

N° d'ordre : 12 / 2010-M / CH

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



**MEMOIRE**

Présenté pour l'obtention du diplôme de magister

**EN CHIMIE**

**Spécialité : Chimie Organique Appliquée**

*Par*

**M<sup>r</sup> AOUDJIT LAMINE**

**Thème**

**REFORMAGE SEC DU METHANE EN PRESENCE  
DE MATERIAUX POREUX**

Soutenu publiquement le : 15/03/2010, devant le jury composé de :

Mme O. CHERIFI	Professeur	U.S.T.H.B	Président
Mme D. HALLICHE	Maître de Conférences	U.S.T.H.B	Directeur de thèse
Mme F. BALI	Maître de Conférences	U.S.T.H.B	Examineur
Mr A. BOUDINA	Maître de Conférences	U.S.T.H.B	Examineur
Mme F. SADI	Maître de Conférences	U.S.T.H.B	Examineur

## *Remerciements*

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

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

*Je tiens aussi à remercier fortement Madame O. **CHERIFI** Professeur à la faculté de chimie de l'USTHB de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de soutenance.*

*Je souhaite remercier vivement Madame F. **SADI**, Maître de Conférences (U.S.T.H.B), pour avoir accepté de juger ce travail.*

*J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur A. **BOUDINA**, Maître de Conférences (U.S.T.H.B), d'avoir bien voulu être membre de ce jury.*

*Je suis particulièrement reconnaissant à Madame F. **BALI** Maître de Conférences (U.S.T.H.B), pour l'honneur qu'elle me fait d'être examinatrice de ce mémoire.*

*Toute ma gratitude va vers, Messieurs A. **SAADI**, K. **BACHARI**, ET Amel **BOUDJEMAA**, pour leur conseils et leur aide.*

*Je tiens à remercier aussi tous mes collègues et mes amis du laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, en particulier, Sabrina, Mounia, Yasmine, Kahina, Nadia, Fouzia, Hanene, Zoulikha et Souhila, pour leurs conseils, et leurs amitiés.*

*Enfin, mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à ma famille pour son encouragement et son soutien moral.*

<b>SOMMAIRE</b>	
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
 <b>Chapitre I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>PARTIE A : REACTION DE REFORMAGE SEC DU METHANE</b>	4
<b>I. INTRODUCTION</b>	4
<b>II. GAZ NATUREL</b>	7
1. Réserves et consommation	7
2. Utilisation du gaz naturel	8
3. Différentes voies de valorisation du gaz naturel (méthane)	9
3.1. Vaporeformage du méthane	10
3.2. Oxydation partielle du méthane	10
3.3. Reformage sec du méthane	11
4. Catalyseurs de la réaction du reformage sec du méthane	11
<b>PARTIE B : GENERALITES SUR LES MATERIAUX POREUX</b>	13
<b>I. INTRODUCTION</b>	13
<b>II. PROPRIETES DES ZEOLITHES</b>	14
1. Sélectivité de forme	14
a. Sélectivité vis-à-vis des réactifs	15
b. Sélectivité vis-à-vis des produits	15
c. Sélectivité vis-à-vis de l'état de transition	16
<b>III. ACIDITE DES ZEOLITHES</b>	17
1. Introduction	17
2. Origine de l'acidité	17
3. Paramètres qui influent sur l'acidité d'une zéolithe	18
a. Structure des zéolithes	18
b. Influence du traitement thermique	18
c. Influence des espèces aluminiques extra- réseau	18
<b>IV. DESCRIPTION D'UNE ZEOLITHE DE TYPE FAUJASITE</b>	19
<b>V. APPLICATIONS DES ZEOLITHES</b>	20
1. Echange ionique	21
2. Adsorption	21
3. Séparation	22
4. Catalyse	22
<b>VI. SOLIDES MESOPOREUX ORGANISES</b>	23
1. Introduction	23
2. Méthode de préparation des matériaux silicates mésoporeux	23
3. Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux	24
Références bibliographiques	25
 <b>Chapitre II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
<b>I. DESCRIPTION DES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES</b>	29
<b>INTRODUCTION</b>	29
1. Analyse chimique	29
2. Technique BET (Brunauer-Emmet-Teller)	29
3. Diffraction des rayons X (DRX)	30
4. Spectroscopie Infra Rouge à transformée de fourier (FTIR)	31

<b>II. DESCRIPTION DU TEST CATALYTIQUE</b>	32
1. <i>Test catalytique</i>	32
2. <i>Méthodologie d'analyse chromatographique</i>	34
a. Analyse qualitative	34
b. Analyse quantitative	36
<b>III. MISE EN OEUVRE DU TEST CATALYTIQUE</b>	36
1. Activation du catalyseur	36
2. Réaction catalytique	36
3. Estimation des compositions des réactifs et produits	37
4. Estimation de l'activité catalytique	37
5. Estimation de la productivité de CO	37
6. Estimation des bilans théoriques des produits carbonés	38
7. Estimation de la sélectivité en gaz de synthèse	38
<b>Références bibliographiques</b>	38

### Chapitre III. PREPARATION ET CARACTERISATION DES CATALYSEURS

<b>INTRODUCTION</b>	39
<b>I. PREPARATION DES CATALYSEURS</b>	39
1. Description du mode opératoire de la préparation des échantillons	40
<b>II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS</b>	42
1. Analyse chimique	42
2. Mesure de la surface spécifique	42
3. Diffraction des rayons X (DRX)	44
a. Etude de l'évolution de la structure cristalline en fonction de la méthode de préparation	44
b. Etude de l'évolution de la structure cristalline en fonction du dopage par Al et La	45
c. <i>Etude de la structure cristalline des solides mésoporeux HMS</i>	46
d. <i>Etude du catalyseur témoin Ni/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	47
4. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	49
a. Influence de la méthode de préparation	50
b. Effet de dopage par aluminium et lanthane	51
c. Etude du solide mésoporeux	52
d. <i>Etude du catalyseur témoin Ni/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	53
<b>Références bibliographiques</b>	55

### Chapitre IV. REACTIVITE CATALYTIQUE

<b>INTRODUCTION</b>	57
<b>I. ETUDE DE LA MISE EN REGIME DES DIFFERENTS CATALYSEURS</b>	57
1. Etude de l'influence de la méthode de préparation sur les performances catalytiques	58
2. Etude de l'effet de la porosité sur les performances catalytiques	60
3. Etude de l'effet de dopage par Al et La sur les performances catalytiques	62
<b>II. ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE DE REACTION</b>	63
1. Etude de l'effet de la méthode de préparation	63
2. Etude de l'effet de dopage par Al et La sur les performances catalytiques	66
3. Etude de l'effet de la porosité et de la structure sur les performances catalytiques	70
<b>Références bibliographiques</b>	72
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	74

# **INTRODUCTION**

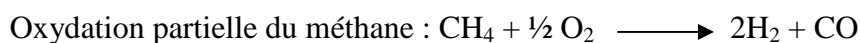
## INTRODUCTION

Les problématiques énergétiques actuelles nous mènent à considérer et à exploiter toutes les sources et tous les vecteurs d'énergie possibles. La confiance en une civilisation reposant uniquement sur le pétrole montre ses limites, tant d'un point de vue économique (prix et disponibilité de la matière première) qu'écologique (rejets de gaz à effet de serre comme le montre la figure-1) ou géopolitique (conflits pour la possession des réserves stratégiques, émergence de nouveaux acteurs : Inde, Chine).

