professeur U.S.T.H.B
Directeur de thèse	Mme.	O. CHERIFI,	Professeur U.S.T.H.B

A mon mari, mes enfants

A tous ceux qui me sont chers

**« Au travail on fait ce que peut,
Mais à table on se force !! »**
Puissante sagesse lyonnaise

AVANT PROPOS

Ce travail a été effectué parallèlement dans le Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel (Faculté de Chimie) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumedienne dirigé par M^{me} C. RABIA et l'Institut de Recherches sur la Catalyse, (CNRS) de Villeurbanne (lyon) dirigé par M^r THIERRY DES COURIERES, dans le cadre d'un accord programme de coopération inter-universitaire franco-algérien.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame O. Cherifi , Professeur à USTHB, qui a dirigé et orienté ce travail . Je la remercie notamment pour ses qualités de chercheur et son soutien assidu.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme A.AUROY , Directeur de recherches au CNRS. Ses compétences scientifiques, sa perspicacité et ses qualités de chercheur ont permis d'orienter ce travail de la manière la plus judicieuse .

Je remercie tout particulièrement M^r. Y. Ben Taârit Directeur de recherches au CNRS. Qu'il trouve ici l'expression ma profonde gratitude pour son soutien assidu et ses qualités de chercheur . Je lui suis gré de m'avoir fait bénéficier de ses précieuses connaissances.

Je remercie très sincèrement M^{me} C. Rabia., professeur à l'USTHB , d'avoir accepté de faire parti de ce jury.

Je tiens à remercier également M^r O. Benali-Baitich Professeur à l'USTHB, de l'honneur qu'il me fait de présider ce jury et de se soustraire à ses nombreuses activités.

Je remercie M^r A. Ait Kaci, Professeur à l'USTHB , d'avoir accepté de faire parti de ce jury.

Je remercie également M^r N. Djeghri, Directeur de Recherche, de s'intéresser à mon travail et d'accepter de participer à ce jury.

Je suis particulièrement reconnaissante à M^r A. Ben Gueddache, Professeur à l'université d'Oran, qui a bien voulu accepter de juger ce travail et de se soustraire à ses nombreuses activités pour prendre part à ce jury.

Je ne saurais oublier de remercier toutes les personnes du Laboratoire, en particulier Khaled, Adel, Hamid , Razika et Kahina pour leur amitié et leur disponibilité et je tiens à exprimer ma sympathie à tous mes collègues de la Faculté de Chimie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.INTRODUCTION.....	6
2. GAZ NATUREL.....	8
3. REFORMAGE DU METHANE	9
3.1.Applications industrielles	9
3.2. Catalyseurs du reformage sec	10
3.3. Supports des catalyseurs de reformage sec du méthane.....	12
3.4. Mécanismes réactionnels	15
3.5. Désactivation des catalyseurs.	19
4. ZEOLITHES	21
4.1. Perspective historique	21
4.2. Généralités sur les zéolithes	23
4.3.Zéolithe de type faujasite.....	31
4.4. Zéolithe ZSM-5	34
4.5. Zéolithe de type Mordenite.....	35
Références bibliographiques	37

CHAPITRE II :TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....42

1.CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	42
1.1.Analyse chimique	43
1.2.Aires spécifiques	43
1.3.Diffraction de rayons X.....	43
1.4.Microscopie électronique à balayage.....	43
1.5.Résonance magnétique nucléaire (RMN)	43
1.6.Spectroscopie ultraviolet à réflexion diffuse	45
1.7.Microcalorimétrie d'adsorption de molécules sondes	45
1.8.Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	50
1.9.Réductibilité en température programmée (RTP).....	50
1.10.Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	51
1.11.Description du test catalytique.....	53
Références bibliographiques	56

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

INTRODCUTION	57
I.PREPARATION DES CATALYSEURS.....	58
II.CARATCERISATIONS.....	59
1.Analyse chimique et aires spécifiques.....	59
2.Diffraction de rayons X (DRX).....	60
3.Microcalorimétrie d'adsorption de NH ₃	60
3.2.Etude des catalyseurs MeUSY.....	62
3.3.Etude de l'acidité des zéolithes de base.....	64

3.4. Etude des catalyseurs à base de nickel	66
4. Microcalorimétrie d'adsorption de CO.....	70
5. Réduction en température programmée (RTP).....	74
5.2. Réduction des catalyseurs à base de faujasites.....	74
5.3. Réduction des catalyseurs à base de ZSM-5 et Mordenite.....	76
6. Spectroscopie FTIR.....	78
6.1. Adsorption de NO.....	78
6.2. Adsorption de CO.....	87
7. Spectroscopie UV-Vis (DRS).....	92
8. Spectroscopie de photoélectrons (XPS).....	95
Références bibliographiques	98

CHAPITRE IV : REACTIVITE ET APPROCHE MECANISTIQUE

Introduction.....	103
1. ETUDE SYSTEMATIQUE DES CATALYSEURS	104
1.1. Etude de l'effet de température.....	104
1.2. Etude des catalyseurs en fonction du temps	110
1.3. Etude de la composition du mélange réactionnel.....	112
1.4. Etude de l'influence du débit total du mélange réactionnel.....	114
1.5. Conclusion.....	115
2. DESACTIVATION DES CATALYSEURS.....	115
2.1. Introduction.....	115
2.2. Résultats et discussion.....	116
2.3. Conclusion.....	120

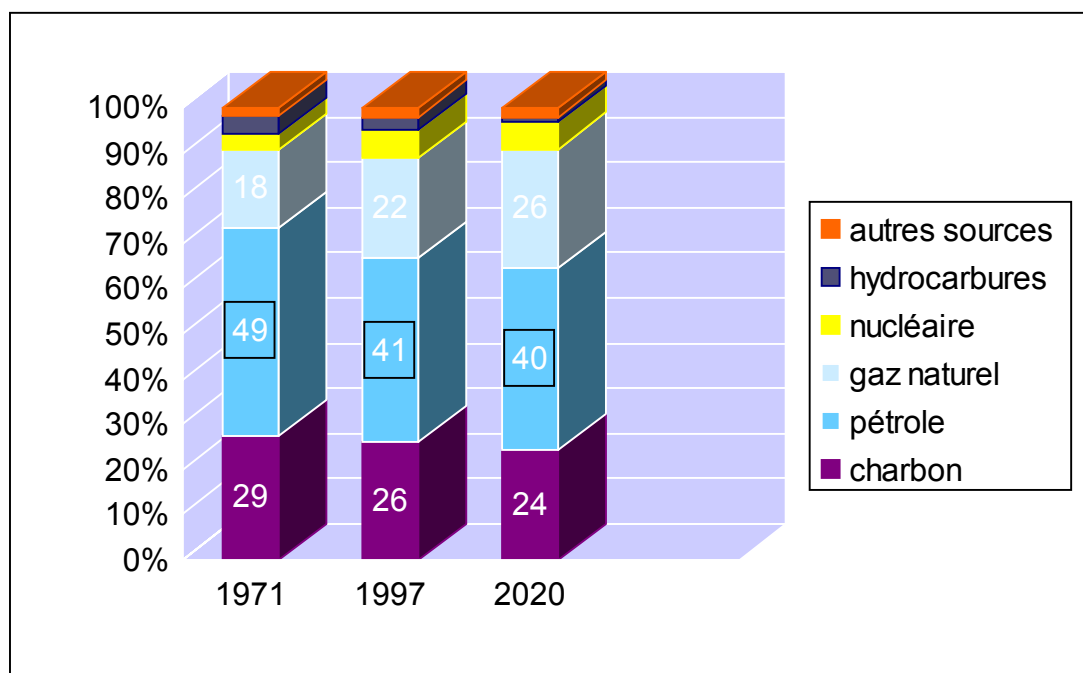
APPROCHE MECANISTIQUE DE LA REACTION DE REFORMAGE SEC DU METHANE

1. Etude de l'adsorption de (CH ₄ + CO ₂) par Spectroscopie FTIR.....	126
2. Etude de l'adsorption de CO ₂ par Spectroscopie FTIR.....	126
Conclusion.....	131
Références bibliographiques	132

CONCLUSION GENERALE	134
----------------------------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

Nous ne pouvons aujourd'hui nous passer des énergies fossiles : le pétrole et le gaz représentent encore 80 % de la consommation d'énergie. Avec 3,3 % de croissance annuelle, le gaz naturel pourrait devenir en 2050 la première source d'énergie (Figure 1), en raison du développement de son utilisation pour la production d'électricité notamment. Le pétrole, quant à lui, représenterait encore un gros tiers de la consommation, et conserverait une part importante dans les transports.



Part des principales sources d'énergie

- Source : Secrétariat de la CNUCED d'après les données de l'Energy Information Administration du gouvernement américain

Le gaz naturel est une énergie d'avenir actuellement en plein développement, particulièrement, depuis les crises pétrolières des années 70 comme le montre la figure-2.

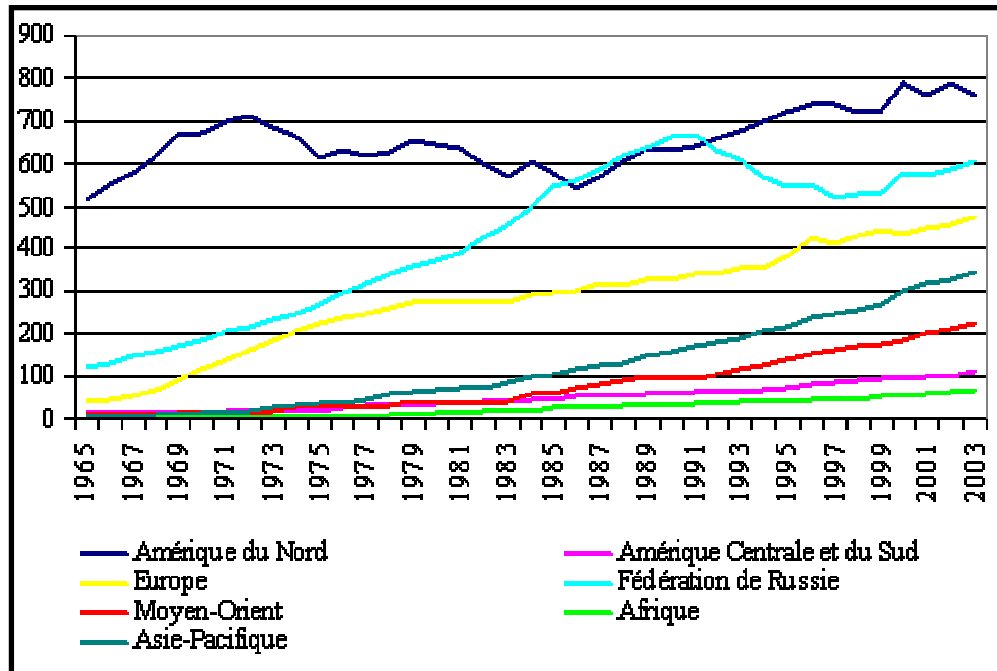


Figure 2: Consommation de gaz naturel de 1965 à 2003 par pays en millions de milliards de BTU.

Source : Secrétariat de la CNUCED d'après les données de l'Energy Information Administration du gouvernement américain

De plus, constitué principalement de méthane (CH_4), il présente des avantages considérables : souplesse, rendement, propreté, réserves abondantes, répartition géopolitique des gisements. Il répond particulièrement bien aux nouvelles exigences énergétiques des pays développés fortement urbanisés : économie d'énergie, sécurité, souci environnemental. Il est donc un levier à utiliser pour promouvoir un développement durable qui prenne en compte à la fois les besoins et les exigences économiques et sociales actuelles.

En effet le gaz naturel avec une abondance chiffrée par une production mondiale et un pouvoir de stockage très poussés (173846 milliards dont 4520 milliards de m^3 pour l'Algérie), offre de grandes potentialités d'exploitation comme une importante source d'énergie et de matières premières [3-5].

Cependant, d'un point de vue rentabilité selon Cedigaz, seuls 26,3% de la production commercialisée a fait l'objet d'échanges internationaux. La proportion très faible des échanges internationaux s'explique notamment par l'éloignement des sites de production par rapport aux lieux de consommation et aux coûts élevés du transport.

Le développement des procédés de transformation du méthane est également rendu nécessaire par l'augmentation de la demande en produits pétroliers. L'objectif serait donc d'utiliser de plus en plus, le méthane comme matière première de l'industrie chimique et de l'industrie des carburants liquides.

De plus, à l'heure où préserver l'environnement devient une priorité, le méthane constitue également un bon substitut du pétrole et du charbon dans les centrales thermiques. Il peut être totalement désulfuré et ne génère aucune pluie acide lors de sa combustion.

Cependant la valorisation du méthane reste un objectif difficile du fait de son caractère relativement inerte et son énergie d'activation nécessiterait l'utilisation d'agents oxygénés comme la vapeur d'eau (Eq.1) , l'oxygène (Eq.2) ou le dioxyde de carbone (Eq.3) [4-7] :

➤ Oxydation du méthane par la vapeur d'eau « steam reforming » :



➤ Oxydation partielle du méthane :



➤ Reformage du méthane par le dioxyde de carbone « dry reforming » :



Les procédés industriels les plus développés actuellement utilisent comme première étape la formation du gaz de synthèse (CO / H₂) en présence de catalyseurs au nickel. Il est converti en hydrocarbures en présence de catalyseurs à base de cobalt ou en alcool en présence de catalyseurs à base de cuivre, en deuxième étape [8]. 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 dry reforming (Eq.3). Du point de vue environnemental, cette réaction peut contribuer à la diminution dans l'atmosphère, des concentrations en CO_2 et CH_4 , considérés comme gaz à effet de serre par excellence [9]. Les procédés CALCOR et SPRAG, applications du dry reforming sont déjà opérationnels [10,11]. Cette réaction offre en plus, l'opportunité de disposer d'un rapport H_2/CO proche de l'unité, valeur très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles.

La réaction du dry reforming 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 zéolithes différentes de par leur structure et propriétés physico-chimiques sont utilisées comme matrices des catalyseurs à base de nickel que nous comparerons au catalyseur classique $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique où il sera question de rappels concernant la réaction du reformage sec du méthane dans un premier lieu et, dans un second lieu il sera question des zéolithes.
- ✓ Le deuxième chapitre répertorie et décrit les différentes techniques ex- et in-situ utilisées au cours de notre étude.
- ✓ Dans le troisième chapitre, nous présenterons les catalyseurs à base de nickel, NiZEOL (ZEOL= HUSY, HZSM-5, HY, HMORDENITE) utilisés, leur méthode de mise au point ainsi que leurs principales caractéristiques. Les catalyseurs principaux seront dûment comparés à un catalyseur classique obtenu par imprégnation sèche du nickel sur l'alumine- γ . Dans ce chapitre, nous examinerons aussi, l'acidité des différents supports et leur influence sur la productivité des catalyseurs en gaz de synthèse et la réductibilité du nickel en fonction de la matrice hôte. Nous essayerons aussi de déterminer la nature et la position des espèces cationiques et / ou métalliques de nickel responsables de l'activité ou de l'inertie catalytique.

- ✓ Dans le quatrième chapitre, nous entreprendrons une étude systématique des tests catalytiques relatifs à chacun des catalyseurs et les conditions optimales de leur utilisation seront déduites dans une première étape.
- ✓ Dans une seconde étape, il sera question de la résistance au cokage des catalyseurs les plus performants ainsi que de leur aptitude à la régénération.
- ✓ Une approche mécanistique de la réaction a été effectuée suite à une étude par la méthode FTIR en statique dans une cellule appropriée. Les résultats seront discutés au fur et à mesure le long de ce chapitre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- M.D. Schlesinger, H.E. Benson, E.M. Murphy , H.H. Storsh, Ind. Eng. Chem., 46, 6 (1954) 1322.
- [2]- J.R. Rostrup-Nielsen, Catal. Today, 63 (2000) 159.
- [3]- J.R. Rostrup-Nielsen, Top. Catal., 1 (1994) 377.
- [4]- Jack H. Lunsford, Catal. Today, 63 (2000)165.
- [5]- R.N. Bhat, W.M.H. Sachtler, Appl. Catal. A: Gen., 150 (1997) 279.
- [6]- M.C.J. Bradford , M.A.Vannice, Catal. Rev.-Sci.Eng., 41(1999) 1.
- [7]- U.L. Portugal Jr. C.M.P. Marques,E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno, Appl. Catal. A : Gen.,193 (2000) 173.
- [8]-J.P. Mazaud, production du Gaz de Synthèse, Tech. Ing., (1984).
- [9]- V. Gryaznov , Yu. Serov, Stud. Surf. Sc. Catal., 130 (2000) 1583.
- [10]-N.R.Udengarrd, J.H.B. Hansen , D.C. Hanson, Oil Gas J. 90 (1992) 225.
- [11]- Z.X. Cheng, X.G. Zhao, J.L.Li , Q.M.Zhu, Appl. Catal. A : Gen., 205 (2001) 31.

I

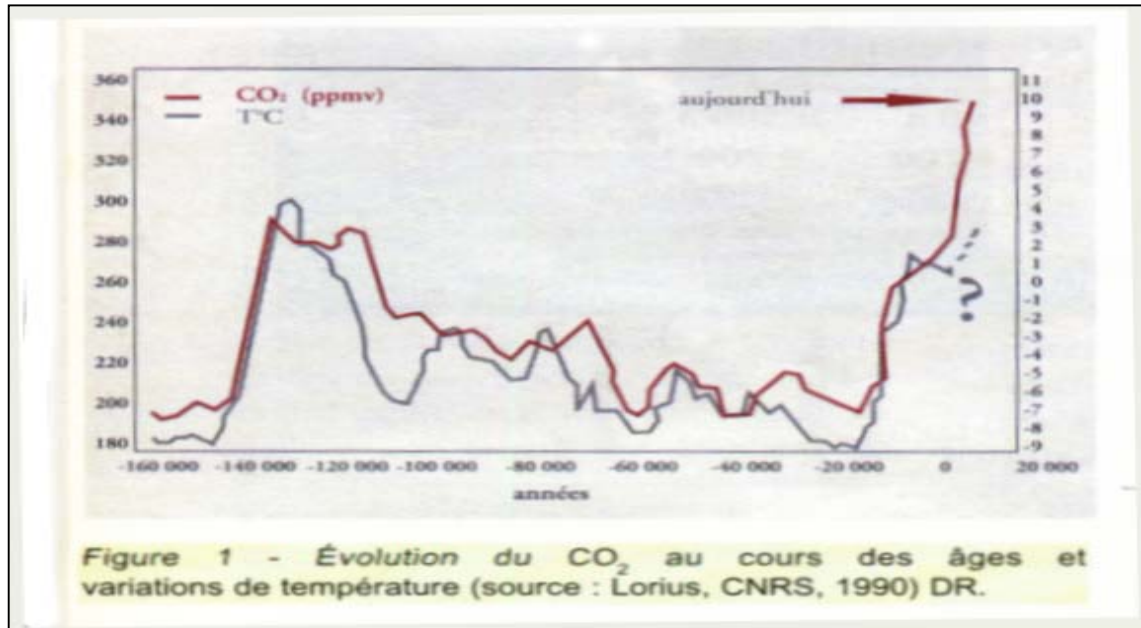
1.Introduction

Aujourd'hui le doute n'est plus permis, l'atmosphère se réchauffe !... 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.

La Terre transfère, en les oxydant, les réserves de carbone d'origine organique stockées à la surface de ses continents ou enfouies dans sa croûte, vers son atmosphère à un rythme variable au cours du temps depuis le rythme lent de l'époque préindustrielle jusqu'au rythme accéléré de certaines périodes géologiques.

On a pu, par ailleurs, reconstituer les variations volumiques du CO₂ dans l'atmosphère et de la température depuis 160 000 années (Figure-1). Depuis le début de l'ère industrielle vers 1750, l'énergie reçue sur Terre a augmenté de 2,7 watts /m² (Figure-2), ce qui est faible, mais tout de même critique, et contribue à un effet de serre additionnel à celui de l'effet naturel ; c'est ainsi que la concentration de CO₂ a augmenté de 30 % en 250 ans (360 ppm en 2001) [1]. Cet effet additionnel est dû pour 70 % au CO₂, et le reste, à d'autres gaz comme le CH₄, NO₂, SF₆... dont le pouvoir de réchauffement est bien plus important que celui de CO₂ (24 000 fois plus pour NO₂). L'atmosphère est aujourd'hui en état de déséquilibre dû aux activités humaines : 7 milliards de tonnes en équivalent carbone sont rejetés chaque année et seulement 2 milliards de tonnes sont absorbés par la végétation et par la mer.

Chap. I : Etude Bibliographique



Les indicateurs mesurés au XX^{ème} siècle donnent des tendances claires :

- La température a augmenté de $0,6\text{ °C} \pm 0,2\text{ °C}$, 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 devient alors d'une importance vitale, nécessitant la mise en place de nouvelles stratégies assurancielles en fonction du climat.

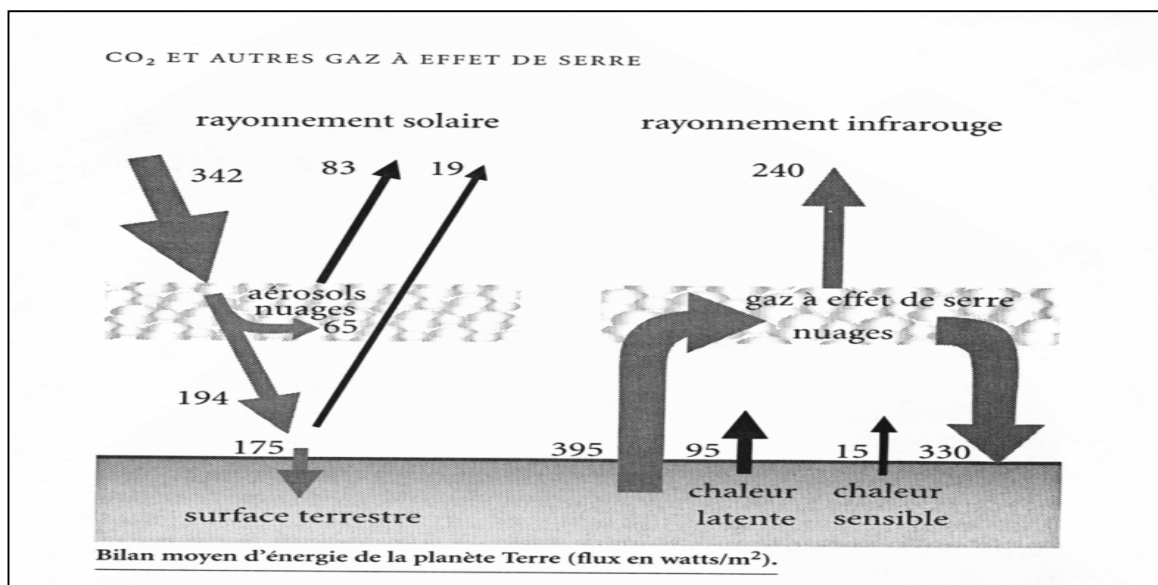


Figure -2 : Bilan moyen d'énergie de la planète Terre (flux en watts/m²)

Chap. I : Etude Bibliographique

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.

2. GAZ NATUREL

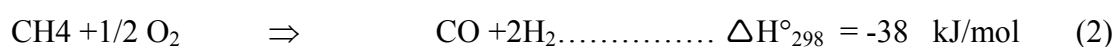
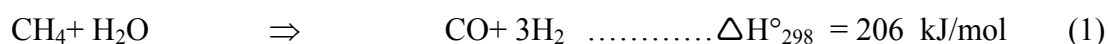
C'est au lendemain de la seconde guerre mondiale que l'industrie du gaz naturel a commencé à se développer en Europe : la plaine du Pô (1953) , Lacq (1956).... etc autant de découvertes qui ont jalonné les premières décennies de cette industrie.

Les réserves mondiales en gaz naturel croissent de manière régulière contrairement à celles du pétrole qui semblent se stabiliser. Cette évolution suggère que les réserves unitaires en gaz naturel pourraient correspondre à plusieurs siècles de consommation au rythme actuel [2]. De même, les ressources en gaz Naturel de l'Algérie sont très importantes. Les réserves prouvées sont à la fin 2003 de l'ordre de 4520 milliards de m³, soit de 2,6 % des réserves mondiales. Les réserves de l'Algérie sont classées de ce fait septième au monde.

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 en passant par les nouvelles stratégies qui pourraient permettre de sortir du choix binaire air pur / développement d'énergies existantes (énergies fossiles) et la recherche d'énergies nouvelles.

En effet le gaz naturel avec une abondance chiffrée par une production mondiale et un pouvoir de stockages très poussés, offre de grandes potentialités d'exploitations comme importante source d'énergie et de matières premières [3-6].

Parmi les voies de valorisation du méthane, il existe des voies directes qui consistent en la transformation du méthane en méthanol, et indirectes en produisant le gaz de synthèse (H₂+ CO) selon trois rapports H₂ / CO différents [6-9] :



3. REFORMAGE SEC DU METHANE

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone (Eq.2) utilise deux gaz à effet de serre par excellence [7,9]. D'un point de vue thermodynamique la molécule de CO_2 est stable et nécessiterait donc des agents réducteurs comme l'hydrogène ou un hydrocarbure comme le méthane [10]. L'intérêt majeur de cette réaction réside dans les valeurs du rapport H_2 / CO proches de l'unité quand le mélange réactionnel de $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ est stœchiométrique. Cette valeur est très recherchée pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles. De plus le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$), l'une des énergies nouvelles et renouvelables, est considéré comme le carburant du futur en termes de développement des piles à combustibles, de centrales électriques et de nouveaux véhicules non polluants. D'intenses investigations sont effectuées afin d'impliquer cette réaction dans des procédés de transfert et / ou de stockage de l'énergie en utilisant le caractère fortement endothermique de la réaction du reformage sec à l'exemple des procédés cités ci-dessous.

3.1. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

3.1.1. Procédé Calcor

Il a été développé et amélioré par la Firme Caloric [11]. Il utilise comme réactifs le gaz naturel, méthanol etc... Le mélange réactionnel est purifié avant d'accéder au réacteur où le catalyseur est déposé dans des tubes. Le mélange réactionnel composé de CO_2 et de CH_4 est converti en gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CO}_2$). Le problème essentiel rencontré réside dans le contrôle de la vitesse de réaction et de la température de réaction de façon à éviter le dépôt de carbone par la réaction de Boudouard et /ou par crackage du méthane. La dernière étape est alors la séparation de CO du gaz de synthèse, chose rendue possible grâce à des membranes sélectives qui séparent l'hydrogène et le CO_2 du CO dans le mélange réactionnel. L'obtention de CO de grande pureté constitue l'un des grands avantages de l'application de ce procédé tout en constituant un moyen économique d'utiliser la réaction du reformage sec du méthane.

3.1.2. Procédé SPARG

Ce procédé naquit à partir de la nécessité de diminuer le rapport H_2 / CO à partir de la valeur conventionnelle de 2,7 à 1,8 dans le gaz de synthèse. Nous savons que la synthèse du méthanol à partir du gaz de synthèse nécessite un rapport H_2 / CO de 2,7, alors que la synthèse de l'acide acétique ou diméthyl - éther nécessite un rapport de H_2 / CO beaucoup plus faible. L'ajustement des concentrations des deux gaz ($CO + H_2$) ne semblait pas possible avec le reformage classique du méthane par la vapeur d'eau, qui produit un gaz de synthèse très riche en H_2 . C'est alors que l'on a procédé à des changements drastiques des conditions opératoires, à commencer par le remplacement de la vapeur d'eau par du dioxyde de carbone et l'augmentation des températures de réaction. Cependant, l'utilisation du CO_2 à la place de la vapeur d'eau, n'était pas sans risque de désactivation du catalyseur par dépôt de carbone. Ce problème a été réglé par la sulfuration (traitement par H_2S) des sites de nickel susceptibles de cokéfier et bien entendu, maintenir libres les sites effectivement actifs. Certains auteurs ont proclamé que le procédé Sparg a été utilisé pendant plus de 4 années durant lesquelles aucune désactivation par dépôt de carbone n'a été relevée. Le catalyseur commercial utilisé provient d' Haldor Topsøe (R-67) [12].

3.2. CATALYSEURS DU REFORMAGE SEC DU METHANE

L'un des grands challenges de la commercialisation du procédé CH_4 / 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 [12,13]. C'est pour cette raison que les travaux de recherche se sont focalisés essentiellement sur le développement de catalyseurs actifs mais aussi résistants à la désactivation par dépôt de carbone [11].

Parmi les catalyseurs à base d'éléments cités précédemment, celui à base de 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 [14-16].

Chap. I : Etude Bibliographique

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 [17].

Il arrive même que certains catalyseurs à base de nickel présentent des activités comparables à celles obtenues avec les métaux nobles [18] particulièrement les systèmes NiO-MgO, qui conduisent à de fortes activités avec une faible tendance à la désactivation et que l'on explique par la formation en cours de réaction, d'une solution solide NiO-MgO [19-21].

Par ailleurs, il est généralement admis que les catalyseurs bimétalliques présentent des activités et performances supérieures à celles des systèmes monométalliques [22].

Crisafulli et al. [23] ont constaté que la stabilité des catalyseurs supportés sur SiO₂, évolue dans le sens Ru > Ni >> Pd. Ces résultats sont en parfait accord avec les données de la littérature qui stipulent que les métaux nobles résistent mieux au cokage que le nickel seul, probablement parce que le carbone n'est pas dissous dans ces métaux [13-15]. 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 [13]. Dans la même étude, Crisafulli a montré que l'ajout de Ru au système Ni / SiO₂, 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/SiO₂ [23].

Dans une autre étude [24], nous avons examiné l'effet d'un ajout métallique (Fe, Co, Cu, Ce) à un catalyseur de base Ni/ α -Al₂O₃. 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 [25] 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 [26].

Chap. I : Etude Bibliographique

Nous avons constaté qu'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 [10]. 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 " *cristallisation de la phase solide (SpC)*". Grâce à cette technique, des chercheurs sont arrivés à mettre au point des systèmes catalytiques pour le reformage sec et l'oxydation partielle du méthane en présence de particules de nickel fortement dispersées [27].

Une autre nouvelle catégorie de catalyseurs à base d'hexaaluminates de nickel modifiés $\text{ANiAl}_{11}\text{O}_{19-8}$ (A = Ca, Sr, Ba, La) et préparés par décomposition des nitrates et calcination à haute température, semble assurer de meilleures performances et une plus grande stabilité [28,29].

3.3. SUPPORTS DES CATALYSEURS DE REFORMAGE SEC DU METHANE

De nombreux 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [6,30]. D'autres supports comme MgO, TiO_2 , SiO_2 et La_2O_3 sont aussi très souvent cités dans la littérature. Récemment, un grand intérêt est accordé aux oxydes mixtes tels que $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$, LaBO_3 (B = Co, Ni, Fe et Cr) et La_2NiO_4 aussi bien en tant que catalyseurs ou supports catalytiques [31]. Dans ce contexte, Hayakawa et al. ont préparé des masses catalytiques à base de nickel Ni/BaTiO₃ [32]. 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 spinelles aluminates de nickel dans le but de réduire le dépôt de carbone [33].

Chap. I : Etude Bibliographique

De plus les spinelles de type aluminates de magnésium $MgAl_2O_4$ offrent une excellente combinaison des propriétés, notamment leur point de fusion élevé (2408 K) ainsi que leur stabilité chimique et mécanique [34].

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 [35] :

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

sur SiO_2 : $Ni > Ru > Rh \approx Ir > Co \approx Pt$.

Les travaux de Uchijima et al. [36], de Nakamura et al. [37] vont dans le même sens et ont montré qu'à 893 K, 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. [36] 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 [38], 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 [39] confirment ce fait et démontrent que très souvent l'activité catalytique est liée à la nature du support ainsi qu' à la taille des particule de Rh. Dans d'autres ouvrages, Tsipouriari et al. affirment aussi, 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 [38]. Ces conclusions rejoignent celles de Bradford et al. [40].

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 [41].

Chap. I : Etude Bibliographique

Bradford et Vannice ont étudié de plus près le catalyseur Pt/TiO₂ [40]. Ils ont constaté bonnes performances qu'ils attribuent à la formation d'une interaction métal –support pouvant promouvoir la dissociation de CH₄ et de CO₂.

Lercher et al. [42,43] ont étudié, un catalyseur à base de Pt déposé sur TiO₂ ainsi que sur Al₂O₃ et ZrO₂. Ils ont trouvé que parmi ces trois supports, ZrO₂ favorise de meilleures performances du point de vue activité et stabilité.

De nombreux travaux ont stipulé qu'en utilisant le catalyseur Pt/ZrO₂ et en opérant à des températures relativement modérées avec un rapport CO₂/CH₄ égal ou supérieur à l'unité pouvait minimiser la formation de coke [41].

Par ailleurs, il a été montré que les groupes hydroxyles existant à la surface du catalyseur ZrO₂ interagissent très fortement avec CO₂ et génèrent des bicarbonates et des formiates qui sont reconnus comme étant les intermédiaires réactionnels principaux dans la réaction de reformage sec du méthane [42].

Slagtern et al. [44] et Bradford et al. [40] ont recommandé suite à leur travaux, d'utiliser des supports à caractère basique afin d'inhiber le dépôt de carbone. Swaan et al. [45] et Hayakawa et al. [46] 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 CeO₂ peut être un dopant ou un support adéquat pour le nickel [47]. Il a été montré ces dernières années que, CeO₂ additionné à l'alumine rehausse de manière significative les performances catalytiques. C'est ainsi que Wang [47] a examiné de plus près une série de catalyseurs Ni /Al₂O₃ , Ni/ CeO₂ et Ni / Al₂O₃-CeO₂ . Il a trouvé que Ni / Al₂O₃-CeO₂ montre de meilleurs résultats d'un point de vue activité catalytique et stabilité alors que , CeO₂ seul (sans alumine), utilisé comme support du nickel présente une interaction suffisamment forte avec le métal (SMSI strong metal support interaction) pour réduire d'une manière significative les performances catalytiques.

Lercher et al. [43] ainsi que Tsipouriari et al. [48] proposent d'opérer plutôt avec des supports à faible concentration en sites acides de Lewis et / ou en présence de sites basiques comme ZrO₂, MgO ou La₂O₃ afin d'améliorer les performances catalytiques et minimiser la désactivation par cokage.

Schuurman et al. [49] 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 .

Chap. I : Etude Bibliographique

Wang et al. [50] et Montoya et al., [51] ont mis au point une série de catalyseurs supportés de différents supports : MgO , Al_2O_3 , TiO_2 et CeO_2 . 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. [52] 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 [44] 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. [52], ne notent aucune différence entre les catalyseurs à base de Rh déposé sur TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , 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 [25].

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 [53]. Bhat et Sachtler [25] 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 [54].

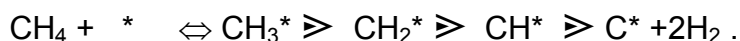
Crisafulli et al. [55] ont comparé un support zéolithique (ZSM-5) à un support classique (SiO_2) et ont constaté que quand le nickel est déposé sur SiO_2 , il donne de meilleurs résultats en terme d'activité et stabilité. Cependant, Ru déposé sur SiO_2 présente une plus faible activité que lorsqu'il est supporté sur ZSM-5.

3.4. MECANISMES REACTIONNELS

De nombreuses approches mécanistiques concernant le reformage sec ont été rapportées dans la littérature, notamment pour des catalyseurs à base de métaux nobles supportés [56-58].

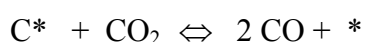
En se basant sur des considérations cinétiques, Bodrov et Apel'baum [59] proposent pour des catalyseurs à base de nickel, le schéma réactionnel suivant, où * représente les sites superficiels :

Chap. I : Etude Bibliographique



D'après ce schéma, le CO_2 se dissocie en CO et O alors que le CH_4 se décompose en CH_x et H_2 . Les espèces CH_x peuvent réagir à leur tour avec les O^* pour donner de nouveau CO .

Dans le même contexte, Erdöhelyi et al. [52], Mark et Maeir [56] suggèrent que le CO_2 peut aussi réagir avec le C issu de la décomposition de CH_4 comme suit :



Le CO produit passe instantanément en phase gazeuse comme l'a montré Solymosi [60] dans ses études de spectroscopie IR d'adsorption de CO_2 .

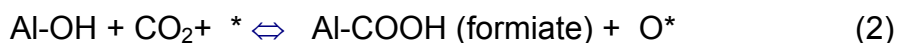
Bradford et Vannice [61] ont proposé la suite d'étapes suivantes :

- Dissociation réversible de CH_4 : $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_x + (4-x)/2 \text{H}_2$
- Adsorption non dissociative de CO_2 sur le support et dissociation à l'interface métal / support .
- Réaction des CH_x avec des OH ou des O adsorbés conduisant aux espèces CH_xO .
- Décomposition des CH_xO à l'interface métal / support pour donner H_2 et CO .

Il est clair que ce mécanisme suppose que toutes les étapes élémentaires ont lieu à l'interface métal /support.

En se basant sur des résultats expérimentaux, Cheng et al. [61] proposent de modifier le schéma réactionnel donné précédemment comme suit :

- Dissociation réversible de CH_4 en produisant des espèces CH_x et des H sur Ni° avec une large proportion d'hydrogène lié au support. Cette étape peut être représentée par :
- $\text{Al-O} + \text{H}_{\text{sup}} \rightleftharpoons \text{Al-OH}$ (1)
- La réaction sur le support (symbolisé par Al) sera décrite ainsi :



Chap. I : Etude Bibliographique



- Réaction des espèces CH_x avec H_2O pour conduire aux espèces CH_xO et H_2 .
- Décomposition des espèces CH_xO sur l'interface métal / support qui produit à son tour H_2 et CO .

Les modifications ainsi apportées au mécanisme précédent sont confirmées par Nakamura et al. [37] qui ont démontré, grâce à une étude FTIR in situ, la formation d'espèces formiates en présence du catalyseur Rh / Al_2O_3 lors de la réaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Il a été démontré aussi, dans une étude cinétique que la dissociation de CO_2 sur Rh / SiO_2 serait l'étape limitante [61]. L'ajout de Al_2O_3 au catalyseur Rh / SiO_2 rehausse la réactivité pour le reformage sec du méthane ce qui les a conduits à conclure que la formation des formiates serait responsable des performances catalytiques observées.

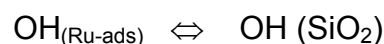
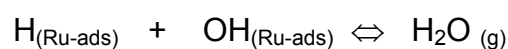
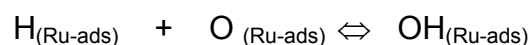
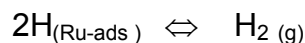
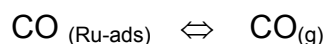
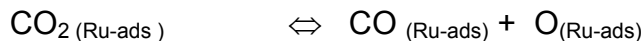
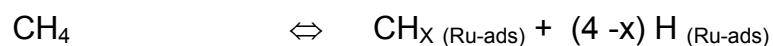
Cheng et al. affirment que les modifications du schéma réactionnel donné, expliquent et rendent compte de leur résultats expérimentaux [61]. De plus, ils affirment que la dissociation de CH_4 en CH_x et H ne peut avoir lieu qu'en présence d'espèces Ni° . C'est pourquoi un catalyseur non réduit ne présente aucune activité catalytique initiale. D'autre part, Cheng et al. affirment que le degré de réduction du nickel ne peut en aucun cas influencer sur le déroulement de la réaction le reformage sec du méthane du moment que l'étape limitante serait plutôt la dissociation de CO_2 sur le support.

Ferreira –Aparicio et al. ont proposé deux types de mécanisme pour deux catalyseurs distincts [62] : Ru / SiO_2 et Ru / Al_2O_3 .

Bien que le CO_2 s'adsorbe et se dissocie sur les catalyseurs à base de Ru, comme l'ont montré de nombreuses études de spectroscopie infrarouge où des bandes de vibrations de CO linéairement liées et pontées respectivement vers 2029 cm^{-1} et 1941 cm^{-1} ont été observées. La présence du support peut cependant influencer la mécanistique de la réaction.

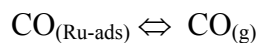
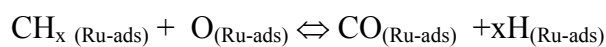
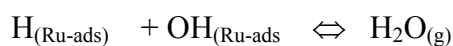
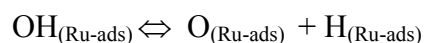
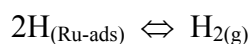
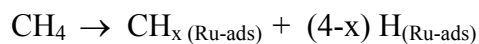
Ainsi, sur le catalyseur Ru / SiO_2 , le reformage sec du méthane a lieu selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood dont les étapes sont compilées sur le schéma suivant [63,64] :

Chap. I : Etude Bibliographique



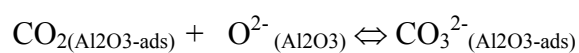
Cependant, il a été reporté que l'adsorption dissociative de CO_2 est limitée dans le temps à cause de l'accumulation des résidus carbonés à la surface conduisant ainsi la perte progressive de l'activité [63,64].

Un autre schéma réactionnel est proposé dans la même étude pour le catalyseur Ru / Al_2O_3 , dans lequel, le support participe à l'activation de CO_2 :



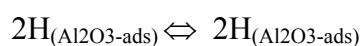
Activation du méthane

sur la surface de Ru/ Al_2O_3

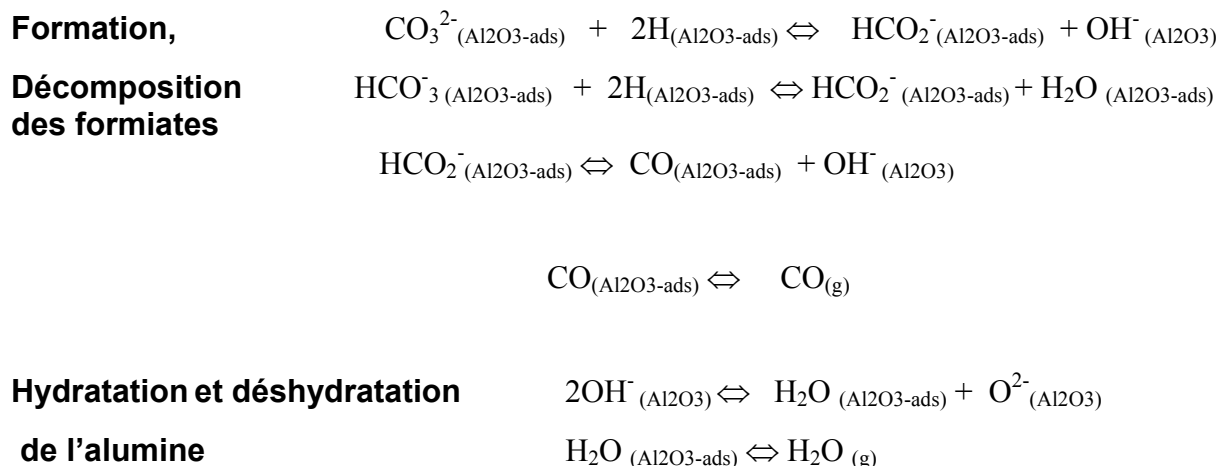


Formation de carbonates et bicarbonates

Diffusion de H à la surface



Chap. I : Etude Bibliographique



Comme nous le savons aussi, que l'activation de CO_2 par le support a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Nakamura et al. [37], par exemple, ont établi un mécanisme bifonctionnel similaire pour des catalyseurs à base de Ru déposé sur TiO_2 , MgO , Al_2O_3 , sans pour autant donner une étape réactionnelle concrète.

Lercher et al. [43] ont proposé le même type de mécanisme bifonctionnel, pour le catalyseur Pt/ZrO_2 , en présence du mélange réactionnel CH_4/CO_2 . Ils suggèrent que les catalyseurs ne sont pas suffisamment actifs si la formation des carbonates et formiates n'est pas rendue possible.

D'autres groupes de chercheurs ont abouti aux mêmes conclusions quant à l'activation de CO_2 par le support et par l'interface métal /support [63].

Il faut ajouter aussi, que des mécanismes qui procèdent via la formation d'espèces intermédiaires comme les formiates ont été proposés également pour la réaction inverse du Gaz-à-l'Eau (RWGS) pour laquelle le support influe de manière significative sur le déroulement de la réaction [63].

3.5. DESACTIVATION DES CATALYSEURS

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. [64], White et al. [65], Sacco et al. [66] 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 1000 K avec un rapport CO_2/CH_4 très supérieur à l'unité

Chap. I : Etude Bibliographique

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. [64] 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 CH_4 augmente. Ce qui montre clairement que la réaction de disproportion de CO serait responsable de la formation du carbone toxique. Ces résultats sont en parfait accord avec les travaux rapportés par la littérature [67]. 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 [68]. 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 [66]. De plus, Nolan et al. [69] ont insisté sur le fait que le dépôt de carbone est accéléré par la présence de H_2 dans le mélange réactionnel.

En outre, la formation de dépôts carbonés comprend la production et la transformation de plusieurs formes de carbone [70].

Koerts et al. [71], Sacco et al. [66], Jablonski et al. [72] ainsi que Zhang 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. [71] affirment que le $\text{C}\alpha$ appelé aussi carbone carbidique, peut être hydrogéné à une température inférieure à 323 K et le $\text{C}\beta$ ou carbone amorphe, est réduit entre 373 K et 573 K alors que le $\text{C}\gamma$ que l'on appelle communément carbone graphitique est réduit à une température supérieure à 673 K.

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. [74,75] pour des catalyseurs à base de Ni déposé sur Al_2O_3 et

Chap. I : Etude Bibliographique

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 H_2 : l'un apparu entre 500 K et 700 K qu'ils ont attribué au carbone de type $C\alpha$, l'autre vers 873 K attribué au carbone de type $C\beta$ moins réactif vis-à-vis de l'hydrogénation comparativement au carbone $C\alpha$. 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 [76,77]. 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 $C\beta$. Il a été démontré par ailleurs, que pendant la phase de vieillissement le $C\alpha$ est converti en $C\beta$. Les travaux de Solymosi et Cserényi convergent vers les mêmes conclusions [78].

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 plus toxiques.