Depuis quelques décennies des voies sont ouvertes vers l'exploitation de sources d'énergie jusqu'ici plus ou moins négligées : le solaire, l'éolien et le gaz naturel.

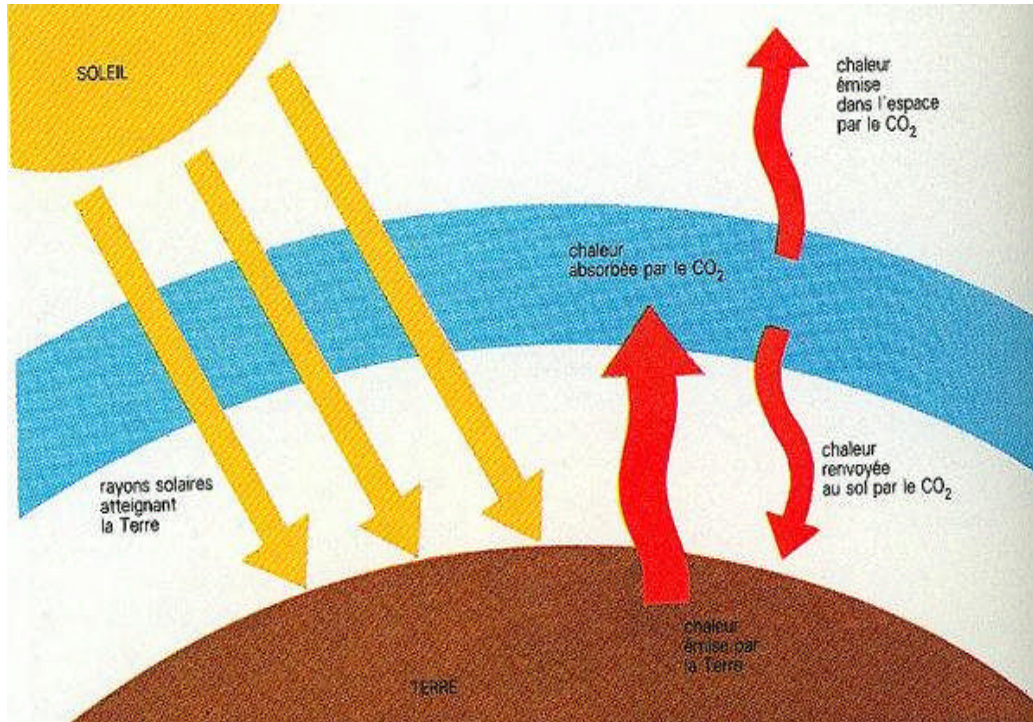
Par ailleurs, la recherche des vecteurs d'énergie non polluante est également à l'ordre du jour, notamment non seulement en vue d'applications aux transports individuels (automobile) et aux objets portables (ordinateurs, baladeurs, téléphones), mais aussi à l'alimentation électrique des habitations. Grâce à son fort potentiel énergétique et économique, à sa disponibilité, le gaz naturel (et les produits qui surviennent via sa valorisation), s'est ainsi présenté comme une alternative extrêmement intéressante aux autres dérivés du pétrole.

Parmi les différentes voies permettant sa valorisation, nous distinguons les principaux procédés :



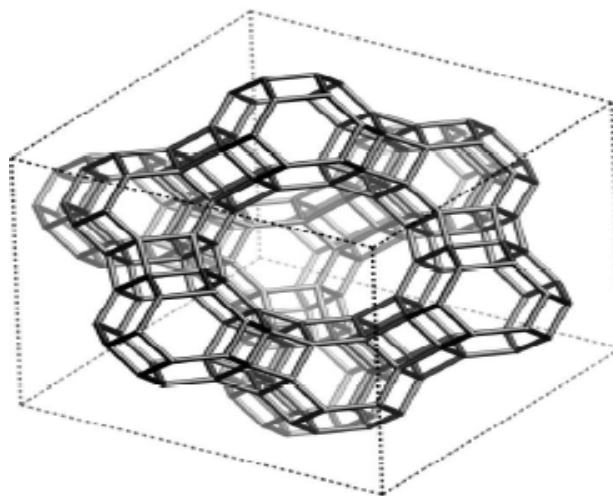
Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à la réaction de reformage sec du méthane. Cette réaction utilise deux gaz à effet de serre par excellence :  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$ .

L'intérêt majeur de cette réaction réside dans la valeur du rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  qui reste proche de l'unité, valeur requise pour la fabrication de l'ammoniac et d'autres applications industrielles méthanol. 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 de reformage sec du méthane.



**Figure 1** : Description de l'effet de serre.

Dans ce contexte, aussi bien énergétique, économique et surtout environnemental, nous nous sommes proposés d'examiner la réaction du dry reforming en présence de matériaux de porosité différentes (les micro et les mésoporeux) : Les zéolithes-ici la faujasite (figure-2) et les HMS. Ainsi, à la base de ces matériaux, nous avons préparé des catalyseurs à base de nickel qui sera introduit dans la zéolithe et d'autres solides supportés (aussi bien sur la zéolithe que sur les solides mésoporeux qui sont les Hexagonal Mesoporous Silicates Materials (HMS)).



**Figure 2** : Représentation de la structure faujasite

Les propriétés de nos échantillons seront analysées par différentes techniques physico-chimiques. Leurs propriétés catalytiques seront révélées en étudiant la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ .

Le mémoire présenté reprend la démarche et la chronologie de cette étude selon plusieurs chapitres qui sont :

- Le premier chapitre constitué une revue bibliographique sur les matériaux poreux (les zéolithes et les HMS), et la réaction du reformage sec du méthane.
  - Le second chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées ainsi que de l'appareillage de test catalytique.
  - Le troisième chapitre traite des différents modes de mise au point de nos solides catalytiques.
  - Le quatrième chapitre expose les résultats des tests catalytiques.
- La conclusion générale présente les points les plus marquants apparus tout au long de ce mémoire.



**Chapitre I**  
**ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

## A. REACTION DE REFORMAGE SEC DU METHANE

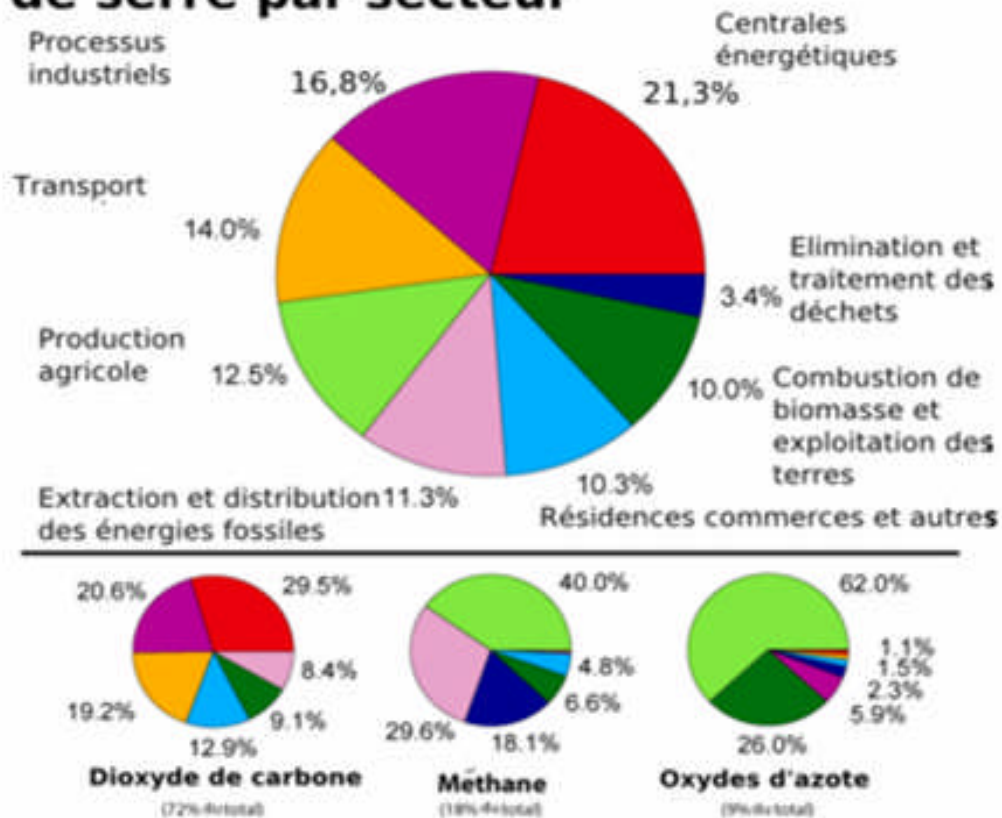
### I. Introduction

L'effet de serre est un phénomène naturel qui conduit au réchauffement de l'atmosphère et de la surface de la planète. Il est dû aux gaz à effet de serre contenus dans l'atmosphère, à savoir principalement les vapeurs d'eau, le dioxyde de carbone, le méthane et les oxydes d'azote. Cependant, même si l'effet de serre a mauvaise réputation dans les médias pour le grand public depuis une dizaine d'années, il est important de noter que c'est ce phénomène qui rend la terre habitable avec des températures modérées. L'effet de serre, principalement, dû à la vapeur d'eau et aux nuages porte la température moyenne de la surface de la terre de  $-18^{\circ}\text{C}$  à  $+15^{\circ}\text{C}$ .

La concentration atmosphérique en gaz à effet de serre, responsable du réchauffement climatique, ne cesse d'augmenter depuis le début de l'ère industrielle. Les hypothèses médianes du groupe international d'experts sur le changement climatique laissent penser que la concentration dans l'atmosphère en  $\text{CO}_2$  risque de doubler avant la fin du siècle. De plus d'autre gaz à effet de serre au pouvoir radiatif supérieur à celui du  $\text{CO}_2$ , principalement le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et l'oxyde nitreux ( $\text{N}_2\text{O}$ ), voient eux aussi leur concentration atmosphérique croître de manière exponentielle. L'utilisation massive de carbone fossile (charbon, pétrole et gaz naturel) mais aussi de vastes changements d'utilisation des sols : déforestation, conversion de prairies en terre arables, en sont les principales origines en Europe. Les écosystèmes terrestres piègent environ 10% des émissions de  $\text{CO}_2$  mais en contre partie ils émettent du  $\text{CH}_4$  et produisent du  $\text{N}_2\text{O}$  comme le montre la figure-3.

C'est ainsi que le protocole de Kyoto (16 mars 1998), entré en vigueur en 2005, s'est donné comme objectif de stabiliser puis de réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) afin de limiter le réchauffement de la terre.