4. ZEOLITHES

4.1. PERSPECTIVE HISTORIQUE

L'histoire des zéolithes a commencé en 1756 quand un minéraliste suédois Cronstedt a découvert la première zéolithe "Stilbite" [79]. Il a reconnu ces solides comme une nouvelle classe de matériaux constitués d'alumino-silicates hydratés de métaux alcalins ou alcalino-terreux. En 1777, Fantana décrit pour la première fois le caractère d'adsorbant de ces minéraux [80]. En 1840, Darmour a constaté que ces solides pouvaient être déshydratés réversiblement sans aucune modification morphologique [81]. Schafhautle, pour sa part, a décrit la première synthèse hydrothermale du quartz en 1845 [82] et en 1850 Way et Thompson ont clarifié la nature de l'échange ionique [83]. En 1858 Eichhorn a montré la

Chap. I : Etude Bibliographique

réversibilité de l'échange ionique [84]. La première synthèse hydrothermale d'une zéolithe fut réalisée par St Claire Deville en 1862 [85]. En 1896, Friedel développa l'idée que les zéolithes présentent une structure « spongieuse » après avoir remarqué leur capacité d'adsorber certains liquides comme l'alcool, le benzène et le chloroforme [86].

Plus tard, Grandjean remarque que « la chabazite » adsorbe l'ammoniac, l'air, l'hydrogène et d'autres molécules [87]. En 1925, Weigel et Steinhoff ont décrit la sélectivité de forme dans les zéolithes et ont montré que la chabazite adsorbait plus rapidement certaines molécules comme l'eau, le méthanol et l'éthanol mais n'adsorbent nullement l'acétone ou le benzène [88].

Les premières structures de zéolithes ont été déterminées pour la première fois par Taylor [89] et par Pauling en 1930 [90]. Mac Bain, en 1932 introduit le terme de « Tamis moléculaires » pour nommer les solides microporeux. [91]. Au milieu des années 1930, de nombreux travaux concernant les échanges ioniques et les synthèses de zéolithes furent entamés, cependant ces travaux restèrent sans écho vu que les techniques de caractérisation étaient alors très insuffisantes. En cette même année, Barrer devint le pionnier des synthèses des zéolithes et des différentes études d'adsorption sur ces solides. Il publia en 1945, la première classification des dix zéolithes connues alors [92]. A la fin de 1940, les travaux de Barrer inspirèrent Milton de la Linde Division of Union Carbide Corporation [93] qui s'attela à la synthèse des zéolithes pour trouver une nouvelle approche pour la séparation des mélanges gazeux et la purification de l'air. C'est ainsi que, grâce à Milton [93], la période qui s'étend de 1949 à 1954 connut de nombreuses synthèses de zéolithes commerciales comme les zéolithes A, X et Y. C'est ainsi que, en 1954, Union Carbide commercialisa ses zéolithes comme une nouvelle classe de matériaux industriels pour la séparation et la purification de l'air. Les premières applications des zéolithes furent donc essentiellement le séchage des gaz réfrigérants et du gaz naturel. En 1959, Union Carbide a mis sur le marché un procédé industriel ISOSIV pour la séparation des iso-paraffines qui utilisa la sélectivité de forme de ces solides microporeux.

Dans la même année la zéolithe Y a été mise sur le marché comme catalyseur de l'isomérisation [94,95]. En 1962, Mobil Oil introduisit l'utilisation de la zéolithe X comme catalyseur de cracking. Quelques années plus tard, Grace décrivit les modifications chimiques des zéolithes par traitement hydrothermal de la zéolithe Y afin de former une

zéolithe Y Ultrastable. Entre 1967-1967, Mobil Oil rapporta la synthèse de zéolithe β et de ZSM-5. En 1974, Henkel introduisit la zéolithe A dans la fabrication de détergents à la place des phosphates qui étaient alors très contestés vu leur impact environnemental. En 1977, l'industrie consomma 22000 tonnes de zéolithe Y comme catalyseurs de cracking catalytique. Le chiffre d'affaire des zéolithes a connu alors une grande prospérité (qui atteignit 1,6 - 1,7 milliards \$ en 1998) depuis leur introduction comme une nouvelle classe de matériaux sur le marché en 1954 [93]. Ces zéolithes sont utilisées en majeure partie comme adsorbants et catalyseurs.

4.2. GENERALITES SUR LES ZEOLITHES

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins qui sont représentés par la formule chimique : $H_x (AlO)_x (SiO_2)_y$.

Les zéolithes sont donc des polymères inorganiques cristallins qui consistent en un réseau tridimensionnel de tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al$) reliés exclusivement par leurs sommets O^{2-} . Les enchaînements se développent pour former une charpente dont la topologie est spécifique de chaque type de zéolithe [96,97]. La présence de Al^{3+} dans une structure de Si^{4+} , donne lieu à un excès de charge négative distribuée dans la charpente. La neutralité électronique est assurée par des cations compensateurs placés au voisinage des tétraèdres porteurs de charges négatives. Pour décrire toutes ces structures tridimensionnelles, Meier [96] a proposé une classification rationnelle des zéolithes sur la base d'unités secondaires de construction (S.B.U) composées par une organisation variable des tétraèdres. La Figure –3 montre une représentation des différentes unités secondaires de construction. Le diamètre du pore est déterminé par le nombre de tétraèdres TO_4 , qui le constituent. Comme on peut le remarquer à l'examen du tableau -1, les zéolithes à petits pores sont constituées par des anneaux à 8 atomes T; les zéolithes à moyens pores, par des anneaux à 10 atomes T et les zéolithes à larges pores par des anneaux à 12 atomes T.

Chap. I : Etude Bibliographique

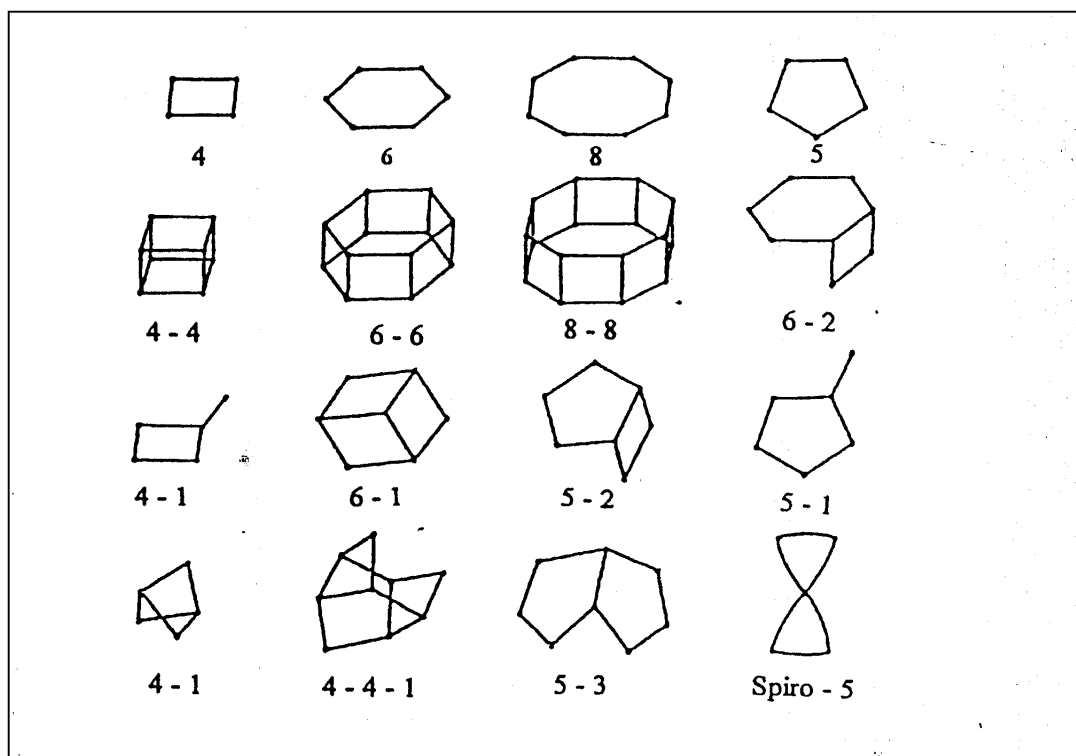


Figure-3 : Unités secondaires de construction (S.B.U.)

Zéolithes	Appellation	Nombre d'atomes d'oxygène dans l'anneau	Dimension de l'ouverture (Å)
Chabazite	Petits pores	8	3,6 × 3,7
Erionite	Petits pores	8	3,6 × 5,2
Zéolithe A	Petits pores	8	4,1
ZSM-5	Moyens pores	10	5,1 × 5,5 et 5,4 × 5,6
ZSM-11	Moyens pores	10	5,1 × 5,5
Ferrierite	Moyens pores	10	4,3 × 5,5
ZSM-12	Larges pores	12	5,9 × 5,5
Faujasite Y	Larges pores	12	7,4
Mordenite	Larges pores	12	6,7 × 7,0
offretite	Larges pores	12	6,4

4.2.1. Sélectivité de forme

Grâce à la dimension de leurs cavités ou de leurs canaux, qui est proche de celle des molécules organiques, les zéolithes possèdent des propriétés spécifiques dans leur utilisation comme adsorbant ou comme catalyseur. Cette propriété est à l'origine de leur désignation de « tamis –moléculaire ». Seules, les molécules qui peuvent entrer dans les cavités ou les canaux s'adsorbent. En catalyse, cette propriété est régie par la structure est à l'origine d'une sélectivité particulière : sélectivité de forme [98,99]. Cette dernière peut intervenir aux différentes étapes de la réaction catalytique.

Sous ce vocable, on peut en fait distinguer trois variétés de sélectivité toutes produites par les contraintes géométriques qu'exerce la zéolithe :

- ✓ **Sélectivité vis-à-vis des réactifs**
- ✓ **Sélectivité vis-à-vis des produits**
- ✓ **Sélectivité vis-à-vis de l'état de transition**

Pour pouvoir distinguer ces trois effets qui conditionnent la sélectivité globale, il faut concevoir qu'il existe des sites internes au système poreux et des sites situés à la surface externe des grains. Ainsi, on s'attend à des effets de sélectivité de forme d'autant plus importants que la taille des grains est plus importante.

a/ Sélectivité vis-à-vis des réactifs

Les sites actifs des zéolithes sont situés dans les cavités ou les canaux, dont l'accès est limité par leur ouverture (schéma 1). Ainsi, seuls les réactifs dont la taille est inférieure ou proche du diamètre de cette ouverture peuvent diffuser à l'intérieur des cavités ou des canaux jusqu'aux sites actifs et se transformer.

Un tel effet a été observé dans différentes réactions, notamment des paraffines linéaires et ramifiées (craquage et hydrocraquage) [97,98-100] ou valorisation des produits de synthèse Fischer- Tropsch [100,101]. Les réactifs linéaires sont convertis à l'exception des réactifs branchés.

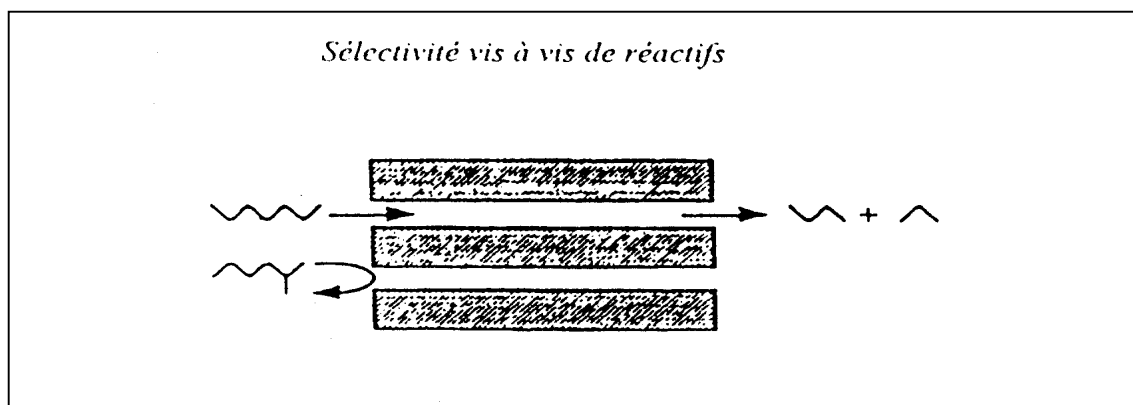


Schéma 1 : Sélectivité vis-à-vis des réactifs

b/ Sélectivité vis-à-vis des produits

Seuls les produits de la réaction qui ont une dimension inférieure à celle des pores peuvent diffuser en dehors des pores et apparaître comme produits finaux (schéma 2). Les autres produits encombrants - s'ils se forment - sont, soit convertis en molécules moins volumineuses, soit transformés en dépôt résiduel désactivant le catalyseur par blocage des pores.

Ce type de sélectivité a pour résultat la production favorisée d'un isomère donné. C'est le cas de l'alkylation du toluène [101-103] sur des zéolithes à canaux, de dimensions adéquates pour lesquelles l'isomère para- est formé sélectivement. C'est aussi le cas de la prévention du cokage à l'intérieur de la zéolithe à moyens pores telle que la ZSM-5 [103-104] dans les réactions de conversion du méthanol et d'aromatisation des alcanes [105,106].

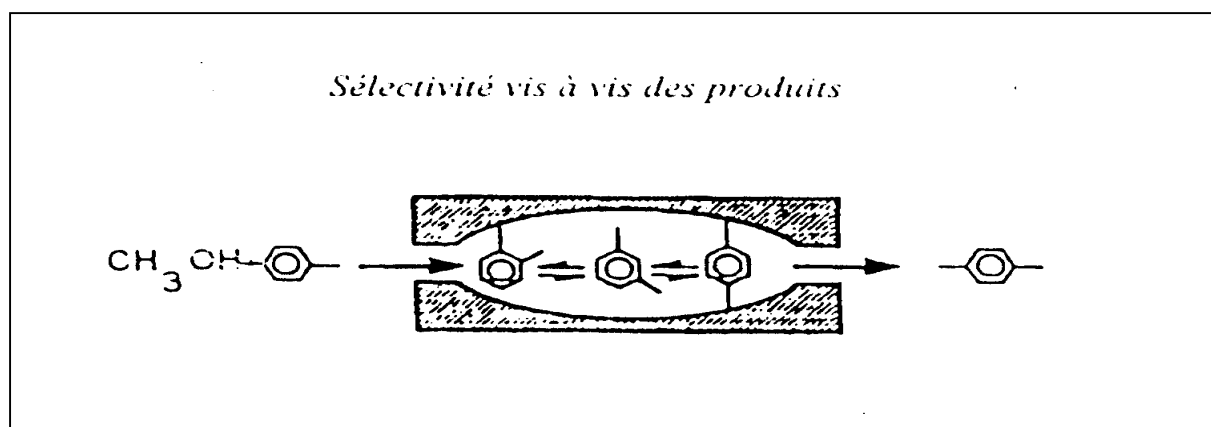


Schéma 2 : Sélectivité vis-à-vis des produits

c/ Sélectivité vis-à-vis de l'état de transition

Si l'espèce intermédiaire de la réaction est trop volumineuse (schéma 3), par rapport au diamètre des pores, la réaction ne peut se produire même si les réactifs et les produits potentiels peuvent diffuser facilement à travers les pores.

L'isomérisation de l'ortho-xylène est une réaction couramment catalysée par les zéolithes et en particulier par la ZSM-5. Dans ce dernier cas, l'espace limité offert aux intermédiaires réactionnels ne permet pas de former le complexe bimoléculaire menant à la transalkylation. Les zéolithes de type faujasite, contrairement à la MFI, procurent au sein de leurs cavités, l'espace nécessaire à la formation de tels intermédiaires bimoléculaires. Il en découle que la conversion des xylènes se réduit à une isomérisation sélective dans une MFI alors qu'elle donne lieu à des transalkylations multiples puis au cokage ainsi qu'à l'isomérisation dans le cas des faujasites.

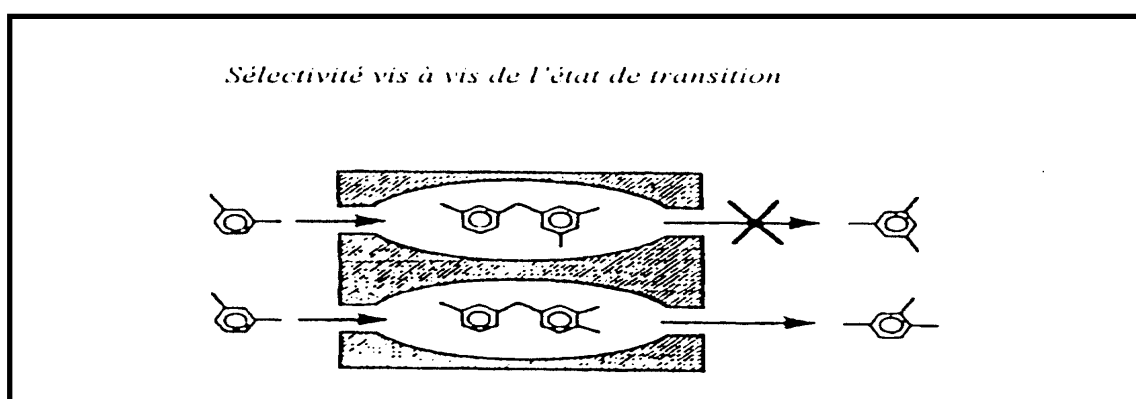


Schéma 3 : Sélectivité vis-à-vis de l'état de transition

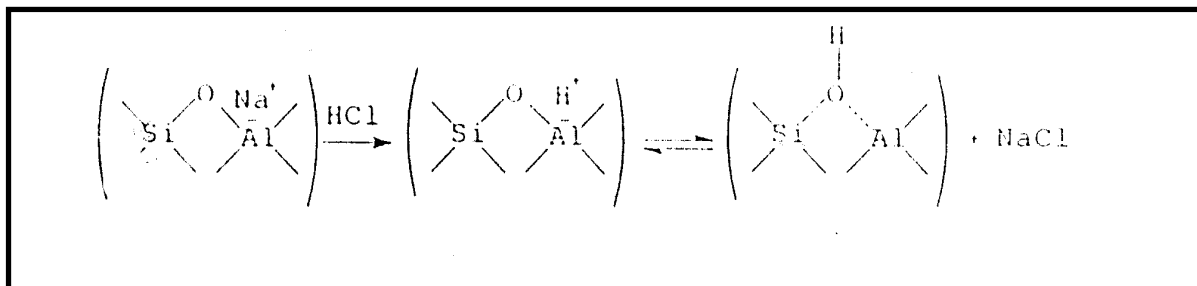
4.2.2. Acidité des zéolithes

Le concept d'acidité de surface des solides provient de l'observation de quelques réactions chimiques telles que le craquage, qui en présence d'argile ou silice alumine, donne une distribution de produits différente de celle obtenue à partir de la réaction d'un craquage thermique en phase homogène. Ces réactions lorsqu'elles sont catalysées par des solides donnent des distributions de produits proches de celles obtenues en présence d'acides minéraux. D'ailleurs, il est possible de titrer l'acidité de ces solides avec des bases azotées. La source d'acidité de la zéolithe a son origine dans l'enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 liés par leurs sommets O^{2-} . Chaque AlO_4 porte une charge négative en excès qui doit

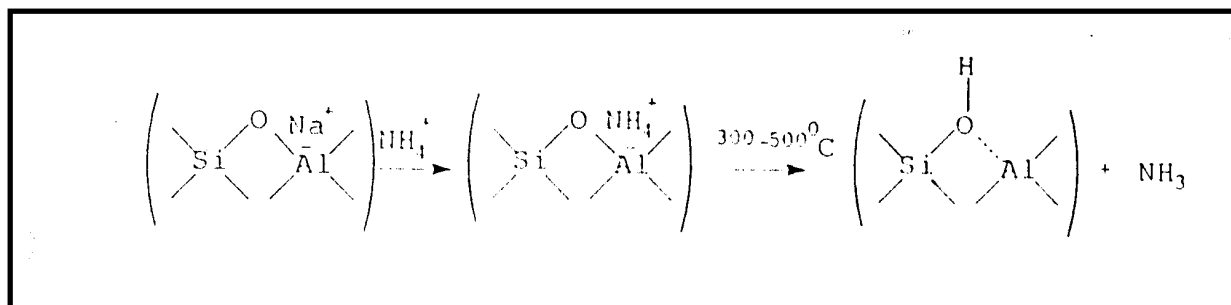
Chap. I : Etude Bibliographique

être neutralisée par un ion positif monovalent ou de valence plus élevée. Les zéolites sont souvent obtenues sous leur forme sodique. L'ion Na^+ peut être remplacé par d'autres cations, y compris le proton. L'acidité est introduite dans ces solides par différentes méthodes :

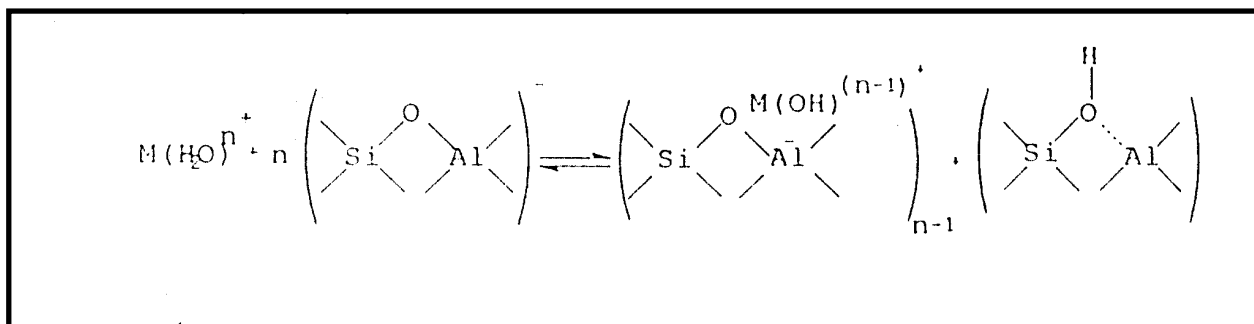
- L'échange de cations alcalins par des ions H^+ provenant d'un acide minéral comme Cl. Ce traitement acide n'est utilisable que pour des zéolites à teneur élevée en silicium.



- L'échange des cations alcalins par des ions ammonium suivi d'une décomposition à une température appropriée.

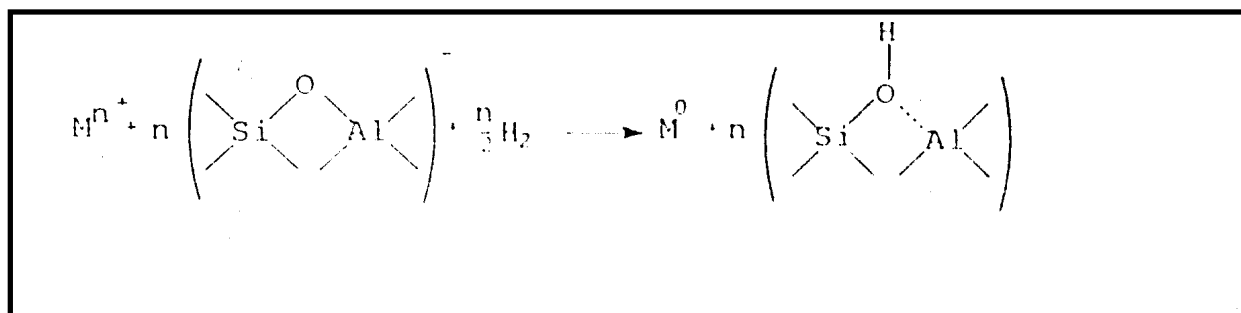


- L'échange des ions alcalins par des cations alcalino-terreux ou des terres rares hydratées libèrent les protons par dissociation de molécules d'eau.



Chap. I : Etude Bibliographique

- La réduction de cations de métaux de transition



L'acidité de Lewis est obtenue par déshydroxylation de la forme protonique lors d'un chauffage à plus haute température.

Ward [107] a étudié l'influence de la température de calcination sur l'acidité de la zéolithe Y. L'acidité de Brönsted est maximum entre 573 et 773 K, tandis que celle de Lewis augmente considérablement à partir de 823K.

4.2.3. Paramètres qui influent sur l'acidité d'une zéolithe

L'acidité d'une zéolithe se distingue par sa nature, sa force et la distribution de différentes espèces acides. Ces paramètres subissent l'influence de divers facteurs tels que la structure, la teneur en aluminium réticulaire, la nature et la teneur du cation résiduel, les traitements thermiques ou encore la présence d'espèces aluminiques extra- réticulaires.

a/ Influence du type de zéolithe

La structure des zéolithes semble influencer l'acidité, et par conséquent l'activité catalytique, bien que cette influence soit difficile à isoler, sinon à discerner. Ces différences d'activités sont en général vues comme une indication de la force relative des sites acides. Aux mêmes teneurs en aluminium dans le réseau, la force d'acidité des zéolithes du type Mordenite ou ZSM-5 semble être supérieure à celle des zéolithes de type Faujasite. Des approches théoriques ont tenté d'expliquer cette observation en considérant l'effet de l'angle de liaison T-O-T comme le facteur prépondérant dans la détermination de l'acidité d'une zéolithe. Les angles de liaison d'une ZSM-5 varient entre 137 et 177 °, pour la Mordenite entre 421 et 453 K et pour la zéolithe Y entre 410 et 420 K. En conséquence, pour les angles de liaison les plus ouverts, l'énergie de déprotonation diminue et par conséquent, l'acidité de l'hydroxyle augmente [108]. Toutefois les mesures d'acidité utilisant la microcalorimétrie et l'adsorption /

Chap. I : Etude Bibliographique

désorption stœchiométrique [109] sur divers types de zéolithes (ZSM-5, Mordenite, Faujasite), de rapports molaires Si/Al similaires, ont montré que des sites acides Brønsted isolés dans le réseau zéolithique sont virtuellement équivalents, indépendamment du réseau.

Pine et al. [110] ont tenté de relier les variations de vitesses de la réaction de craquage sur des Faujasites, à la structure du site actif. En effet, un atome d'aluminium est entouré de quatre atomes de silicium dans la première sphère de coordination (règle de Lowenstein) et par neuf atomes d'aluminium et de silicium dans la seconde sphère de coordination. A mesure que le rapport Si/Al croît, les atomes d'aluminium sont de moins en moins nombreux dans la deuxième sphère de coordination. Pour un rapport Si/Al suffisamment élevé, les neuf sites sont effectivement occupés par des atomes de silicium et l'atome d'aluminium central se trouvera isolé. Ainsi, la force acide dépendra du nombre d'atomes d'aluminium dans la seconde sphère de coordination. La force acide est maximale lorsqu'il n'existe plus d'aluminium dans cette sphère.

b/ Influence de la teneur et de la nature du cation résiduel

La présence de cations résiduels influe sur l'activité catalytique des zéolithes acides en agissant sur le nombre et sur la force des sites acides. Une augmentation de la teneur en sodium diminue l'intensité des bandes d'adsorption IR des OH acides conduisant à une diminution de l'acidité totale [111].

Le remplacement des ions monovalents par des cations polyvalents augmente l'activité catalytique. Des cations à charges élevées créent des centres acides forts par le phénomène de la dissociation de l'eau.

c/ Influence de la teneur en aluminium réticulaire

Le nombre total de sites acides d'une zéolithe est lié à la teneur en aluminium dans le réseau. Toutefois, l'efficacité de ces sites semble varier en sens inverse de celle de la teneur [112]. Des théories semi-quantitatives essaient d'expliquer ce phénomène, en considérant la distribution des sites d'aluminium comme un facteur déterminant pour prévoir la force acide [110].

d/ Influence du traitement thermique

Les conditions de traitement thermique des zéolithes précédant la réaction catalytique sont un paramètre important pour l'activité. Les prétraitements peuvent fournir des sites acides de

Brönsted par décomposition des ions NH_4^+ . Par ailleurs, par un chauffage plus poussé on peut créer des sites acides de Lewis par déshydroxylation. De cette façon, la nature et le nombre de sites acides sont fonction du type de prétraitement appliqué au catalyseur.

e/ Influence des espèces aluminiques extra- réseau

Des espèces aluminiques extra- réticulaires peuvent être formées et précipitées dans le système poreux de la zéolithe. Ces espèces se trouvent en général sous la forme octaédrique. Ces dernières ont été mises en évidence dans les canaux des zéolithes. Ces espèces extra-réseau semblent être responsables de la formation de l'acidité de Lewis dans les zéolithes. Il est possible que ces espèces extra-réseau exaltent la force acide des protons des zéolithes par un effet de synergie entre ces derniers et les sites de Lewis [113,114].

4.3. TYPES DE ZEOLITHES

4.3.1. Zéolithe de type Faujasite

Les zéolithes de type Faujasite sont des aluminosilicates hydratés de composition $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y$ où M est le cation échangeable de valence n.

Le réseau cristallin de ces zéolithes est constitué par des enchaînements tridimensionnels de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 reliés entre eux par les atomes d'oxygène des sommets en respectant les règles suivantes :

- Tout sommet de tétraèdres appartient également à un autre tétraèdre.
- Un tétraèdre donné ne peut partager qu'un seul sommet avec un autre tétraèdre.
- Deux tétraèdres AlO_4^- ne peuvent être voisins : règle de Lowenstein.

Le polyèdre de base est un cubooctaèdre tronqué appelé cage sodalite. Il est constitué de huit faces hexagonales et six faces carrées. Les unités sodalite sont reliées entre elles par des prismes hexagonaux (Figure -4) ayant pour base l'une des quatre faces hexagonales du polyèdre. L'arrangement tétraédrique des cubooctaèdres entraîne l'existence de larges cavités sphériques appelées supercages de diamètre moyen 12 Å (Figure -5).

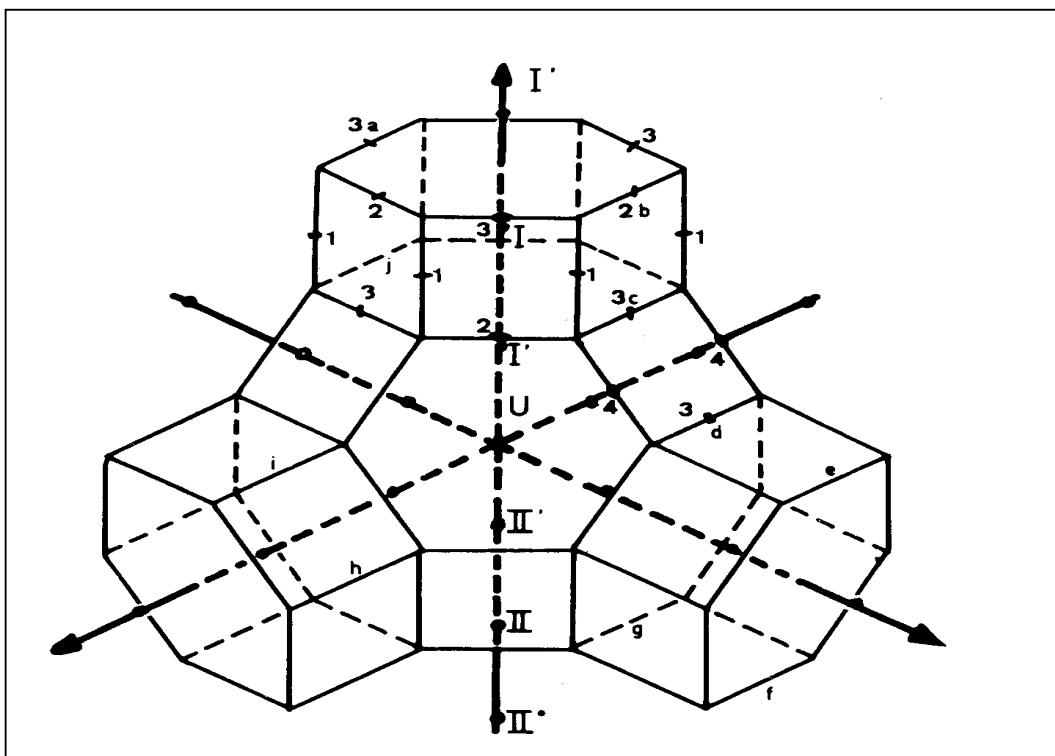


Figure-4 : Zéolithe de type Faujasite

Chacune d'elles communique avec quatre autres cavités identiques par des anneaux à 12 tétraèdres . La maille de la structure Faujasite comporte 192 tétraèdres, 8 cavités sodalite, 8 grandes cavités et 16 prismes. La Faujasite cristallise dans le système cubique et appartient au groupe spatial $Fd3m$. Les atomes d'aluminium étant tétracoordinés , les tétraèdres AlO_4 portent un excédent de charge négative compensé par la présence de cations échangeables compensateurs de charges . Les cations sont en général des alcalins, alcalino-terreux, protons, métaux de transition ou des terres rares. Les principaux sites occupés par les cations dans la zéolithe sont :

- Les sites SI, situés au centre des prismes hexagonaux. Les cations occupant ces sites sont en coordination octaédrique avec six atomes d'oxygène.
- Les sites SI', situés dans les cages sodalite au voisinage d'un prisme hexagonal. Les cations sont alors coordonnés à trois atomes d'oxygène de la fenêtre formant le prisme. Ils pourront se trouver en coordination tétraédrique.

Chap. I : Etude Bibliographique

- Les sites SII, localisés dans la grande cavité à proximité des fenêtres hexagonales de la sodalite.
- Les sites SII', situés dans la cage sodalite à proximité des fenêtres hexagonales séparant la cavité sodalite de la grande cavité.

Les facteurs d'occupation de ces sites varient d'un échantillon à l'autre. Ils dépendent du degré d'hydratation, de la nature du cation d'échange et du rapport Si/Al.

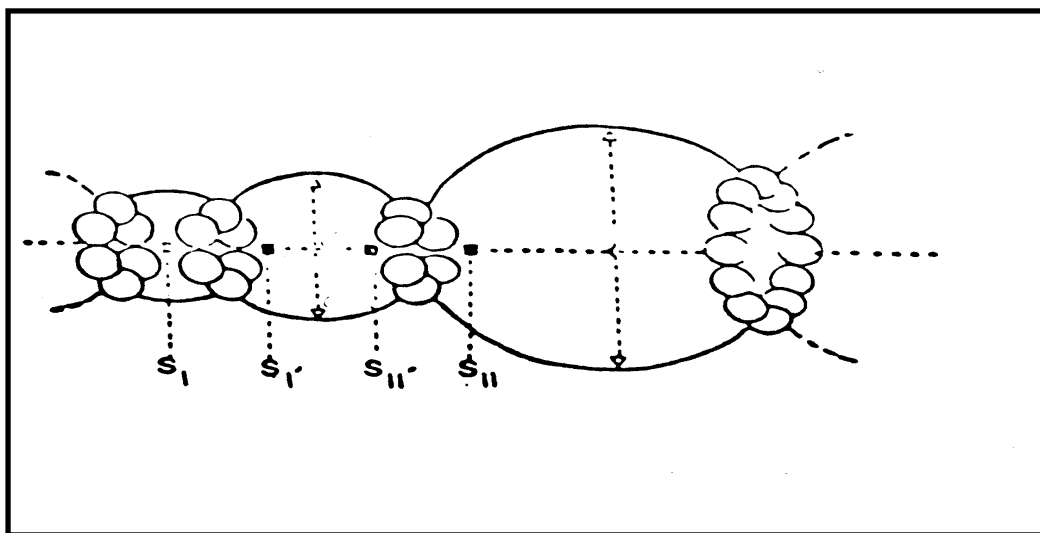


Figure-5 : Coupe transversale selon l'axe ternaire passant par les différents centres des cavités-positions des sites cationiques

➤ Les zéolithes HY stabilisées

Kerr et al. [115] rapportent qu'une zéolithe HY traitée pendant 2 à 4 heures à 700-800 °C sous atmosphère inerte où l'eau reste dans l'environnement de la zéolithe acquiert une stabilité thermique accentuée (jusqu'à 1273K). L'amélioration de la stabilité est expliquée généralement par un processus de recristallisation qui suit la désalumination et qui permet l'élimination des défauts créés par l'action de l'eau [116-118]. La désalumination de la charpente cristalline se traduit par une contraction de la maille élémentaire ce qui conduirait à l'augmentation du rapport $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ du réseau [117,119].

La quantité d'espèces aluminiques extra-réseau est considérée comme un facteur important pouvant influencer l'activité catalytique des zéolithes.

4.3.2. La zéolithe ZSM-5

La zéolithe ZSM-5 (Figure-6) officiellement appelée MFI (Mobil Five) possède une configuration typique d'une « pentasil ». La formule chimique de la maille élémentaire peut être représentée par $H_x Al_x Si_{96-x} O_{192}$ avec $x < 27$.

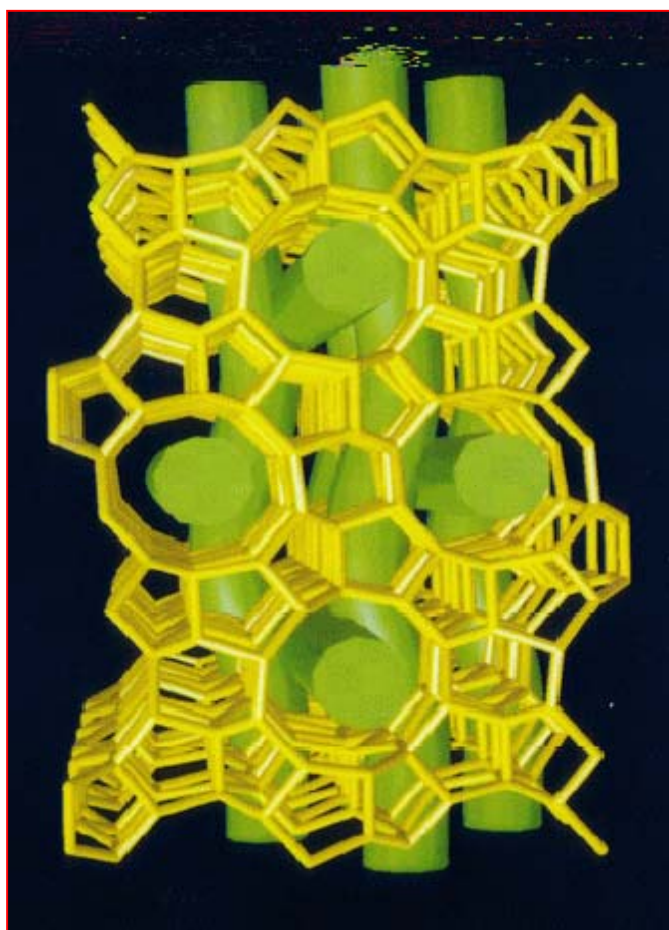


Figure-6: Zéolithe de type ZSM-5

La structure de ce solide est obtenue à partir de huit anneaux de cinq tétraèdres TO_4 . Chaque anneau ayant cinq atomes d'oxygène, formant une unité de base (Figure-7).

La combinaison de ces unités conduit à la structure tridimensionnelle de la ZSM-5. La maille élémentaire est orthorhombique et appartient au groupe $Pnma$. Les paramètres de la maille

Chap. I : Etude Bibliographique

élémentaire déterminée à partir du monocristal sont : $a = 20.10 \text{ \AA}$, $b = 19.9 \text{ \AA}$, $c = 13.4 \text{ \AA}$ [119,120].

La structure comporte deux systèmes de canaux sécants formés par des anneaux à 10 atomes d'oxygène, l'un est rectiligne et parallèle au plan [010], l'autre est en zigzag et parallèle au plan [001]. La structure poreuse est schématisée dans la Figure-7 [120].

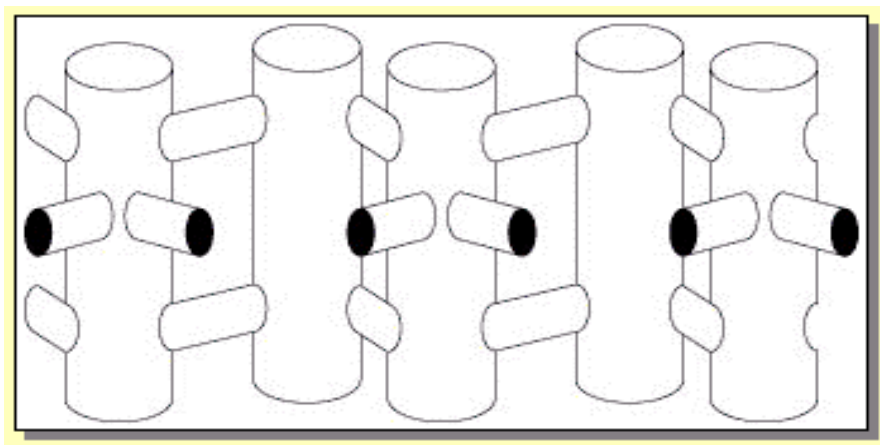


Figure-7 : Systèmes de canaux dans la ZSM-5.

4.3.3. La Mordénite

Cette zéolithe est caractérisée par un rapport molaire Si/Al égal à 5. La formule chimique de la maille zéolithique riche en silicium élémentaire est $H_8 Al_8 Si_{40} O_{96}$.

La Mordénite a une structure orthorhombique, cristallisée dans le groupe spatial $Cmcm$, dont les paramètres de maille sont : $a = 18.1 \text{ \AA}$, $b = 20.5 \text{ \AA}$, $c = 7.5 \text{ \AA}$. L'unité structurale est composée d'un pentagone de 5 tétraèdres TO_4 auquel est adjoint un tétraèdre supplémentaire.

La structure de la Mordénite est illustrée dans la Figure-8. Cet assemblage conduit à un réseau poreux caractérisé par :

- Des canaux principaux parallèles à l'axe c . Ils sont rectilignes et ont une ouverture elliptique formée de 12 atomes d'oxygène.
- Des canaux secondaires parallèles à l'axe b .
- Des poches latérales prismatiques engendrées par deux anneaux de huit atomes d'oxygène.

Chaque poche communique d'une part, avec le canal principal et d'autre part, avec deux autres poches latérales situées sur la paroi du canal principal adjacent.

Ces derniers canaux mettent les canaux principaux en communication latéralement mais les dimensions des ouvertures de $2.9 \text{ \AA}$ empêchent le passage de la plus petite des molécules

Chap. I : Etude Bibliographique

organiques. De la sorte, le réseau poreux de la Mordenite est considéré comme étant essentiellement à une dimension.

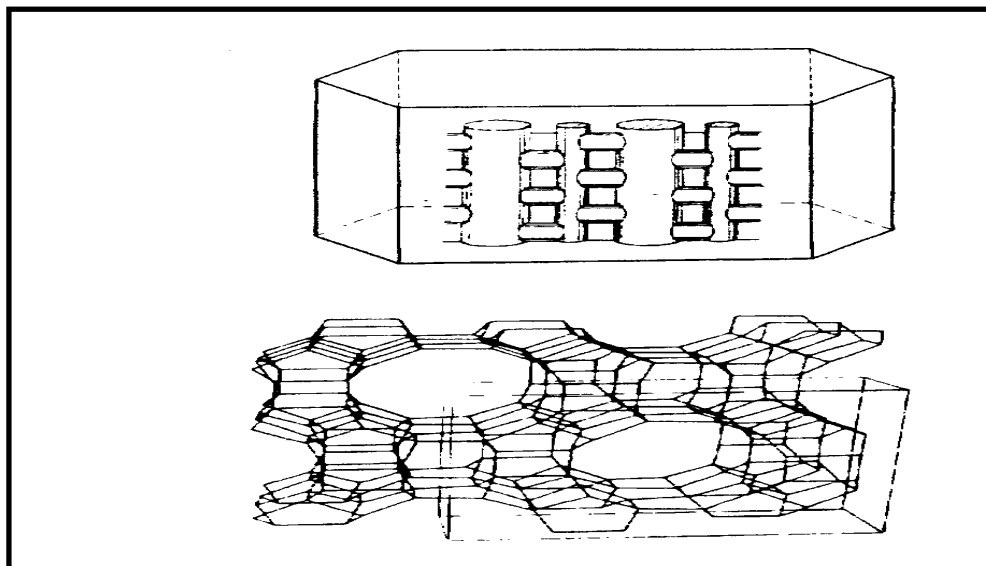


Figure-8 : Système de canaux dans la Mordenite

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-C. Mortini,"Rechauffement Climatique," Actualité Chimique, 7-8 (2001) 58.
- [2]-P. Leprince, M. Valais, " Proceedings of the European Oil and Gas Conference", G. Imarisio, M. Frias, J. M. Bemtgen, Eds.; Graham and Troman, London (1990) 44.
- [3] -J.R. Rostrup-Nielsen, Catal. Today, 63 (2000) 159.
- [4]- J.R. Rostrup-Nielsen, Top. Catal, 1 (1994) 377.
- [5]- J. H. Lunsford, Catal. Today, 63 (2000) 165.
- [6]- M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Catal. Rev.-Sci.Eng., 41(1999) 1.
- [7]- U.L. Portugal Jr., C.M.P. Marques, E.C.C. Araujo, E.V. Morales, M.V. Giotto, J.M.C. Bueno, Appl. Catal. A : Gen., 193 (2000) 173.
- [8]- V. Gryaznov , Yu. Serov, Stud. Surf. Sc. Catal., 130 (2000) 1583.
- [9]-S. Yamauchi, A. Satsuma, S. Komai, T. Asakawa, T. Hattori, Y. Murakami, Stud. Surf. Sc. Catal. , 84 (1994) 157.
- [10]- J.S. Chang, S.E. Park, K. W. Lee, M.J. Choi, Stud. Surf. Sc. Catal., 84 (1994) 1587.
- [11]-S. Teuner, Hydrocarbon processing, 64 (1985) 106.
- [12]-N. R. Udengaard, J.H. B. Hansen, D.C. Hanson , J.A. Stal , *Oil & Gas* , 90 (1992) 62.
- [13]-A. Erdöhelyi, J. Cserényi , E. Papp , F. Solymosi, Appl. Catal. A Gen., 108 (1994) 205.
- [14]-C. Tsang, J.B. Claridge , M.L.H. Green , Catal. Today, 23 (1995) 3.
- [15]-J.R. Rostrup –Nielsen , J.H. Bak-Hansen, J. Catal., 144 (1993) 38.
- [16]-P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A. K. Cheetam , A.T. Ashcroft, Catal. Today, 13 (1992) 417.
- [17]- A.T. Ashcroft, A. K. Cheetam, M.L.H. Green, P.D.F. Vernon, Nature, 352 (1991) 225.
- [18]- V.C.H. Kroll, H.M. Swaan , C. Mirodatos, J. Catal., 161 (1996) 409.
- [19]- Z.L. Zhang, X.E. Verykios, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 71 (1996).
- [20]- E. Ruckenstein, Y.H. Hu, Appl. Catal. A: Gen., 133 (1995).
- [21]- E. Ruckenstein, H.Y. Wang, Appl. Catal. A: Gen., 204 (2000) 257.

Chap. I : Etude Bibliographique

- [22]-J.H. Sinfelt, *Bimetallic Catalysts : Discovery, Concepts and Applications* , (Wiley, New York, 1983).
- [23]-C. Crisafulli, S. Scirè, R. Maggiore, S. Minicò , S. Galvagno, Catal., Lett., 59 (1999) 21.
- [24]-D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi, M.M. Bettahar, Catal. Today, 29 (1996) 373.
- [25]- R.N. Bhat, W.M.H. Sachtler, Appl. Catal. A, 150 (1997) 279.
- [26]- D. Halliche, O. Cherifi , A. Auroux, J. Therm. Anal. Cal., 68 (2002) 997.
- [27]-T. Shishido, M. Sukenobu, H. Moriaka, R. Furukawa , H. Shirahase, K. Takehira, Catal. Lett., 73 (2001) 21.
- [28]-Zhanlin Xu, Ming Zhen, Yingli Bi , Kaiji Zhen, Catal. Lett., 64 (2000) 157.
- [29]-N. Lyi, S. Takekawa , S. Kimura, J. Solid State Chem., 83 (1989) 8.
- [30]-J. H. Edwards, A. M. Maitra, Fuel. Proc. Technol., 41 (1995) 269.
- [31]-Y.Y. Wu, O. Kawaguchi, T. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn., 71 (1998) 563.
- [32]-T. Hayakawa, S. Suzuki, J. Nakamura, T. Uchijima, S. Hamakawa, K. Suzuki, T. Shishido, K. Takehira, Appl. Catal. A Gen., 183 (1999) 273.
- [33]-A. Bahattacharyya, V. W. Chang, Stud. Surf. Sci. Catal., 88 (1994).
- [34]-J. Guo, H. Lou, H. Zhao, D. Chai, X. Zheng, Appl. Catal. A Gen., 273 (2004) 75.
- [35]- P. Ferreira–Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, Appl. Catal. A : Gen. 170 (1998) 177.
- [36]-T. Uchijima, J. Nakamura, K. Saito, K. Aikawa, K. Kubushiro, K. Kunimori, Elsevier Sci. , B.V. *Natural Gas Conversion*, II (1994) 81.
- [37]-J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato , T. Uchijima, Catal. Lett., 25 (1994) 265.
- [38]-V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios, Catal. Today, 21 (1994) 579.
- [39]-Z. L. Zhang, V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, J. Catal., 158 (1996) 51.
- [40]-M.C.J. Bradford, M. A. Vannice, J. Catal., 173 (1989) 17.
- [41]-S.M. Stagg, E. Romeo, C. Padro , D.E. Resasco, J. Catal., 178 (1998) 137.
- [42]-J.H. Better, K. Seshan, J.A. Lercher, J. Catal., 171 (1997) 279.
- [43]- J.A. Lercher, J.H. Better, W. Hally, W. Niessen , K. Seshan, Stud. Surf. Sci. Catal., 101 (1996) 463.
- [44]-A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq, X.E. Verykios, C. Mirodatos, J. Catal., 172 (1997) 118.
- [45]-H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G. A. Martin , C. Mirodatos , Catal. Today, 21 (1994) 571.

Chap. I : Etude Bibliographique

- [46]-T. Hayakawa, H. Harihara, A.G. Andersen, A.P.E. York, K. Suzuki, K. Takehira, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 35 (1996) 192.
- [47]- S.Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. B*, 19 (1998) 267
- [48]- V.A. Tsipouriari, X.E. Verykios, *J.Catal.*, 187 (1999) 85.
- [49]-Y.Schuurman, C.Mirodatos, P. Ferreira –Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Lett.*, 66 (2000)33.
- [50]- S.Wang, G.Q. Lu, *Appl. Catal. A*, 169 (1998) 271.
- [51]- J. A. Montoya, E. Romero-Pascual, C. Gimon, P. Del Angel, A. Monzon, *Catal. Today*, 63 (2000) 71.
- [52]-A. Erdohelyi, J. Cserényi , F. Solymosi, *J. Catal.*, 141 (1993) 287.
- [53]-D.C.Tomezak, G.D. Lei, V. Schünemann, H.Treviño , W.M.H. Sachtler, *Microporous Mater.*,5 (1994) 263.
- [54]-H.G. Karge , H. K. Beyer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 69 (1991) 43.
- [55]- C. Crisafulli, S. Scire, S. Minicò , L. Solarino, , *Appl. Catal. A Gen.*, 225 (2002) 1.
- [56]-F. Solymosi, G.Kutsan, A. Erdöhely, *Catal. Lett.*, 11 (1991) 219.
- [57]-K. Huder, *Chem.-Ing.-Tech.*, 63 (1991) 376.
- [58]-M.F. Mark , W.F. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed. engl.*, 33 ((1994)1667.
- [59]-I.M. Bodrov L.O. Apel'baum, *Kinet. Katal.*, 8 (1967) 379.
- [60]- M.C.J. Bradford , M..A. Vannice, *Appl. Catal. A : Gen.*, 142 (1996) 97.
- [61]-Z. X. Cheng, X. G. Zhao, J.L. Li , Q. M. Zhu, *Appl. Catal. A Gen.*, 205 (2001)31.
- [62]-P.Ferreira–Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, J , A. Anderson, *Appl. Catal. A Gen.*, 202 (2000) 183.
- [63]- Z.L. Zhang, X.E. Verykios, S.M. McDonald , S. Affrossman, *J.Phys. Chem.* 100 (1996) 744.
- [64]-R.E. Reitmeier, K. Atwood , H.A. Bennet, J.r. et H.M. Baugh, *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 620.
- [65]-G.A. White, T.R. Roszkowski , D.W. Stanbridge, *Hydrocarbon Process.*, 54 (1975) 130.
- [66]-A. Sacco, Jr., F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S.Lee , R.A. Gatell, *J. Catal.*, 119 (1989) 322.
- [67]-J.T. Richardson , S.A. Paripatyadar, *Appl. Catal.*, 61 (1990) 293.
- [68]-N..M. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, 8 (1993) 3233.
- [69]-P.E. Nolan, D.C. Lynch , A.H. Cutler, *Carbon* , 32 (1994) 477.
- [70]-C. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 24 (1) (1982) 67.

Chap. I : Etude Bibliographique

- [71]-T.Koerts, R.A. Van Santen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1991) 1281.
- [72]- G.A. Jablonski , F.W.A.H. Geurts, A. Sacco, R.R. Birdmann, Carbon 30 (1992) 87.
- [73]-Z.L. Zhang, X.E. Verykios, Catal. Today, 21 (1994) 589.
- [74]-Y.Chen, J. Ren, Catal. Lett.,29 (1994) 39.
- [75]- Y. Chen, O. Yamazaki, K.Tomishige, K. Fujimoto, Catal. Lett., 39 (1996) 91.
- [76]-P. Ferreira–Aparicio, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, , Appl. Catal. A : Gen., 148 (1997) 343.
- [77]-H.F. Leach, C. Mirodatos, D.A. Whan, J. Catal., 63 (1980) 138.
- [78]- F. Solymosi , J. Cserényi , Catal. Today, 21 (1994) 561.
- [79]-A.F. Cronstedt, A. Handl. Stockholm, 18 (1756) 120.
- [80]- F. Fantana, Meemorie Mat. Fis. Soc. Ital. Sci.,1 (1777) 679.
- [81]-A. Darmour , Ann. Mines, 17 (1848) 191.
- [82]-G.W. Morey, E. Ingerson, Econ. Geol., 32 (1937) 607.
- [83]-H.S. Tompson, J. Roy, Soc.. Engel., 11 (1850)68 ; J.T. Way, ibid. p. 313.
- [84]-H. Eichhorn, Poggendof Ann. Phys. Chem., 105 (1858) 126.
- [85]-H. de St. Claire-Deville, Compt. Rend., 105 (1858) 126.
- [86]-G. Friedel, Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr., 19 (1896) 94.
- [87]-F. Grandjean, Compt.Rend.,149 (1909) 866.
- [88]-O. Weigel , E. Steinhoff, Z. Kristallogr., 61 (1925) 125.
- [89]-W.H. Taylor, Z. Kristallogr., 74 (1930) 1.
- [90]-L. Pauling, Proc. Nat Acad. Sci., 16 (1930) 453 .
- [91]-J.W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapors by Solids*, Rutledge and Sons, London, 1932, chap.5.
- [92]-R.M. Barrer, J. Soc. Chem. Ind., 64 (1945) 130.
- [93]-R.M. Milton, in M.L. Occelli and H.E. Robson (Eds.), Zeolite Synthesis. ACS Sympos. Ser., 398, American Chem. Soc., Washington, D.C., (1989) 1.
- [94]-M. Smart, T. Esker, A. Leder , K. Sakota, Zeolites Marketing Research Report in Chemical Economics Handbook, SRI International, (1999) 599.
- [95]-G. Bergeret, P. Gallezot, in B. Imelik , J. C. Vedrine (Eds), Les Techniques Physiques d'Etudes des Catalyseurs, Editions Technip, Paris (1988) 600.
- [96]-W. M. Meier , D.H. Olson, Atlas of Zeolites Structure Types, Structure Commission of The International Zeolites Association , Third Edition (1992).
- [97]-H.K. Beyer, I. Belenykaja, in B. Imelik, C. Naccache, Y. Ben Taârit, J. C. Vedrine, G.

Chap. I : Etude Bibliographique

- Coudurier, M. Praliaud (Eds), Proc. Int. Symp. Lyon, Elsevier, 2 (1980) 203.
- [98]-N.Y. Chen, W.E. Garwood, J. Catal., 52 (1978) 453.
- [99]-I.Wang, N.Y. Chen, K.J. Chao , T.C. Tsai, J. Catal., 60 (1979) 140.
- [100]-P.A. Jacos, J.B. Uytterhoeven, M. Steyns, G. Froment et J. Weitkamp, Proc. 5 th. Inter. Conf. Zeol., Naples, (1980) 230.
- [101]-J.C. Kuo, US Patent 4 046830 (1977).
- [102]-S.A. Butter, US Patent 4 007231 (1977) .
- [103]-N.Y. Chen, W.W Kaeding, F.G. Dwyer, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 6783.
- [104]-D.E. Nalsh , L.D. Rollman, J.Catal., 56 (1979) 195.
- [105]-C.D. Chang, A.J. Silvestri, J.Catal., 47 (1997) 279.
- [106]- E.G. Derouane, J.B. Nagy , P. Dejaifve, J.H.C. Van Hoof, B.P. Spekman, J. C. Vedrine, C. Naccache, J.Catal., 53 (1978) 40.
- [107]-J.W. Ward, , J.Catal., 9 (1967) 225.
- [108]-R. Carson, E.M. Cooke, J. Dwyer, A. Hinchliffe, P.J. O'Malley, "Zeolites as Catalysts, Sorbants and Detergent Builders", Extended Abstracts, (1988) 151.
- [109]-T.J.G. Kofk, R. J. Gorte, G.T. Kokotailo, W.F. Farneth, J. Catal., 115 (1989) 265.
- [110]-L. A. Pine, P.J. Maher, W.A. Watcher, J. Catal., 85 (1984) 466.
- [111]- J.W. Ward in J. A. Rabo (Eds), Zeolites Chemistry and Catalysis ACS Monograph 171, Washington, D.C. (1976).
- [112]-R. Beaumont , D. Barthomeuf, J. Catal., 26 (1972) 288.
- [113]-C. Garralon, A. Corma , V. Fornes, Zeolites, 9 (1989) 157.
- [114]-C. Mirodatos, D. Barthomeuf, J.A.C.S. Chem. Comm, (1981) 39.
- [115]-G.T. Kerr, J. Phys. Chem.,71 (1967) 4155.
- [116]-R. M. Barrer, J. Klinowski, J.C..S. Farad.Trans. I, 71 (1975) 690.
- [117]-B. H. Ha, J. Guidot, D. Barthomeuf, J.C..S. Farad.Trans. I, 75 (1979) 1245.
- [118]- B. H. Ha , D. Barthomeuf, J.C..S. Farad.Trans. I, 75 (1979) 2367.
- [119]-G.T. Kokotailo, S. L. Lawton, D.H. Olson , W. M. Meier, Nature, 272 (1978) 437.
- [120]-D. H. Olson, G.T. Kokotailo, S. L. Lawton , W. M. Meier, J.Phys. Chem., 85 (1981) 2238.

II

Techniques Expérimentales

Ce chapitre répertorie et détaille les techniques et protocoles utilisés lors de cette étude. Une caractérisation de la surface et du cœur des catalyseurs à base de nickel a été menée par le biais d'analyses ex- et in-situ. Une connaissance approfondie du solide couplée à une étude mécanistique nous permettra de proposer un schéma réactionnel du Reformage sec du méthane. La préparation des différents catalyseurs utilisés dans le cadre de cette thèse est présentée dans le Chap. III.

1. CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

1.1. Analyse chimique

La composition en éléments constitutifs de chaque catalyseur a été déterminée après attaque du solide par HCl et HF. La solution a été ensuite évaporée à sec puis redissoute dans HCl. Le dosage a été effectué au moyen d'un spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 1100.

1.2. Aire spécifique

Nous avons utilisé cette technique pour connaître l'aire spécifique selon la méthode Brunauer, Emmett et Teller.

Une masse de catalyseur d'environ 100 mg est désorbée sous vide secondaire à 573 K pendant 4 heures. L'appareil volumétrique utilisé a été construit et mis au point à l'institut de Recherches sur la Catalyse. Il est automatisé et relié à micro-ordinateur qui pilote les mesures et traite les résultats.

1.3. Diffraction de rayons X

Cette technique permet de déterminer la nature des phases cristallisées. La diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristallographique et les paramètres de la maille élémentaire d'un matériau. Dans notre cas les zéolithes étudiées sont de structure déjà connue [1]. L'utilisation de cette technique, dans notre cas, a pour objectif de s'assurer du degré de cristallinité du matériau au cours des différents traitements.

Elle est basée sur la mesure des angles de diffraction des rayons X par les plans cristallins de l'échantillon analysé. Ces angles de diffraction sont reliés aux caractéristiques du réseau cristallin d_{hkl} et au rayonnement incident λ par la loi de Bragg ; $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$ où n est l'ordre de la diffraction. Cette technique est très utilisée dans le cas de zéolithes [1,2]. Les diffractogrammes sont réalisés au moyen d'un goniomètre de poudre automatique vertical Philips PW1050/81 utilisant comme radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$). Le programme d'acquisition standard est le mode pas à pas de 5 à 80° (2 θ), la durée d'acquisition est de 1.05 s/pas. La durée totale d'un diffractogramme est de 1h 20 min. Un logiciel Philips propre à l'appareil permet le traitement des diffractogrammes.

1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).

La morphologie et la taille des cristaux des solides zéolithiques ont été obtenues par un examen en microscopie électronique à balayage (MEB). Les échantillons sont préparés par simple dispersion sur un scotch double face et métallisation. Les études sont faites sur un appareil JEOL 2010.

1.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les principes de la RMN sont bien connus et bien décrits dans de nombreux ouvrages. Cette technique utilisée le plus souvent pour les solutions ou les fluides permet d'obtenir des informations sur la structure, la symétrie et la conformation des molécules. Deux paramètres essentiels sont exploités à ces fins : Le déplacement chimique et le couplage homo- ou hétéro - nucléaires aisément extraits du spectre grâce à l'extrême finesse et à la résolution des

raies, finesse acquise grâce à la très grande homogénéité du champ magnétique dans tout le volume de l'échantillon. Pour les solides, la situation est différente, en effet un élargissement de raies se produit. Les orientations fixes de l'environnement du noyau dans la structure rigide du solide peuvent changer la forme et la position des raies. En réalité, il existe trois principales interactions à l'état solide qui élargissent le spectre RMN :

L'interaction dipolaire, phénomène lié à l'interaction dipôle-dipôle entre le moment magnétique du noyau étudié et ceux des noyaux de l'entourage.

L'anisotropie du déplacement chimique, interaction déterminée par la symétrie de la charge électronique autour du noyau observé.

L'interaction quadripolaire : Cette interaction a lieu pour les noyaux ayant un spin nucléaire $I > \frac{1}{2}$ (^{27}Al , ^{23}Na , ^{17}O). Les noyaux avec $I > \frac{1}{2}$ présentent un moment quadripolaire électrique nucléaire qui interagit avec le gradient de champ magnétique de symétrie non sphérique du noyau. Ce dernier est déterminé par la distribution de charge des électrons qui entourent un autre noyau. Toutes ces interactions contribuent à un élargissement fatal à l'observation des raies.

➤ RMN de ^{27}Al

Le spectre de RMN de ^{27}Al est utilisé pour caractériser aussi bien les espèces aluminiques tétraédriques de la charpente zéolithique que les espèces octaédriques extra-réseau [3-5].

D'ailleurs il est possible de quantifier la teneur de l'aluminium réticulaire malgré l'existence d'un moment quadripolaire qui provoque un fort élargissement de raies surtout en ce qui concerne les espèces extra-réticulaires. Ces espèces sont identifiées comme des oxydes d'aluminium polymérisés ou hydratés [5].

Pour la plupart des matériaux zéolithiques, le spectre $^{27}\text{Al-RMN}$ présente deux signaux l'un vers 50 ppm correspondant à l'aluminium en coordination tétraédrique et l'autre vers 0 ppm correspondant à l'aluminium de coordination octaédrique.

➤ RMN de ^{29}Si

Elle est utilisée pour déterminer le rapport Si/Al du réseau. Dans les zéolithes tous les atomes de silicium sont liés par des ponts oxygènes à quatre atomes T. En considérant les règles de Lowenstein, un atome d'aluminium dans le réseau sera entouré par quatre atomes de silicium. Par conséquent le nombre total d'atomes d'aluminium dans le réseau est égal à l'intensité du

signal divisé par quatre et multiplié par le nombre total d'aluminium dans chaque unité structurale [5]. Donc le rapport Si/Al peut être calculé par :

Rapport Si/Al = $\sum (I_n) / \sum 0.25 * n * I_n$ où I_n est l'intensité du signal relatif à l'unité Si (nAl).

Le spectre ^{29}Si –RMN-RAM est accompagné de quatre signaux correspondant aux unités :

Si (0Al) avec $\delta = -112$ ppm, Si (1Al) , $\delta = -108$ ppm, Si (2Al) , $\delta = -104$ ppm et Si (3Al) $\delta = -98$ ppm.

Les mesures MAS-NMR des échantillons à l'état solide ont été réalisées sur un spectromètre Bruker DSX 400.

L'échantillon (100 mg) est placé dans un champ magnétique intense (9,4 tesla) il est alors irradié par une onde radiofréquence correspondant à la fréquence de Larmor du noyau considéré et le retour de l'aimantation à zéro est enregistré. Une transformation de Fourier donne alors le spectre RMN. Afin de moyennner les interactions typiques du solide (raies larges) on fait tourner l'échantillon à grande vitesse (jusqu'à 15 kHz) autour d'un axe faisant 54° avec le champ magnétique.

1.6. Spectroscopie Ultraviolette à Réflexion Diffuse (UV-Vis)

La spectroscopie dans l'UV – visible est une technique très utile pour l'étude des transitions électroniques. En catalyse hétérogène, de nombreux intermédiaires réactionnels ont pu être caractérisés grâce à cette technique. Différentes transitions électroniques sont rencontrées :

- Les transitions d-d qui se rencontrent dans le cas des ions de métaux de transition
- Les transferts de charge qui impliquent un transfert d'électrons d'une orbitale occupée localisée sur un donneur à une orbitale non occupée localisée sur un accepteur.

Les transitions π - π^* ou n - π qui impliquent des sauts d'électrons π ou n entre orbitales moléculaires. Les spectres à réflexion diffuse ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 9. Les échantillons sont comprimés dans un disque rectangulaire. Les spectres sont enregistrés à l'air et à température ambiante.

1.7. Microcalorimétrie d'adsorption de molécules sondes

Les principes fondamentaux et l'utilisation de la microcalorimétrie d'adsorption en catalyse (Figure –1) ont fait l'objet de nombreuses études [6-9].

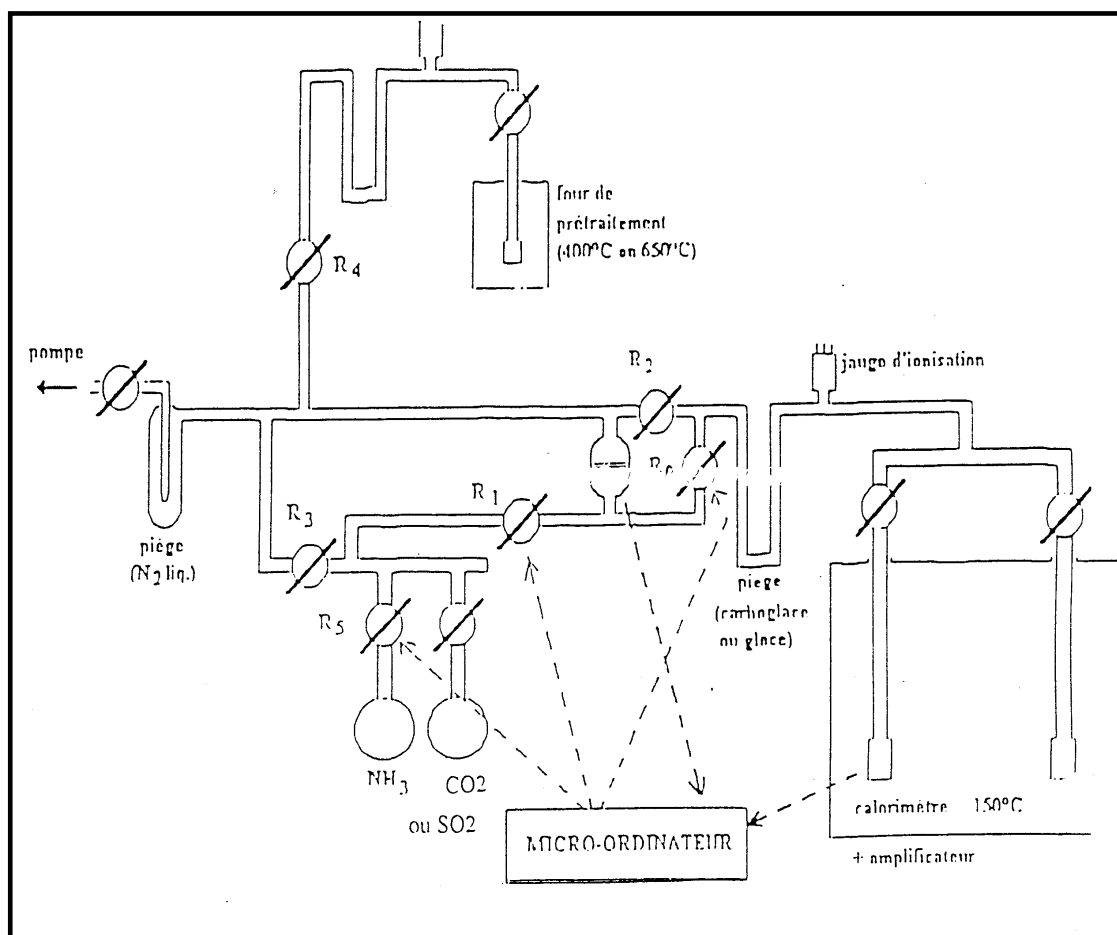


Figure-1 : Montage expérimental de la microcalorimétrie

➤ Microcalorimètre

Il est essentiellement composé d'un bloc calorimétrique (Figure-2) compact et thermostaté maintenu à une température constante entre 293 K et 573 K, de fluxmètres « mesure et référence » entourant les cellules expérimentales, d'une gaine entourant le bloc thermostaté et enfin d'un calorifuge limité par la paroi extérieure entourant la gaine. Le fluxmètre thermique relie la zone de travail où est placée la cellule au bloc thermostaté. Il mesure en permanence la puissance échangée entre la cellule et le bloc. Il est constitué d'une série de thermocouples connectés en série. L'enthalpie d'adsorption est convertie en signal électrique qui est ensuite amplifié et enregistré en fonction du temps.

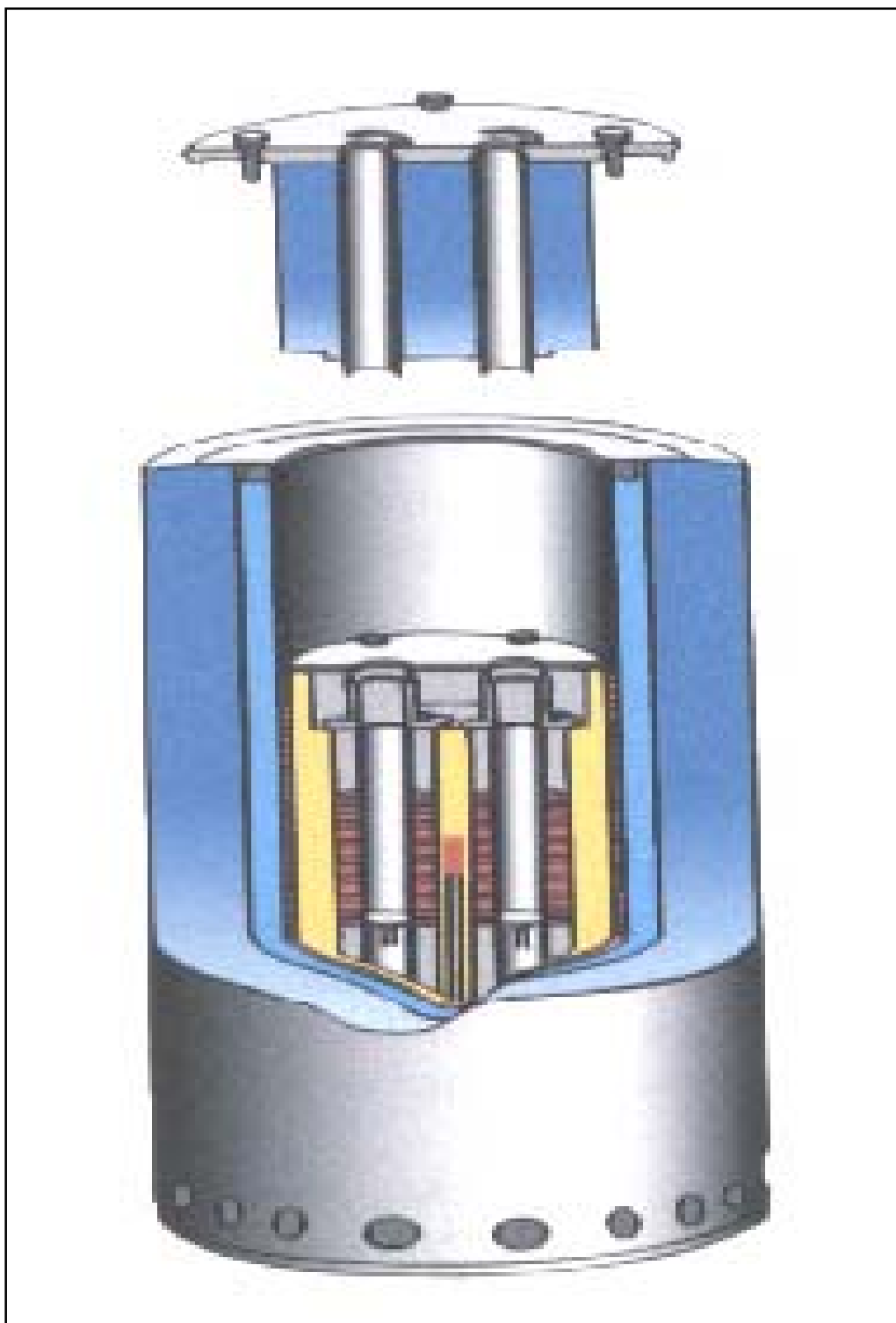


Figure-2 : Coupe transversale du calorimètre C80

➤ **Système de pompage**

Il est constitué d'une pompe à palette qui permet d'avoir un vide primaire et d'une pompe turbo moléculaire (Leybold TURBOTRONIC NT 50) qui permet d'obtenir le vide secondaire. La pression résiduelle est de l'ordre de $1,33 \cdot 10^{-4}$ Pa mesurée à l'aide d'une jauge à cathode froide avec une tête de mesure « double plasmas » adaptée pour les mesures de vide poussé, dans la plage de mesure allant de 10^{-5} à 10 Pa avec un temps de réponse de 0.3 s (ALCATEL).

➤ **Appareillage volumétrique**

Le principe de mesure est basé sur les mesures de chaleurs différentielles d'adsorption nécessitent la connaissance de la quantité adsorbée. Ainsi la rampe est constituée de parties distinctes reliées par des jonctions verre –métal :

- ✓ Un appareil volumétrique dans lequel sont mesurées les fractions de gaz adsorbé.
- ✓ Des cellules (témoin et échantillon) se trouvant dans le microcalorimètre au contact des thermocouples.

➤ **Principe de mesure**

L'introduction de gaz et la détente sur la cellule à partir d'une enceinte de volume connu.

Au cours de l'adsorption, les variations de volumes sont mesurées à l'aide d'un capteur à membrane BAROCEL thermostaté (gamme $1,33 \cdot 10^{-4}$ à 133 Pa).

La détermination des sites superficiels est réalisée par incréments successifs de gaz réactif sur le catalyseur en attendant l'équilibre thermique après chacun d'eux. Au cours de l'adsorption sont enregistrés simultanément les variations de pression, et le signal amplifié du flux de chaleur en fonction du temps.

➤ **Mode expérimental**

L'échantillon de zéolithe est préalablement déshydraté sous vide pendant une nuit à 4673 K puis placé dans le calorimètre maintenu à 423 K.

L'expérience consiste à envoyer des incréments successifs de la molécule sonde sur le catalyseur et à attendre l'équilibre thermique après chacun d'eux. L'adsorption est considérée accomplie, lorsqu'à une augmentation importante de la pression, ne correspond pas un dégagement de chaleur.

Pour permettre le traitement des données, le calorimètre est connecté à un ordinateur qui reçoit et traite les informations calorimétriques. Ainsi, le calorimètre fournit un signal électrique, grâce au thermocouple, qui est amplifié avant d'être envoyé sur l'enregistreur et l'ordinateur. L'ordinateur donne ainsi, la surface des pics enregistrés. La pression initiale P_0 ainsi que la pression P_1 résultant de l'adsorption d'une dose de molécule sonde et la pression finale P_2 après adsorption, qui servent au calcul des volumes adsorbés ; sont aussi enregistrés sur disquette informatiques.

Ensuite à l'aide de ces données ; de la masse de l'échantillon et de la température du calorimètre ; un programme informatique détermine la chaleur différentielle et la chaleur intégrale résultantes de l'interaction entre NH_3 et le catalyseur ainsi que le volume de NH_3 adsorbé par gramme d'échantillon

Ces résultats permettent de tracer essentiellement trois courbes (données sur la Figure-3). Ainsi, comme le montre cette figure, l'évaluation du volume adsorbé et de la chaleur dégagée permet de tracer la courbe de variation de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction du taux de recouvrement (Q_{diff}).

Une autre représentation des données calorimétriques est celle des chaleurs intégrales (Q_{int}) en fonction des quantités adsorbées : Cette représentation conduit à déceler les domaines de recouvrement à chaleur d'adsorption constante c'est à dire ceux pour lesquels la chaleur intégrale dégagée est une fonction linéaire du recouvrement.

Enfin, il est possible de représenter une distribution des sites d'adsorption en portant le nombre de molécules d'ammoniac adsorbées en fonction de la chaleur différentielle.

Par ailleurs, la portion linéaire de l'isotherme d'adsorption correspond à l'adsorption chimique de l'ammoniac sur les sites acides. Nous pouvons ainsi, déterminer le nombre de sites acides présents dans les échantillons.

La température de 423 K a été choisie afin d'éviter la physisorption et la chimisorption faible.

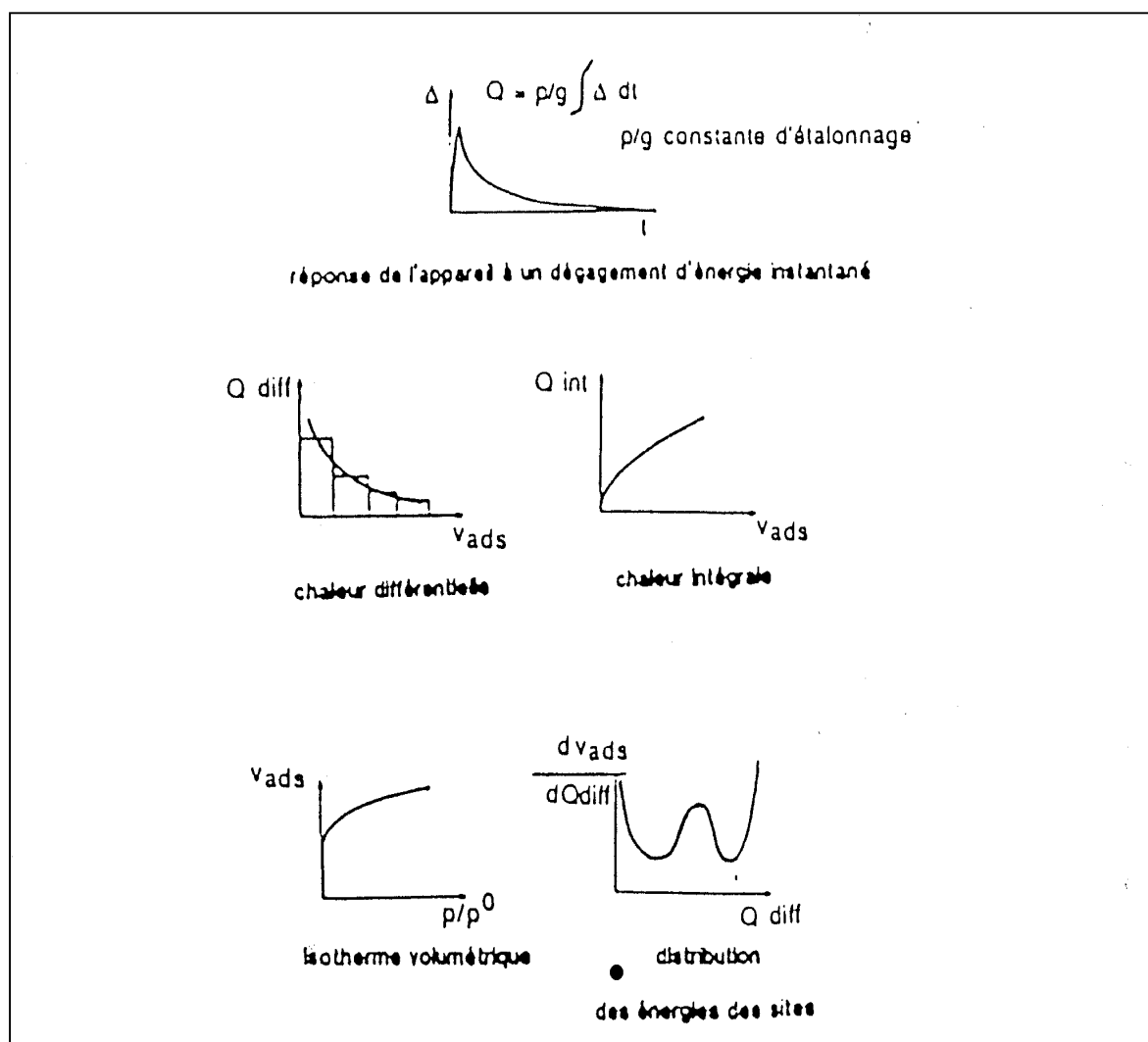


Figure-3 : Représentations des données calorimétriques

1.8. Spectroscopie Infrarouge

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

Les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule. La longueur d'onde absorbée donne immédiatement la fréquence de vibration. L'adsorption peut induire deux sortes de modification du spectre.

- S'il y a chimisorption, donc perturbation profonde de la structure de la molécule, les bandes d'adsorption de la molécule à l'état gazeux disparaissent au profit des bandes de la nouvelle espèce à des fréquences (ν) totalement différents.
- S'il y a physisorption, l'énergie interne de la molécule est peu modifiée par l'environnement, et de même les niveaux quantiques : la position relative des noyaux de la molécule ne change pratiquement pas, seule change la répartition électronique, du fait des moments induits, les fréquences de vibration seront simplement déplacées.

➤ **Protocole expérimental**

L'appareil utilisé est un spectromètre Vector 22 à transformée de Fourier avec une résolution de 4 cm^{-1} . Chaque spectre est la somme de 100 passages (scans).

20- 30 mg de catalyseur sont compressés en une fine pastille de 18 mm de diamètre. Cette pastille est introduite dans un porte échantillon en quartz et le tout dans une cellule de traitement thermique dont la tête est équipée de fenêtres en CaF_2 permettant de réaliser des traitements en statique ou en dynamique (Figure-4). Cette cellule permet d'effectuer des traitements (réduction, évacuation, adsorption) à diverses températures. Cependant les spectres sont enregistrés à température ambiante.

1.9. Réductibilité en température programmée des catalyseurs (RTP)

Les profils de température sont obtenus en utilisant la méthode du flux continu. Une masse catalytique de 100 mg placée dans un tube en quartz, est prétraitée sous un flux d'argon pendant 90 min à une température de 673 K (vitesse de chauffage étant de 3 K/min) puis refroidie jusqu'à température ambiante. L'échantillon est ensuite réduit sous un mélange H_2 (1 % /Ar) dans un domaine de température allant jusqu'à 973 K ($\theta=3\text{ K/min}$). L'eau produite lors de la réduction est condensée dans un piège à eau.

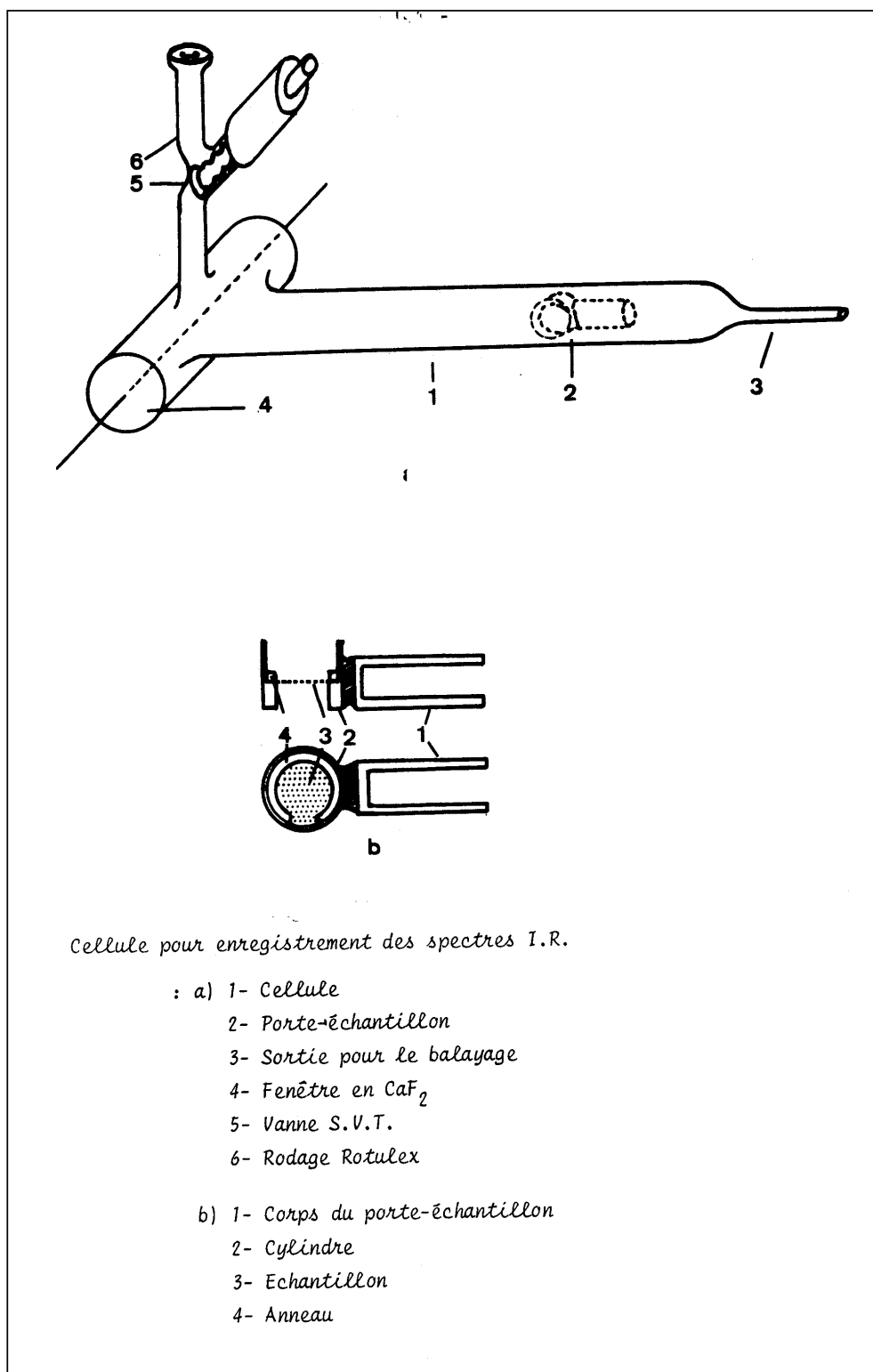


Figure -4 : Cellule infrarouge

1.10. Spectroscopie de photoelectrons (XPS)

L'intérêt particulier de cette technique en catalyse, malgré de lourds handicaps dus à la nécessité d'opérer sous haut vide, provient essentiellement du fait qu'elle permet de connaître :

- La concentration relative des différents constituants d'un catalyseur dans les premières couches superficielles (15 – 50 Å).
- Le degré d'oxydation des différents éléments.

L'échantillon est bombardé par un faisceau de photons X. Sous l'effet de cet impact, des électrons de niveaux énergétiques atomiques sont émis et sont analysés en nombre et en énergie par le détecteur.

1.11. Description du test- catalytique

L'appareillage est schématisé sur la Figure –5

La réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone est réalisée en phase gazeuse sous pression atmosphérique, dans un réacteur dynamique différentiel à lit fixe, muni d'un verre fritté sur lequel est disposé une fine couche de catalyseur en poudre afin de permettre d'éviter les gradients de température ainsi que les phénomènes de diffusion. La température de la réaction est déterminée grâce à un thermocouple disposé au niveau du lit catalytique dans le four.

Les réactifs (CH_4 et CO_2 , He) gazeux sont préchauffés (393 K environ) à l'entrée et à la sortie du réacteur grâce à des cordons chauffants. Les circuits de gaz CH_4 et CO_2 , He 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 et produits de réaction est réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse à détecteur catharométrique (TCD) de type IGC 121 ML muni d'une colonne type Carboseive B.

Le chromatographe est relié à un intégrateur de type SHIMADZU CR 3A qui calcule les aires des pics des réactifs et des produits de réaction.

➤ **Les conditions d'analyse sont :**

Température du four = 333 K.

Température de l'injecteur = 373 K.

Température du détecteur = 373 K.

Température des accessoires du four = 333 K.

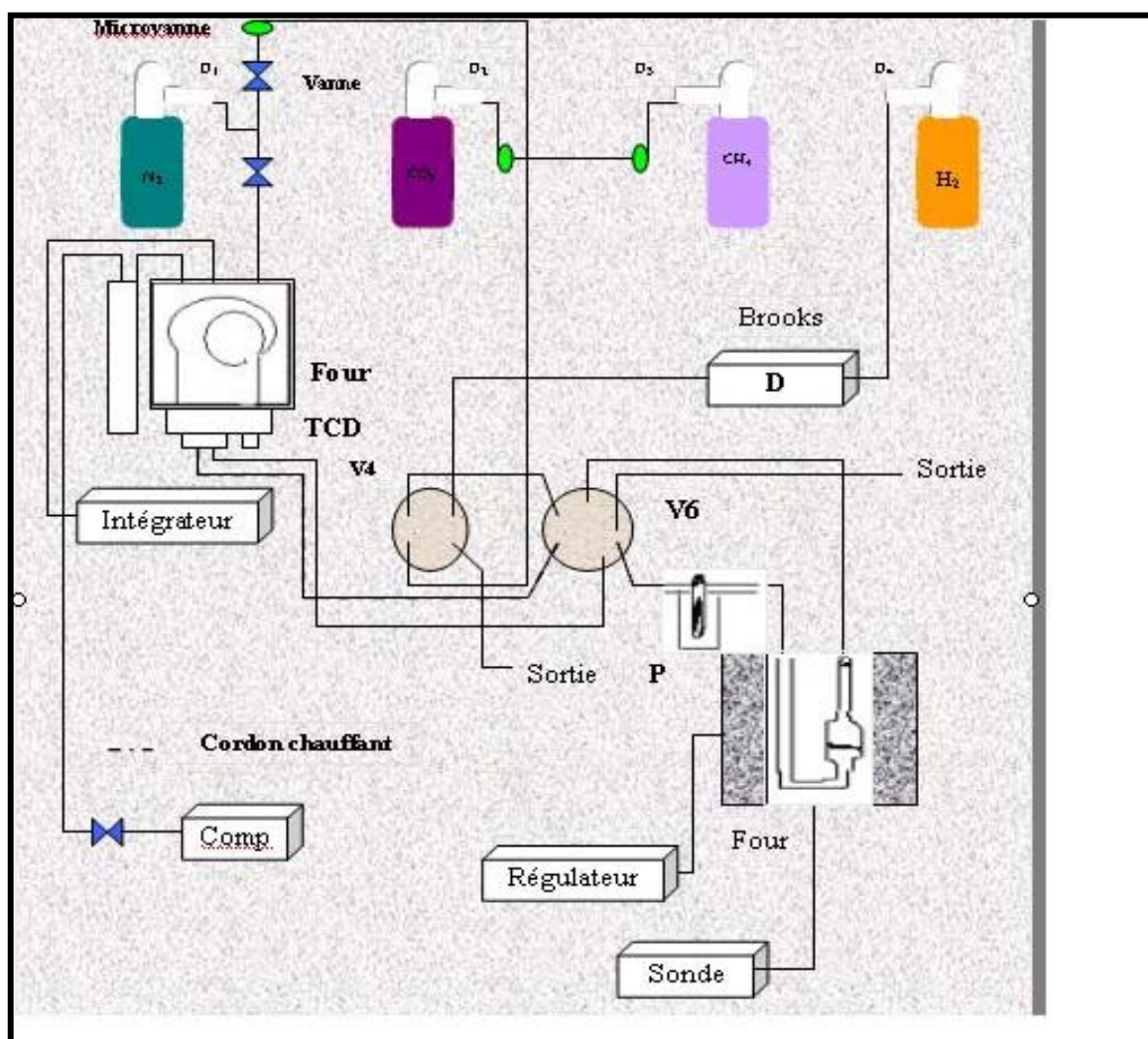


Figure-5 : Schéma de l'appareil du test catalytique utilisé pour la réaction du reformage sec du méthane.