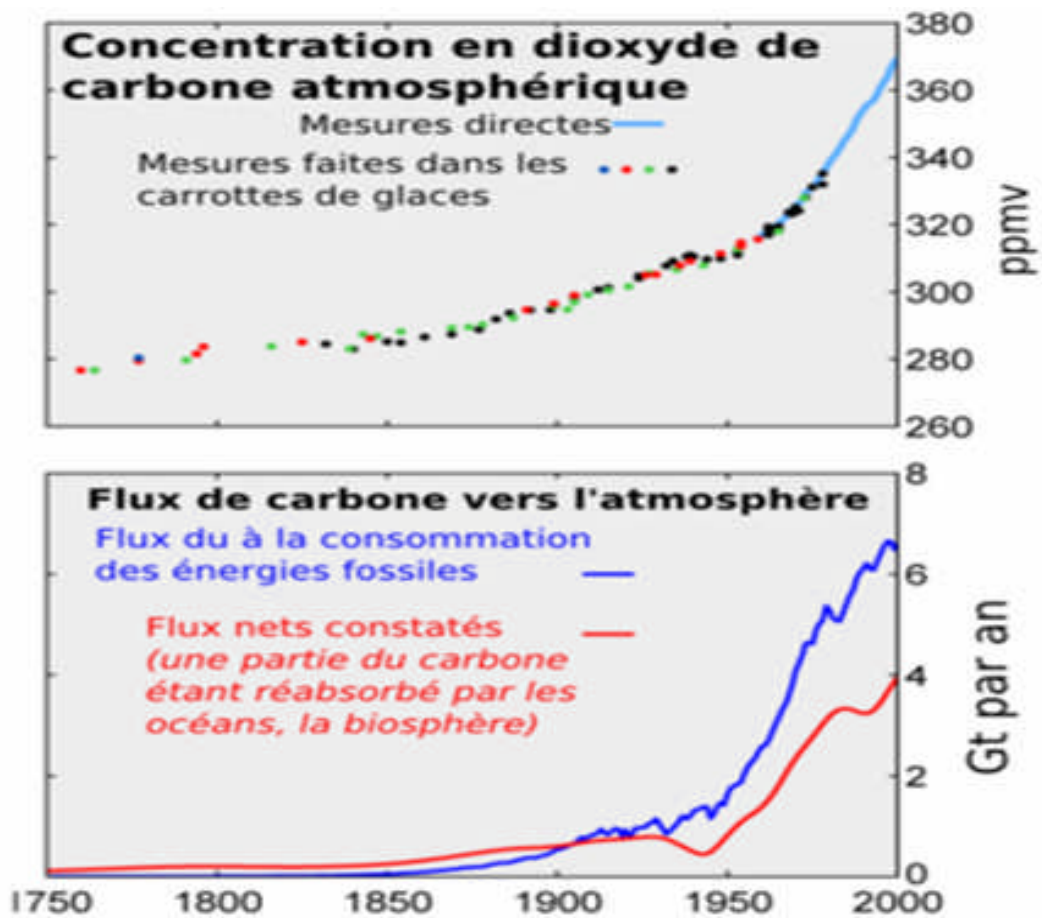
## Emissions annuelles de gaz à effet de serre par secteur



**Figure-3 :** Répartition des émissions de gaz à effet de serre par secteur d'activités (février 2008) [1].

Les émissions de carbone augmentent de manière exponentielle depuis une cinquantaine d'années. Les efforts répétés des différents gouvernements ne semblent pas suffisants de sorte que, l'organisation météorologique mondiale (OMM) a rapporté en 2006, que les concentrations mondiales de CO<sub>2</sub> sont loin de diminuer, mais atteignent au contraire, de nouveaux records en dépit du protocole de Kyoto, de sorte qu'en 2005 il a été constaté que la teneur moyenne de l'atmosphère en CO<sub>2</sub> était de 379,1 ppm 0,5% de plus qu'en 2004 et 2,9% de plus qu'en 1993.

La concentration en protoxyde d'azote a également augmenté passant à 319,2 ppm (0,2% de plus qu'en 2004 et 2,5% de plus depuis 1993 !).



**Figure-4 :** Evolution de concentration en CO<sub>2</sub> atmosphérique et flux de carbone vers l'atmosphère durant les 250 dernières années (Consulté le février 2008) [1].

Le développement des pays émergents (Chine, Inde, Brésil,..) conduit également à une augmentation des émissions de GES. C'est ainsi qu'en 2007, la Chine aurait dépassé les Etats-Unis dans le cas des émissions de gaz à effet de serre.

Devant ces menaces, de nombreuses conventions et protocoles sur l'environnement ont été ratifiées par de nombreux pays. Tous ont pour objectif de réduire et de stabiliser les émissions de substances polluantes en particulier le dioxyde de carbone. Le protocole de Kyoto prévoit une diminution des émissions pendant la période 2008-2012 par rapport au niveau atteint en 1990.

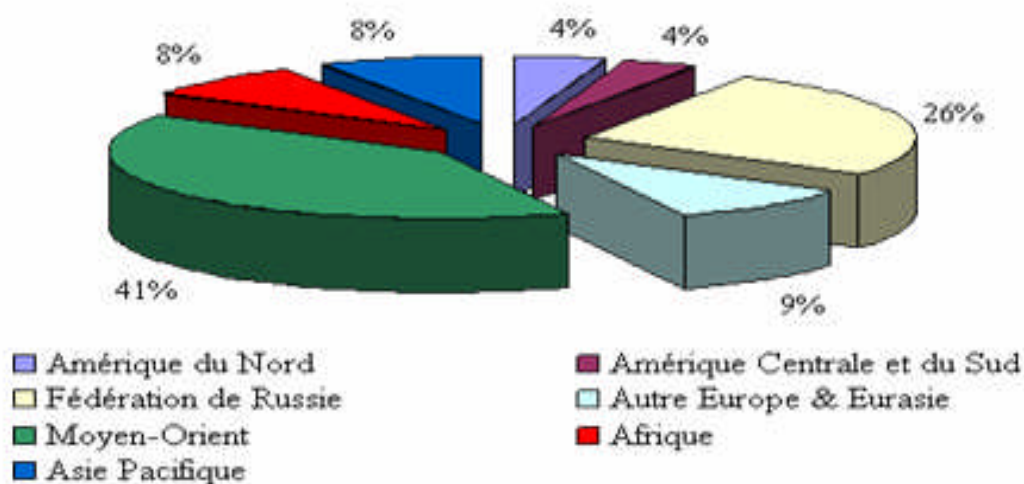
## II. Le gaz naturel

### 1. Réserves et consommation

Le gaz naturel se compose majoritairement de méthane et est utilisé comme source d'énergie au troisième rang mondial derrière les autres énergies fossiles (pétrole et charbon), malgré des réserves très abondantes.

Ses réserves mondiales prouvées du gaz naturel ont doublé plus qu'au cours des vingt dernières années et ont atteint en 2000, 150.19 trillions ( $10^{15}$ ) de mètres cubes [2]. On estime qu'une quantité significative de gaz naturel reste encore à découvrir et que les réserves mondiales en gaz naturel excèderaient très probablement celles conjuguées du charbon et du pétrole.

La répartition géographique du gaz naturel est présentée sur la figure 5. La plupart des gisements de méthane se trouvent dans des régions éloignées des complexes industriels et souvent en pleine mer. Des pipelines ne sont pas toujours disponibles pour transporter ce gaz vers les marchés potentiels. La liquéfaction pour le transport maritime est très coûteuse. C'est pourquoi, près de 11% de ce gaz est réinjecté dans les gisements et 4% brûlé [3].