Une vanne à quatre voies permet le passage du gaz de prétraitement du catalyseur (H₂ ou He). Une vanne à six voies permet le passage du mélange réactionnel vers le réacteur puis l'analyse chromatographique, ou le "by-pass" qui permet l'analyse des réactifs avant leur introduction dans le réacteur.

- ✓ L'analyse quantitative et qualitative des produits et réactifs est effectuée via les coefficients de réponse déterminés au préalable par un étalonnage (Eq.1).
- ✓ La comparaison des performances catalytiques via le calcul des conversions de CH₄ et de CO₂ (Eq.3) ainsi que la productivité en gaz de synthèse (Eq.4) et les bilans de carbone sont estimés via Eq.4 :

$$Xi (\%) = Si.Kfi.10^{-4} \quad \text{Eq.1}$$

$$X_{H_2} = 100 - (X_{CH_4} + X_{CO_2} + X_{CO}) \quad \text{Eq.2}$$

$$TTG_i = (F^{\circ}i . Xi^{\circ} - Fi . Xi) / F^{\circ}i . Xi^{\circ} \quad \text{Eq.3}$$

$$n.CO = F . X_{CO} / 22.4 . mcat \quad \text{Eq.4}$$

$$X_c = [F . (X_{CH_4} + X_{CO_2} + X_{CO})] / [F^{\circ} . (X^{\circ}_{CH_4} + X^{\circ}_{CO_2})] . 100 \% \quad \text{Eq.5}$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-W.M. Meier , D.H. Olson, «*Atlas of Zeolites structure Types*», Structure Commission of the International Zeolite Association , Third Edition ,1992.
- [2]- R.Von Ballmoos, « *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites* », Butterworth Scientific Ltd, (1994).
- [3]- J. Klinowski, J. Prog. NMR Spect., 16 (1984) 237.
- [4]- J.B. Nagy, Z. Gabelica, G. Debras, E. G. Derouane, J.P.Gilson , P.A. Jacobs , *Zeolites*, 4 (1984) 133.
- [5]- G. Engelhardt, in H. Van Bekkum, E. M.Flaningen et J.C. Jansen, (Eds), *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 58 (1991) 295.
- [6]- N. Cardona-Martinez,J. A. Dumesic, Adv. Catal., 38 (1992) 149.
- [7]- P. J. Andersen, H.H. Kung, Catalysis, 11 (1995) 441
- [8]- W.E. Farneth, R.J. Gorte, Chem. Rev., 95 (1995) 615.
- [9]- A. Auroux dans "*Techniques Physiques d'Etudes des Catalyseurs* ", B.Imelik, J.C. Védrine, Eds.,Technip Paris, (1988) 832.

Test catalytique

III

Introduction

Grâce aux nombreuses propriétés que possèdent les zéolithes, parmi lesquelles leurs structures microporeuses, leurs grandes surfaces spécifiques et aussi leur caractère fortement adsorbant, il est possible que les zéolithes jouent un rôle important comme supports des catalyseurs à base de nickel pour la réaction du reformage du dioxyde de carbone. La méthode de préparation a son importance dans le rendement de ce type de catalyseur, et l'étude de l'influence de la méthode de préparation des catalyseurs a été rapportée dans de nombreux travaux.

Les zéolithes constituent de ce fait des supports adéquats très étudiés aussi bien d'un point de vue recherche académique qu'industrielle. Ce chapitre résume les résultats des différentes caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs.

I. PREPARATION DES CATALYSEURS

Nos catalyseurs ont été préparés à partir de zéolithes commerciales de type ZSM-5 Mordenite, HY et une zéolithe de type Faujasite stabilisée par un traitement hydrothermal HUSY (LZY82).

Un support oxyde (l'alumine) est pris comme référence .

Les caractéristiques de ces matériaux de base sont regroupées dans le tableau –1.

Tableau –1 : Caractéristiques des zéolithes de base

Matériaux	Provenance	Si/Al
HUSY	Union Carbide	3,5
HZSM-5	Degussa	14,0
HMOR	Degussa	15,0
HY	Union Carbide	2,5
γ -Al ₂ O ₃	Degussa	0

Deux séries de catalyseurs ont été mises au point par la méthode de l'échange ionique :

- ✓ **Série 1** : constituée de catalyseurs notés MeUSY, obtenus par échange ionique d'une solution de sel du précurseur Me (Me = Ce, Ni, Cr, Fe, Li) et de la zéolithe HUSY.
- ✓ **Série 2** : constituée de catalyseurs notés NiZeol (y compris NiUSY), obtenus par échange ionique d'une solution de nitrate de nickel et d'une zéolithe HZSM-5, HMordenite, HY, HUSY.

Incorporation du nickel

- Le catalyseur Ni/ γ -Al₂O₃ est obtenu par la méthode classique de l'imprégnation sèche du support γ -Al₂O₃ par une solution de nitrate de nickel.
- Les catalyseurs zéolithiques sont préparés par échange ionique avec une solution de nitrate du précurseur Me (Prolabo) en milieu aqueux sous agitation permanente à 353 K. Au bout de 6 heures d'agitation le solide est lavé à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée et séparé des eaux mères par filtration. Il est ensuite séché dans une étuve à 353 K.

Chapitre III- Préparation et caractérisations des catalyseurs

Les solides ainsi obtenus sont calcinés pendant 8 h à 773 K sous un flux d'oxygène continu (2 L/h).

II. CARACTERISATIONS

1. Analyse chimique et aires spécifiques

L'analyse chimique des catalyseurs calcinés est déterminée après attaque du solide par le mélange HCl + HF.

Le tableau-2 regroupe les résultats de l'analyse chimique des catalyseurs de la série 1 (MeUSY)

Tableau -2 : Analyse chimique et formules chimiques des catalyseurs MeUSY

Catalyseurs	Me (% en poids)	Formules chimiques
CrUSY	2,3	$H_{23.7}Cr_{6.3}(Al_{42.6} Si_{149.4} O_{384})$
CeUSY	3,3	$H_{25.2}Ce_{4.4}(Al_{42.6} Si_{149.4} O_{384})$
FeUSY	2,0	$H_{22.2}Fe_{6.8}(Al_{42.6} Si_{149.4} O_{384})$
LiUSY	0,2	$H_{37.6}Li_5(Al_{42.6} Si_{149.4} O_{384})$

Dans ce tableau, il ressort que la composition en métal Me est pratiquement comparable pour l'ensemble des échantillons à l'exception du cas de LiUSY où la charge en Li est faible comparée à ses homologues MeUSY, et ce malgré la répétition des opérations de l'échange ionique.

Le tableau 3 rassemble l'analyse chimique et les surfaces spécifiques des différents catalyseurs (de la deuxième série) à base de nickel.

Tableau -3 : Analyse chimique et Surfaces spécifiques des catalyseurs

Catalyseurs	Ni (% en poids)	$S_{BET} (m^2 /g)$	Si/Al
NiUSY	8,7	514	3,5
NiZSM-5	3,5	330	14,0
NiMOR	1,8	500	15,0
NiY	5,3	430	2,5
Ni / γ -Al ₂ O ₃	8,1	150	0

Pour des taux d'échange proches de 100 % (81 et 106 % respectivement pour NiUSY et NiZSM-5), les catalyseurs NiUSY et NiZSM-5 présentent une teneur en nickel de 8,7 et 3,5 % en poids respectivement. Le catalyseur de référence Ni/ γ - Al_2O_3 présente une teneur en nickel de l'ordre de 8,1 %. Nous avons de même vérifié les valeurs des rapports Si/Al par analyse chimique (Si/Al = 3,5) et par spectroscopie de résonance magnétique à angle magique (MAS NMR) du ^{28}Si et de ^{27}Al (Si/Al = 4,5) qui ont confirmé l'existence d'espèces aluminiques extra-réseau dans le cas de la faujasite HUSY ce qui n'est pas le cas des autres zéolithes de base.

2. Diffraction de rayons X (DRX)

L'analyse radiocristallographique des échantillons (Figure-1) a été effectuée dans un goniomètre de poudre vertical dans le but de mettre en relief l'évolution de la cristallinité lors des différentes opérations de l'échange ionique et de la calcination. L'ensemble des figures montre clairement que la charpente zéolithique n'est que très faiblement modifiée après l'échange ionique et de la calcination comme il a déjà été rapporté par Kiessling et al. dans la littérature [1].

3. Microcalorimétrie d'adsorption de NH_3

3.1. Introduction

La calorimétrie est une technique puissante permettant la comparaison de la force des sites acides en mesurant directement la chaleur de réaction entre le catalyseur et la molécule sonde chimisorbée [2-5]. Cette technique couplée à des mesures volumétriques permet en outre de déterminer le nombre de sites acides, leurs distributions ainsi que leurs forces. En effet, NH_3 est une molécule sonde basique relativement forte qui permet de titrer la totalité des sites acides du solide étudié. De plus, de par son faible diamètre, la molécule d'ammoniac peut avoir une interaction avec les sites les moins accessibles des zéolithes étudiées [6].

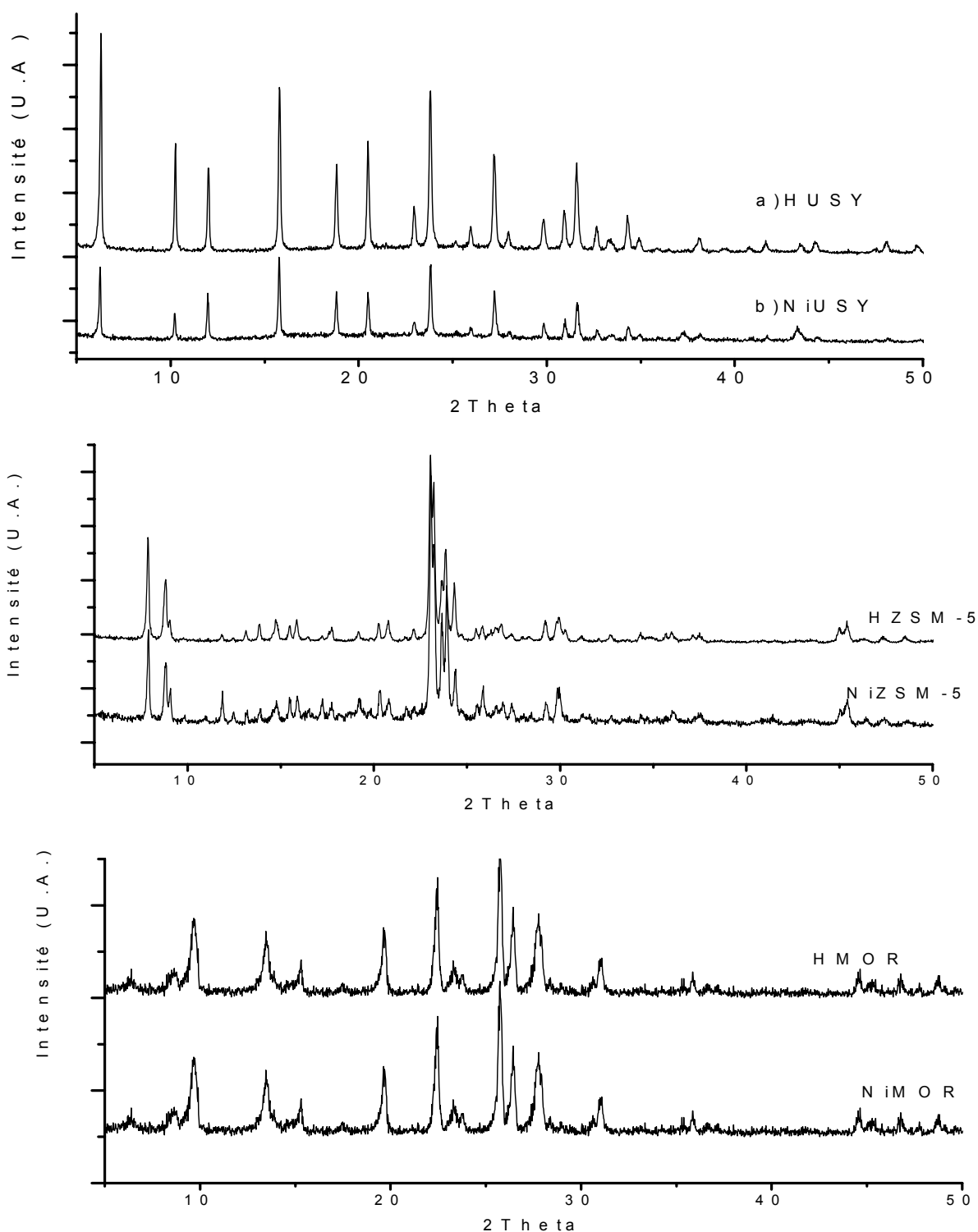


Figure-1 : Exemples de spectres de diffraction de rayons X des catalyseurs à base de nickel et des zéolithes correspondantes.

L'appréciation de l'énergie d'interaction entre adsorbât et surface du solide devient de ce fait un paramètre important.

De ce point de vue, la force de cette interaction peut affecter l'énergie d'activation de la réaction de surface. En conséquence, la détermination des chaleurs d'adsorption gaz- solide sur les sites les plus actifs est d'une grande importance [7].

3.2. Etude des catalyseurs MeUSY

3.2.1. Résultats expérimentaux

Il est bien connu que les propriétés acides dépendent fortement du rapport Si/Al des zéolithes et de l'existence éventuelle d'espèces aluminiques extra-réseau. L'étude par microcalorimétrie a porté sur la zéolithe HUSY seule et modifiée par les cations Me (Me = Cr, Fe, Li, Ce).

Sur les Figures 2- A et B, sont représentées respectivement les isothermes et les chaleurs différentielles d'adsorption de la molécule sonde NH_3 en fonction du volume adsorbé.

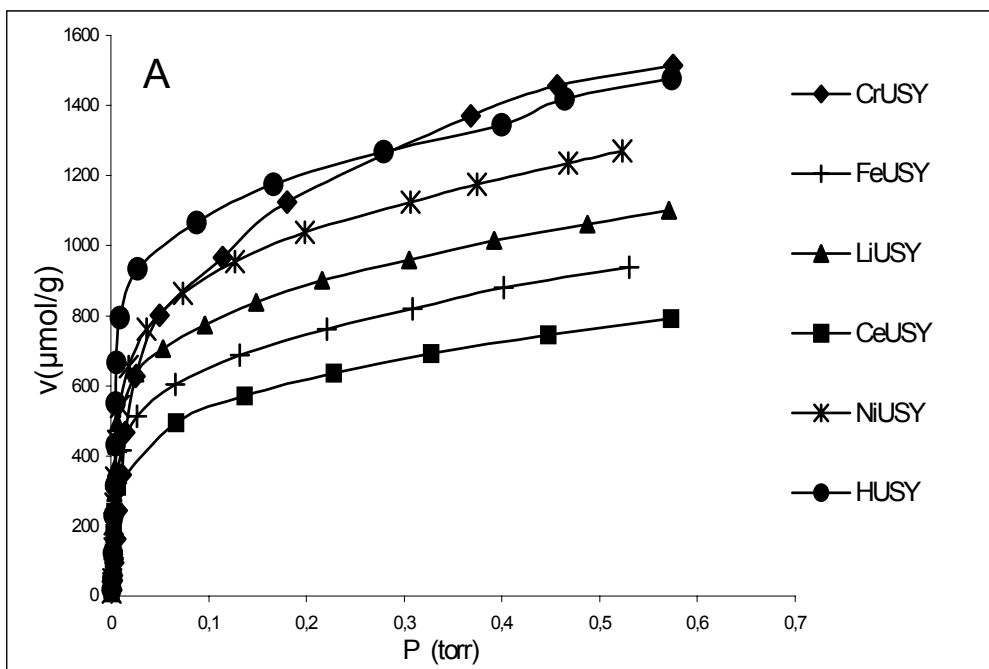


Figure-2 A : Isothermes d'adsorption de NH_3 sur les échantillons MeUSY (Me = Ni, Cr, Ce, Fe, Li).

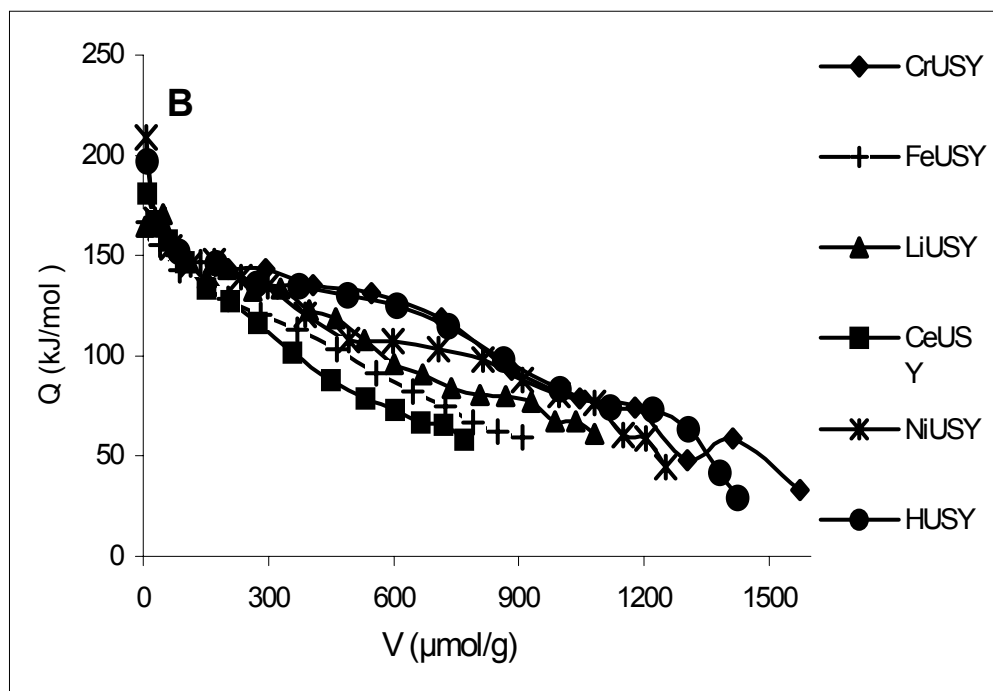


Figure-2 B : Chaleurs différentielles d'adsorption de NH₃ sur les échantillons MeUSY (Me = Ni, Cr, Ce, Fe, Li).

3.2.2. Discussion des résultats

Pour la faujasite parente HUSY, nous notons une chaleur différentielle initiale de l'ordre de 200 kJ/mol correspondant probablement à la présence de quelques sites acides de Lewis forts. Dans la zone médiane d'adsorption (au voisinage de 140-150 kJ/mol), nous notons la présence d'un plateau indiquant une distribution homogène des sites acides de Brönsted. A plus fort recouvrement ($Q < 100$ kJ/mol), la chaleur différentielle diminue rapidement jusqu'à atteindre une valeur approximative de 70 kJ/mol. L'introduction du nickel et du chrome dans le réseau de la zéolithe HUSY, rehausse légèrement la valeur de la chaleur initiale d'adsorption (elle atteint 220 kJ/mol). Par contre, l'introduction de Fe, Li ou Ce, diminue sensiblement la chaleur différentielle initiale par rapport à celle du solide HUSY. Pour ces solides, la chaleur différentielle d'adsorption de NH₃ diminue ($Q_{\text{diff}} < 160$ kJ/mol) de manière continue en fonction du volume adsorbé, traduisant ainsi une répartition hétérogène des sites acides de Brönsted [8].

La comparaison des chaleurs différentielles dans la zone médiane d'adsorption de NH_3 ($300 \text{ } (\mu\text{mol/g}) < V_{\text{NH}_3} < 900 \text{ } (\mu\text{mol/g})$) pour les différents catalyseurs étudiés donne la séquence suivante : $\text{CrUSY} > \text{HUSY} > \text{NiUSY} > \text{LiUSY} > \text{FeUSY} > \text{CeUSY}$.

Les isothermes d'adsorption d'ammoniac, pour les différents catalyseurs, sont regroupées sur la Figure-2 A. Nous constatons que l'introduction du métal Me dans la zéolithe HUSY provoque une diminution du nombre de sites acides de la zéolithe initiale, excepté pour le chrome. L'allure peu conventionnelle de l'isotherme de l'échantillon CrUSY semble indiquer une réaction entre l'ammoniac et les ions chrome et non pas une simple adsorption [8]. En conclusion, la microcalorimétrie d'adsorption de la molécule sonde NH_3 , montre que l'ensemble des catalyseurs MeUSY présente un caractère acide qui varie selon la séquence suivante : $\text{CrUSY} > \text{HUSY} > \text{NiUSY} > \text{LiUSY} > \text{FeUSY} > \text{CeUSY}$.

Cependant, une inertie catalytique totale en réaction de reformage sec du méthane a été constatée sur l'ensemble des échantillons MeUSY à l'exception du catalyseur NiUSY. Ce qui nous a amenés à poursuivre nos investigations uniquement sur les catalyseurs à base de nickel introduit par échange ionique dans les zéolithes.

3.3. Etude de l'acidité des zéolithes utilisées Hzéol

3.3.1. Résultats expérimentaux

Une appréciation globale de l'acidité de l'ensemble des zéolithes utilisées (HY, HUSY, HZSM-5, HMOR) a été effectuée par microcalorimétrie d'adsorption de l'ammoniac à 423 K. Les Figures- 3 A et B représentent respectivement les isothermes et les chaleurs différentielles d'adsorption de NH_3 .

3.3.2. Discussion des résultats

La Figure 3-A (isothermes d'adsorption) montre clairement que la zéolithe HY ($\text{Si/Al} = 2,5$) présente la plus forte concentration en sites acides. Alors que la zéolithe désaluminée par un traitement hydrothermal HUSY ($\text{Si/Al} = 3,5$) présente une concentration en sites acides très inférieure. Cette courbe est suivie de plus près par celle de la zéolithe HZSM-5 ($\text{Si/Al} = 14,0$) et HMOR ($\text{Si/Al} = 15,0$).

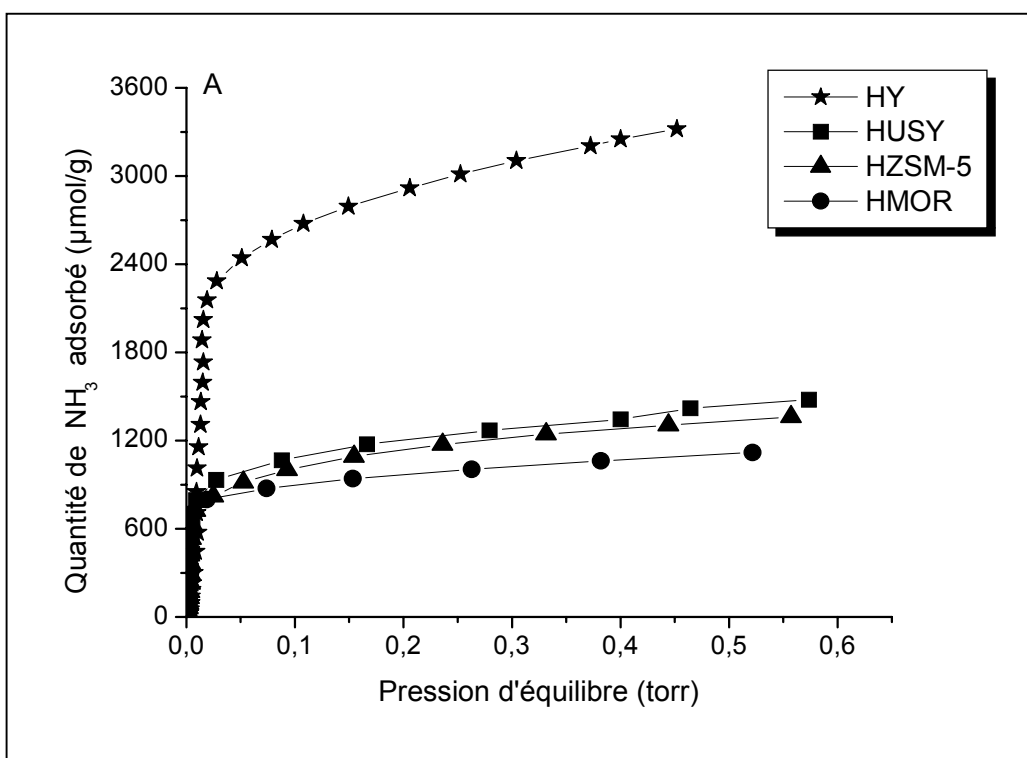
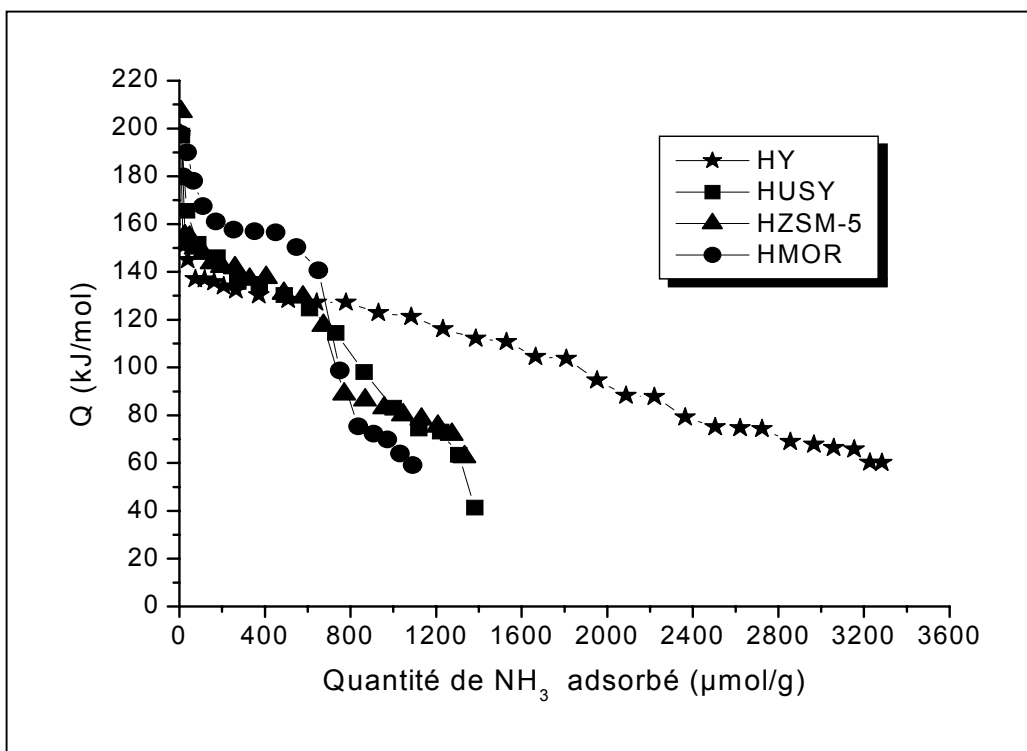


Figure-3 : (A) Isothermes d'adsorption et (B) Chaleurs différentielles d'adsorption de NH_3 sur les différentes zéolithes

L'ensemble de ces courbes permet de faire une appréciation de la concentration des sites acides comme l'indique la séquence suivante: HY >> HUSY > HZSM-5 > HMOR.

La force des sites acides est estimée grâce aux chaleurs différentielles initiales d'adsorption de NH₃ (Figure – 3 B).

Il est admis que les valeurs élevées des chaleurs différentielles mesurées aux faibles taux de recouvrement correspondent aux sites acides les plus forts (de type Lewis) induits par les espèces aluminiques extra- réseau comme le confirment les résultats de la résonance magnétique nucléaire (RMN) [6,8].

La Figure 3-B montre que dans la zone médiane d'adsorption de NH₃, HMOR présente un plateau de chaleurs relativement supérieures, comparé à ses homologues zéolithiques (vers 160 kJ/mol) indiquant la présence de sites acides relativement forts. Dans le cas de la zéolithe HUSY, un plateau similaire est enregistré au voisinage de 140 kJ/mol que l'on attribue sans équivoque aux sites acides de Lewis.

3.4. Etude des catalyseurs à base de nickel

3.4.1. Résultats expérimentaux.

Dans le but de rechercher une éventuelle corrélation entre la nature acide des catalyseurs à base de nickel étudiés et leur réactivité, nous avons entrepris une étude détaillée de l'acidité des catalyseurs qui ont présenté des résultats intéressants lors des tests catalytiques en reformage sec du méthane.

Il est bien connu que les propriétés acides dépendent fortement du rapport Si/Al des zéolithes HUSY et HZSM-5 et de l'existence éventuelle d'espèces aluminiques extra-réseau [9,10]. L'étude par microcalorimétrie permet en outre de déterminer le nombre de sites acides, leur distribution ainsi que leur force. La chaleur différentielle et l'isotherme d'adsorption de NH₃ pour chaque zéolithe et pour chaque catalyseur correspondant sont représentées sur les figures 4 et 5 (A et B).

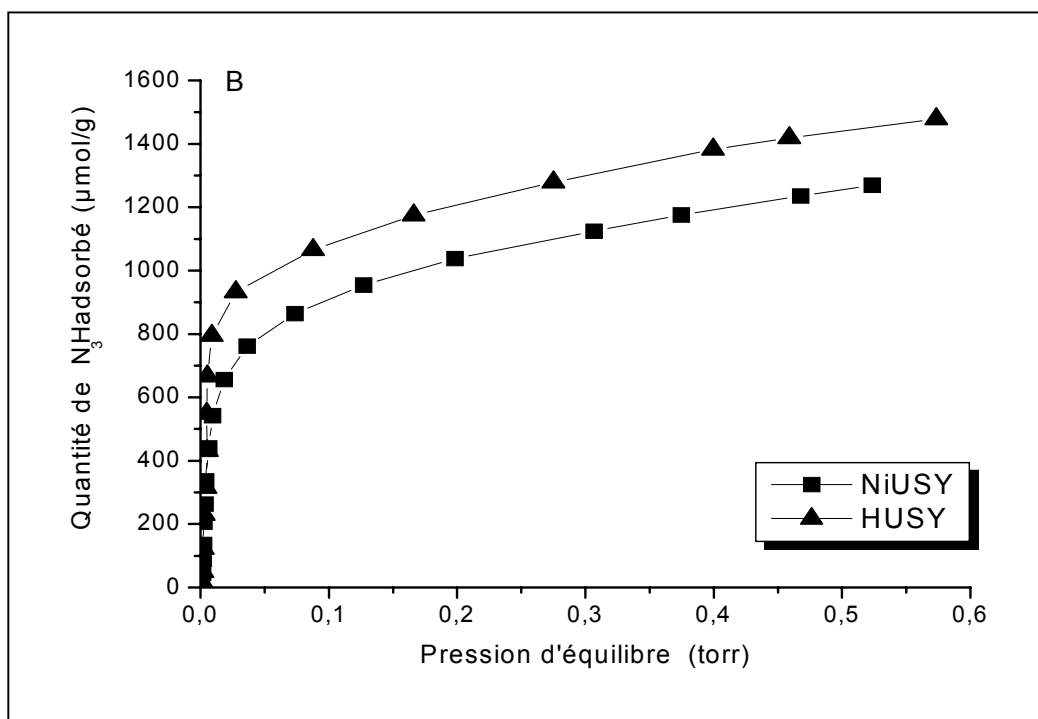
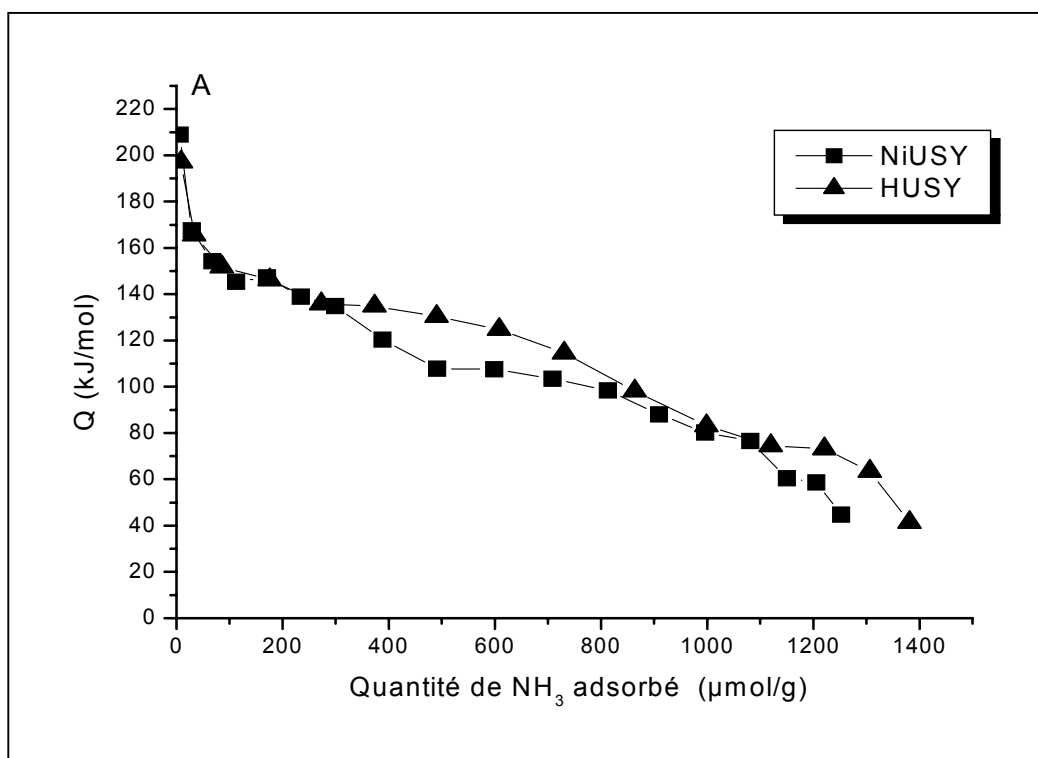


Figure-4 : (A) chaleurs différentielles et (B) Isothermes d'adsorption de NH_3 sur le catalyseur NiUSY et la zéolithe correspondante.

3.4.2. Discussion des résultats

Nous constatons que les chaleurs différentielles décroissent en fonction du taux de recouvrement jusqu'à atteindre la valeur de 70 kJ/mol, valeur souvent considérée comme limite entre la physisorption et la chimisorption de l'ammoniac [6].

En comparant les chaleurs d'adsorption de NH_3 , les échantillons NiUSY et HUSY présentent un semblant de plateau d'adsorption au voisinage de 140 kJ/mol pour HUSY et 115 kJ/mol pour NiUSY. Les courbes de ces deux échantillons suivent cependant la même évolution aux faibles taux de recouvrement (volume $\text{NH}_3 < 300 \mu\text{mol/g}$) indiquant ainsi que l'introduction du nickel dans la zéolithe HUSY n'a nullement affecté la force des sites acides de la zéolithe mère (Figure -4 A). A des taux de recouvrement plus élevés ($300 \mu\text{mol/g} < \text{Volume } \text{NH}_3 < 1000 \mu\text{mol/g}$), la courbe du catalyseur NiUSY est légèrement inférieure à celle de la zéolithe de base HUSY. L'isotherme d'adsorption correspondante représentée sur la Figure-4 B confirme ce résultat. En effet, les échantillons HUSY et NiUSY présentent des concentrations en sites acides proches de 1400 $\mu\text{mol/g}$ et 1250 $\mu\text{mol/g}$ respectivement.

De la même manière, la comparaison de l'acidité de NiZSM-5 et de la zéolithe correspondante HZSM-5 (Figures-5 A), indique que le catalyseur à base de nickel présente un plateau de chaleurs d'adsorption de NH_3 plus faible comparé à la zéolithe HZSM-5 (125 kJ/mol contre 142 kJ/mol respectivement). La courbe des chaleurs différentielles d'adsorption de NH_3 sur la zéolithe HZSM-5, présente en outre un point d'inflexion aux alentours de 700 $\mu\text{mol/g}$. Cependant, la courbe correspondant au catalyseur NiZSM-5 décroît régulièrement en fonction du taux de recouvrement en présentant une plus grande quantité de NH_3 adsorbée comme le confirme la Figure-5 B. Ce résultat suggérerait la formation de complexes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ dans lesquels les molécules de NH_3 se comporteraient comme des ligands [11].

La même évolution est constatée en ce qui concerne le catalyseur Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme l'a rapporté A. Gervasini et al. [12]. Ainsi, un plateau d'adsorption de l'ammoniac a été observé au voisinage de 150 kJ/mol sur le catalyseur de référence Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de 155 kJ/mol sur le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainsi

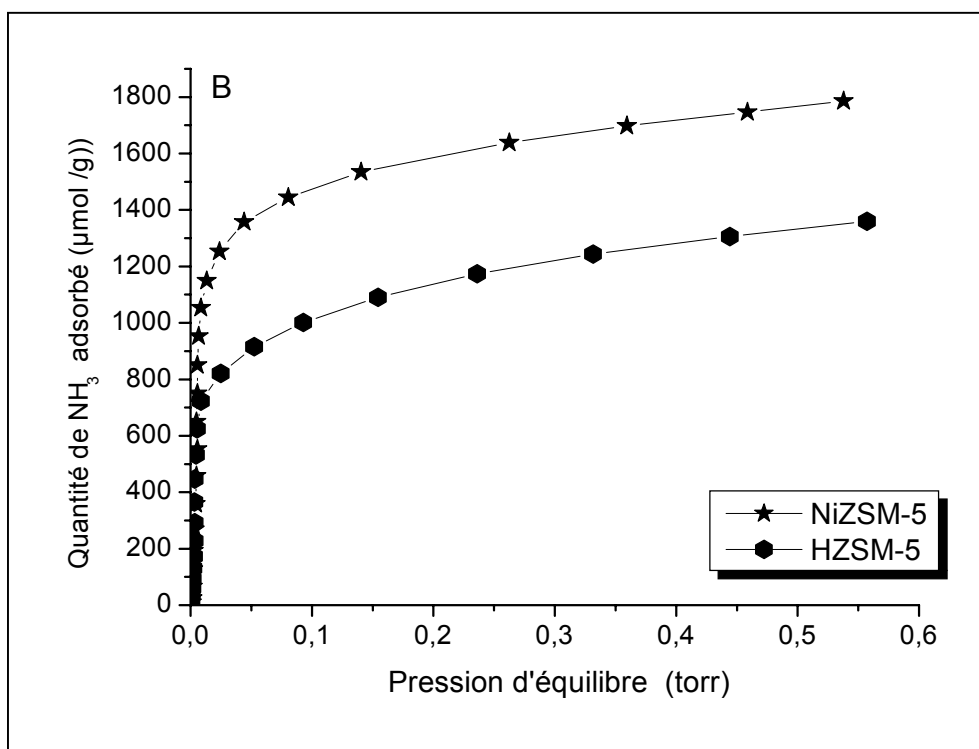
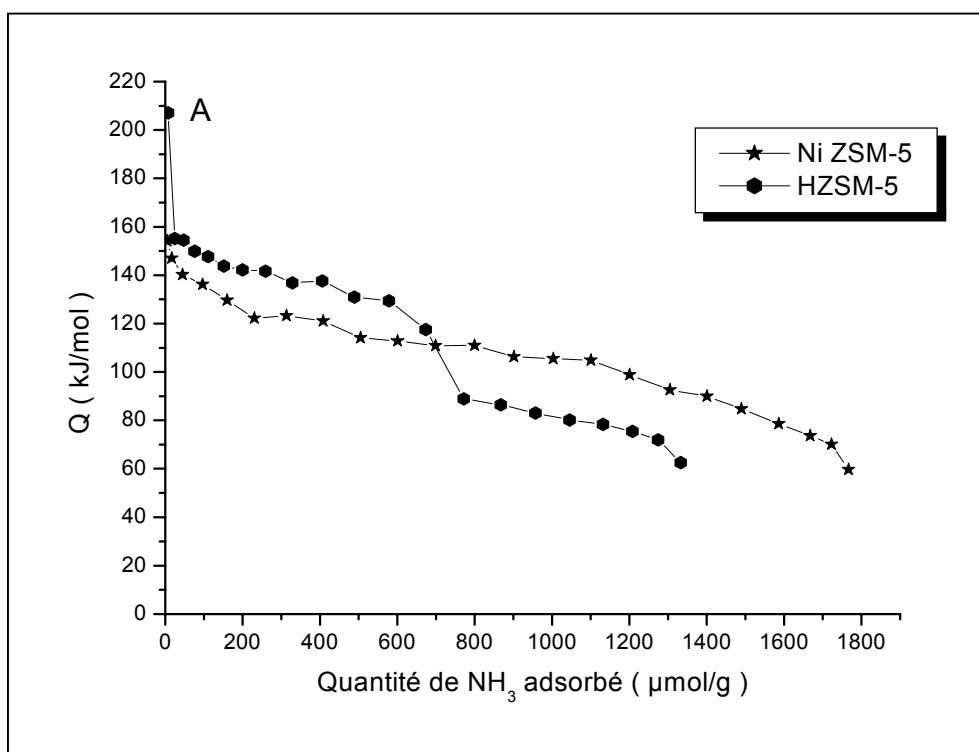


Figure-5 B : (A) chaleurs différentielles et (B) Isothermes d'adsorption de NH_3 sur le catalyseur NiZSM-5 et la zéolithe correspondante.

qu'un volume important de NH_3 adsorbé sur $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ suggérant de même la formation de complexes ammoniacales.

A titre comparatif, et en nous basant sur les données des figures 4 et 5, les courbes calorimétriques donnent une estimation de la concentration en sites acides de l'ordre $1400 \mu\text{mol/g}$ et $1300 \mu\text{mol/g}$ respectivement pour HUSY et HZSM-5 et $478 \mu\text{mol/g}$ pour le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme l'a rapporté A. Gervasini et al. [12]. Suite à cette étude, nous pouvons dresser la séquence concernant la population en sites acides comme suit : $\text{HUSY} > \text{HZSM-5} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De la même manière, nous avons déterminé la concentration en sites acides des catalyseurs zéolithiques à base de nickel. Elles sont de l'ordre de $1750 \mu\text{mol/g}$ et $1250 \mu\text{mol/g}$ respectivement dans le cas des catalyseurs NiZSM-5 et NiUSY.

3.5. Conclusion

- ✓ Cette étude a mis en évidence l'existence de trois types de population de sites acides : les sites acides les plus faibles ($Q < 100 \text{ kJ/mol}$), les sites acides de force moyenne (Q compris entre $140\text{-}150 \text{ kJ/mol}$) et enfin les sites acides les plus forts ($Q > 160 \text{ kJ/mol}$).
- ✓ la microcalorimétrie d'adsorption de la molécule sonde NH_3 , montre que l'ensemble des catalyseurs MeUSY présente un caractère acide qui varie selon la séquence suivante : $\text{CrUSY} > \text{HUSY} > \text{NiUSY} > \text{LiUSY} > \text{FeUSY} > \text{CeUSY}$.
- ✓ L'étude des zéolithes mères par microcalorimétrie d'adsorption de NH_3 a permis de dresser la séquence concernant la concentration en sites acides : $\text{HUSY} > \text{HZSM-5} > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- ✓ La microcalorimétrie d'adsorption de l'ammoniac a révélé que le catalyseur le plus acide serait NiZSM-5.

4. Microcalorimétrie d'adsorption de CO

4.1. Introduction

L'interaction de CO avec les zéolithes a été souvent étudiée par la technique de TPD et par spectroscopie Infrarouge et est utilisée comme moyen de caractérisation des sites de Lewis [13-17]. L'étude microcalorimétrique d'adsorption de CO n'a

été que très rarement reportée dans la littérature [14-17], comparée à l'adsorption de NH_3 et de la pyridine [18-20]. Cependant, ces dernières années, l'utilisation de cette molécule comme sonde en microcalorimétrie connaît un regain d'intérêt et ce pour deux raisons principales : en premier lieu, de nombreuses réactions catalytiques font intervenir la molécule de CO directement ou comme intermédiaire réactionnel. En deuxième lieu, cette molécule agit comme un σ -donneur et π -accepteur faible [21,22]. La molécule de CO satisfait ainsi pleinement les conditions émises par Spiewak et al. [23] et Zecchina et al. [24] qui considèrent que cette molécule est le meilleur choix pour caractériser les sites acides de Lewis. Pour notre part, cette étude a été entreprise dans le but d'examiner la nature et la force des sites actifs des catalyseurs. Il a été démontré dans de nombreux travaux qu'à 298 K, la molécule de CO interagit avec la charge des cations qui se comportent comme des sites acides de Lewis [25].

Nous avons examiné dans cette étude uniquement les catalyseurs les plus performants en réaction de reformage sec du méthane, à savoir NiUSY et NiZSM-5 que nous comparons au catalyseur de référence Ni / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'adsorption de CO est effectuée à 303 K après le prétraitement du catalyseur sous vide pendant une nuit à 673 K.

4.2. Résultats expérimentaux

Après la phase d'activation du catalyseur (à 673 K, 12 h), le monoxyde de carbone est adsorbé sur les différents catalyseurs à 303 K. Les Figures-6 A et B représentent les chaleurs différentielles et les isothermes d'adsorption de CO.

La chaleur différentielle initiale, enregistrée en présence du catalyseur NiZSM-5 est de 127 kJ/mol indiquant une très forte interaction de CO avec les sites actifs. En présence du catalyseur NiUSY, la chaleur différentielle initiale mesurée est de 75 kJ/mol. Une valeur beaucoup plus faible est mesurée dans le cas du catalyseur de référence Ni / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les valeurs de Q_{diff} décroissent brusquement en fonction du taux de recouvrement dans le cas du catalyseur de référence et légèrement moins brusquement dans le cas de NiUSY, contrairement au catalyseur NiZSM-5 où la décroissance de la chaleur différentielle est beaucoup plus lente.