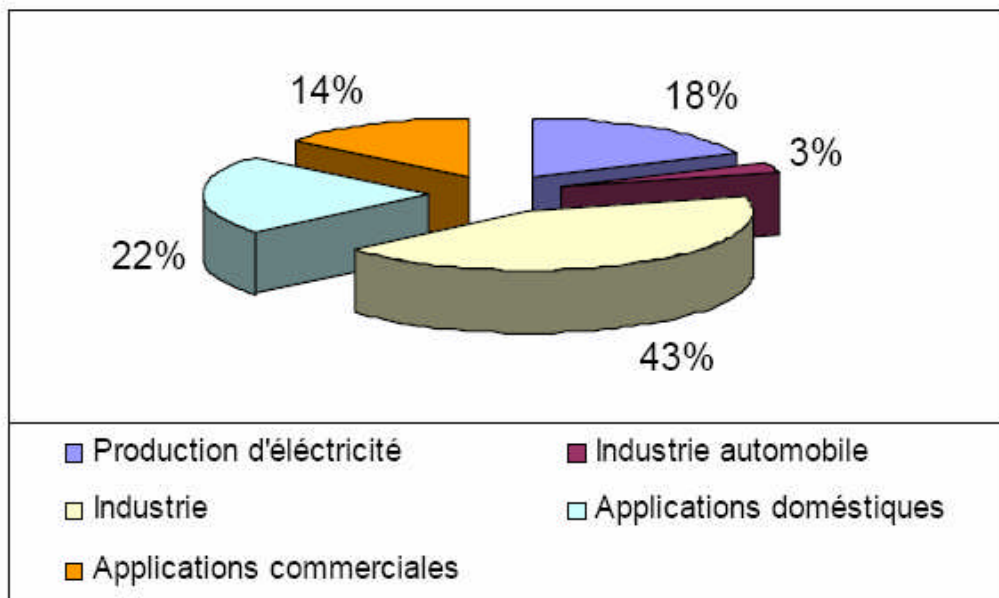


**Figure-5** : Répartition des réserves du gaz naturel en 2006 [4].

## 2. Utilisation du gaz naturel

Le gaz naturel est la source d'énergie fossile dont l'utilisation a connu la plus forte progression depuis les années 70. En effet, elle représente aujourd'hui le cinquième de la consommation énergétique mondiale et est considérée comme le combustible fossile du siècle, comme l'était le pétrole le siècle précédent et le charbon il y a deux siècles. R.A. Hefner III prévoit que le méthane, avec l'hydrogène, représenteraient 75% de la production énergétique mondiale en 2090.

A l'heure actuelle, le gaz naturel est essentiellement utilisé comme source de chauffage et d'électricité [5]. Les perspectives de développement de son utilisation dans L'industrie automobile sont importantes. Le gaz naturel pourrait être utilisé directement comme carburant pour les véhicules automobiles ou indirectement dans les piles à combustibles comme le rapporte la figure-4 [6].



**Figure-6** : Secteur d'utilisation du gaz naturel en 2005 [6].

Ainsi, la stratégie d'utilisation du méthane dépend de son coût, de sa localisation, du besoin des produits dérivés du méthane, de la stabilité politique, économique de la région et d'autres facteurs encore [7]. Le méthane est la partie importante du gaz associé de l'exploitation du pétrole brut et il doit être éliminé du pétrole brut avant sa commercialisation. Dans ce cas, le méthane n'est pas cher mais l'investissement et le coût opératoire nécessaire à l'utilisation de

ce méthane sont très élevés. L'utilisation intensive de cette source pourrait exiger sa conversion en des composés de faible volume et plus valorisables comme le méthanol et le formaldéhyde ou l'éthylène.

### 3. Les différentes voies de valorisation du gaz naturel (méthane)

La transformation directe du méthane en produits de base pour l'industrie pétrochimique a fait l'objet de nombreux travaux de recherches ces deux dernières décennies. Les résultats obtenus sont encore insuffisants pour concurrencer les produits issus du pétrole. C'est ainsi qu'un rendement ne dépassant pas 30% est obtenu dans le cas du couplage oxydant du méthane en éthylène [8], de même dans le cas de la transformation directe du méthane en méthanol et en formaldéhyde [9].

Le méthane est largement valorisé dans les procédés industriels qui permettent la production des cyanures d'hydrogène à partir du méthane et de l'ammoniac ou de l'ammoniac par pyrolyse de l'éthylène [10]. Cependant, ces procédés nécessitent des conditions de travail très sévères.

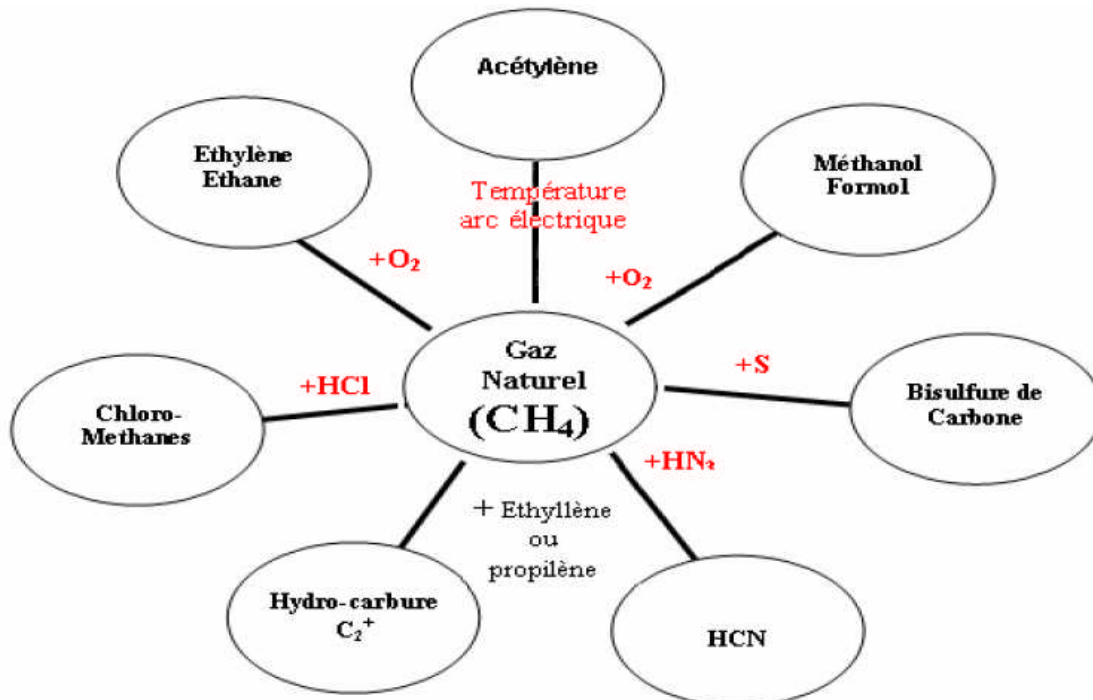


Figure -7 : Différentes voies de conversion directe de méthane [11].