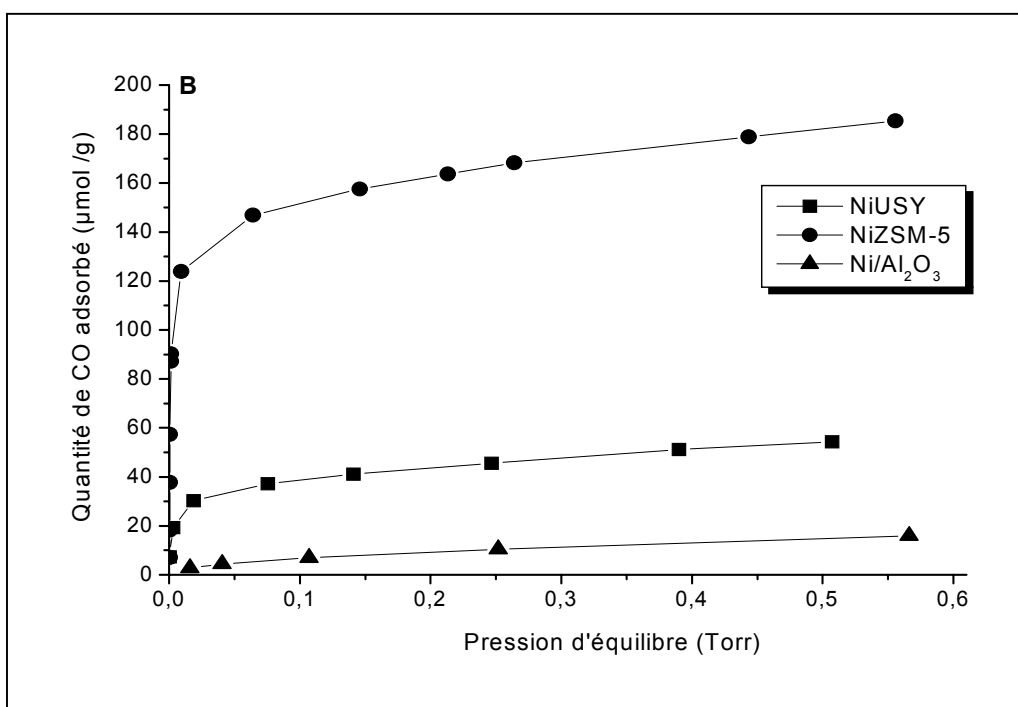
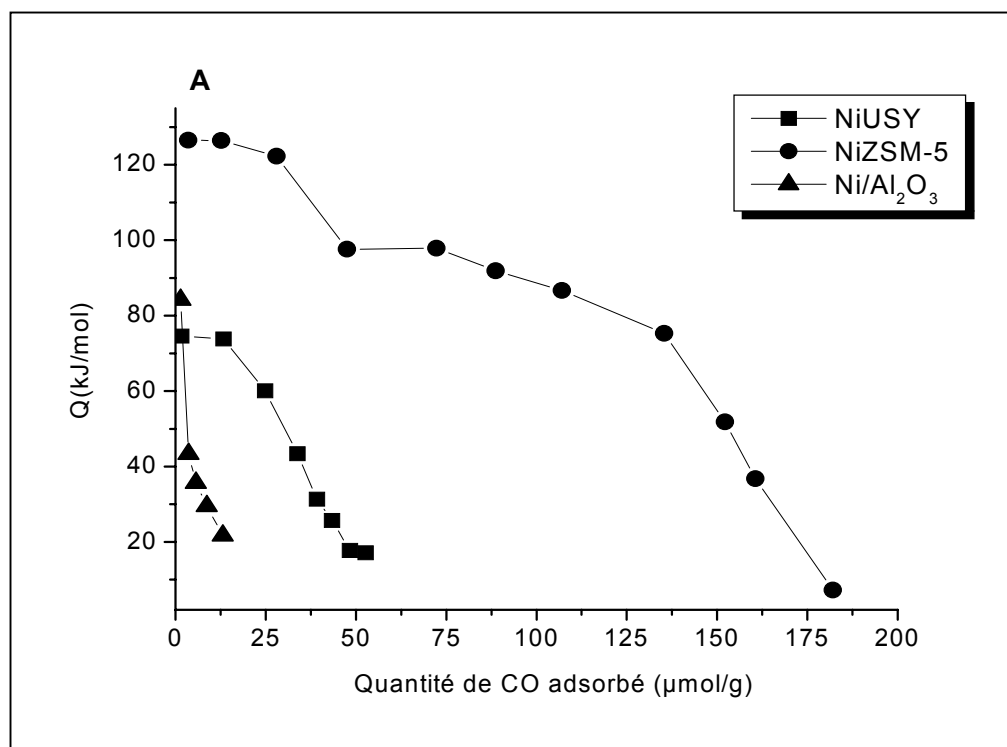


Figure-6 : (A) Chaleurs différentielles et (B) Isothermes d'adsorption de CO sur les catalyseurs à base de nickel.

4.3. Discussion des résultats expérimentaux

Les résultats d'adsorption de CO sur les sites Ni^{2+} des catalyseurs étudiés indiquent une très forte interaction de CO avec les sites actifs notamment, dans le cas du catalyseur NiZSM-5. La chaleur différentielle initiale enregistrée (Figures 6-A et B) dans ce dernier cas est de 127 kJ/mol indiquant une très forte interaction de CO avec les sites actifs comparativement au catalyseur NiUSY qui présente une chaleur différentielle initiale de l'ordre de 75 kJ/mol et une valeur encore beaucoup plus faible dans le cas de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Deux hypothèses sont alors proposées pour expliquer cette différence de comportement.

D'une manière générale, il est admis que l'adsorption de CO est non dissociative. Cependant, la dismutation de CO par formation de CO_2 a été observée sur des échantillons à base de NaX échangée (H^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) [26] suggérant la possibilité de dismutation de CO en présence des systèmes zéolithiques [27]. La valeur enregistrée dans le cas de NiZSM-5 pourrait donc être expliquée par une éventuelle décomposition de CO.

D'autre part, il a été montré dans des travaux basés sur les résultats FTIR d'adsorption de CO sur des échantillons zéolithiques échangés que pour la même charge cationique, la polarisation de la molécule de CO est d'autant plus élevée que la valeur du rapport Si/Al est élevée [28]. Ce résultat expliquerait aussi, la valeur élevée de la chaleur différentielle enregistrée dans le cas du catalyseur NiZSM-5 (Si/Al = 14,0) comparé à son homologue NiUSY (Si/Al = 3,5).

A la lumière de ces valeurs, nous pouvons supposer que le catalyseur NiZSM-5 présente des sites acides de Lewis plus forts comparés aux deux autres catalyseurs [11].

A des taux de recouvrement plus élevés, les chaleurs différentielles diminuent graduellement jusqu'à atteindre une valeur approximative de 20 kJ/mol.

Cette décroissance étant beaucoup plus lente dans le cas du catalyseur NiZSM-5, suggérant une plus forte concentration en sites acides de Lewis, contrairement aux autres catalyseurs, où la décroissance est plus brutale surtout dans le cas du catalyseur de référence $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La Figure- 6 B confirme ces résultats et permet de dresser la séquence décroissante de la concentration en sites acides de Lewis comme suit : $\text{NiZSM-5} > \text{NiUSY} > \text{Ni} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.4. Conclusion

- ✓ Les chaleurs différentielles initiales mesurées lors de cette étude permettent de comparer la force des sites actifs de Lewis et d'obtenir, par conséquent, la séquence suivante : $\text{NiZSM-5} > \text{Ni} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiUSY}$.

5. Réduction en température programmée (RTP)

5.1. Introduction

Il a été montré dans la littérature que la réduction des ions Ni^{2+} est plus complexe quand ils sont introduits dans les zéolithes. C'est ainsi que Minchev et al. [29]. ont conclu, en travaillant sur des catalyseurs NiY que la réduction des Ni-zéolithes est particulièrement complexe comparée aux autres éléments de transition – 3d - 4d [30]. Par ailleurs, certains auteurs supposent qu'aux faibles teneurs en nickel, la réduction des ions nickel dans les zéolithes (Z-O) pourrait avoir lieu selon l'équilibre suivant [31] :



De plus, l'étude de la réduction du nickel au sein des zéolithes pourrait nous conduire à la localisation de ces cations et au type d'interaction qu'ils ont avec la zéolithe hôte.

5.2. Réduction de catalyseurs à base de Faujasite

5.2.1. Résultats expérimentaux

La Figure -7 représente les profils de réduction de la première série de catalyseurs à base de nickel introduit dans les zéolithes HUSY, HY et que nous comparerons au catalyseur classique $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dans la cas du catalyseur NiUSY, nous observons deux pics importants au voisinage de 748 K et 803 K alors que les catalyseurs NiY et $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne présentent qu'un seul pic au voisinage respectivement de 868 et 793 K.

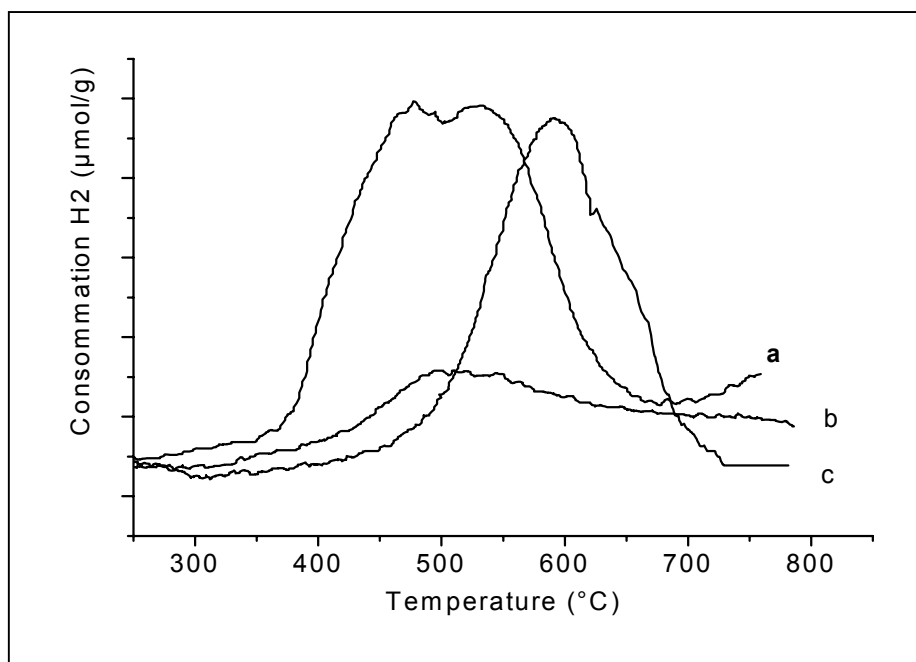


Figure-7 : Profils de température de réduction des catalyseurs
a) NiUSY , b) Ni/ γ -Al₂O₃ et c) NiY

5.2.2. Discussion des résultats

Certains auteurs ont remarqué que la facilité de réduction des espèces de nickel dépendait de leur localisation dans la Faujasite et qu'elle décroît comme suit :

Ni dans supercages > Ni dans cages sodalite > Ni dans prismes hexagonaux [32,33]. Nous pouvons donc supposer que les différents pics de réduction sont attribués à différentes positions du nickel dans le réseau de la zéolithe [34,35].

Dans le cas du catalyseur NiUSY, deux larges pics centrés à 748 K et 803 K sont observés et sont, de ce fait, attribués aux ions nickel situés respectivement dans les supercages (sites SII) et cages sodalites (sites SII' ou SI') [11].

L'absence de pic à des températures plus élevées suggère l'absence des ions nickel dans les prismes hexagonaux (sites SI) [36].

La réduction d'ions Ni²⁺ dans les cages sodalites en Ni⁰ ou Ni⁺ a souvent été constatée dans le cas de zéolithes NiNaX [32]. La formation de l'espèce Ni⁺ est expliquée par la réaction d'amphotérisation suivante comme l'ont postulé Kasai et al. (Eq.2) dans leurs travaux [37] :



Le catalyseur à base de Faujasite non désaluminée HY, ne présente qu'un seul pic à une température relativement élevée (868 K). Ce pic serait dû à la réduction d'espèces de nickel pouvant se situer dans les prismes hexagonaux.

Par ailleurs, le catalyseur Ni/ γ -Al₂O₃ ne présente qu'un seul pic de réduction à une température relativement élevée (793 K) que l'on explique par la formation d'espèces aluminates difficilement réductibles, comme c'est usuel dans ce type de catalyseurs [38].

5.3. Réduction des catalyseurs à base de ZSM-5 et MORDENITE

5.3. 1. Résultats expérimentaux

La réduction des catalyseurs NiZSM-5 et NiMOR a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats sont illustrés sur la Figure-8.

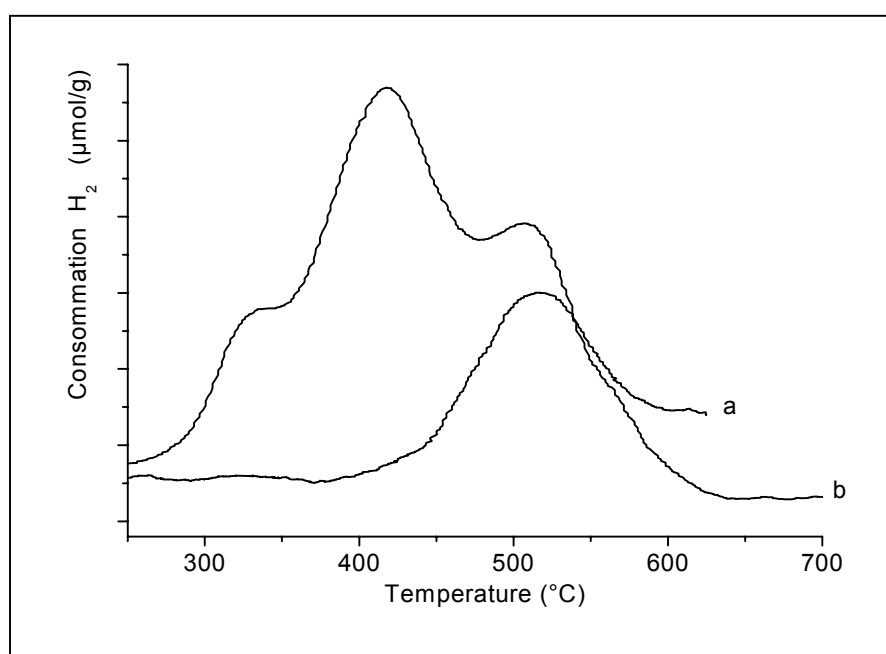


Figure-8 : Profils de température de réduction des catalyseurs a) NiZSM-5 et b) NiMOR.

Trois pics de réduction sont enregistrés dans le cas du catalyseur NiZSM-5 et dont la présence met en évidence différents degrés d'interaction et positions distinctes

du nickel dans la zéolithe [39]. Ces pics sont centrés au voisinage de 599 K, 689 K et 783 K. Le catalyseur NiMOR ne montre qu'un seul pic centré à 786 K.

5.3.2. Discussion des résultats

En se basant sur les données de l'analyse chimique (tableau 3), le calcul des taux d'échange des ions nickel dans la zéolithe HZSM-5 excède les 100 % (il est de l'ordre de 106 %). Ce fait laisse supposer la formation d'espèces NiO, à la surface de la zéolithe, suffisamment petites pour échapper à la détection par DRX. La réduction de ces espèces sous H₂ pourrait expliquer le pic observé à 599 K [40].

Le second pic (centré à 689 K) serait attribué à la réduction des ions nickel isolés en position de compensation de charges dans les sites de la ZSM-5. Le dernier pic enregistré (783K) serait dû aux ions nickel situés dans les canaux principaux de la ZSM-5 [41]. De même, l'unique pic enregistré sur le profil de température de NiMOR (centré à 786 K), peut être associé aux ions nickel se trouvant dans les canaux de la zéolithe et qui sont difficilement réductibles [41].

L'aspect quantitatif de cette étude est mis en évidence par les taux de réduction respectifs regroupés dans le tableau – 4 :

Tableau 4 : Taux de réduction des catalyseurs

Catalyseurs	NiZSM-5	NiUSY	Ni/ γ -Al ₂ O ₃	NiMOR	NiY
Taux de réduction (%)	68,0	48,0	21,0	60,6	67,0

Nous signalons que la formation d'espèces aluminates est exclue dans le cas du catalyseur NiY à cause de l'absence d'aluminium extra-réseau, ce qui n'est pas le cas du solide NiUSY où le faible taux de réduction (comparé à son homologue NiY) est expliqué par la formation d'espèces aluminates induites par les aluminium extra-réseau [42]. D'après ce tableau, le catalyseur le plus réductible dans ces conditions serait NiZSM-5 et ce, malgré la faible teneur en nickel qu'il présente comparé à ses homologues NiUSY et NiY.

5.4. Conclusion

- ✓ Nous avons démontré dans ce travail, que la réductibilité des catalyseurs dépendait essentiellement de la position des ions nickel dans la zéolithe, du type de zéolithe, du rapport Si/ Al et surtout de son acidité.
- ✓ Le catalyseur le plus réductible serait de ce fait, NiZSM-5 et ce, malgré sa faible teneur en nickel.

6. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

6.1. Adsorption de NO

6.1. 1. Introduction

Le monoxyde d'azote est largement utilisé en chimie de coordination, car il permet de préparer un grand nombre de complexes mono ou polynucléaires avec des ions ou des atomes neutres de métaux de transition. La caractéristique principale de cette molécule réside dans sa structure électronique (Figure 9).

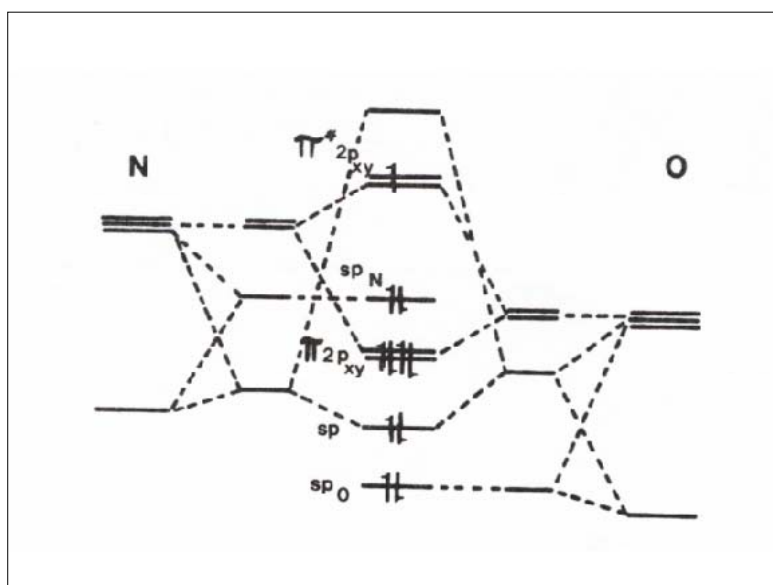


Figure- 9 : Diagramme d'énergie de la molécule de NO

L'orbitale π^* doublement dégénérée possède un électron célibataire et se trouve avoir de ce fait une énergie relativement faible [43].

L'adsorption de NO sur un ion ou sur un atome peut entraîner un transfert d'électrons de l'ion vers le ligand ou inversement, selon que celui-ci possède des électrons ou des lacunes dans des orbitales de symétrie appropriée, ou d'énergie plus haute ou plus basse que celle de l'orbitale π^* . Ce transfert peut être suffisamment important au point d'obtenir NO^+ ou NO^- dans les deux cas limites. Cette molécule agit donc soit comme oxydant ou réducteur selon l'espèce antagoniste mise en présence.

Ainsi, l'étude des principaux catalyseurs par spectroscopie IR d'absorption de NO est susceptible de nous renseigner non seulement sur l'environnement chimique des particules de nickel mais aussi sur ses différents degrés d'oxydation. De plus, l'intérêt de l'utilisation de NO comme molécule sonde réside dans son faible encombrement, offrant l'avantage d'accéder à des sites jusque là non concernés [35].

6.1.2. Résultats expérimentaux :

Après traitement de l'échantillon sous un flux d'oxygène à 673 K et évacuation de la cellule à la même température, deux modes opératoires sont prévus pour cette étude. Le premier, consiste à envoyer le monoxyde d'azote dans la cellule infrarouge juste après le traitement sous vide (de l'ordre de 10^{-5} bar). Dans le second mode opératoire, le monoxyde d'azote est envoyé sur l'échantillon après réduction en dynamique de celui-ci, sous un flux d'hydrogène à 673 K pendant 2 heures. Un spectre infrarouge est alors enregistré à 298 K avec la phase gazeuse. Les autres spectres sont enregistrés après désorption à des températures allant de 373 K jusqu'à 673 K par pas de 100 K.

6.1.2.1. Etude du catalyseur NiUSY

a/ Adsorption de NO sans réduction

L'adsorption de NO après la phase de traitement sous vide de l'échantillon est effectuée à température ambiante. Il en a résulté le spectre d'absorption IR de la Figure 10-A.

L'addition d'oxyde d'azote à un échantillon NiUSY activé sous vide à 673 K provoque l'apparition d'une bande de vibration unique au voisinage de 1900 cm^{-1} . Après évacuation à 298 K (b), cette dernière bande diminue d'intensité pour laisser apparaître une autre bande infrarouge vers 1620 cm^{-1} comme le montre la Figure 10-A. Cette bande semble persister avec la même intensité malgré le traitement sous vide à des températures allant jusqu'à 573 K, mais disparaît tout de même après désorption à 673 K. Toutes ces bandes disparaissent à la suite de la l'évacuation de l'échantillon à 673 K.

b/ Adsorption de NO après réduction sous H_2

Le monoxyde d'azote est introduit dans la cellule après réduction en dynamique de l'échantillon sous un flux d' H_2 à 673 K. Nous observons l'ensemble des spectres de la Figure 10-B.

Une fois réduit sous H_2 , le spectre du catalyseur NiUSY présente des bandes de vibration de plus faibles intensités comparées au cas précédent. L'une de ces bandes de vibration est centrée au voisinage de 1902 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement à 1875 cm^{-1} qui disparaît après simple désorption à 298 K. L'autre bande située vers de plus faibles fréquences, est centrée à 1630 cm^{-1} . Après traitement sous vide à 473 K, l'épaulement observé à 1875 cm^{-1} diminue fortement d'intensité. La désorption à plus haute température provoque la disparition totale de ces bandes de vibration.

6.1.2.2. Etude du catalyseur NiZSM-5

a/ Adsorption de NO sans réduction

De la même manière, après activation sous O_2 du solide, en dynamique et évacuation à 673 K, le NO est introduit dans la cellule. Les spectres enregistrés sont illustrés sur la Figure 11-A. A l'inverse du catalyseur NiUSY, l'introduction de NO à 298 K provoque l'apparition sur le spectre du solide NiZSM-5 d'une série de bandes de vibration au voisinage de 2231 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement centré à 2135 cm^{-1} . Un doublet apparaît vers 1902 cm^{-1} et 1860 cm^{-1} . Une faible bande de vibration apparaît vers 1639 cm^{-1} . La désorption à 298 K n'affecte que

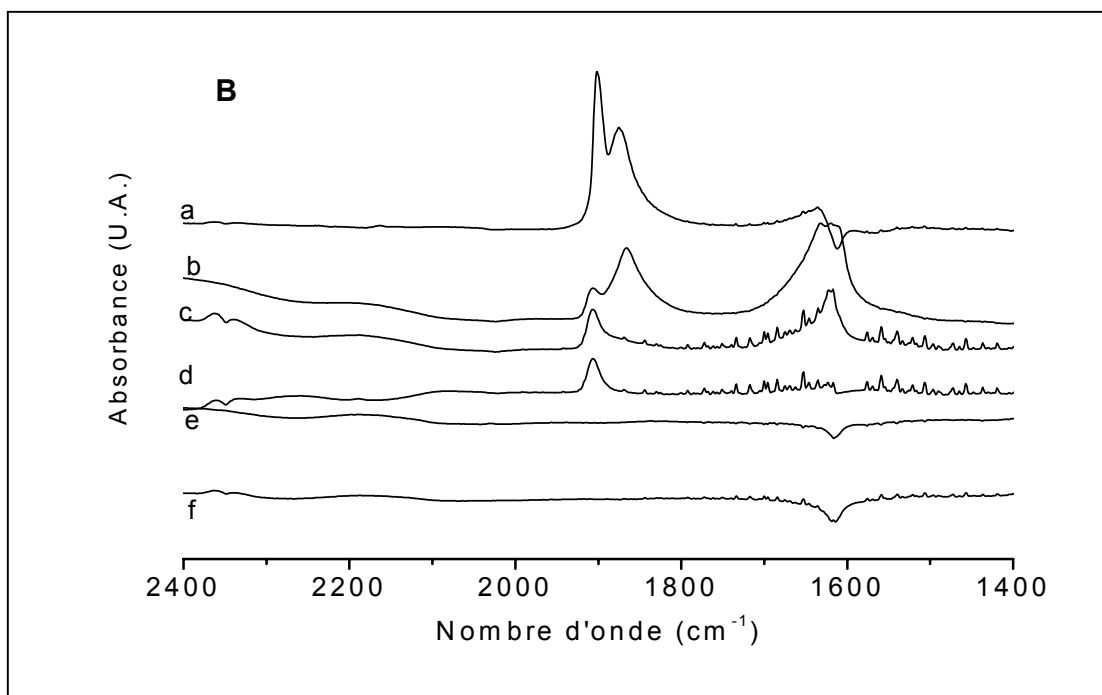
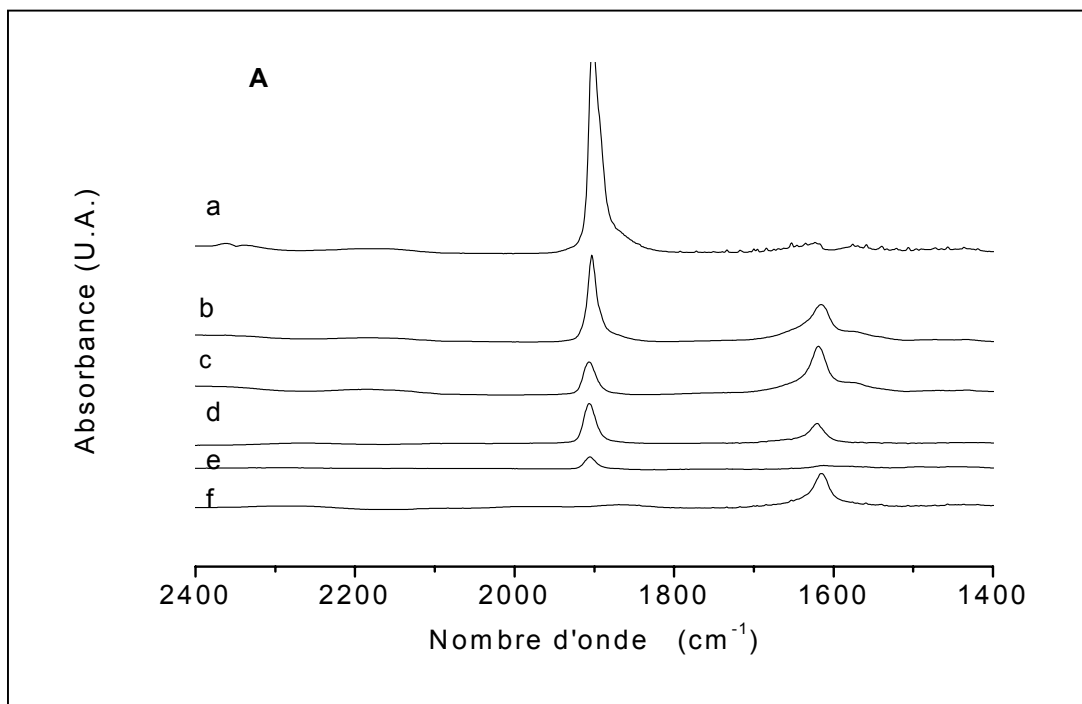


Figure-10 : Spectres IR d'adsorption de NO sur le catalyseur NiUSY A)- sans réduction et B)- avec réduction : à 298 K (a), vide-298 K (b), vide 373 K (c), vide 473 K (d), vide 573 K (e), vide 673 K(f).

très faiblement ce spectre, à savoir les bandes vibration à 2135 cm^{-1} et 1639 cm^{-1} restent pratiquement intactes alors que le pic observé vers 1902 cm^{-1} persiste mais diminue d'intensité. Le doublet $1902 - 1860\text{ cm}^{-1}$ n'apparaît plus que comme un léger épaulement au voisinage de 1860 cm^{-1} .

b/ Adsorption de NO après réduction sous H_2

Après adsorption de NO sur l'échantillon réduit, il apparaît sur le spectre infrarouge de celui-ci deux faibles bandes centrées vers 1901 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} (Figure 11-B). La désorption à 373 K (d) provoque une diminution significative de la bande vibration à 1901 cm^{-1} mais n'altère nullement la bande de vibration observée vers 1630 cm^{-1} . Cette dernière disparaît après désorption à plus haute température. Cependant la bande au voisinage de 1901 cm^{-1} ne disparaît qu'après traitement sous vide à 673 K (f).

6.1.2.3. Etude du catalyseur $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

a/ Adsorption de NO sans réduction

Dans le cas du catalyseur de référence (Figure-12 A), l'adsorption de NO n'engendre qu'une faible bande vers 1850 cm^{-1} (a) qui disparaît après désorption à 373 K .

b/ Adsorption de NO après réduction sous H_2

Le spectre du catalyseur $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ réduit (Figure- 12 B) montre que l'adsorption de NO conduit à l'apparition d'une seule bande de vibration à 1850 cm^{-1} qui ne disparaît qu'après désorption à 473 K . Après désorption à 373 K , la bande à 1850 cm^{-1} est accompagnée d'une autre faible bande à 1616 cm^{-1} . Par ailleurs aucune bande de vibration ne persiste après l'évacuation à plus haute température.

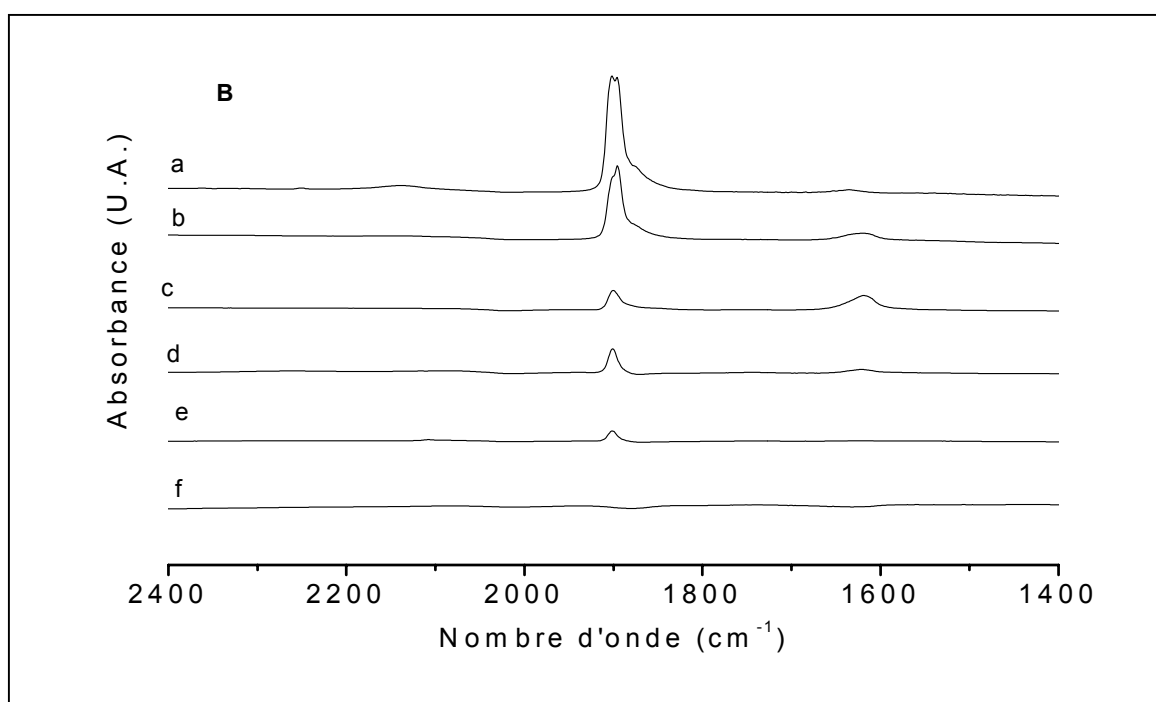
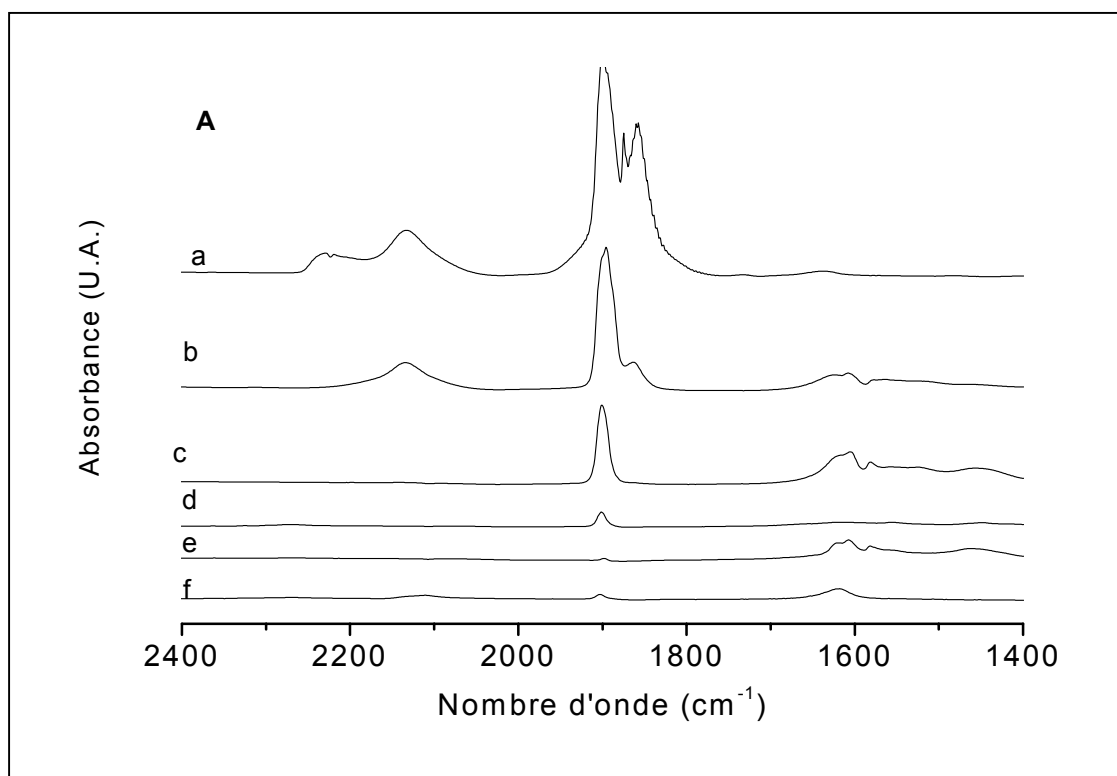


Figure-11 : Spectres IR d'adsorption de NO sur le catalyseur NiZSM-5 A)- sans réduction et B)- avec réduction : à 298 K (a), vide 298 K (b), vide 373 K (c), vide 473 K (d), vide 573 K (e), vide 673 K(f).

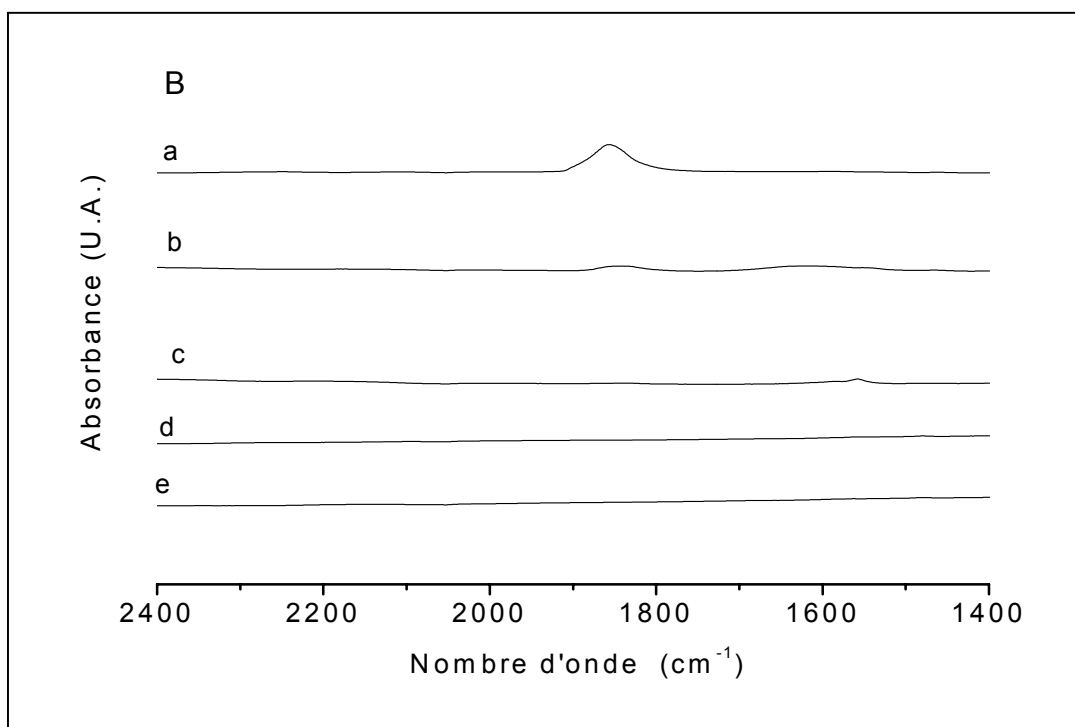
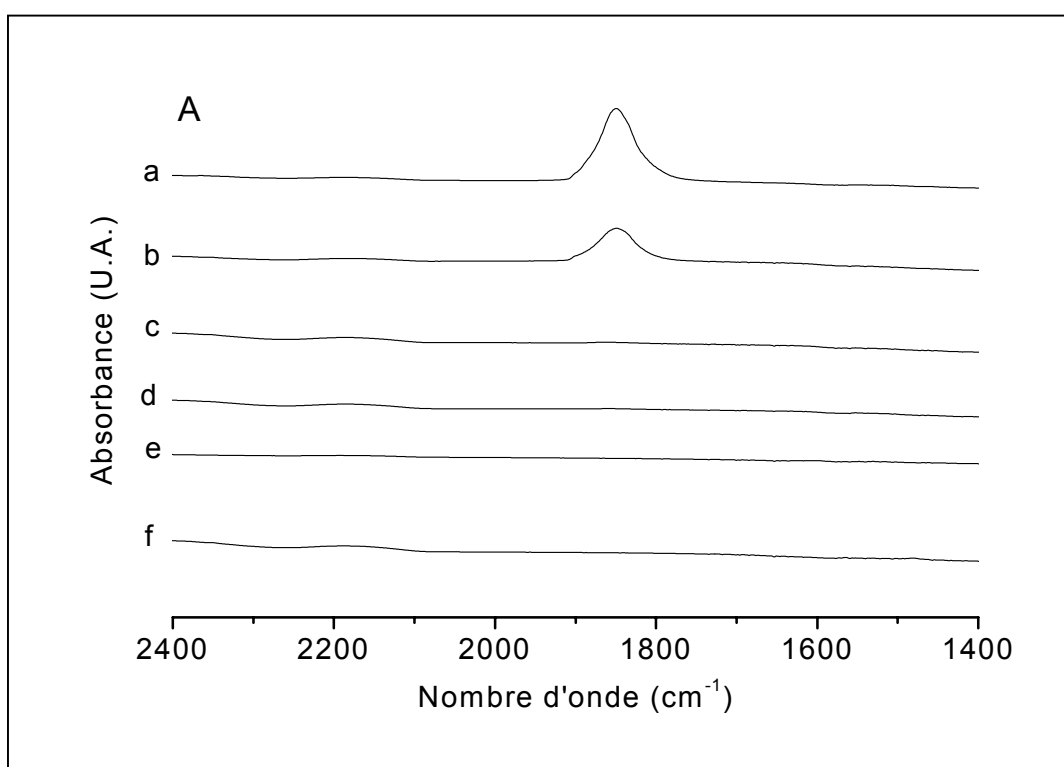


Figure-12 : Spectres IR d'adsorption de NO sur le catalyseur Ni/ γ -Al₂O₃, A)- sans réduction et B)- avec réduction : à 298 K (a), vide-298 K (b), vide 373 K (c), vide 473 K (d), vide 573 K (e), vide 673 K(f).

6.1.3. Discussion des résultats

Comme la littérature l'a montré, l'étude des catalyseurs par spectroscopie IR d'absorption de NO permet une réelle appréciation de la densité électronique sur le cation métallique [44].

La littérature a rapporté que l'adsorption de NO sur NiO pur, donne lieu à une bande de vibration unique au voisinage de 1805 cm^{-1} . Dans le cas du catalyseur Ni / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cette bande semble déplacée vers les hautes fréquences, à savoir à 1855 cm^{-1} comme le montre la Figure-12 A. La même constatation a été faite par G. Niu et al. dans leurs travaux [44]. Par ailleurs, ce déplacement de bande de vibration serait dû à la forte interaction de NiO avec le support, ce qui diminue la densité électronique sur les ions Ni^{2+} [45].

Nous remarquons de même sur nos spectres que le traitement sous H_2 de cet échantillon à 400°C pendant 2 heures, est restée sans effet sur le catalyseur. Ce résultat est conforme à ceux obtenus lors de l'étude de la réductibilité en température programmée de l'échantillon Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, où nous avons montré qu'il se réduisait très peu et à très haute température à cause de la formation d'espèces spinelles NiAl_2O_4 .

Le déplacement de la bande de vibration 1855 cm^{-1} (enregistrée dans le cas de Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) est encore plus accentué dans le cas du catalyseur NiUSY qui donne lieu à une bande de vibration centrée à 1900 cm^{-1} révélant une densité électronique encore plus faible suggérant un transfert électronique de NO vers Ni^{2+} qui acquiert de ce fait la configuration électronique $3d^9$ et expliquant ainsi la formation du complexe $\text{Ni}^+ \text{- NO}$ caractéristique de cette bande de vibration. Ce transfert de charge a déjà été constaté dans le cas du catalyseur CuY [46].

La formation de cette espèce de complexe peut s'expliquer par le mécanisme suivant : $\text{Ni}^{2+} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Ni}^+ \text{- NO}^+$.

Nous savons que le nickel dans la faujasite, peut occuper trois positions : Les sites SI (dans les prismes hexagonaux), SII (supercages), SI' et SII' (cages sodalite) [47].

La molécule NO diffuse dans la zéolithe à travers les supercages et cages sodalites mais ne peut accéder aux sites des prismes hexagonaux [48].

Ainsi, la bande de vibration enregistrée à 1900 cm^{-1} peut être attribuée aux ions Ni^{2+} situés dans les larges cages notamment dans les sites SII [46]. Ce résultat est en parfait accord avec ceux obtenus par la méthode de réduction en température programmée (RTP) où nous avons supposé que les ions nickel pouvaient très bien être dans les supercages et les cages sodalites.

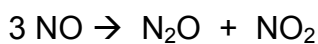
D'autres part, en accord avec les travaux de Cheung et al. [49] et Horst et al. [50], nous pouvons associer la bande à 1620 cm^{-1} aux espèces dérivées de NO_2 .

Après réduction de l'échantillon sous H_2 à 673 K , la bande au voisinage de 1902 cm^{-1} diminue d'intensité mais se trouve accompagnée d'une autre bande sous forme d'un épaulement vers 1875 cm^{-1} . En accord avec les travaux de Garbowski et al. [51], cette bande de vibration (à 1875 cm^{-1}) est associée aux complexes gem-dinitrosyl $[\text{Ni}(\text{NO})_2]^{2+}$ qui se forment dans les cages sodalite. Nous pouvons supposer que la réduction sous H_2 à 673 K et le traitement sous vide de l'échantillon a provoqué la migration de quelques ions nickel des supercage vers les cages sodalite (expliquant la bande de vibration à 1875 cm^{-1}) et prismes hexagonaux. La diminution de l'intensité des bandes à 1875 cm^{-1} et 1902 cm^{-1} au fur et à mesure que la température du vide est élevée, confirme le phénomène de migration des ions nickel vers les prismes hexagonaux. Ce résultat est en accord total avec ceux de la littérature [44]. La bande enregistrée à 1630 cm^{-1} représente, d'une manière analogue au cas précédent, la formation d'oxydes d'azote.

L'adsorption de NO à 298 K sur le catalyseur NiZSM-5 (Figure-12-A) montre une forte bande sous forme de doublet centré à (1902 cm^{-1} et 1860 cm^{-1}) avec plus loin deux bandes centrées vers 2135 cm^{-1} et 2231 cm^{-1} ainsi qu'une large bande composée de deux pics centré à 1639 cm^{-1} .

Il est clair que ces pics sont dus à la seule présence du nickel dans le catalyseur. La littérature a déjà montré que la ZSM-5 seule n'adsorbe en aucune façon le NO [46]. En accord avec les résultats de Curtin et al. [52], les bandes à 1902 cm^{-1} et à 1860 cm^{-1} peuvent être associées à la formation d'espèces mononitrosyles adsorbées respectivement sur Ni^{2+} et Ni^+ .

La bande de vibration aux alentours de 1639 cm^{-1} semble persister malgré le traitement sous vide à 673 K et pourrait donc être associée à l'adsorption d'espèces oxydes de NO. Dans ce même contexte, les bandes de vibration à 2135 cm^{-1} et à 2231 cm^{-1} seraient caractéristiques de l'adsorption respectivement de NO_2 et N_2O [52,54] dont la formation aurait lieu selon le schéma suivant [49] :



Après réduction de l'échantillon en dynamique, sous un flux d'hydrogène, il n'apparaît sur le spectre, que la bande centrée vers 1901 cm^{-1} et une bande centrée à 1630 cm^{-1} . Cette dernière disparaît après simple évacuation à 373 K . La bande à 1901 cm^{-1} pourrait être associée aux espèces mononitrosyles adsorbées sur les ions Ni^{2+} .

6.1.4. Conclusion

- ✓ L'étude par spectroscopie FTIR a révélé essentiellement, que dans le cas du catalyseur NiUSY, les ions nickel se trouvent dans les sites SI', SII' ainsi que les sites SII.
- ✓ Dans le cas du catalyseur NiZSM-5, la présence des espèces Ni^+-NO et $\text{Ni}^{2+}-\text{NO}$ a été mise en évidence.

6.2. Adsorption de CO

6.2.1. Introduction

La spectrométrie d'absorption IR s'est révélée être une technique efficace pour l'étude des catalyseurs et des interactions solide- gaz en particulier. Le monoxyde de carbone est une molécule de taille suffisamment petite de façon à lui permettre d'accéder dans les larges cages des zéolithes Y. De ce fait, elle constitue un excellent choix pour l'étude des métaux de transition dans les zéolithes [54-57].

L'étude des spectres infrarouge de vibration de CO chimisorbé sur les métaux de transition a fait l'objet de plusieurs publications [57]. La position des bandes de CO chimisorbé a été interprétée par comparaison avec les spectres des métaux carbonyles [58-60]. Lorsque CO est lié à un atome métallique par l'intermédiaire de l'atome de carbone, la fréquence d'élongation (nombre d'ondes) ν_{CO} est comprise entre 2000 et 2100 cm^{-1} (CO linéaire). Si CO est lié à deux ou plusieurs

atomes métalliques (CO ponté ou multilié), le nombre d'ondes est alors inférieur à 2000 cm^{-1} .

Le monoxyde de carbone et l'atome métallique forment une liaison σ par transfert de la paire d'électrons du carbone vers une orbitale d vide du métal et une liaison π par rétrodonation provoque un affaiblissement de la constante de force de la liaison C-O et provoque donc, un déplacement de ν_{CO} vers les bas nombres d'ondes [61] (Figure -13).

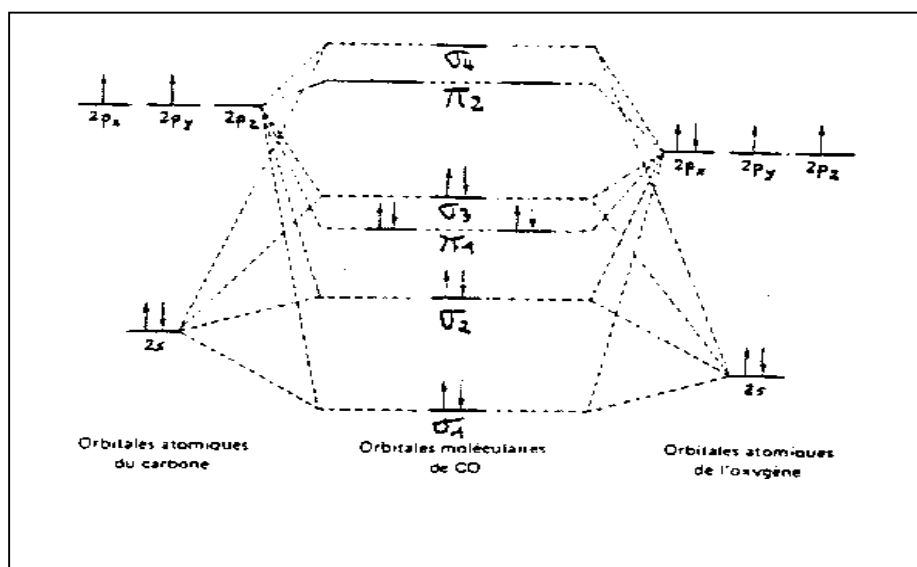


Figure-13 : Diagramme d'énergie de la molécule CO

La position des bandes donnera ainsi, des renseignements sur la densité électronique du métal en plus de la localisation des cations Ni^{2+} dans la zéolithe. Cependant, pour ces zéolithes, une restriction importante limite ce genre d'étude. La molécule de CO ne pénètre pas dans les unités sodalites ou les prismes hexagonaux mais reste dans les grandes cages ou à la surface externe du catalyseur [62].

6.2.2. Résultats expérimentaux

Cette étude est effectuée en présence de catalyseurs NiUSY, NiZSM-5, qui ont montré des performances catalytiques qui nous ont paru intéressantes.

L'échantillon est activé sous oxygène à 673 K, puis réduit pendant 2 heures sous hydrogène à la même température puis désorbé avant l'introduction de CO à 298 K. Les spectres relatifs à l'adsorption de CO sur les catalyseurs NiUSY et NiZSM-5 pré-réduits sont représentés respectivement sur les Figures -14 A et B.

6.2.2.1. Etude du catalyseur NiUSY

Après adsorption de CO à 298 K (a), il apparaît sur le spectre du catalyseur NiUSY (Figure 14-A) une large bande vers 2060 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement assez important au voisinage de 1995 cm^{-1} et d'autres de plus faible intensité au voisinage de 2093, 2104 et 2144 cm^{-1} et enfin une faible bande centrée à 2215 cm^{-1} . Après désorption à température ambiante (b), la bande observée à 2060 cm^{-1} diminue d'intensité alors que les bandes à 2090, 2104 cm^{-1} deviennent plus nettes. La bande à 2144 cm^{-1} est alors accompagnée d'un faible épaulement vers 2132 cm^{-1} .

L'évacuation de l'échantillon à 473 K (c) provoque la disparition totale des bandes à 2060 et 2093 cm^{-1} et conduit aussi à l'apparition d'une nouvelle bande centrée à 2120 cm^{-1} et à la diminution de l'intensité de la bande à 2144 cm^{-1} .

6.2.2.2. Etude du catalyseur NiZSM-5

Comme le montre la Figure 14-B, l'adsorption de CO à 298 K (a), conduit à l'apparition d'une large bande à 2050 cm^{-1} accompagnée d'un épaulement à 1997 cm^{-1} . Une fine bande apparaît aussi au voisinage de 2093 cm^{-1} accompagnée de faibles épaulements à 2132 et 2165 cm^{-1} . Une autre fine bande apparaît centrée à 2112 cm^{-1} . Plus loin, apparaît une bande de vibration vers 1630 cm^{-1} .

Après désorption à température ambiante (b), toutes ces bandes diminuent d'intensité et il apparaît en parallèle une bande à 2107 cm^{-1} .

La désorption à 473 K conduit à l'apparition d'une faible bande de vibration à 1887 cm^{-1} et à la disparition totale de l'ensemble des autres bandes.

6.2.3. Discussion des résultats

L'adsorption de la molécule sonde CO est suivie par la spectroscopie infrarouge dans le but de caractériser les différents états des ions nickel. Des études relevées dans la littérature ont rapporté que l'adsorption de CO sur des ions nickel métalliques supportés par des supports autres que nos zéolithes, donne lieu à des bandes de vibration entre 2100 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} .

Ainsi, la littérature rapporte que l'adsorption de CO sur le catalyseur Ni/ γ - Al_2O_3 donne lieu à des bandes situées entre 2070 cm^{-1} et 2090 cm^{-1} et qui ont été associées aux espèces Ni⁰ isolées [64].

Dans le cas du catalyseur NiUSY, les bandes centrées vers 2060 cm^{-1} et 1995 cm^{-1} peuvent résulter de la présence de l'espèce linéaire CO-Ni⁰ [63-66]. La bande observée à 2104 cm^{-1} caractérise les espèces Ni⁺ (CO)₂.

Le pic centré à 2215 cm^{-1} peut être attribué au monoxyde de carbone adsorbé sur les sites actifs de nickel Ni²⁺ localisés dans les sites SII [67-69,56] confirmant les résultats de l'étude par FTIR de l'absorption de NO.

Après désorption à 298 K, des bandes de vibration sont observées à 2144 cm^{-1} et 2093 cm^{-1} et pourraient probablement caractériser les dicarbonyles du nickel univalent alors que la bande centrée à 2132 cm^{-1} serait due à l'espèce Ni⁺-CO [54].

Dans le cas du catalyseur NiZSM-5, et en accord avec les résultats de la littérature, le spectre IR montre des bandes centrées à 2132 cm^{-1} , 2093 cm^{-1} que l'on pourrait associer aux espèces gem- dicarbonyles Ni (CO)₂⁺ qui se convertissent lors de la désorption à 298 K en espèces linéaires Ni⁺-CO caractérisées par la bande observée à 2107 cm^{-1} . Par contre les bandes de vibration à 2212 cm^{-1} et à 1997 cm^{-1} seraient associées respectivement à l'adsorption de CO sur les ions Ni²⁺ en position d'échange ionique et à CO linéairement lié (Ni⁰-CO).

Après désorption à 200°C, ne persiste plus que la bande à 1887 cm^{-1} qui est attribuée à une espèce multiliée et la bande à 1630 cm^{-1} que nous attribuons à la formation d'espèces carbonates.

Il apparaît de même que les espèces linéairement liées disparaissent après désorption à faible température, alors que les espèces pontées ne disparaissent

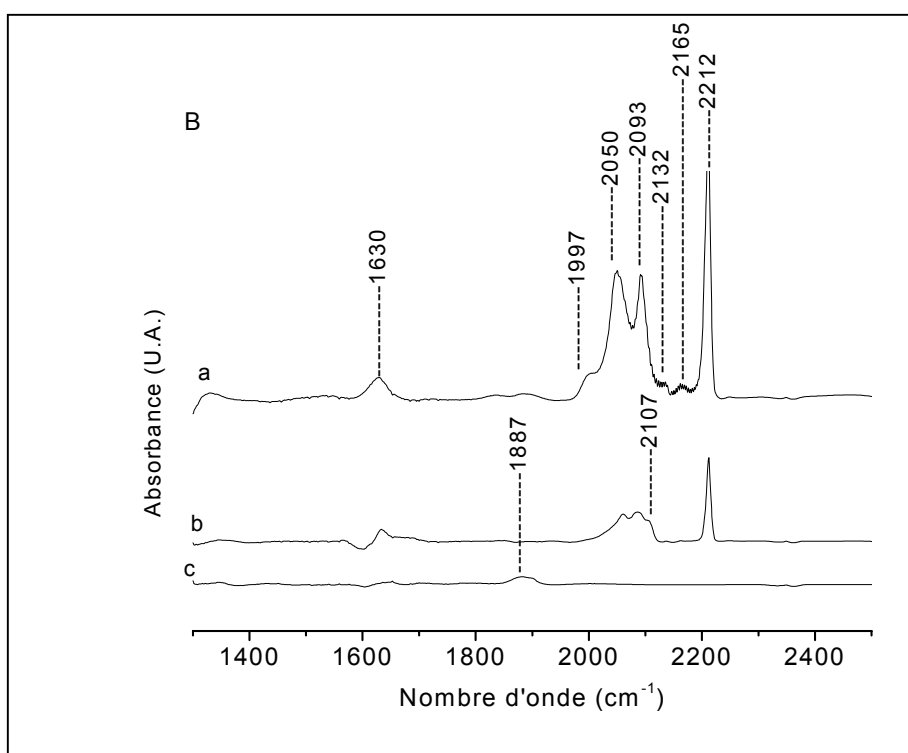
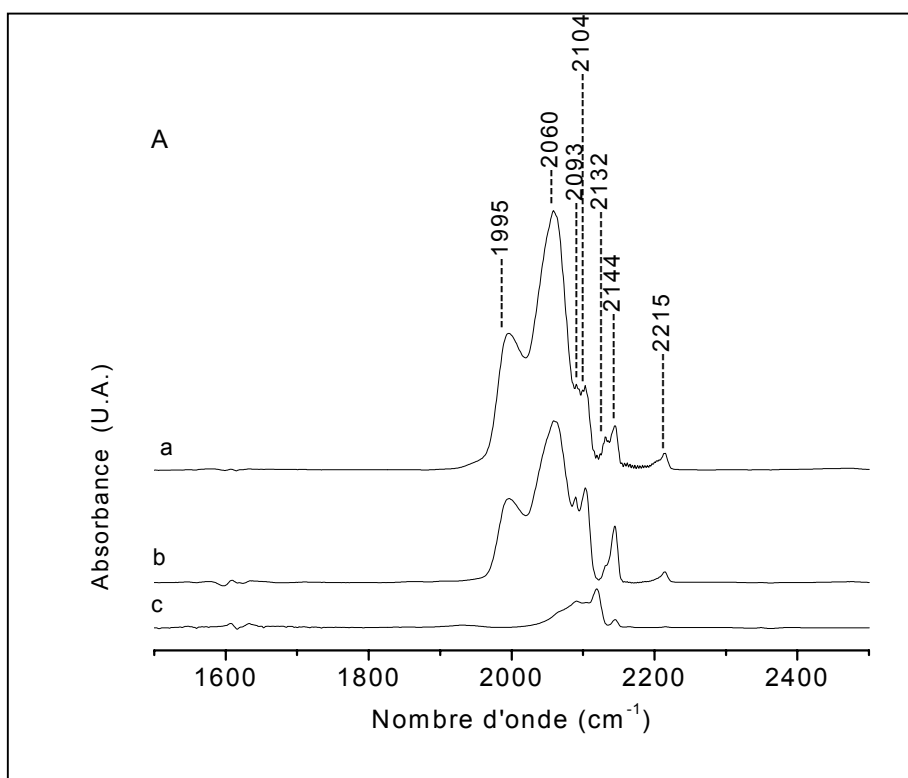


Figure-14 : Spectre IR d'adsorption de CO à 298 K (a), vide-298 K (b), vide 473 K (c) sur le catalyseur (A) NiUSY et (B) NiZSM-5.

qu'après évacuation à 573 K, ce qui explique la persistance de la bande à 1887 cm^{-1} après désorption à 473 K .

6.2.4. Conclusion

- ✓ Après adsorption de CO sur le catalyseur NiUSY, des espèces de nickel situées dans les sites SII ont été révélées confirmant ainsi nos précédents résultats sur la réductibilité de ce catalyseur ainsi que l'étude FTIR d'absorption de NO .
- ✓ Des espèces $\text{Ni}^+ - \text{CO}$, $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ et $\text{Ni}^\circ - \text{CO}$ sont repérées sur les spectres des deux catalyseurs NiUSY et NiZSM-5 .

7. Spectroscopie Ultraviolette à réflexion diffuse (UV-Vis)

7.1. Introduction

Dans de nombreux cas, il a été montré que c'est le cation qui est responsable de l'activité catalytique des solides zéolithiques échangés [70-72]. L'accessibilité, la distribution et la nature des sites occupés par les cations dans les zéolithes sont autant de facteurs importants pour l'acte catalytique.

La coordination et la localisation des ions nickel dans la structure des zéolithes ont largement été étudiées lors des dernières décennies. L'une des approches possibles est la méthode de la spectroscopie de la réflexion diffuse (DRS) [73,74] comme l'ont recommandé Lepetit et Che [75], qui ont pu identifier les différentes positions de nickel dans les zéolithes NiY en se basant sur les travaux de Dooryhee et al. sur les échantillons NiY hydratés et déshydratés [76] .

7.2. Résultats expérimentaux

Cette étude est relative aux catalyseurs NiUSY et NiZSM-5. Ils sont examinés avant et après leur traitement sous vide à 673 K.

L'échantillon NiUSY non traité (Figure 15 Aa) présente deux bandes de transfert de charge de faible intensité centrées au voisinage de 379 nm et 424 nm. Ceux-ci sont accompagnés de deux bandes de forte intensité dont les maxima se situent au voisinage de 721 nm et 1427 nm.

Après traitement sous vide à 673 K (Figure15-A b), le spectre de l'échantillon NiUSY présente une bande d'intensité remarquable aux alentours de 452 nm, qui est accompagnée de légers épaulements vers 575 et 630 nm. Les bandes à 1427 et 721 nm diminuent sensiblement d'intensité.

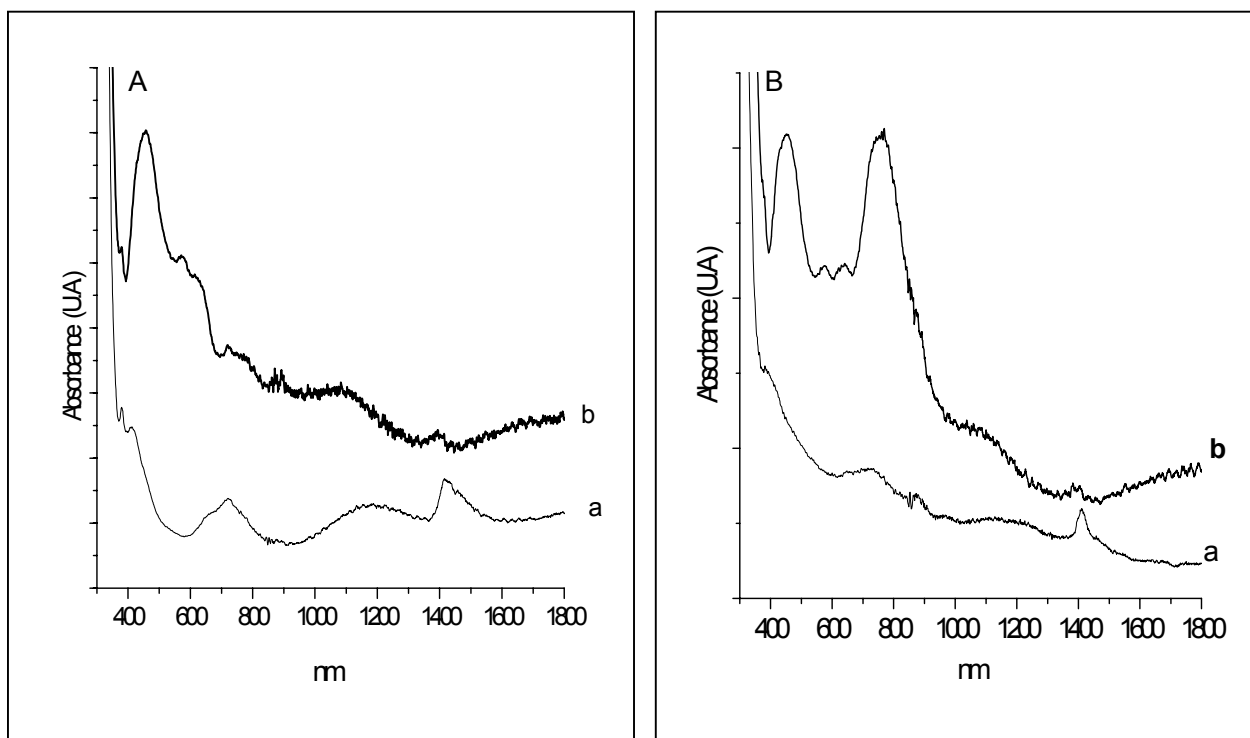


Figure- 15 : Spectres d'absorption UV-Visible des catalyseurs (A) NiUSY et (B) NiZSM-5 a) Sans traitement, b) Après traitement sous vide à 673 K.

Le spectre du catalyseur NiZSM-5 (Figure-15 B (a)) présente des bandes d'intensité moyenne au voisinage de 720 et 390 nm. D'une manière analogue au cas précédent, il apparaît sur ce spectre la bande à 1400 nm.

Après déshydratation de l'échantillon sous vide à 673 K, les bandes semblent déplacées vers les hautes valeurs. Ainsi, il apparaît essentiellement sur le spectre (b), des bandes de forte intensité au voisinage de 452 et 750 nm. De même, de faibles bandes de transfert de charges, sous forme d'épaulements, apparaissent sur

le spectre au voisinage de 630 et 570 nm . La bande observée précédemment vers 1400 nm diminue fortement d'intensité après déshydratation sous vide de l'échantillon.

7.3. Discussion des résultats

Initialement (avant traitement sous vide à 673 K), le spectre du catalyseur NiUSY présente une faible bande sous forme d'épaule à 424 nm et une forte bande au voisinage de 721 nm. Après évacuation de l'échantillon, cette dernière bande diminue d'intensité de façon significative. En parallèle, des bandes se développent au voisinage de 630 nm et 575 nm. Par ailleurs une très forte bande est enregistrée au voisinage de 450 nm. Conformément aux données de la littérature, les bandes à 721 nm et 424 nm caractérisent les ions nickel Ni (II) hydratés ($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]_6^{2+}$) en coordination octaédrique probablement se situant dans les sites SII (supercages) de la zéolithe [77]. La forte diminution de l'intensité de ces dernières bandes après évacuation de l'échantillon à 673 K, s'explique par l'évaporation des molécules d'eau en provoquant une conversion de la symétrie des ions nickel (octaédriques) vers une symétrie nouvelle probablement tétraédrique (ou tétraèdres déformés) par migration des cations vers les sites SI' et SII'. Cette hypothèse est confortée par l'apparition des bandes d'absorption au voisinage de 630 nm et 450 nm qui sont caractéristiques des sites en symétrie tétraédrique des ions nickel dans la faujasite [75,78-82,]. Une étude similaire a été rapporté sur les zéolites NiY déshydratées où Lepetit et Che [75] ne repèrent par la méthode DRS, que les bandes caractérisant les ions nickel en position tétraédrique (ou tétraèdres déformés). Par ailleurs, nous ne pouvons exclure la formation d'espèces spinelles NiAl_2O_4 (de symétrie tétraédrique) avec les aluminiums extra – réseau de zéolithe HUSY.

Avant désorption, le spectre (a) du catalyseur NiZSM-5 (Figure-15 B), présente deux bandes d'intensité moyenne au voisinage de 395 nm et 720 nm , associées très probablement aux ions nickel hydratés en coordination octaédriques ($[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})]_6^{2+}$). La déshydratation sous vide à 673 K conduit à la disparition de ces deux bandes probablement à cause de l'évaporation des molécules d'eau.

En Parallèle, il apparaît sur le spectre deux bandes d'intensité et de résolution importantes au voisinage de 452 nm et 750 nm et deux autres bandes de faibles intensité au voisinage de 630 nm et 570 nm. Se référant aux attributions établies par Briend –Faure et al. [83] et Schoonheydt et al. [84], la bande 750 nm est associée aux ions nickel se trouvant en symétrie octaédrique, alors que les bandes 452 nm, 630 nm et 570 nm, sont attribuées aussi bien aux ions nickel se trouvant en symétrie tétraédrique qu'en symétrie tétraédrique déformée .

La coexistence des différentes symétries du nickel pourrait expliquer les trois types d'espèces de nickel identifiées lors de l'étude de la réductibilité de ce catalyseur par RTP.

Par ailleurs, la bande observée sur les spectres des deux échantillons au voisinage de 1400 nm est probablement due à l'eau qui se trouve en grande quantité dans les zéolithes.

7.4. Conclusion

- ✓ Des espèces de nickel en symétrie essentiellement tétraédrique (tétraèdres déformés et réguliers) ont été révélées dans le cas du catalyseur NiUSY. Le traitement thermique a provoqué un changement de symétrie de certains ions nickel vers la symétrie tétraédrique.
- ✓ Cette étude a confirmé que les ions nickel occupent les larges cavités de la USY.
- ✓ Dans le cas du catalyseur NiZSM-5, les différentes symétries octaédriques et tétraédriques (déformées et réguliers) coexistent en même temps confirmant les résultats de la RTP.

8. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

8.1. Introduction

L'avantage de l'utilisation de cette technique par rapport à la spectroscopie infrarouge, est d'une part de conduire à des données quantitatives assez fiables, et d'autre part, d'avoir une bonne sensibilité même pour les matériaux de faible

surface spécifique. L'inconvénient est que l'analyse a lieu à la surface des grains du solide et ne tient pas compte de la surface interne des pores.

Cette technique permet ainsi d'identifier les espèces de nickel à la surface des catalyseurs principaux NiUSY et NiZSM-5.

8.2. Résultats expérimentaux

Le spectre du niveau de cœur Ni $2p_{3/2}$ des catalyseurs NiUSY et NiZSM-5 est représenté sur les Figures-16. Dans le cas du catalyseur NiUSY, celui-ci présente des pics dont l'énergie de liaison est au voisinage de 857,0, 863,0, 875,0 et 881,0 eV.

Le spectre du catalyseur NiZSM-5 présente des pics vers 854,0, 861,0, 873,0 et 880,0 eV.

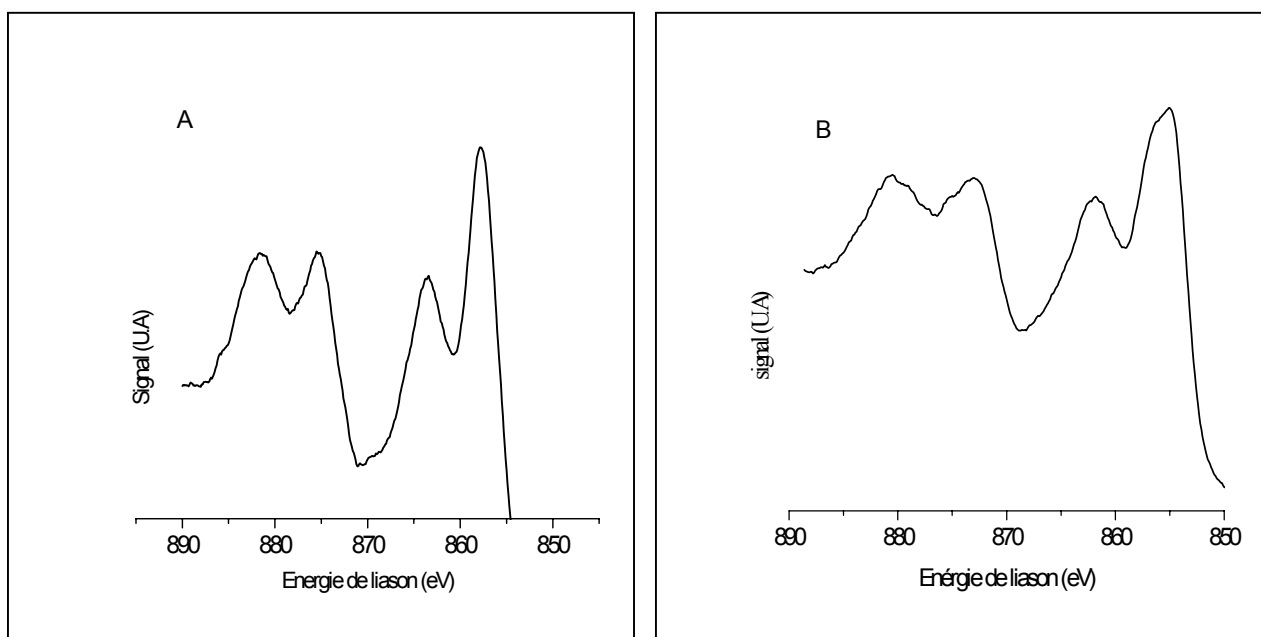


Figure- 16 : Spectres XPS des catalyseurs A) NiUSY et B) NiZSM-5

8.3. Discussion des résultats

Le catalyseur NiUSY montre un niveau de cœur de Ni $2p_{3/2}$ au voisinage de 857 eV. Cette valeur (celle de Ni $2p_{3/2}$) est de 853,8 eV pour NiO pur et de 856,9 eV pour les espèces $NiAl_2O_4$ [32].

Dans notre cas cette bande pourrait être due à la présence d'ions Ni^{2+} situés dans le réseau de la zéolithe [35]. Cependant, dans d'autres travaux, cette bande est associée à la phase NiO où les cations Ni^{2+} seraient fortement liés aux O^{2-} du réseau de la zéolithe [84]. Néanmoins, la valeur anormalement élevée de l'énergie de liaison du pic Ni $2p_{3/2}$ obtenue, impliquerait un environnement chimique spécifique qui n'est pas dû uniquement à la forte interaction des cations Ni^{2+} avec les O^{2-} du réseau mais aussi à l'interaction des cations Ni^{2+} avec les aluminium extra-réseau de la zéolithe ultra – stabilisée par traitement hydrothermal et formant probablement des espèces spinelles $NiAl_2O_4$ dont la présence a été formellement prouvée par la technique de RTP et suggérée par la méthode de DRS-UV-vis [85].

Dans le cas du catalyseur NiZSM-5, le spectre XPS montre un pic Ni $2p_{3/2}$ au voisinage de 854 eV pouvant indiquer la présence des espèces NiO [84], résultat attendu et montré précédemment lors de l'étude de la réductibilité du catalyseur qui a présenté une espèce facilement réductible (à 608 K) que nous avons attribuée à juste titre à la phase NiO. Par ailleurs, ce résultat a été escompté du moment que la zéolithe NiZSM-5 est « sur-échangée » et donc les ions nickel seraient déposés à la surface de celle-ci sous forme de NiO. L'étude par spectroscopie IR d'adsorption de NO a confirmé aussi la présence de ces espèces d'oxyde de nickel. La même constatation a été rapportée dans la littérature où la présence des espèces de NiO a été révélée dans le cas des catalyseurs à base de ZSM-5 [86]. Cependant d'autres auteurs stipulent que la phase dont l'énergie de liaison est de 854 eV serait due plutôt aux espèces paramagnétiques Ni^+ comme il a été rapporté pour les échantillons NiNaX et NiCaX [32]. Il est probable que la forte acidité du catalyseur NiZSM-5 provoque le déplacement d'un électron à partir de petits clusters de nickel vers les H^+ formant ainsi l'espèce Ni^+ . La formation de cette espèce a déjà été soupçonnée lors des études de spectroscopie infrarouge.

8.4. Conclusion

- ✓ Il a été supposé dans le cas du catalyseur NiZSM-5, la formation d'ions Ni^+
Nous avons confirmé grâce à cette étude la présence d'espèces NiAl_2O_4 dans le cas du catalyseur NiUSY.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-D. Kiessling, K. Hagenan, G. Wendt, A. Barth, R. Schoellner, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 39 (1989) 89.
[2]- N. Cardona –Martinez, J.A. Dumesic, *Adv. Catal.*, 38 (1992) 149.
[3]- H.G.Karge, L.C. Jozefowicz, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 685.
[4]- P. J. Andersen, H. Kung, *Catalysis*, 11 (1995) 441.
[5]- W. E. Farneth, R. J. Gorte, *Chem. Rev.* 95 (1995) 615.
[6]- A. Boréave, A. Auroux, C. Guimon, *Microporous Materials*, 11 (1997) 275.
[7]- V.M. Rakić, V. T. Dondur, U. Mioč, D. Jovanović, *Topics Catal.*, 19 (2002) 249.
[8]-D. Halliche, O. Cherifi, A. Auroux, *J. Therm. Anal. Cal.*, 68 (2002) 997.
[9]- A. Auroux, Y. Ben Taârit, *Thermochim. Acta*, 122 (1987) 63.
[10]-Z. C. Shi, A. Auroux, Y. Ben Taârit, *Can. J. Chem.*, 66 (1983) 1013.
[11]- D. Halliche, O. Cherifi, A. Auroux, *Thermochim. Acta*, (2005) sous press.
[12]- A. Gervasini, J. Fenyvesi, A. Auroux, *Langmuir*, 12 (1996) 5356.
[13]-W.M.H. Sachtler, Z. Zhang, *Adv. Catal.*, 39 (1993) 129.
[14]-R.M. Barrer in F.R. Ribeiro, L.D. Rodrigues, L.D. Rollman, C. Naccache (Eds.), *Zeolites: Science and Technology*, ASI Series, Martinus Nijhoff, Publishers, The Hague, 80 (1984) 227.
[15]-D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York (1974).
[16]- J. Shen, R.D. Cortright, Y. Chen, J.A. Dumesic, *J.Phys. Chem.*, 98 (1994) 8067.
[17]- V.S. Kamble, N.M. Gupta, V.B. Karta, R.M. Iyer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 89 (1993) 1143.

- [18]- R.V. Hercigonja, V.M. Radak, I. J. Gal, Colloids Surf., 64 (1992) 191.
- [19]- A. Auroux, Topics Catal., 4 (1997) 71.
- [20]- K.I. Hadjiivanov, M.M. Kantcheva, D.G.J. Klissurski, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 92 (1996) 4595.
- [21]- A. Corma, Chem. Rev., 95 (1995) 559.
- [22]- B. E. Spiewak, B.E. Handy, S.B. Sharma, J.A. Dumesic, Catal. Lett., 23 (1994) 207.
- [23]- A. Zecchina, C. Lamberti, S. Bordiga, Catal. Today, 41 (1998) 169.
- [24]- A. Zecchina, S. Bordiga, G. Spoto, L. Marchese, G. Pterini, G. Leofanti, M. Padovan, J. Phys. Chem., 96 (1992) 4991.
- [25]- V.S. Kamble, N.M. Gupta, V.B. Kartha, R.M. Iyer, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 89 (1993) 1143.
- [26]- J.C. Campuzano, in: D.A. King, D.P. Woodruff (Eds.), Chemisorption Systems, The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis, Vol.3, part A, Elsevier, Amsterdam (1990) 389.
- [27]- V.M. Rakić, R.V. Hercigonja, V. T. Dondur, Microporous Mat., 27
- [28]- P.A Jacobs, H. Nijs, J. Verdonck, G. Derouane, J.P. Gilson, A.J. Simons, J.C.S., Faraday Trans. I, 75 (1979) 1196.
- [29]- C. Minchev, V. Knazirev, L. Kosova, V. Pechev, W. Grunsser, F. Schmidt, in L.V.C. Rees (Editor), Proc.5th Int. Conf. Zeolites, Heyden, London, (1980) 87.
- [30]- L. Daza, B. Pawelec, J. A. Anderson et J.L.G. Fierro, Appl. Catal. A: Gen., 87 (1996) 145.
- [31]- B. Pawelec, L. Daza, J.L.G.Fierro, J.A. Anderson, Appl. Catal. A: Gen., 145 (1996) 307.
- [32]-N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, Catal. Rev.-Sci. Eng., 24 (2) (1982) 233.
- [33]-M.D. Romero, A. de Lucas, J.A. Calles, A. Rodríguez, Appl. Catal. A: Gen., 146 (1996) 425.
- [34]- S. Bendezú, R. Cid, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, Appl. Catal. A: Gen. 197 (2000) 47.
- [35]-R.V. Malyala, C.V. Rode, M.Arai, S.G. Hegde, R.V. Choudhari, Appl. Catal. A Gen., 193 (2000)71.

- [36]- B. Pawelec, R. Marsical, R.M. Navarro, J.M. campos-Martin, J.L. G. Fierro, *Appl. Catal. A Gen.*, 262 (2004) 155.
- [37]-P.H. Kasai , R.J. Bishop, D. Mc Leod , *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 279.[37]- Z.X. Cheng, X.G. Zhao, J.L. Li et Q.M. Zhu, *Appl. Catal. A: Gen.*, 205 (2001) 31.
- [38]-A. A. Lemonidou , L.A. Vasalos, *Appl. Catal. A: Gen.*, 228 (2002) 227.
- [39]-D.L. Hoang, H.Berndet, H. Miessner, E. Schreier, J.Völter, *Appl. Catal. A: Gen.*, 114 (1994) 295.
- [40]-P. Cañizares, A. de Lucas, F.dorado, D. Pérez, *Appl. Catal. A: Gen.*, 190 (2000) 233.
- [41]-T. El Solh, K. Jarosch , H.I. de Lasa, *Appl. Catal. A: Gen.*, 210 (2001) 315.
- [42]-D.M.P. Mingos, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1209
- [43]-A.N.Terenin, L.M. Roev, in : Technip (Ed.) *Proceedings of the 2nd International Congress on Catalysis*, Paris (1960) 2183.
- [44]-G.Niu, Yao. Huang, Z. Cao, Yufang Huang, Q. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 141 (1999) 35.
- [45]- M.I. Vazquez, A. Corma , V. Fornes, *Zeolites* 6 (1986) 271.
- [46]- J. Rabo, in: *Zeolites Chemistry and Catalysis* (ACS Monograph, 171) 1976.
- [47]-J. M.Thomas, C. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, 184 (9) (1988) 2915.
- [48]-Y. Ben Taârit, *Thèse de Doctorat* (1971)-p.83
- [49]-T.Cheung, S.K. Bhargava, M. Hobday, K. Foger , *J. Catal.*, 158 (1996) 301.
- [50]-T. E. Host, K.A. Laframboise, K. Otto, *Appl. Catal. B* , 7 (1995) 79.
- [51]-E. Garowski, M. Primet, M.V. Mathieu, in D. Olson, A. Bisio (Eds.), *Proc. 6th Int. Zeolite Conf.*, Butterworths, Guildford, UK, (1984) 396.
- [52]-T. Curtin, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today*, 35 (1997) 121.
- [53]-R. Dumpelmann, N. W. Cant, D. L. Trim, *J. Catal.*, 162 ((1996) 96.
- [54]-K.G. Ione, V.N. Rommanikov, A.A.Davidov , L.B. Orlova, *J.Catal.*, 57 (1979) 126.
- [55]-C.L. Angell, P.C. Schffer, *J.Phys. Chem.*, 70 (19600) 1413.
- [56]-B. Coughan, M.A.Kean, *J. Catal.*, 123 (1990) 364.
- [57]-R.P. Eischens , W.A. Pliskin , S.A.Francis, *J.Chem. Phys.*, 22 (1954) 1786.
- [58]- R.P. Eischens , W.A. Pliskin, *Adv. Catal.*, 10 (1985) 1.

- [59]-F. M. Hoffmann , A.M. Bradshaw, J. Catal., 44 (1976) 328.
- [60]-A. Rakai, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 1989.
- [61]-G. Blyholder, J. Phys. Chem., 68 (1964) 2772.
- [62]- S. Coluccia, L. Marchese ,G. Martra, Microporous and Mesoporous Materials 30 (1999) 43.
- [63]- J.B. Peri, J. Catal., 86 (1984) 84.
- [64]- C.H. Rochester , R. J. Terrel, Faraday Trans. , (1977) 609.
- [65]- Y. G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama , K. Fujimoto, J. Catal., 184 (1999) 479.
- [66]- A.Parmaliana, F.Arena, F. Frusteri, S. Coluccia, L.Marchese, G. Martra , L. Chuvilin, , J.Catal., 141 (1993) 34.
- [67]- M.C. Kung et H. H. Kung, Catal. Rev. –Sci. Eng., 27 (1985) 425.
- [68]- M. Suzuki, K. Tsutsumi , H. Takahashi, Zeolites, 2 (1981) 51.
- [69]- M. Primet, J.A. Dalmon, G.A. J. Martin, J. Catal., 46 (1977) 25.
- [70]- N.E. Cross, C.Kemball, H.F. Leach, Mol. Siev. Zeol. :Adv. Chem. Ser., 102 (1971) 389.
- [71]-I. Mochida, S. Hayata, A. Kato, T. Seiyama, Bull. Chem. Soc. Japan ,44 (1971) 2282.
- [72]- K. Hatada, Y.Ono, T. Keii, Mol. Siev. Zeol. : Adv. Chem. Ser.,121 (1973) 501.
- [73]-E. Garbowski, Y. Kodratoff, M.V. Mathieu, B. Imelik, J.Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 69 (1972) 1386.
- [74]-B. Coughlan, W.A. Maccann, W.M. Carroll, J. Coll. Inter. Sci., 62 (1977) 229.
- [75]-C. Lepetit, M.Che, J.Phys. Chem., 100 (1996) 3137.
- [76]-E. Dooryhee, C.R.A. Catlow, J.W. Cowes, P.J. Maddox, J.M. Thomas, G.N. Greaves, A.T. Steel, R.P. Townsend , J. Phys. Chem., 95 (1991) 4514.
- [77]-A. B.P.Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Second ed. Elsevier, Amsterdam, 1984.
- [78]-M.A. Zanjanchi, A. Ebrahimian, J. Mol. Struct., 693 (2004) 211.
- [79]- B. Scheffer, J.J. Heijeinga, J.A. Moulijn, J.Phys. Chem. 91 (1987) 4752.
- [80]- P. C. Schultz, J. Am. Ceram. Soc., 57 (1974) 309.

- [81]- E. Baiocchi, A. Montenero, M. Bettinelli, A. Sotgiu, J. Non-Cryst. Solids, 46 (1981) 203.
- [82]-S.Contarini, J. Michalik, M. Narayana, L.Kevan, J. Phys. Chem, 90 (1986) 54586.
- [83]-M. Briend-Faure, J. Jeanjean, G. Spector, D. Delfoss, F. Bozon-Verduraz, J.Chim. Phys.-Chim. Biol.,79 (1982) 489.
- [84] R.A. Schoonheydt, D. Roodhooft, H. Leeman, Zeolites, 7 (1987) 412.
- [85]- H. Ando, M. Fujiwara, Y. Matsumura, M. Tanaka , Y. Souma , J. Mol. Catal. A Chem., 144 (1999) 117.
- [86]-S.Badrinaryanan, R.I. Hedge, I. Balakrishanan, S. B. Kulkarni , P. Ratnasamy, J. Catal. 71 (1981) 439.

IV

Introduction

L'étude Bibliographique du chapitre I a démontré 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 à base de métaux non nobles : $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (Eq.1)

Certains auteurs stipulent que les zéolithes pourraient jouer un rôle important dans l'acte catalytique du reformage sec du méthane grâce à leurs nombreuses propriétés notamment leur structure microporeuse, leur importante surface spécifique, ainsi que leur forte affinité pour dioxyde de carbone.

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, à des températures élevées, 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.



Les propriétés catalytiques d'un métal supporté peuvent être affectées par son interaction avec le support. Ainsi, il nous a paru souhaitable d'effectuer une recherche exploratoire ayant pour but d'étudier plusieurs catalyseurs à base de nickel introduit dans plusieurs zéolithes différentes de par leur structure et texture que nous comparerons à un catalyseur classique Ni/ γ -Al₂O₃.

Nous avons consacré la première partie de ce chapitre à l'étude systématique des différents catalyseurs et à la sélection des catalyseurs les plus performants. La seconde partie constituera une approche mécanistique de la réaction.

Le reformage sec du méthane est effectué en régime dynamique différentiel, à pression atmosphérique, dans un système dynamique à lit fixe.

Le réacteur à lit fixe est purgé sous hélium pendant 2 h à 723 K avant d'envoyer le mélange réactionnel (CH₄ + CO₂). L'analyse des gaz à l'entrée et à la sortie du réacteur est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. L'étude systématique de l'activité catalytique des échantillons comprend les parties suivantes :

- *Etude en fonction du temps*
- *Etude de l'effet de la température*
- *Etude de l'effet du débit total du mélange réactionnel*
- *Etude de l'effet de la composition du mélange gazeux*

Nous avons, dans une seconde partie, étudié le vieillissement à 973 K des catalyseurs les plus performants.

1. ETUDE SYSTEMATIQUE DES CATALYSEURS

1.1. Etude de l'effet de la température

1.1.1. Introduction

Nos catalyseurs sont testés (le test catalytique a été décrit dans le chap. II) dans les mêmes conditions, à savoir :

Masse du catalyseur	: 100 mg
Débit total du mélange réactionnel	: 1,2 L /h
Rapport gazeux CH₄ / CO₂	: 1,0
Température de réaction	: 673-973 K (θ = 4 K / min).
Prétraitement	: He à 723 K, pendant 2 heures.

1.1.2. Résultats expérimentaux

Les Figures-1 A et B illustrent l'évolution des conversions du méthane et du dioxyde de carbone en fonction de la température.

Nous avons constaté, en premier lieu que l'ensemble des catalyseurs MeUSY (Me = Cr, Fe, Ce, Li) ne présentent aucune activité catalytique et ce, quel que soit le type de prétraitement réalisé (réduction à différentes températures et différents temps de réduction) et quelle que soit la température de réaction allant de 673 K à 973 K (résultats que nous ne présenterons pas ici de ce fait).

De même, nous avons constaté, que le catalyseur NiY (Si/Al =2,5) présentait une inertie catalytique totale dans la zone de température allant de 673 K à 973 K. Même la couleur du catalyseur ne semble pas modifiée par le passage du mélange réactionnel à différentes températures.

La seconde constatation est que le catalyseur NiZSM-5 présente une conversion en CH₄ et CO₂ d'ordre notable : 14,0 et 13,0 % respectivement, à une température relativement basse (673 K) et ce, malgré le caractère fortement endothermique de cette réaction [2,3]. Par ailleurs les catalyseurs NiUSY et Ni/ γ -Al₂O₃ ne présentent aucune activité catalytique avant 673 K et 923 K respectivement. Le catalyseur NiMOR ne présente pour sa part, qu'une faible conversion de CH₄ et de CO₂ à 923 K: de l'ordre de 22,1 et 20,2 %.

Pour plus de clarté, nous récapitulons sur le tableau 1, les performances catalytiques enregistrées en présence des catalyseurs à base de nickel quand la température passe de 923 et 973 K.