Actuellement la seule voie économiquement intéressante pour la valorisation du méthane, passe par la formation du gaz de synthèse ( $H_2 + CO$ ) dont différents procédés sont résumés dans le tableau -1 [12]. Il peut être obtenu (le gaz de synthèse) par vaporeformage, reformage à sec du méthane ou par décomposition du méthanol [13,14]. Le procédé le mieux maîtrisé et qui est utilisé dans l'industrie, pour la production de l'hydrogène et du gaz de synthèse est le vaporeformage du méthane.

**Tableau-1** : Procédés de production du gaz de synthèse.

Procédé	Réaction	$\Delta H_{25^\circ C}(\text{KJ/mol})$	Application industrielle
Vaporeformage	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206	Production de $H_2$ ou de gaz de synthèse
$CO_2$ -reformage	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	247	Production de $H_2$ ou de gaz de synthèse
Vaporeformage du méthanol	$CH_3OH + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3H_2$	49	Production de $H_2$
Oxy-reformage du méthanol	$CH_3OH + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	-192	Production de $H_2$
Oxy-reformage	$CH_4 + 1/2O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	-36	Production de $H_2$ ou de gaz de synthèse

Ainsi, le gaz de synthèse est produit en exploitant le méthane, principal constituant du gaz naturel, via 3 grands procédés catalytiques :

### 3.1. Vaporeformage du méthane.

La méthode la plus utilisée pour la production du gaz de synthèse est le reformage à la vapeur d'eau. Cette réaction est fortement endothermique. Bien que les catalyseurs et les conditions opératoires soient sans cesse améliorés afin d'atteindre de meilleures performances, cette méthode souffre de certains inconvénients. En effet, elle coûte relativement chère à cause du fort caractère endothermique de la réaction qui implique une grande consommation d'énergie. De plus, le rapport  $H_2/CO$  est trop élevé (proche de 3) pour permettre son application dans certains procédés industriels en aval, comme la synthèse de Fischer-Tropsch [15, 16].

### 3.2. Oxydation partielle du méthane.

La réaction d'oxydation partielle du méthane constitue une voie de production du gaz de synthèse. Les premiers travaux de recherche, effectués sur cette réaction, ont commencé vers 1946 [17]. Cette réaction est exothermique [18].



En plus de son exothermicité, l'oxydation partielle du méthane présente de nombreux avantages car, elle conduit à un gaz de synthèse avec un rapport H<sub>2</sub>/CO compris entre 1.5 et 2. Ce rapport est celui qui convient le plus à de nombreux processus chimiques tels que : La synthèse du méthanol et la synthèse de Fischer-Tropsch. Cependant, cette réaction se trouve en compétition avec la réaction d'oxydation totale du méthane. Seule la stœchiométrie des réactifs permettra donc d'orienter l'équilibre vers l'oxydation partielle ou l'oxydation totale.

### 3.3. Reformage sec du méthane.

Dans le cas de cette réaction, la vapeur d'eau utilisée dans le vaporeformage est remplacée par le dioxyde de carbone. Cette réaction est tout aussi endothermique et présente un intérêt particulier en entraînant la diminution dans l'atmosphère, de la concentration de deux gaz, à effet de serre par excellence : CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> (Eq.1).



Elle est utilisée ainsi avec la méthanation du monoxyde de carbone dans le stockage et le transport de l'énergie solaire vers d'autres centres d'utilisation via le concept TCHP (Thermochemical heat pipe) [19]. Industrielle cette réaction est intéressante puisqu'elle permet d'obtenir un rapport H<sub>2</sub>/CO proche de l'unité, valeur idéale pour la synthèse de Fischer-tropsch [20]. Par ailleurs, la réaction de reformage sec du méthane est une réaction dont la sélectivité et la productibilité dépendent fortement de la nature des catalyseurs utilisés.

### 4. Catalyseurs de la réaction du reformage sec du méthane.

Les catalyseurs les plus couramment utilisés dans le reformage sec du méthane sont généralement à base de nickel et de métaux nobles [21-27]. Les catalyseurs à base de nickel sont performants mais sont aussi sensibles au dépôt de carbone. Leur stabilité semble dépendre remarquablement aussi bien du caractère acido-basique que de la composition chimique du catalyseur [28].

L'activité et le cokage des catalyseurs à base de nickel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont fortement influencés par d'éventuels dopages par d'autres métaux de transition. Ainsi, le catalyseur classique Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifié par des ajouts métalliques Fe, Ce, Co, Cu, trouve ses performances catalytiques modifiées et parfois même améliorées comme c'est le cas du solide Ni-Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [21].

Par ailleurs, 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 présente plusieurs avantages, ainsi, il facilite la formation de fines particules métalliques, permettant une meilleure dispersion de la phase active et de ce fait offre une grande surface catalytique.

Ainsi, dans le cas de catalyseurs à base de rhodium, il a été montré que les ajouts  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{MgO}$  augmentent l'activité catalytique du catalyseur de base  $\text{Rh/SiO}_2$  en activant la dissociation du dioxyde de carbone [29]. D'autre part, le Co déposé sur la silice constitue un système catalytique remarquable. L'ensemble de ces études a mis en relief, l'importance de l'interaction entre le métal et le support et l'aptitude de la phase active à être réduite plus ou moins facilement pendant l'acte catalytique [30].

Dans ce même contexte, la littérature a rapporté que les zéolithes sont aussi utilisées comme supports pour la réaction du reformage sec du méthane [31-33]. 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 [34,35].

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 [36]. Bhat et Sachtler [37] ont examiné des catalyseurs à base de Rh introduit dans une zéolithe NaY et obtiennent ainsi des catalyseurs performants d'un point de vue activité, sélectivité et stabilité et ont conclu que ces performances dépendent du caractère acido-basique des catalyseurs.

De même Crisafulli et al. [38] ont comparé des supports zéolithique (ZSM-5) à un support classique  $\text{SiO}_2$  et ont constaté que quand le nickel est déposé sur  $\text{SiO}_2$ , il donne de meilleurs résultats en terme d'activité et de stabilité. Cependant, le Rh déposé sur  $\text{SiO}_2$  présente une plus faible activité que lorsqu'il est supporté sur ZSM-5.

Dans le même contexte de la diversification des systèmes catalytiques, Jeong et al. [39] ont étudié une série de catalyseurs Ni/HY Modifiés par Mg, Mn, K, et Ca. Ils ont constaté que le catalyseur Ni-Mg/HY a montré de très grandes performances catalytiques (stabilité et activité), dans une autre étude [40]. Le Ni/USY est utilisé souvent pour cette réaction et présente des performances catalytiques remarquables.