Tableau 1: Performances catalytiques des échantillons à base de nickel à 673 et 973 K

Températures(K)	Conversions CH ₄ (%)		Conversions CO ₂ (%)		nCO (10 ⁻² mol/ h.g)	
	923	973	923	973	923	973
NiUSY	71.2	74.1	70.2	76.2	16.3	20.8
NiZSM-5	54.3	55.2	56.3	61.7	14.2	17.0
NiMOR	22.1	23.8	20.2	22.0	0.5	3.0
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	68.5	66.8	76.0	80.0	17.5	18.7

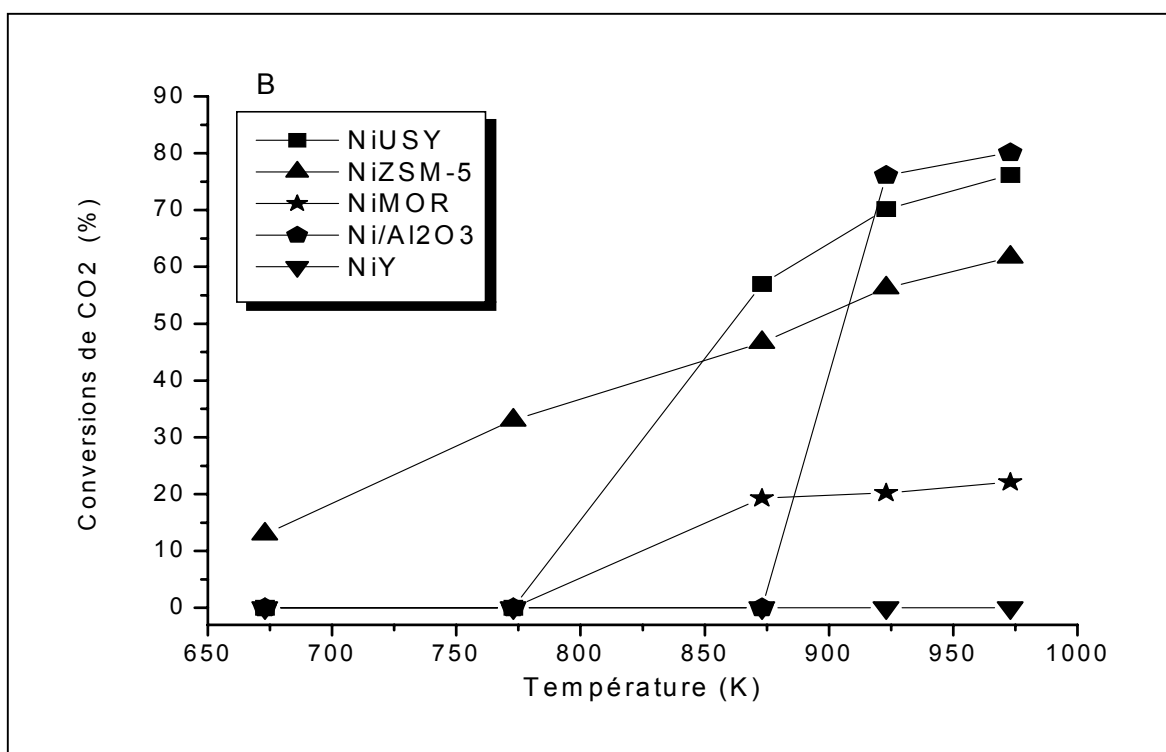
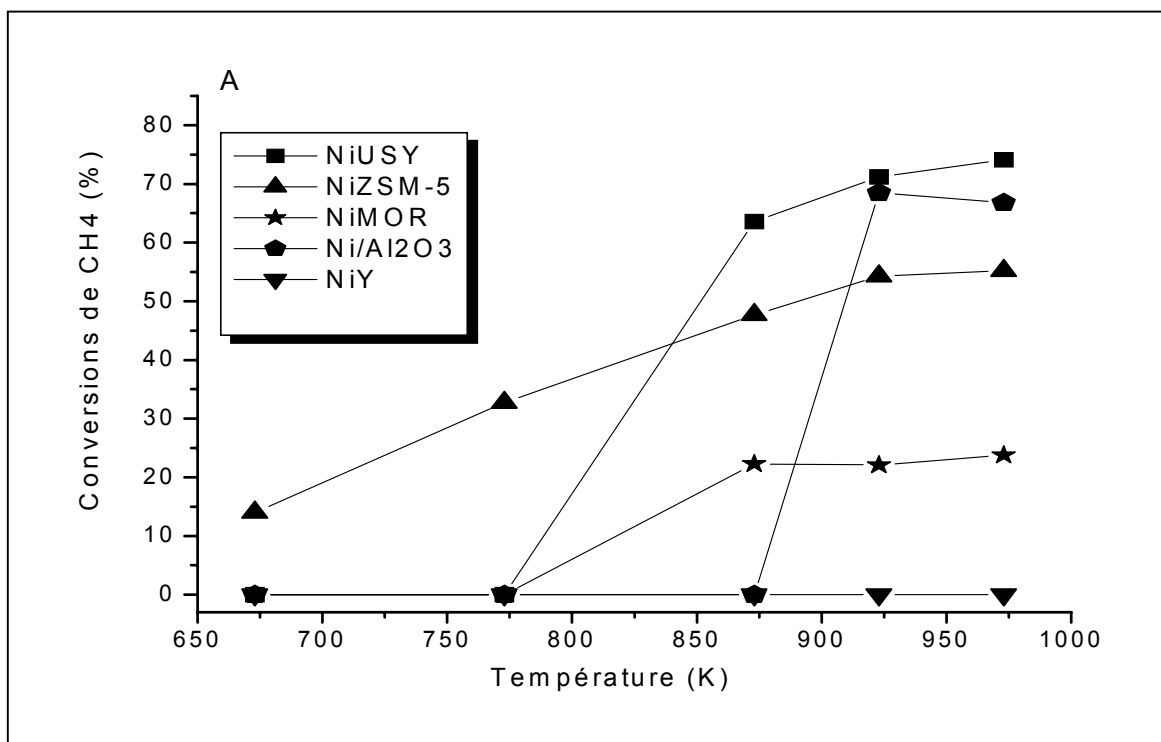


Figure-1: Evolution des conversions de CH₄ (A) et de CO₂ (B) en fonction de la température.

A 923 K, les conversions en gaz de synthèse sont sensiblement améliorées à savoir, la conversion de CH_4 en présence des catalyseurs NiUSY, NiZSM-5 et Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atteint 71,2, 54,3 et 68,5 % respectivement comme le montre le tableau 1. La productivité en monoxyde de carbone (donc en gaz de synthèse) en présence des catalyseurs Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiUSY et NiZSM-5 est de 17,5, 16,3 et $14,2 \times 10^{-2}$ mol/g.h respectivement (tableau 1).

A plus haute température (923 K), les conversions de CO_2 sont nettement supérieures à celles de CH_4 , dans le cas de NiUSY (76,2 % pour 74,1 %) et NiZSM-5 (61,7 % pour 55,2 %). Ces résultats montrent clairement la présence de réactions secondaires.

La productivité en CO (nCO) augmente quand la température augmente, à savoir quand la température passe de 923 K à 973 K, la productivité en CO passe de 16,3, 14,2 et $17,5 \times 10^{-2}$ mol/ h.g à 20,8, 17,0 et $18,7 \times 10^{-2}$ mol/ h.g respectivement en présence des catalyseurs NiUSY, NiZSM-5 et Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La productivité en CO obtenue sur le catalyseur NiMOR, bien que faible, passe de $0,5 \times 10^{-2}$ mol/ h.g à $3,0 \times 10^{-2}$ mol/ h.g quand la température passe de 923 K à 973 K.

1.1.3. Discussion des résultats

Lors de cette d'étude, nous avons remarqué essentiellement l'inertie catalytique du solide NiY (Si /Al =2,5).

La même inactivité a été observée après la réduction de ce catalyseur sous H_2 in-situ pendant 2h et 4h (les résultats ne sont pas représentés ici). Cette absence d'activité peut s'expliquer de différentes manières :

- ✓ La forte acidité de Brønsted que présente la zéolithe HY serait probablement à l'origine de la faible réductibilité de ce catalyseur comme l'a montré la littérature [4] (Chap. III).
- ✓ Les ions nickel pourraient se situer dans les sites hexagonaux (SI) où les réactifs n'ont pas accès. Nous pouvons même supposer, que dans ce cas, tous les ions nickel se situent dans les sites SI, sites considérés comme les plus stabilisants et préférés des ions nickel dans les faujasites [5].

Cependant nous avons arrêté toute investigation concernant cet échantillon pour nous concentrer sur les catalyseurs les plus productifs en gaz de synthèse.

Le catalyseur NiMOR pour sa part, ne présente comme conversion de CH_4 et de CO_2 que 22,1 % et 20,2 % respectivement à 923 K. Cependant, la littérature a rapporté que le

catalyseur Ni/HMOR préparé par la méthode d'imprégnation sèche et réduit à 723 K atteint des conversions de l'ordre de 92 % à 1023 K [6]. Cette forte activité pourrait être due probablement à la localisation des particules de nickel à la surface extérieure de la Mordénite où elles sont facilement accessibles aux réactifs contrairement au cas présent du catalyseur NiMOR préparé par échange ionique et où les ions nickel pourraient être situés dans les canaux principaux de la zéolithe (comme l'a montré l'étude précédente de la réduction en température programmée de l'échantillon).

De plus, en se basant sur les données de l'analyse chimique (1,8 % en poids de nickel comme c'est indiqué dans tableau 3 du Chap.III) et de la réductibilité de cet échantillon (tableau 4, Chap.III), la faible réactivité de celui-ci, pourrait être attribuée à la possibilité que les pores de la zéolithe soient bloqués par les ions nickel.

Par ailleurs, le catalyseur NiZSM-5 se distingue des autres catalyseurs en présentant une activité catalytique d'ordre notable à une température relativement basse (673 K) pour le déroulement du dry reforming et ce malgré la faible teneur en nickel dans ce catalyseur comparée à ses homologues NiUSY et Ni/ γ -Al₂O₃ dont la charge en nickel moyenne est de 8 % en masse. L'explication, dans ce cas n'est pas aussi compliquée que dans les cas précédents :

- ✓ L'étude par réduction en température programmée (RTP) de ce catalyseur a montré la présence d'espèces de nickel à la surface du catalyseur facilement réductibles rendant la réactivité de celui-ci plus facile à cette température.
- ✓ L'autre explication que nous pouvons apporter est suggérée par les études de spectroscopie XPS et IR relative à l'adsorption de CO, qui ont montré l'existence d'une espèce Ni⁺ au sein de cette zéolithe, ce qui pourrait justifier sa réactivité à une température relativement basse.

A 923 K, les conversions en gaz de synthèse sont sensiblement améliorées confirmant le caractère endothermique de la réaction [2,7,8]. Ainsi, les conversions de CH₄ et CO₂ en présence des catalyseurs NiUSY, NiZSM-5 et Ni/ γ -Al₂O₃ atteignent respectivement 71,2 , 54,3 et 68,5 % pour 70,2, 56,3 et 76,1% respectivement .

Comme la littérature l'a confirmé, les deux réactifs CH₄ et CO₂ semblent se faciliter mutuellement la dissociation l'un de l'autre comme l'affirme Erdöhely et al. [9].

D'un point de vue stœchiométrique, les conversions de CH₄ et de CO₂ restent du même ordre de grandeur quand le rapport CO₂ /CH₄ est proche de l'unité [10, 11,8].

Cependant, à plus haute température (973 K), les conversions de CO₂ sont nettement supérieures à celles de CH₄, notamment, dans le cas de NiUSY (76,2 % pour 74,1 %) et NiZSM-5 (61,7 % pour 55,2 %). Ces résultats montrent clairement le déroulement de réactions secondaires comme la réaction inverse du gaz- à- l'eau (Eq.2) [12]. D'ailleurs d'importantes quantités d'eau ont été recueillies dans le piège- à-eau à la sortie du réacteur.



W.Y. Li et al. [13] ont rapporté des conversions de CH₄ et de CO₂ nettement meilleures à 1073 K (de l'ordre de 96 %) en présence du catalyseur NiZSM-5 préparé par imprégnation sèche et réduit à 623 K sous un flux d'hydrogène.

Dans un autre travail, [14], il a été montré que pour un catalyseur NiZSM-5 (Si/Al > 200), préparé par la méthode de « d'échange à l'état solide » et réduit à 973 K sous H₂, des conversions de l'ordre de 78 % sont enregistrées. Il est donc clair que la méthode de préparation des catalyseurs zéolithiques a un rôle prédominant dans leur rendement catalytique.

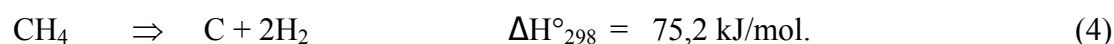
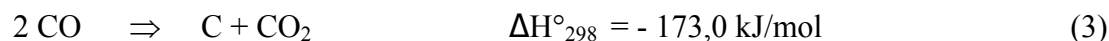
La productivité en monoxyde de carbone (donc en gaz de synthèse) à 923 K, est de 17,5, 16,3, 14,2 et 0,5 × 10⁻² mol/g.h respectivement pour Ni/γ-Al₂O₃, NiUSY, NiZSM-5 et NiMOR.

Les bilans carbone sont pour leur part, plus proches de l'unité à 923 K, notamment dans le cas de NiZSM-5.

La productivité en CO évolue dans le même sens que celui des conversions en CO₂ et CH₄. De 923 à 973 K, elle passe de 17,5, 16,3 et 14,2 × 10⁻² mol/g.h à 20,8, 18,1 et 17,2 × 10⁻² mol/g.h respectivement en présence de NiUSY, Ni/γ-Al₂O₃ et NiZSM-5. Le CO formé sur le catalyseur NiMOR est de 0,5 × 10⁻² mol/g.h à 923 K contre 3,0 × 10⁻² mol/g.h à 973 K.

Avec une charge en nickel nettement inférieure, le catalyseur NiZSM-5 (voir tableau 3- Chap.III) présente une productivité en gaz de synthèse d'ordre notable d'où l'intérêt de l'utilisation de zéolithes telle que la ZSM-5 comme support pour la réaction du reformage sec du méthane.

Le bilan des produits carbonés passe de 92,0 à 72,0 % quand la température passe de 673 K à 923 K dans le cas du catalyseur NiZSM-5. Cependant, les catalyseurs Ni/ γ -Al₂O₃ et NiUSY présentent des bilans carbone de l'ordre de 71,7 % et 72 % respectivement à 923 K. La désactivation des catalyseurs par dépôt de carbone pourrait être due soit à la réaction de décomposition du CH₄ (Eq.3) ou à la réaction de dismutation de CO (Eq.4) :



Cependant les travaux de Reitmeier et al. [8] indiquent que le dépôt de carbone serait dû plutôt à la réaction de Boudouard (Eq.3).

D'autre part, bien que le catalyseur NiZSM-5, soit plus réductible que NiUSY, il n'est pas pour autant plus performant que celui-ci, comme l'affirme Swaan et al. dans leurs travaux [17]. Certains auteurs décrètent même que de meilleures performances peuvent être obtenues si le catalyseur présente une faible concentration en sites acides de Lewis [15,16], ce qui est le cas pour le catalyseur NiUSY dont la présence de sites acides de Lewis est induite par les aluminium extra-réseau. D'un autre point de vue, le catalyseur NiZSM-5, malgré sa faible teneur en nickel, atteint des performances catalytiques comparables à celles de ses homologues NiUSY et Ni/ γ -Al₂O₃.

Comme nous l'avons montré dans ce travail, les performances catalytiques des catalyseurs étudiés dépendent essentiellement de la structure cristalline, des propriétés physico-chimiques et des conditions opératoires. Nos résultats confirment ceux de la littérature [16], malgré la différence de matériaux catalytiques utilisés.

1. 2. Etude des catalyseurs en fonction du temps de réaction

1.2.1. Introduction

Bien que la mise en régime soit réalisée pour l'ensemble des catalyseurs et à chaque température, nous ne représentons ici que les résultats des catalyseurs qui nous ont semblé les plus performants.

➤ Les conditions opératoires sont :

Masse du catalyseur	: 100 mg
Débit total du mélange réactionnel	: 1,2 L /h
Rapport gazeux CH₄ / CO₂	: 1,0
Température de réaction	: 923 K
Prétraitement	: He à 723 K, pendant 2 heures.

1.2.2. Résultats et discussion

L'étude de la stabilité des catalyseurs dans le temps est réalisée à 923 K. L'évolution des conversions de CH₄ et CO₂ dans le temps est illustrée sur les Figures 2-A-B-C.

A la lumière de ces résultats, et avec les techniques disponibles au laboratoire, nous voyons que les performances catalytiques sont stables et maintenues même après 6 h de travail sous mélange réactionnel notamment dans le cas des catalyseurs NiUSY et Ni/ γ -Al₂O₃. Ainsi, à 923 K, les catalyseurs NiUSY, NiZSM-5 et Ni/ γ -Al₂O₃ présentent respectivement des conversions de CH₄ de 71,2 %, 54,3 % et 68,5 % pour une conversion de 71,2 %, 56,3 % et 76,1 % respectivement pour le CO₂.

En tenant compte de la stœchiométrie du schéma global de la réaction du reformage sec du méthane, les conversions de CH₄ sont du même ordre de grandeur que celles de CO₂, ou légèrement supérieures à celles de CH₄ ce qui pourrait suggérer le déroulement de la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS). Cette réaction consomme de grandes quantités de CO₂ et de H₂ mais produit aussi beaucoup de CO et d'eau.

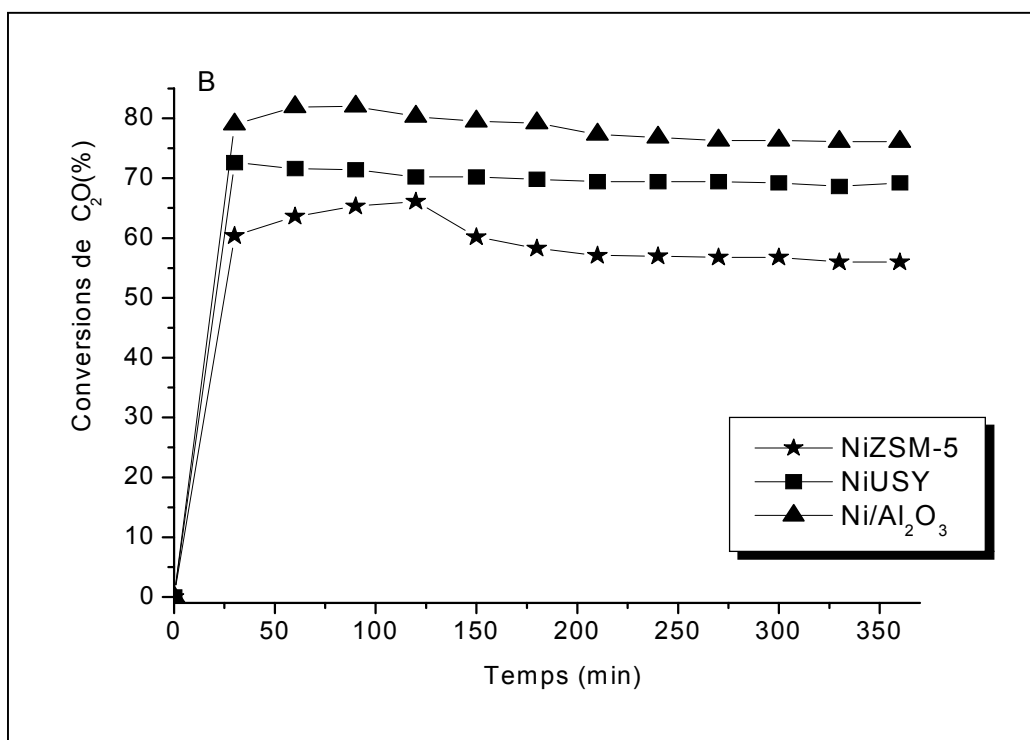
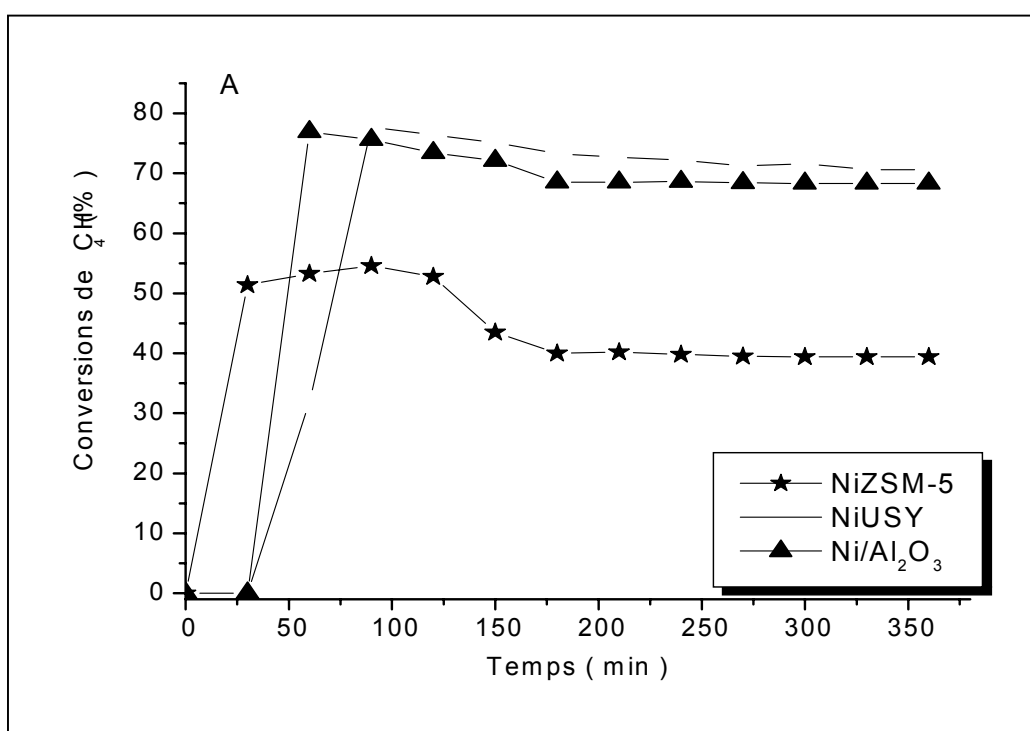


Figure-2 : (A) Evolution des conversions de CH_4 et (B) de CO_2 en fonction du temps pour les différents catalyseurs.

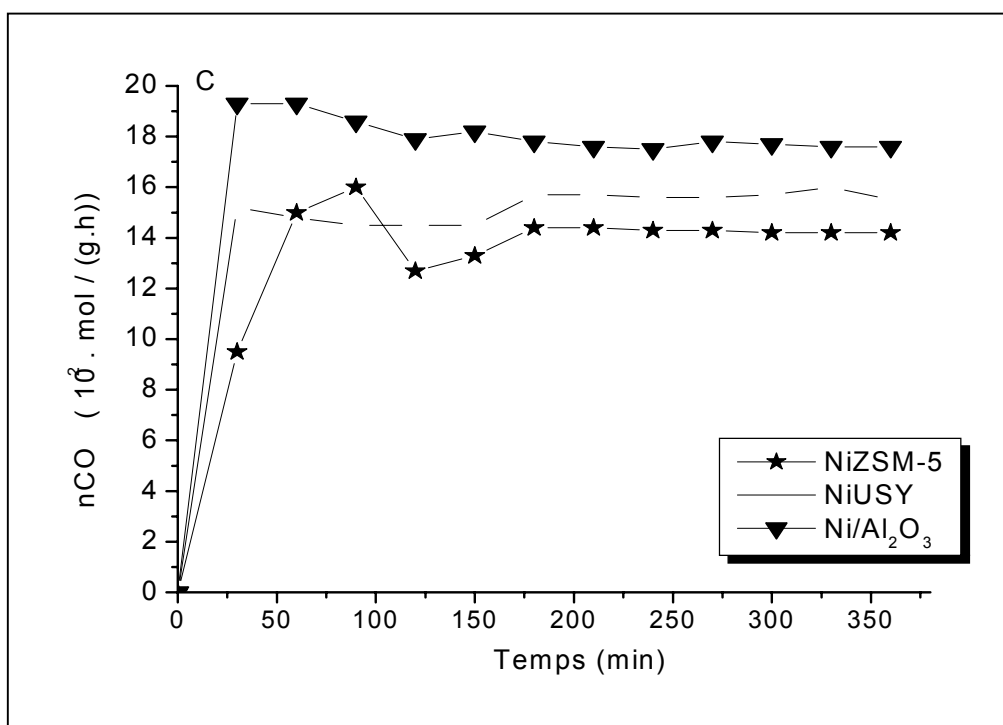


Figure-2 C : Evolution de nCO en fonction du temps sur les différents catalyseurs.

Comme le montre la Figure 2-C, la productivité en monoxyde de carbone est de l'ordre de 17,5, 16,3 et 14,2 $\times 10^{-2}$ mol/g.h respectivement en présence des catalyseurs Ni/ γ -Al₂O₃, NiUSY et NiZSM-5. Globalement, il apparaît que les performances catalytiques du catalyseur NiUSY sont supérieures à celles de NiZSM-5 et Ni/ γ -Al₂O₃.

1.3. Effet de la composition du mélange réactionnel

1.3.1. Introduction

Cette étude est effectuée en présence du catalyseur NiUSY à la pression atmosphérique.

➤ Les conditions opératoires sont :

Masse du catalyseur	: 100 mg
Débit total du mélange réactionnel	: 1,2 L /h
Rapport gazeux CH₄ / CO₂	: variable entre 1 et 5
Température de réaction	: 923 K
Prétraitement	: He à 723 K, pendant 2 heures.

1.3.2. Résultats et discussion

Les résultats sont illustrés sur la Figure -3.

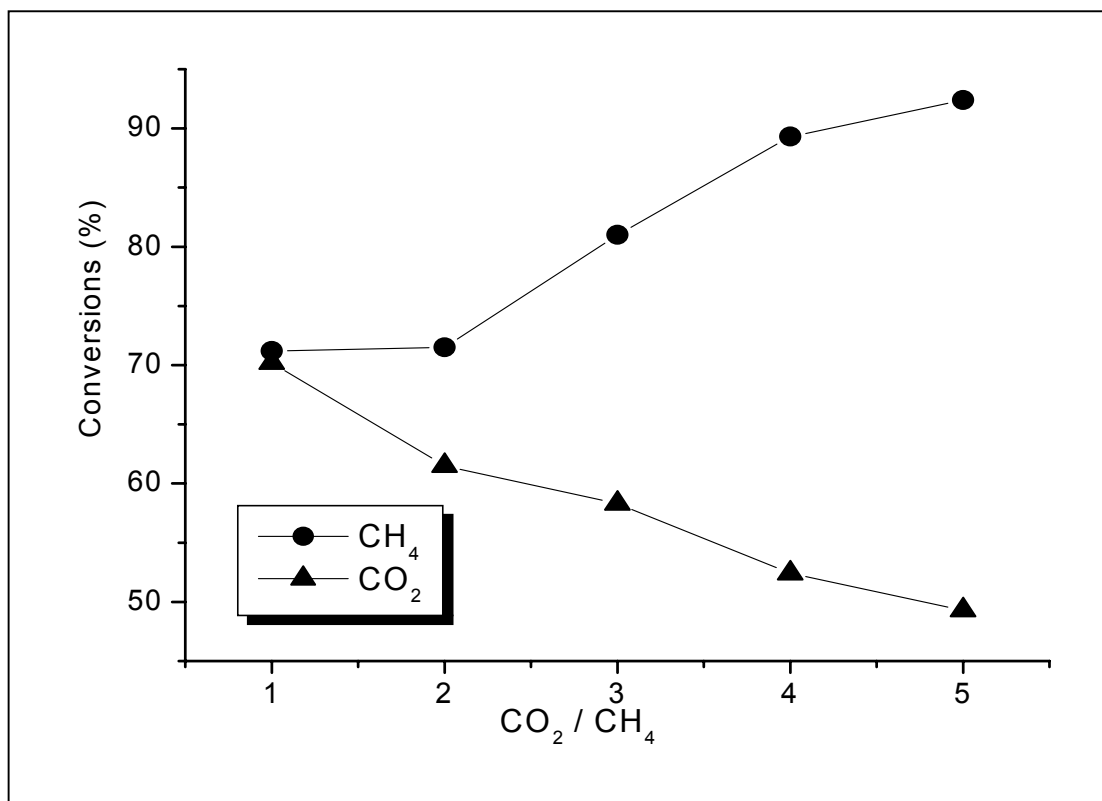


Figure-3 : Evolution des conversions de CH_4 et de CO_2 en fonction du rapport CO_2/CH_4 en présence du catalyseur NiUSY.

Nous remarquons que les performances catalytiques sont améliorées au fur à mesure que la valeur du rapport CO_2/CH_4 augmente, ainsi la conversion de CH_4 passe de 71,2 à 81,0 % quand le rapport CO_2/CH_4 croît de 1 à 3. Le bilan des produits carbonés suit la même évolution : il passe de 71,7 à 81,4 % quand le rapport gazeux des réactifs passe de 1 à 3. A des valeurs plus élevées du rapport gazeux CO_2/CH_4 , les performances catalytiques sont nettement meilleures [15]. Ainsi pour un rapport $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 5,0$, la conversion du méthane en gaz de synthèse atteint 92,4 %. Le bilan carbone atteint 90,8 %.

Ces résultats rejoignent les recommandations de certains auteurs qui stipulent que la désactivation des catalyseurs peut être évitée quand le mélange réactionnel est enrichi en CO_2 [18].

1.4. Influence du débit total du mélange réactionnel

1.4.1. Introduction

Cette étude est réalisée comme précédemment, en présence du catalyseur NiUSY à pression atmosphérique.

➤ Les conditions opératoires sont :

Masse du catalyseur	: 100 mg
Débit total du mélange réactionnel	: variable entre 1 et 3,0 L/h
Rapport gazeux $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$	: 1,0
Température de réaction	: 923 K
Prétraitement	: He à 723 K, pendant 2 heures.

1.4.2. Résultats et discussion

Comme prévu, la conversion diminue aux valeurs élevées de débit total correspondant à un temps de contact des réactifs avec la surface catalytique minimal (Figure -4). La valeur optimale semble se situer au voisinage de 1,2 L/h.

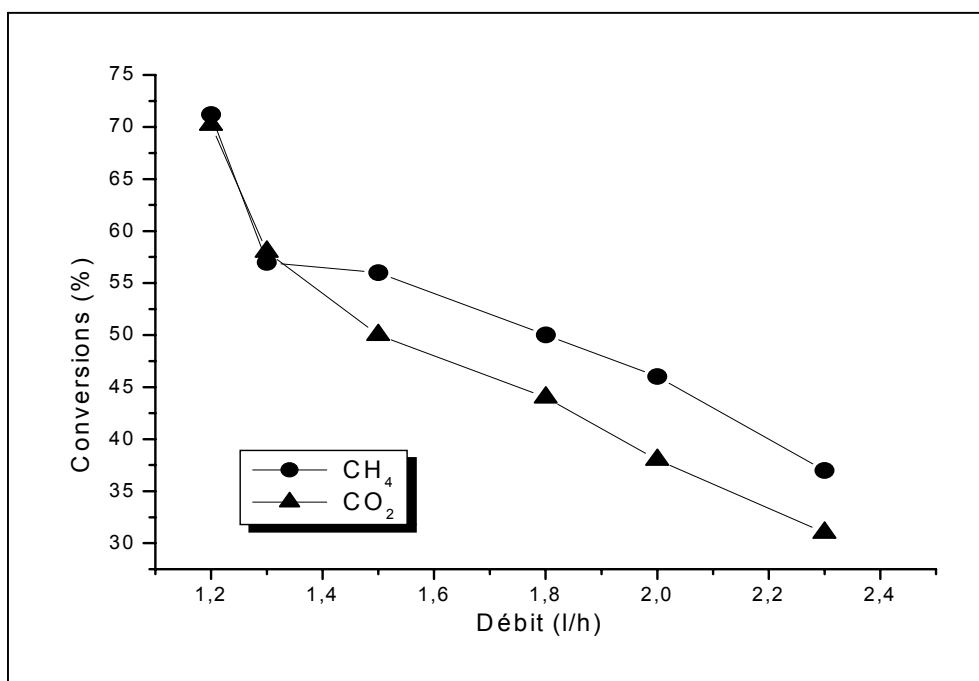


Figure-4 : Evolution des conversions en fonction du Débit total du mélange réactionnel en présence du catalyseur NiUSY

1.5. Conclusion

- ✓ L'étude de la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone en présence de ces catalyseurs a montré que les performances catalytiques dépendent en même temps de l'acidité, de la réductibilité et de la structure de la zéolithe.
- ✓ Nous avons montré aussi que la méthode de préparation des catalyseurs pouvait avoir un rôle prédominant dans le fonctionnement du catalyseur, notamment ceux à base de zéolithes.
- ✓ Les conversions en gaz de synthèse sont améliorées aux hautes températures confirmant le caractère endothermique de la réaction.
- ✓ Les performances catalytiques sont sensiblement meilleures quand le mélange réactionnel est enrichi en CO_2 .

2. DESACTIVATION DES CATALYSEURS

2.1. 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.

2.1.1. 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. Cependant, d'autres origines que thermiques, comme des origines chimiques ont pu être invoquées dans certains cas de frittage.

2.1.2. 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. [8], White et al. [18], Sacco et al. [19] 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 1000 K avec un rapport CO_2/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 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 [20].

En outre, la formation de dépôts carbonés comprend la production et la transformation de plusieurs formes de carbone [21].

Koerts et al. [22], Sacco et al. [19], Jablonski et al. [23] ainsi que Zhang et al. [24] 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 carbonés $\text{C}\beta$ et $\text{C}\gamma$ moins actifs seraient responsables de la désactivation du catalyseur. Koerts et al. [22] 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 573 K, alors que $\text{C}\gamma$ que l'on appelle communément le carbone graphitique est réduit à une température supérieure à 673 K.

2.2. Résultats et discussion

Nous présentons dans cette étude uniquement les résultats des catalyseurs les plus performants, à savoir NiUSY, NiZSM-5 que nous comparerons au catalyseur de référence Ni / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le catalyseur est soumis au mélange réactionnel à différentes températures (de 773 à 973 K) puis vieilli sous mélange réactionnel pendant la nuit à 973 K. Une analyse du gaz effluent est effectuée après cette phase et nous reprenons le cycle depuis 973 K jusqu'à 773 K. Le schéma du cycle thermique effectué est le suivant :

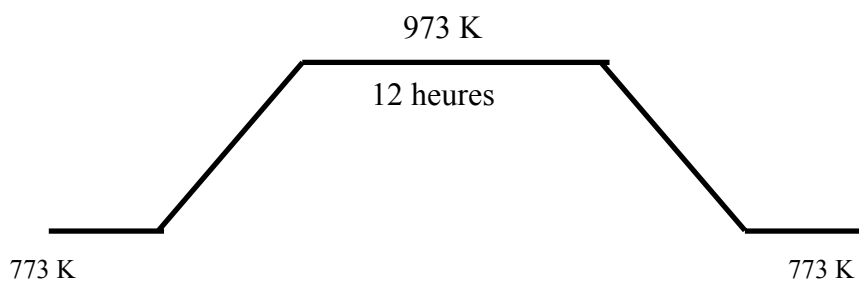


Figure-5 : Cycle catalytique de vieillissement

Les Figures 6-A, B et C montrent clairement que les conversions de CH_4 et de CO_2 augmentent en fonction de la température comme nous l'avons déjà mentionné.

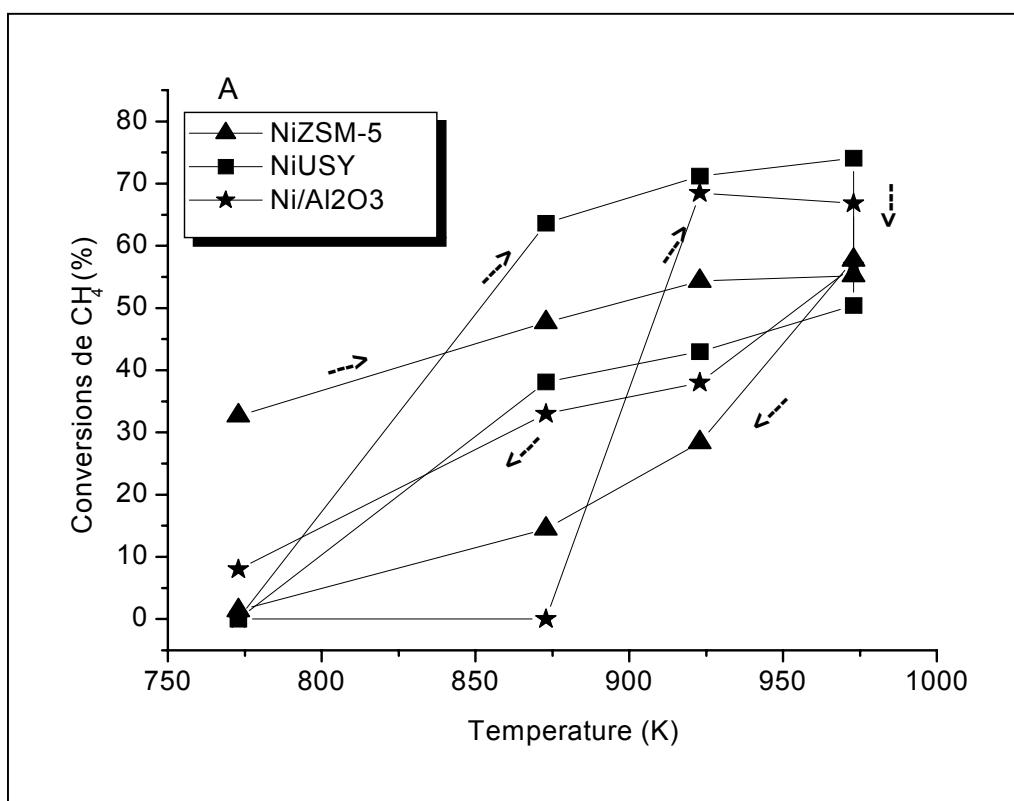


Figure-6-A : Evolution des conversions de CH_4 en fonction de la température en présence des différents catalyseurs.

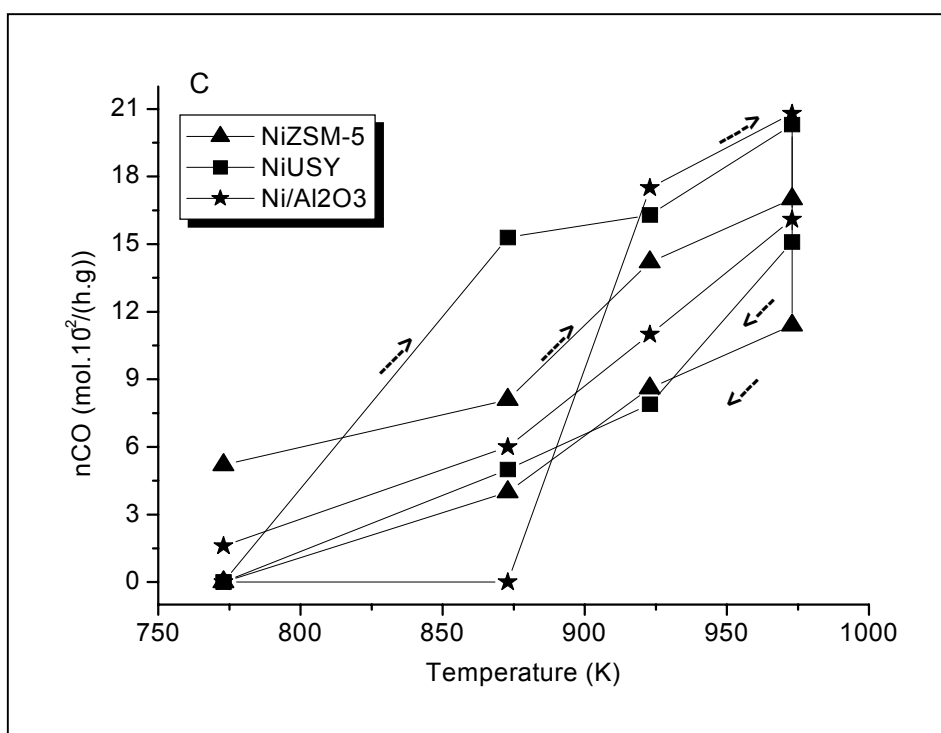
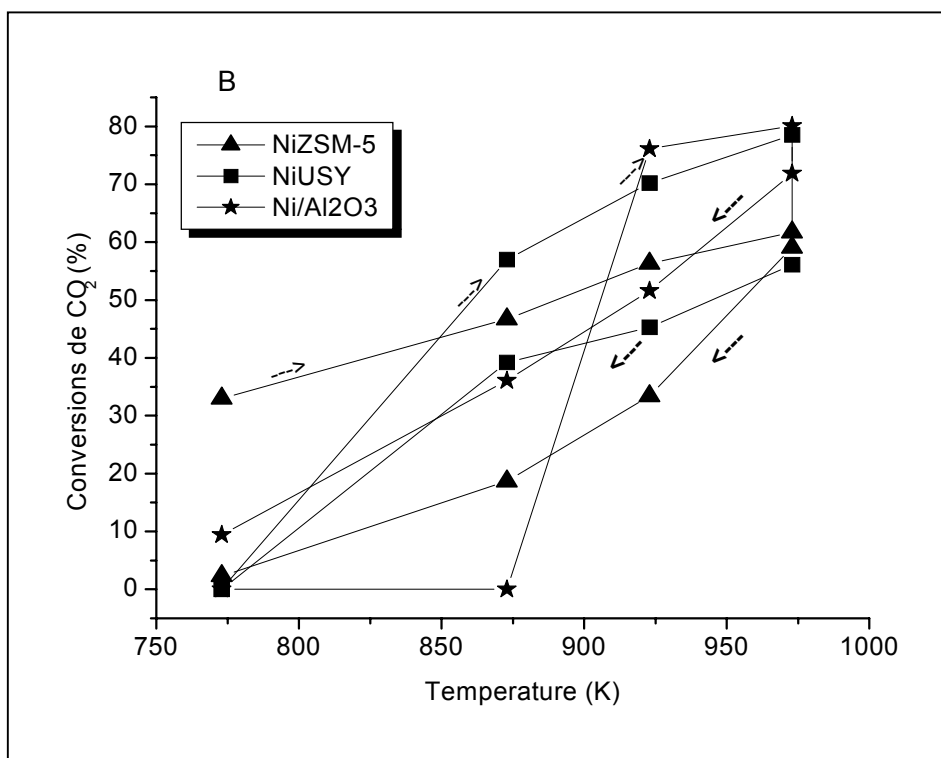


Figure-6 : Evolution de la conversion de (B) CO_2 et (C) nCO en fonction de la température en présence des différents catalyseurs.

Le parcours catalytique des catalyseurs de 773 K à 973 K a déjà été décrit lors de la première étude systématique en fonction de la température. Ainsi, avant vieillissement à 923 K, les catalyseurs NiUSY, NiZSM-5 et Ni/ γ -Al₂O₃ présentent respectivement des conversions de CH₄ l'ordre de 71,2 %, 54,3 % et 68,5 %. Après vieillissement, les conversions chutent plus au moins brutalement selon le type de catalyseur pour atteindre 43,0 28,4 et 38,0 % respectivement. Les conversions de CO₂ suivent la même évolution, à savoir, avant la phase de vieillissement et à 923 K, les conversions sont respectivement de 70,2, 56,3 et 76,1 % et diminuent jusqu'à atteindre après vieillissement des conversions de: 45,3, 33,4 et 51,6 % respectivement.

A plus basse température, après vieillissement catalytique, nous remarquons une véritable chute de la productivité de CO comme le montre la Figure 6-C. A titre d'exemple, la productivité en CO à 923 K avant la désactivation est de : 16,3, 14,2 et 17,5 $\times 10^{-2}$ mol/g.h respectivement en présence des catalyseurs NiUSY, NiZSM-5 et Ni/Al₂O₃. Elle passe après la phase de désactivation à : 7,9, 8,6 et 11,0 $\times 10^{-2}$ mol/g.h respectivement.

Pour plus de clarté, nous regroupons dans le tableau 1, les valeurs de Ri (nCO avant vieillissement / nCO après vieillissement) .

Tableau –1 : Evaluation du taux de vieillissement à 923 K

Catalyseurs	NiUSY	NiZSM-5	Ni/ γ -Al ₂ O ₃
R _{CH₄}	1,6	1,9	1,8
R _{CO₂}	1,5	1,7	1,5
R _{nCO}	2,0	1,6	1,6

Ces résultats montrent qu'à 923 K après le cycle thermique, les performances catalytiques chutent de manière significative. La désactivation est d'autant plus importante que les valeurs des Ri est > 1. Dans ce cas, le catalyseur NiZSM-5 présente une forte désactivation aussi bien vis-à-vis de CH₄ que de CO₂ (R_{CH₄} = 1,9 et R_{CO₂} =1,7) comparé à son homologue NiUSY (R_{CH₄} = 1,6 et R_{CO₂} =1,5). Sur le plan expérimental, cet effet est confirmé par le blocage du réacteur par le carbone déposé. La productivité en CO semble diminuer de manière significative surtout dans le cas de NiUSY (R_{CO} = 2,0). Ce résultat pourrait suggérer que le carbone formé n'est pas totalement néfaste puisque le catalyseur continue à produire du CO.

Nous remarquons aussi que malgré la forte teneur en nickel dans le cas du catalyseur NiUSY ($R_{CH_4} = 1,6$), la désactivation du méthane est moins accrue comparée aux autres catalyseurs ($R_{CH_4} = 1,9$ et $1,8$ dans le cas de NiZSM-5 et Ni/ γ - Al_2O_3).

Ainsi, nous pouvons supposer que l'origine de la désactivation dans le cas de NiUSY serait due à la réaction de Boudouard alors que dans le cas des solides NiZSM-5 et Ni/ Al_2O_3 la désactivation est plutôt due à la décomposition du méthane.

La littérature rapporte d'ailleurs que les deux réactions peuvent être à l'origine du dépôt de carbone [17,25].

De même, certains auteurs ont constaté dans leurs travaux que le catalyseur Ru/NaY prétraité sous hélium à 773 K exhibait une meilleure stabilité comparé aux catalyseurs à base de supports amorphes comme SiO_2 et Al_2O_3 [26,27].

L'analyse par DRX des échantillons après ces tests catalytiques (Figures-7A,B) montre dans le cas du solide NiUSY que le carbone est si important qu'on arrive à le distinguer sur les spectres des échantillons usés, au voisinage de la raie $2\theta = 26,4^\circ$ (* sur la figure-7 A) comme il a été observé dans d'autres travaux [28]. Nous constatons de même, à partir des spectres DRX, que les charpentes zéolithiques ne sont que très faiblement altérées après ce traitement drastique sous mélange réactionnel.

Les images MEB obtenues par microscopie (Figures-8 A,B,C,D) rejoignent ces explications. Nous constatons une forte concentration de carbone filamenteux sur le catalyseur NiUSY que l'on pourrait aisément associer à la réaction de Boudouard. Alors que les images MEB du catalyseur NiZSM-5 avant et après désactivation, ne semblent que faiblement altérées par les filaments de carbone.

2.3. Conclusion

- ✓ L'effet significatif du type de la zéolithe mère est mis en évidence dans cette partie de notre travail, à savoir : le catalyseur à base de USY, bien que rentable en gaz de synthèse présente une plus forte tendance à la désactivation par dépôt de carbone.
- ✓ L'origine du dépôt de carbone pourrait dépendre du type de zéolithe et de ses propriétés chimiques notamment son acidité. Ainsi, dans le cas du catalyseur NiZSM-5, la désactivation est due essentiellement à la décomposition du méthane et dans le cas de l'échantillon NiUSY, la désactivation est surtout due à la dissociation de CO.

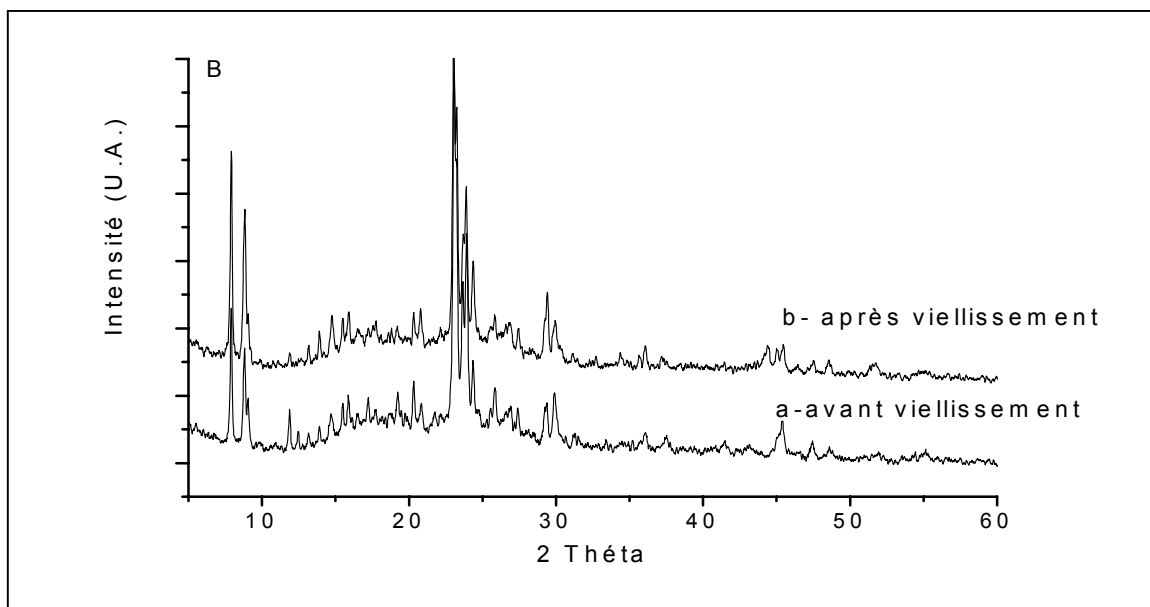
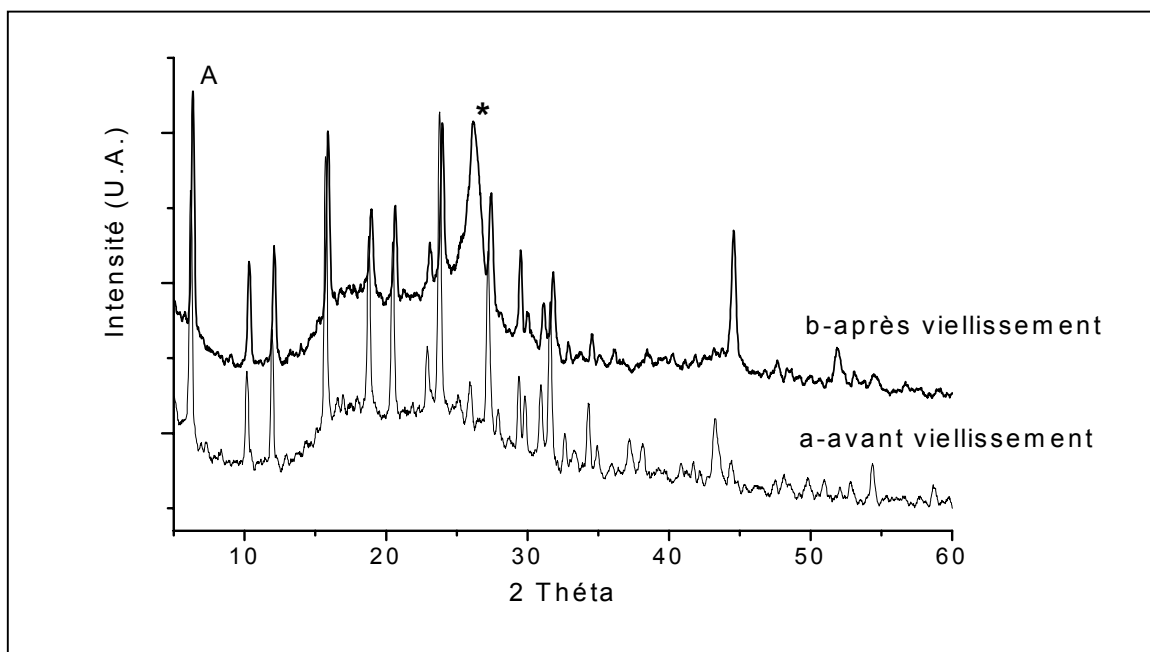
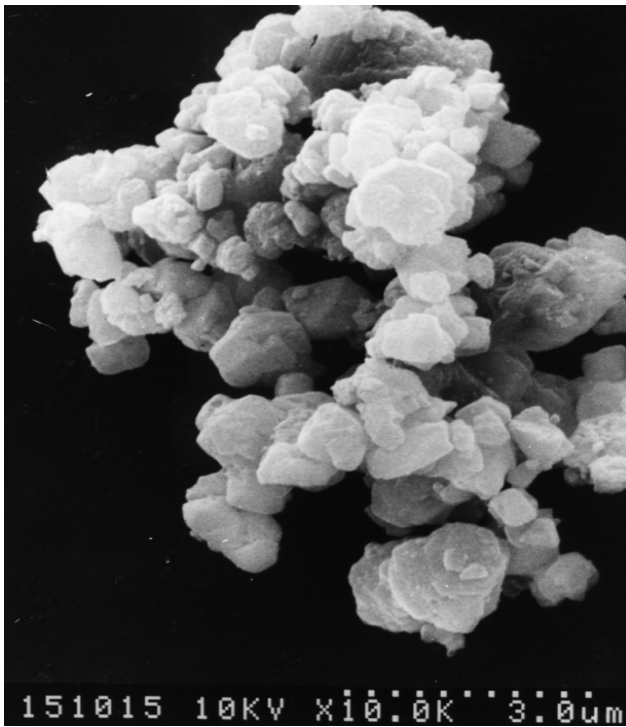
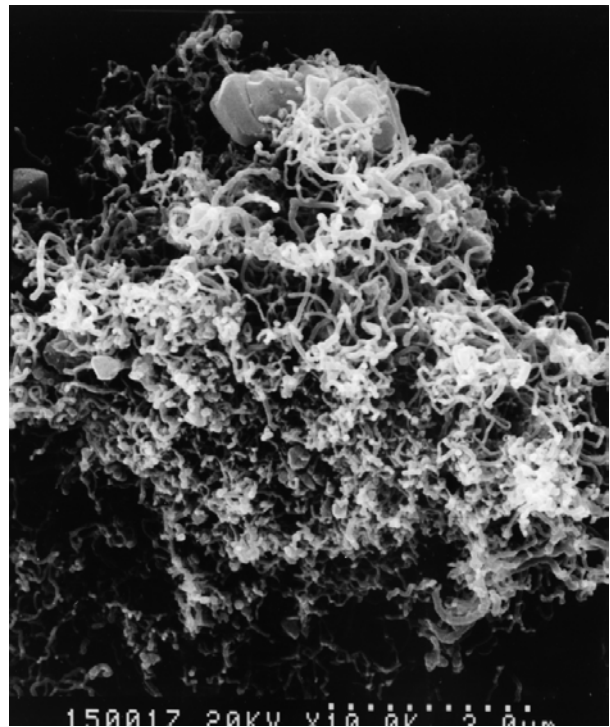


Figure-7 : Spectres de diffraction de rayons X des échantillons frais et usés (A) NiUSY et (B) NiZSM-5 .

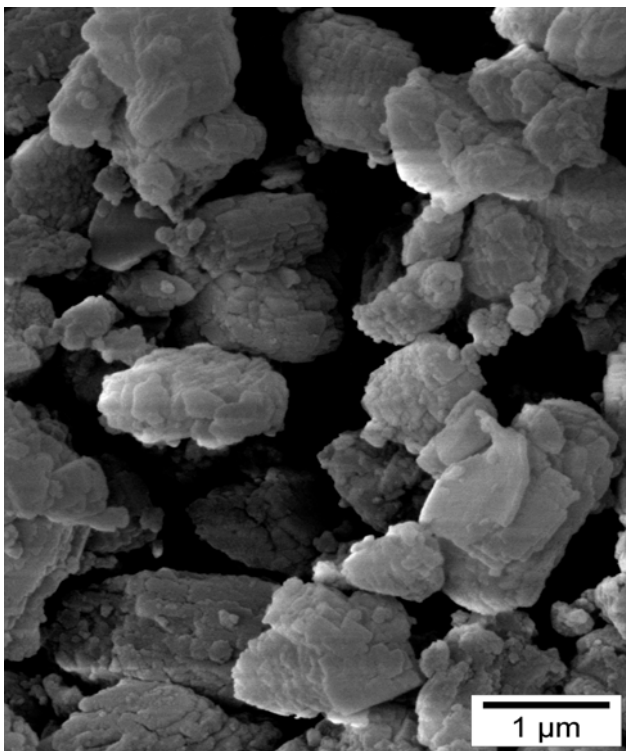
A



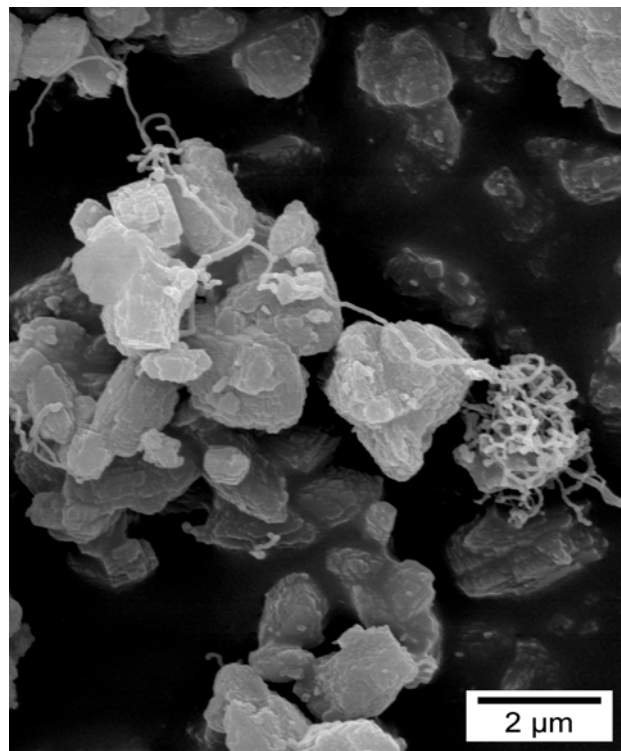
B



C



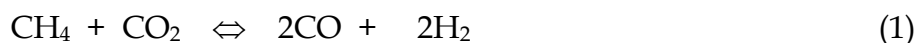
D



Figures-8 : Images MEB des échantillons NiUSY (A) frais et (B) utilisé et NiZSM-5 (C) frais et (D) utilisé.

ETUDE MECANISTIQUE DE LA REACTION DU REFORMAGE SEC DU METHANE EN PRESENCE DE CATALYSEURS ZEOLITHIQUES

De nombreux mécanismes ont été proposés pour rendre compte de la réaction du dry reforming (Eq.1):



Les propositions mécanistiques se distinguent essentiellement par la nature des intermédiaires réactionnels. Il est toutefois admis que les deux réactifs CH_4 et CO_2 s'adsorbent de manière dissociative :



Il a été observé dans la littérature que généralement la dissociation de CO_2 est améliorée par la présence des hydrogène dans l'enceinte catalytique :



Par ailleurs, ces mêmes auteurs supposent que les CH_x peuvent réagir avec les CO_2 pour former CO



Cependant de nombreux auteurs ne reconnaissent pas le déroulement des réactions 4 et 5.

Dans notre cas, une tentative d'approche mécanistique est effectuée via une étude en statique par spectroscopie infrarouge d'adsorption de molécules sondes CO_2 et du mélange $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$.

1. Etude de l'adsorption de $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ par Spectroscopie infrarouge

1.1. Protocole expérimental

L'échantillon sous forme de pastille, est traité au préalable sous un flux de 2 L/h d'oxygène pendant 12 h à 673 K puis sous vide à des températures allant de 373 K à 673 K par pas de 373 K. L'adsorption de CO_2 et de CH_4 en égales quantités est effectuée à température ambiante. Un premier spectre (a) est alors enregistré. Après chauffage de la cellule en statique à 673 K, un second spectre est enregistré (b). D'autres spectres sont enregistrés après évacuation de la cellule à 298 K, 373 K, 473 K, 573 K et 673 K.

Cette étude est effectuée en présence des deux catalyseurs zéolithiques NiUSY et NiZSM-5. Le spectre de la phase gazeuse ($\text{CO}_2 + \text{CH}_4$) à 298 K sera pris comme référence.

1.2. Résultats expérimentaux

Les spectres infrarouges d'adsorption de $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$ sur les catalyseurs NiUSY et NiZSM-5 sont illustrés respectivement sur les Figures 9 A et B.

a/ Etude du catalyseur NiUSY

Après introduction à 298 K, de 20 torr de CH_4 et de 20 torr de CO_2 dans la cellule infrarouge contenant la pastille NiUSY, il apparaît en particulier, une série de bandes de vibration au voisinage de 3010 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} et 2353 cm^{-1} dues respectivement à la phase gazeuse de CH_4 et de CO_2 (Figure-9 A a). Ces mêmes bandes de vibration apparaissent accompagnées, après chauffage de l'échantillon à 673 K sous le mélange gazeux, de bandes de vibration à 1356 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} , 1445 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} . Traité sous vide à 298 K, le spectre de l'échantillon NiUSY ne montre plus que deux bandes vers 1356 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} et 1570 cm^{-1} . La bande de vibration observée vers 1610 cm^{-1} disparaît après désorption de l'échantillon à 473 K alors que les bandes de vibration à 1570 cm^{-1} et à 1350 cm^{-1} semblent persister même après désorption à 673 K.

b/ Etude du catalyseur NiZSM-5

D'une manière analogue, l'introduction d'un mélange équimolaire de CH_4 et de CO_2 à 298 K sur l'échantillon NiZSM-5 conduit à l'apparition d'une série de bandes de vibration vers 3010 cm^{-1} et 1305 cm^{-1} attribuées au CH_4 en phase gazeuse ainsi que la bande 2350 cm^{-1}

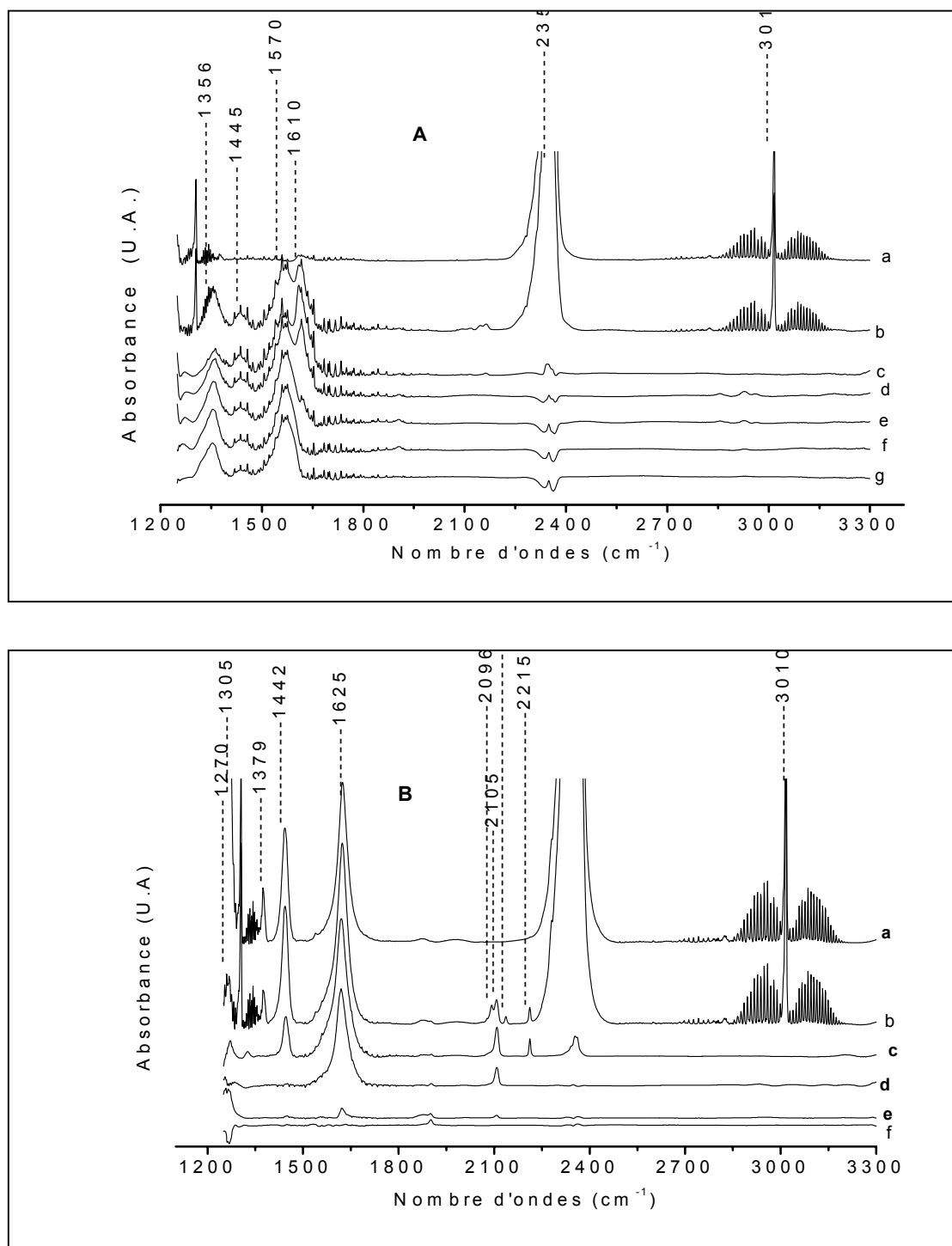


Figure-9 : Spectres infrarouge d'adsorption de $(\text{CH}_4 + \text{CO}_2)$ à 298 K (a); après chauffage à 673 K (b), vide à 298 K (c), vide 373 K (d), vide 473 K (e), vide 573 K (f), vide 673 K (g), sur le catalyseur (A) NiUSY et (B) NiZSM-5.

qui est attribuée au CO_2 gazeux (Figure-9 B a). Il apparaît de même une série de bandes vers 1625 cm^{-1} , 1442 cm^{-1} , 1379 cm^{-1} et 1348 cm^{-1} .

Après traitement sous atmosphère gazeuse à 673 K en statique, il apparaît en plus des bandes de vibrations précédentes, des bandes de vibration au voisinage de 2215 cm^{-1} , 2105 cm^{-1} et 2136 cm^{-1} . Après traitement sous vide à 298 K, les mêmes bandes de vibrations sont observées sauf que les bandes à 2215 , 2110 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} et 1626 cm^{-1} semblent gagner en intensité et netteté. Le traitement sous vide à plus haute température élimine toutes les bandes de vibration enregistrées.

1.3. Discussion des résultats

Dans le cas de l'échantillon NiUSY, l'adsorption du mélange $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$ et réaction en statique à 673 K, donne lieu à deux fortes bandes de vibration l'une au voisinage de 2357 cm^{-1} que l'on associe au CO_2 faiblement adsorbé et d'autres au voisinage de 3010 cm^{-1} et 1310 cm^{-1} que l'on attribue au CH_4 en phase gazeuse. D'autres bandes plus ou moins intenses apparaissent dans la région $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ que l'on attribue généralement à la formation d'espèces carbonates. Aucune bande caractéristique de CO n'a été cependant constatée expliquant de ce fait la non réactivité de l'échantillon à 673 K.

Le spectre du catalyseur NiZSM-5, montre en plus des bandes de vibration dans la région $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, des bandes nettes au voisinage de 2215 cm^{-1} , 2137 cm^{-1} et 2115 cm^{-1} caractéristiques de CO formé par décomposition de CO_2 et confirmant la réactivité de cet échantillon à 673 K.

2. Etude de l'adsorption de CO_2 par Spectroscopie infrarouge

2.1. Protocole expérimental

La pastille est traitée au préalable sous un flux de 2 l/h d'oxygène pendant 12 h à 673 K. L'adsorption de molécules sondes est effectuée à température ambiante. Un premier spectre (a) est alors enregistré. Après chauffage de la cellule à 673 K en statique, sous atmosphère gazeuse, un second spectre est enregistré (b). Deux autres spectres sont pris l'un après vide à 298 K et l'autre après vide à 673 K. Le spectre de la phase gazeuse (CO_2) à 298 K sera pris comme référence. Cette étude est effectuée en présence des deux catalyseurs zéolithiques NiUSY et NiZSM-5 à une température de 673 K. Les spectres sont regroupés sur les Figures 10 A et B.

2.2. Résultats expérimentaux

a/ Etude du catalyseur NiUSY

Après l'introduction de CO_2 dans la cellule infrarouge et chauffage de celle-ci en statique à 673 K, il apparaît sur le spectre du catalyseur NiUSY (Figures -10 A b), une série de bandes de vibration dans la région 1800 à 1300 cm^{-1} : 1572 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} et 1355 cm^{-1} , 1610 cm^{-1} comme épaulement. Après évacuation de l'échantillon à 673 K, le spectre ne présente plus que les bandes 1570 cm^{-1} et 1352 cm^{-1} . Aucune bande caractéristique de CO n'a été cependant remarquée.

b/ Etude du catalyseur NiZSM-5

Mise à part la bande de CO_2 gazeux, il apparaît sur le spectre (Figure- 10 B) après chauffage de l'échantillon à 673 K sous atmosphère de CO_2 , une forte bande vers 1621 cm^{-1} et une série de bandes relativement faibles vers 1445 cm^{-1} et à 1375 cm^{-1} . Contrairement au cas du catalyseur NiUSY, il apparaît en plus sur le présent spectre des bandes révélatrices de la formation de CO lors de la réaction de CO_2 en statique avec l'échantillon NiZSM-5. Ces bandes sont observées vers 2090 cm^{-1} , 2136 cm^{-1} et 2215 cm^{-1} . L'évacuation de la cellule à la température ambiante, conduit à la disparition de la bande 1375 cm^{-1} et rehausse la bande à 1621 cm^{-1} . Les bandes de vibration à 2090 cm^{-1} et à 2136 cm^{-1} s'unissent pour donner une bande médiane vers 2108 cm^{-1} qui sera alors accompagnée de la bande qui existait précédemment au voisinage de 2215 cm^{-1} . Après évacuation de la cellule à 298 K, il ne persiste plus qu'une faible bande de vibration à 2108 cm^{-1} et une fine bande vers 1625 cm^{-1} . La désorption à plus haute température finit par éliminer l'ensemble des bandes de vibration apparues lors de cette étude.

2.3. Discussion des résultats

Il est bien connu que sept espèces basiques de surface peuvent être formées par chimisorption de CO_2 qui consistent en carbonates (carbonates libres, unidentates, bidentates et pontés), bicarbonates, carboxylates et formiates [29,30].

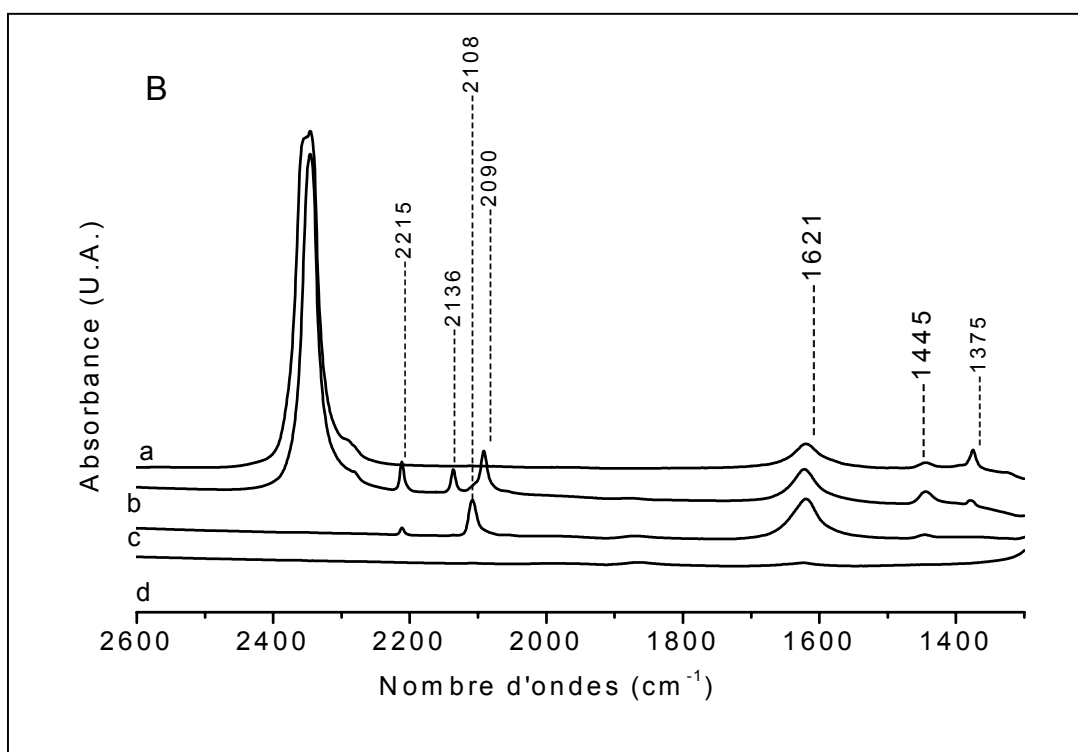
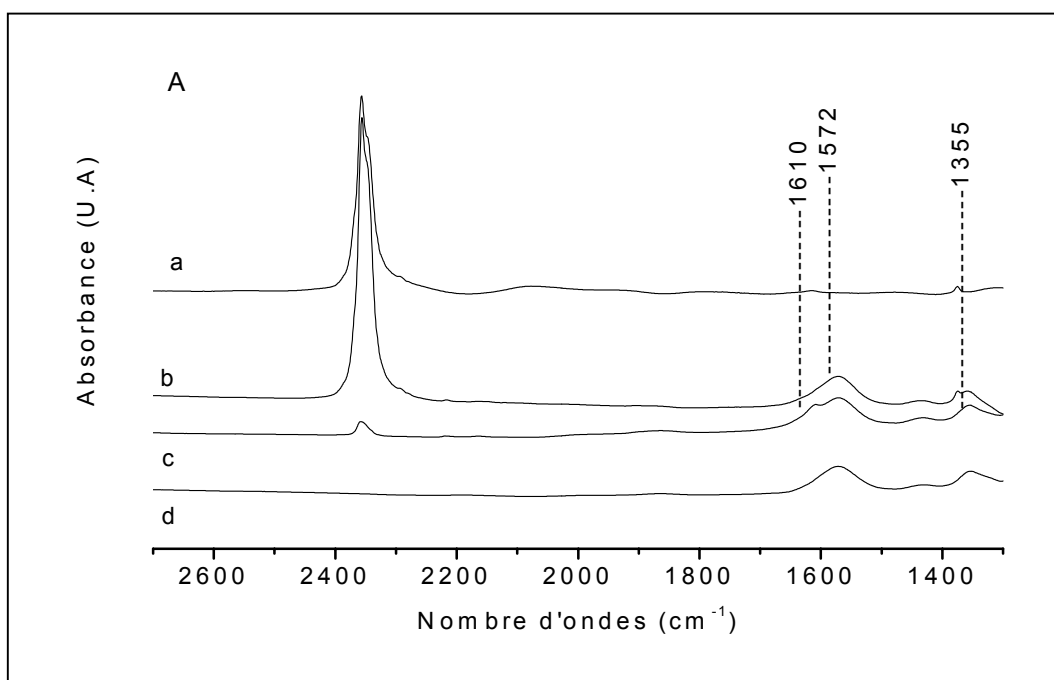


Figure-10 : Spectres infrarouge d'adsorption de CO₂ à 298 K (a); après chauffage à 673 K(b), vide à 398 K(c), vide 673 K(d), sur le catalyseur (A) NiUSY et (B) NiZSM-5.

Chacune de ces espèces est caractérisée par une bande de vibration dans le domaine situé entre 1200 et 1850 cm^{-1} .

Ainsi, après exposition de l'échantillon au CO_2 et chauffage à 673 K, le catalyseur NiUSY (Figure-10 A b), développe une série de bandes de vibration dans la région de 1800 à 1300 cm^{-1} (1572 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1355 cm^{-1} et 1610 cm^{-1} comme épaulement). En accord avec la littérature, ces bandes seraient associées aux espèces carbonates et bicarbonates de surface [31]. La formation d'espèces carbonates a souvent été relevée sur l'alumine et les catalyseurs à base d'alumine dans les mêmes conditions opératoires. Certains auteurs ont supposé que, ces espèces constituaient des intermédiaires réactionnels nécessaires pour le déroulement de la réaction de reformage sec du méthane [32,33].

Par ailleurs, aucune dissociation de CO_2 n'a été enregistrée pour former du CO adsorbé sur le catalyseur NiUSY. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux rapportés dans la littérature [34].

Après exposition du catalyseur NiZSM-5 au dioxyde de carbone à 673 K (Figure-9 B b), la dissociation de CO_2 apparaît nettement. Ce fait est mis en évidence par la présence des bandes de vibration à 2215 cm^{-1} , 2136 cm^{-1} , 2090 cm^{-1} .

En accord avec les données de la littérature [35], la bande de vibration enregistrée dans la région de vibration de C-O vers 2200 cm^{-1} a été associée à la bande de vibration de CO chimisorbé sur les cations de nickel. La position de cette bande dépend de la nature du cation et du rapport Si/Al de la zéolithe. La présence de cette bande montre clairement que la dissociation de CO_2 sur le catalyseur NiZSM-5 se produit. Ce résultat est en parfait accord avec les travaux entrepris par Turlier et al. [36] à propos de l'adsorption de CO_2 sur Ni/SiO₂. La formation de bandes infrarouges de CO après adsorption de CO_2 à 673 K expliquerait la réactivité de ce catalyseur à 673 K comme nous l'avons montré précédemment (des conversions de CH_4 et de CO_2 de l'ordre de 14 % et 13 % respectivement sont enregistrées lors des tests catalytiques). Nous pouvons d'ailleurs supposer avec Zhang et Nakamura [37,38], que la dissociation de CO_2 serait l'étape limitante de la réaction de reformage sec du méthane même si d'autres auteurs tel que Solymosi et al. [39,40] supposent que la dissociation de CO_2 ne joue pas un rôle prédominant dans la mécanistique de cette réaction en présence de catalyseurs à base de Rh supporté. D'autre part, Luo et al.[41] supposent que la dissociation de CO_2 est favorisée en présence des H issus de la décomposition du CH_4 .

Par ailleurs, l'apparition de la bande à 2215 cm^{-1} sur le spectre du catalyseur NiZSM-5, que nous associons aux espèces Ni^{2+} -CO pourrait être expliquée par la forte teneur en nickel sur cet échantillon (du fait que le taux d'échange excède 100 % comme le montre le tableau 3 au Chap. III) .

L'intensité de cette bande diminue cependant fortement après évacuation de l'échantillon à température ambiante.

De la même manière, les bandes infrarouge à 2136 cm^{-1} et 2090 cm^{-1} observées sur le spectre de l'échantillon NiZSM-5 peuvent être attribuées à la formation d'espèces $\text{Ni}^+(\text{CO})_2$ gem- dicarbonyles qui sont converties en espèces linéaires $\text{Ni}^+\text{-CO}$ (qui apparaissent vers 2108 cm^{-1}) après évacuation à température ambiante.

Le spectre de l'échantillon NiZSM-5 (Figure-10 B b) présente aussi des bandes infrarouges au voisinage de 1375 cm^{-1} et 1445 cm^{-1} qui disparaissent après désorption à température ambiante. Cependant la bande à 1621 cm^{-1} reste intacte après dégazage. L'ensemble de ces bandes disparaît après évacuation de la cellule à 673 K. Les bandes à 1621 cm^{-1} et à 1445 cm^{-1} peuvent être associées aux carbonates.

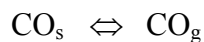
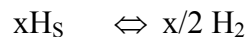
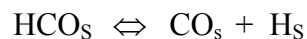
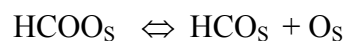
En accord avec les données de la littérature, la bande à 1375 cm^{-1} peut être associée à la formation d'espèces formiates [32].

Il est bien connu que la réaction du reformage sec en présence de catalyseurs à base de nickel s'effectue selon un mécanisme bifonctionnel dans lequel le support participe à l'activation de CO_2 comme il a été décrit dans la littérature pour le rhodium supporté sur des oxydes comme TiO_2 , Al_2O_3 ou MgO [42]. Cependant, aucune étape réactionnelle concrète n'a été proposée. Bitter et al. [43] ont supposé aussi que la réaction de reformage sec du méthane en présence de catalyseurs Pt/ZrO_2 s'effectue selon un mécanisme bifonctionnel de type Langmuir-Hinshelwood, via des espèces formiates comme intermédiaires réactionnels. Ils ont suggéré qu'un catalyseur n'est pas efficace du point de vue activité si la formation de carbonates et formiates n'est pas possible.

Des mécanismes procédant via la formation d'espèces formiates ont été mentionnés dans la littérature pour d'autres réactions notamment, la réaction inverse du gaz-à- l'eau.

Finalement, en tenant compte des résultats précédents et des données de la littérature nous pouvons supposer que la réaction de reformage sec du méthane s'effectue en présence de nos catalyseurs selon le schéma suivant :





3. Conclusion

- ✓ Cette étude correspond à une approche mécanistique de la réaction de reformage sec du méthane par le dioxyde de carbone. Il a été montré dans la littérature que cette réaction s'effectue selon un mécanisme bifonctionnel de type Langmuir-Hinshelwood.
- ✓ Nous avons montré lors de cette étude, que les espèces carbonates et formiates constituaient des intermédiaires réactionnels nécessaires pour le déroulement de la réaction.
- ✓ En outre, nous avons montré que l'adsorption de CO_2 est dissociative uniquement en présence du catalyseur NiZSM-5 dans les conditions expérimentales citées précédemment.
- ✓ Cette étude a permis aussi d'expliquer la réactivité du catalyseur NiZSM-5 à une température relativement basse (présence des bandes de CO) .

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-T. Yamazaki, M. Katoh , S. Ozawa , Y. Ogino, Mol. Phys., 80 (1993) 313.
- [2]-D. Halliche, R. Bouarab, O. Cherifi, M. M. Bettahar, Catal. Today, 29 (1996) 373
- [3]-R. N. Bhat, W.M.H. Sachtler, Appl. Catal. A, 150 (1997) 279.
- [4]- L. Daza, B. Pawelec, J. A. Anderson , J.L.G. Fierro , Appl. Catal. A: Gen., 87 (1996) 145.
- [5]-A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Second ed. Elsevier, Amesterdam, 1984.
- [6]-H. Inoue, N. Hatanaka, K. Kidena, S. Murata, M. Nomura, J. Jap. Petrol. Inst., 45 (5) (2002) 314.
- [7]-T .Yamazaki, M. Katoh, S. Ozawa, Y. Ogino, J. Mol. Phys., 80 (1993) 313.
- [8]-R. E. Reitmeier, K. Atwood, H. A. Jr. Bennet, H.M. Baugh, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 620.
- [9]-A. Erdöhelyi, J. Cserenyi, E. Papp, F. Solymosi, J. Catal., 141 (1991) 287.
- [10]-S.Wang, G.Q. Lu, Appl. Catal., 169 (1998) 271.
- [11]-M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, Catal. Rev.-Sci. Eng., 41 (1) (1999)1.
- [12]- J. Z. Luo, Z.L. Yu, C.F. Ng , C.T. Au, J. Catal., 194 (2000) 198.
- [13]-A.W. Y. Li, J. Feng, K. X. Chang, Petroleum Science and Technology, 16 (1998) 539.
- [14]-J.-S. Chang, S. E. Park, H. Chon, Appl. Catal. A Gen., 145 (1996) 111.
- [15]-J. A. Lercher, J.H. Bitter, W. Hally, W. Niessen, K. Seshan, Stud. Surf. Sci. Catal.,101 (1996) 463.
- [16]-V. A.Tsipouriari, X. E. Verykios, J. Catal., 187 (1999) 85.
- [17]-H. M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, Catal. Today, 21 (1994) 571 .
- [18]-G. A.White, T.R. Roszkowski, D.W. Stanbridge, Hydrocarbon Processing, 54 (1975) 130.
- [19]-A. Sacco, F.W.A.H. Geurts, G.A. Jablonski, S. Lee , R.A. Gatell, J. Catal., 119 (1989) 322
- [20]-N..M. Rodriguez, J. Mater. Res., 8 (1993) 3233.
- [21]-C. Bartholomew, Catal. Rev.-Sci. Eng., 24 (1) (1982) 67.

- [22]-T. Koerts, R.A. Van Santen, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1991) 1281.
- [23]- G.A. Jablonski , F.W.A.H. Geurts, A. Sacco, R.R. Birdmann, Carbon, 30 (1992) 87.
- [24]- Z.L. Zhang, X.E. Verykos, Catal. Today , 21 (1994) 589.
- [25]-T.Hayakawa, H. Harihara, A.G. Andersen, A.P.E. York, K. Suzukih. Yasuda, K.Takeira, Angew. Chem. Int. Ed. 35 (1996) 192.
- [26]-P. Ferreira–Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos,, Appl. Catal. A Gen., 170 (1998) 177.
- [27]-M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, J. Catal. 183 (1999) 69.
- [28]-A. Slagtern, Y. Schwarman, C. Leclerq, X.E. Verykios, C.Mirodatos, J.Catal.,172 (1997) 118.
- [29]-S. Bendezú, R. Cid , J.L.G. Fierro , A. López Agudo, Appl. Catal. A: Gen., 197 (2000) 47.
- [30]-R.V. Malyala, C.V. Rode, M.Arai, S.G. Hegde , R.V. Choudhari, Appl. Catal. A Gen., 193 (2000)71.
- [31]-P.H. Kasai , R.J. Bishop, D. McLeod , J. Phys. Chem., 82 (1978) 279.
- [32]-A. A. Lemonidou , L.A. Vasalos, Appl. Catal. A Gen., 228 (2002) 227.
- [33]-D.L. Hoang, H.Berndt, H. Miessner, E. Schreier, J.Völter, Appl. Catal. A: Gen., 114 (1994) 295.
- [34]-P. Cañizares, A. de Lucas, F.dorado, D. Pérez, Appl. Catal. A: Gen., 190 (2000) 233.
- [35]-T. El Solh, K. Jarosch , H.I. de Lasa, Appl. Catal. A Gen., 210 (2001) 315.
- 36- P.Turlier, E.B. Pereira, G. A. Martin , Proc. Int. Conf. on CO₂ Utilization, Bari, (1993) 119.
- [37]-Z.L. Zhang, X.E. Verykos, Catal. Lett., 38 (1996) 77.
- [38]-J. Nakamura, K. Aikawa, K. Sato, , T. Uchijima, Catal. Lett. 25 (1994) 41.
- [39]-F. Solymosi, G. Kutsan, A. Erdöhelyi, Catal. Lett. , 11 (1991) 149.
- [40]-A. Erdöhelyi, K. Fador, F. Solymosi, Stud. Surf. Sci. Catal., 107 (1997) 525.
- [41]-Z. Luo, L. Z. Gao, C.F. Ng , C.T. Au, Catal. Lett., 62_ (1999) 153.
- [42]-A. Erdöhelyi, J. Cserenyi, E. Papp, F. Solymosi, J. Catal., 141 (1991) 287.
- [43]-J.H. Bitter, K. Seshan, J.A. Lercher, J. Catal., 176 (1998) 93.

CONCLUSION

GENERALE

Deux séries de catalyseurs ont fait l'objet de nos différentes investigations :

- ✓ **Série 1** : constituée de catalyseurs notés MeUSY, obtenus par échange ionique d'une solution de sel du précurseur Me (Me = Ce, Ni, Cr, Fe, Li) et de la zéolithe USY.
- ✓ **Série 2** : Constituée de catalyseurs notés NiZeol (y compris NiUSY), obtenus par échange ionique d'une solution de nitrate de nickel et d'une zéolithe HZSM-5, HMordenite, HY, USY et que nous comparerons au catalyseur de référence Ni/ γ -Al₂O₃ préparé par imprégnation sèche.

Les différents échantillons ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse, à savoir : la méthode de diffraction de rayons X, la microcalorimétrie d'adsorption de molécules sondes NH₃ et CO, la spectroscopie infrarouge d'adsorption de molécules sondes NO, CO, CO₂, CO₂ + CH₄, la spectroscopie ultraviolet à réflexion diffuse (UV-Vis), la réduction en température programmée des catalyseurs (RTP), la spectroscopie de photoelectrons (XPS), la microscopie électronique, etc....

- ✓ L'analyse par diffraction de rayons X a montré que dans l'ensemble des cas la charpente zéolithique n'a pas été altérée par la suite des opérations de l'échange ionique et de la calcination.
- ✓ la microcalorimétrie d'adsorption de la molécule sonde NH₃, montre que l'ensemble des catalyseurs MeUSY présente un caractère acide qui varie selon la séquence suivante : CrUSY > USY > NiUSY > LiUSY > FeUSY > CeUSY.
- ✓ L'étude des zéolithes mères par microcalorimétrie d'adsorption de NH₃ a permis de dresser la séquence suivante concernant la concentration en sites acides: USY > HZSM-5 > γ -Al₂O₃.

CONCLUSION GENERALE

- ✓ La microcalorimétrie d'adsorption de l'ammoniac a révélé que le catalyseur le plus acide est NiZSM-5.
- ✓ La microcalorimétrie d'adsorption de CO a permis de comparer la force des sites actifs de Lewis et d'obtenir la séquence suivante : $\text{NiZSM-5} > \text{Ni} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{NiUSY}$.
- ✓ Nous avons supposé aussi qu'une éventuelle décomposition de CO pouvait avoir lieu sur les sites actifs de NiZSM-5.
- ✓ La réduction des ions nickel dans les différentes zéolites obéit à l'équilibre suivant :



- ✓ Il a été démontré lors de l'étude de la réduction en température programmée (RTP) que la réductibilité des catalyseurs dépendait essentiellement du type de zéolithe , du rapport Si/ Al et surtout de son acidité.
- ✓ Le catalyseur le plus réduit serait alors celui à base de HZSM-5 et ce malgré sa faible teneur en nickel.
- ✓ L'étude par spectroscopie infrarouge (IR) d'adsorption de NO sur les catalyseurs principaux NiUSY , NiZSM-5 et Ni/ γ -Al₂O₃ a révélé essentiellement que dans le cas du catalyseur NiUSY, les ions nickel se trouvent dans les sites SII, SI' ainsi que dans les sites SII' .
- ✓ Dans le cas du solide NiZSM-5, cette technique a confirmé la présence d'ions nickel dans les principaux canaux ainsi que la présence des espèces Ni⁺.
- ✓ L'étude par spectroscopie IR d'adsorption de CO sur les catalyseurs principaux , a montré dans le cas du catalyseur NiUSY, des espèces de nickel situées dans les sites SII et SII', confirmant de ce fait nos précédents résultats .
- ✓ L'adsorption de CO et l'analyse par spectroscopie infrarouge a montré dans le cas du catalyseur NiZSM-5, la formation d'espèces Ni⁰-CO , Ni^{δ+}-CO , Ni⁺-CO et Ni²⁺-CO.
- ✓ La méthode de spectroscopie UV-Visible a montré que des espèces de nickel en symétrie essentiellement tétraédrique (tétraèdres déformés et réguliers) ont été trouvés dans le cas du catalyseur NiUSY.
- ✓ Dans le cas du catalyseur NiZSM-5, les différentes symétries octaédriques et tétraédriques (déformées et régulières) coexistent.

CONCLUSION GENERALE

- ✓ La technique de la spectroscopie de photoélectrons (XPS) a confirmé la formation d'espèces Ni^+ dans le cas du catalyseur NiZSM-5.
- ✓ L'étude de la réaction de reformage du méthane par le dioxyde de carbone en présence de ces catalyseurs a montré que les performances catalytiques dépendent en même temps de l'acidité, de la réductibilité et de la structure de la zéolithe. Les conversions en gaz de synthèse sont améliorées aux hautes températures.
- ✓ Les deux séries de catalyseurs ont été testées en réaction de reformage sec du méthane à pression atmosphérique et avec un rapport gazeux $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$, dans un intervalle de température allant de 673 K à 973 K.
- ✓ Il a été constaté en premier lieu, que dans ces conditions de travail, les catalyseurs MeUSY (Me = Cr, Fe, Ce, Li) ne présentaient aucune activité catalytique quel que soit le prétraitement administré avant réaction.
- ✓ En second lieu, il a été remarqué que le catalyseur NiY (Si/Al = 2,5) montrait une inertie catalytique totale même après réduction in-situ sous hydrogène pendant 2 h ou 4h.
- ✓ L'étude des performances catalytiques en fonction de la température a montré que de meilleures conversions sont obtenues à 923 K.
- ✓ Le catalyseur NiZSM-5 a montré une activité catalytique notable à une température relativement faible (673 K) contrairement au reste des catalyseurs.
- ✓ De même, il a été montré qu'un excès de CO_2 dans le mélange réactionnel était avantageux pour un meilleur rendement du catalyseur. Nous avons retenu un rapport gazeux de $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 4 - 5$ à 923 K.
- ✓ L'étude de l'effet du débit total du mélange réactionnel sur les performances catalytiques de nos solides a montré comme prévu, que de grandes valeurs de débit diminuent le temps de contact des réactifs, ce qui conduit à la diminution de leur réactivité.
- ✓ La désactivation des catalyseurs NiZSM-5, NiUSY et Ni / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été entreprise sous pression atmosphérique selon un cycle catalytique allant de 773 K à 973 K puis retour de 973 K à 773 K après une durée de 12 heures de travail sous mélange réactionnel à 973 K.
- ✓ L'effet significatif du type de la zéolithe mère est mis en évidence dans cette partie de notre travail, à savoir les catalyseurs à base de USY, bien que rentables en gaz de synthèse présentent une plus forte tendance à la désactivation par dépôt de carbone.
- ✓ L'origine du dépôt de carbone pourrait dépendre du type de zéolithe et de ses propriétés chimiques notamment son acidité.

CONCLUSION GENERALE

- ✓ Ainsi, dans le cas du catalyseur NiZSM-5, la désactivation est due essentiellement à la décomposition du méthane et dans le cas de l'échantillon NiUSY, la désactivation est plus due à la dissociation de CO.
- ✓ Le dépôt de carbone est dans l'ensemble des cas, sous forme filamentaire.
- ✓ Le dépôt de carbone est sensiblement diminué quand le mélange réactionnel est enrichi en CO₂.
- ✓ Une approche mécanistique de la réaction du reformage sec du méthane par le dioxyde de carbone a été entreprise par la méthode de spectroscopie infrarouge par adsorption de molécules sondes CO₂ et CO₂ + CH₄.
- ✓ Il a été montré dans la littérature que cette réaction s'effectue selon un mécanisme bifonctionnel de type Langmuir-Hinshelwood.
- ✓ Nous avons montré lors de cette étude, que les espèces carbonates et formiates constituaient des intermédiaires réactionnels nécessaires pour le déroulement de la réaction.
- ✓ En outre, nous avons montré que l'adsorption de CO₂ est dissociative uniquement en présence du catalyseur NiZSM-5 dans les conditions expérimentales citées précédemment expliquant la réactivité de ce catalyseur à 673 K.
- ✓ Cette étude a permis aussi d'expliquer la réactivité du catalyseur NiZSM-5 à une température relativement basse (présence des bandes de CO).