Dans le même contexte, Le nickel est utilisé comme catalyseur supporté sur la zéolithe, ce dernier est testé dans la réaction de reformage sec du méthane .Il a été étudié par Chang et al [41]. D'autre part, Cheng et al [42], ont préparé et caractérisé le catalyseur classique  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ce dernier a été testé dans la réaction  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ . Ils ont abouti à des meilleures performances catalytiques.

Récemment, il a été rapporté que la zircone est utilisée comme support pour les particules de Ni et Pt dans la réaction de reformage sec du méthane [43,44]. Il a conduit à une meilleure

résistance au dépôt de carbone. De même, de nombreux groupes de chercheurs ont focalisé leur attention sur les alcalino-terreux et métal-oxyde comme MgO, CaO et BaO, comme supports catalytiques [45,46].

Crisafulli [38] a aussi examiné l'effet de l'ajout de Ru et Pt sur un catalyseur classique à base de silice Ni/SiO<sub>2</sub>. Il a constaté un effet bénéfique de ces ajouts sur les performances catalytiques aussi bien d'un point de vue activité que stabilité. Ainsi, d'une manière générale, il a montré que les catalyseurs bimétalliques exhibent des performances catalytiques supérieures à celles des solides monométalliques [47,48].

Dans ce même contexte, il a été reporté, que le catalyseur Ni-Ti-Al composé xérogel calciné à 500°C, présente une surface spécifique importante ainsi que de fortes conversions en gaz de synthèse [49].

D'autres parts, A. Kaengsilalai [50] a comparé dans ses travaux un catalyseur de type zéolithe Ni/KH à un catalyseur classique supporté sur l'alumine et clinoptilolite. Il a observé et conclu la séquence décroissante (en termes de performances catalytiques) suivante : Ni/KH > Ni/alumine > Ni/clinoptilolite.

Halliche et al. [51] ont examiné une série de catalyseurs à base de Ni introduit dans des zéolithes HZSM-5 et USY et Mordenite, préparés par la méthode de l'échange ionique. Ils ont constaté que le solide à base de la zéolithe USY (NiUSY) conduit à de meilleures performances d'un point de vue activité et stabilité. Récemment, D. Liu [52] a sélectionné une série de matériaux mésoporeux à base de nickel (Ni-MCM-41) qui a été testé dans la réaction de reformage sec du méthane. Il a été montré essentiellement lors de cette étude, l'intérêt d'utiliser des solides mésoporeux en réaction de reformage sec du méthane.

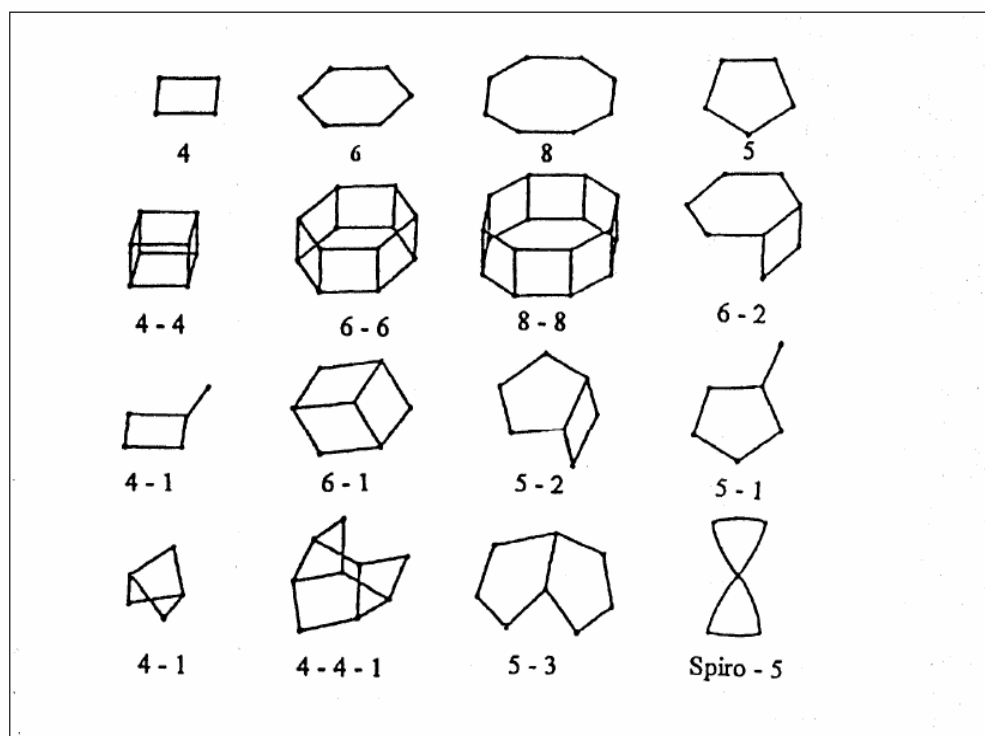
Dans ce même cadre de matériaux mésoporeux, les travaux de Bachari et al. [53] ont montré que les solides mésoporeux à base de fer (Fe-HMS) étaient très peu actifs et sélectifs en réaction de reformage sec du méthane.

## B. GENERALITES SUR LES MATERIAUX POREUX

### I. Introduction

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins dont la formule chimique est : H<sub>x</sub> (AlO)<sub>x</sub> (SiO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>. Les zéolithes sont donc des polymères inorganiques cristallins qui consistent en un réseau tridimensionnel de tétraèdres TO<sub>4</sub> (T = Si, Al) reliés exclusivement par leurs sommets O<sup>2-</sup>. Les enchaînements se développent pour former une charpente dont la topologie est spécifique à chaque type de zéolithe [54,55]. La présence de Al<sup>3+</sup> dans une structure de Si<sup>4+</sup>, 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 a proposé une classification rationnelle des zéolithes sur la base d'unités secondaires de construction (S.B.U) [54]. La Figure-8 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, 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.



**Figure-8 :** Unités secondaires de construction (S.B.U.)

## II. Propriétés des zéolithes

### 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. Elle est à l'origine d'une

sélectivité particulière : sélectivité de forme [56,57]. 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 (Figure-9). 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) [55-58] ou valorisation des produits de synthèse Fischer- Tropsch [58,59]. Les réactifs linéaires sont convertis à l'exception des réactifs branchés.

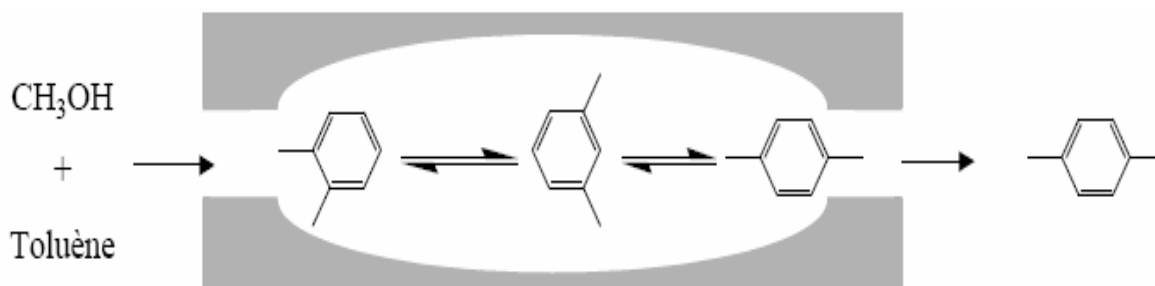


**Figure-9** : Sélectivité vis-à-vis des réactifs

#### 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 (Figure-10). 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 sur des zéolithes à canaux, de dimensions adéquates pour lesquelles l'isomère para- est formé sélectivement [59-61]. C'est aussi le cas de la prévention du cokage à l'intérieur de la zéolithe à moyens pores telle que la ZSM-5 dans les réactions de conversion du méthanol et d'aromatisation des alcanes [61-64].

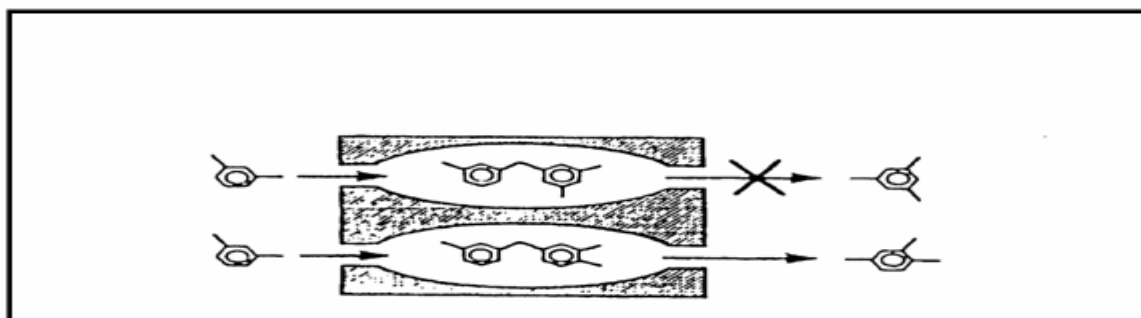


**Figure-10** : Sélectivité vis-à-vis des produits

### c. Sélectivité vis-à-vis de l'état de transition

Si l'espèce intermédiaire de la réaction est trop volumineuse (Figure-11), 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 biomoléculaire 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 biomoléculaires. 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.



**Figure-11** : Sélectivité vis-à-vis de l'état de transition

### III. Acidité des zéolithes

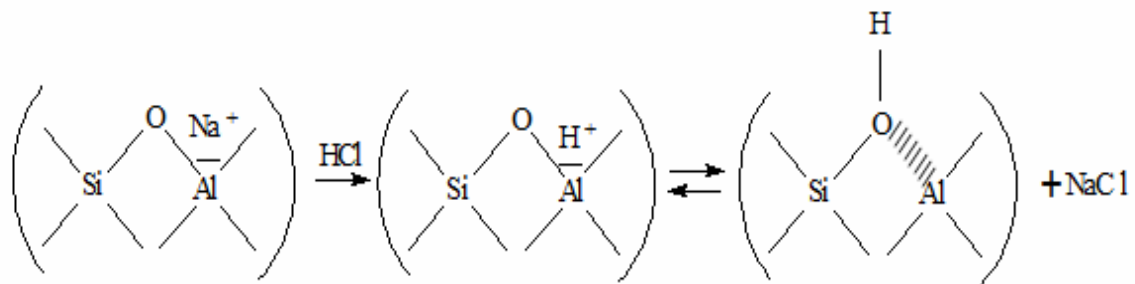
#### 1. Introduction

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 différents 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  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  liés par leurs sommets  $\text{O}^{2-}$ . Chaque  $\text{AlO}_4$  porte une charge négative en excès qui doit être neutralisée par un ion positif monovalent ou de valence plus élevée.

#### 2. L'origine de l'acidité

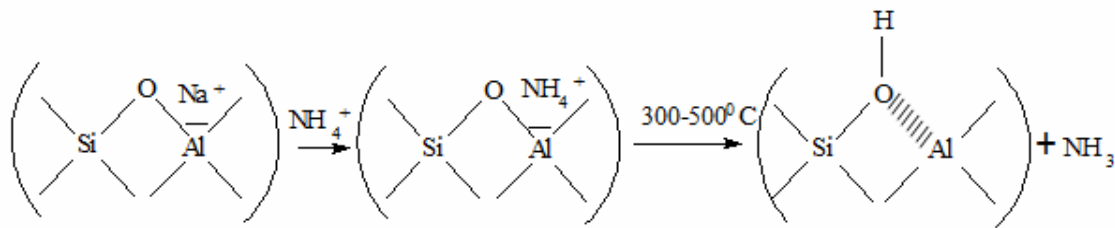
Les zéolithes sont souvent obtenues sous leur forme sodique. L'ion  $\text{Na}^+$  peut être remplacé par d'autres cations, y compris le proton. L'acidité est introduite dans ces solides par différentes méthodes :

-L'échange de cations alcalins par des ions  $\text{H}^+$  provenant d'un acide minéral comme  $\text{HCl}$  (schéma-1).



**Schéma-1** : Echange de cations alcalins par des ions  $\text{H}^+$ .

- L'échange des cations alcalins par des ions ammonium suivi d'une décomposition à une température appropriée (schéma-2).



**Schéma-2** : Echange des cations alcalins par des ions ammonium.

### 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, les traitements thermiques ou encore la présence d'espèces aluminiques extra- réticulaires.

#### a. Structure des zéolithes

Elle semble influencer l'acidité, et par conséquent l'activité catalytique, bien que cette influence soit difficile à isoler. Ces différences d'activités sont en général vues comme une indication de la force relative des sites acides. Ainsi, la force d'acidité des zéolithes du type Mordenite ou ZSM-5 semble être supérieure à celle des zéolithes de type Faujasite.

#### b. 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  $\text{NH}_4^+$ . 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.

#### c. Influence des espèces aluminiques extra- réseau

Des espèces aluminiques extra- réticulaires peuvent être formées 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 [65,66].



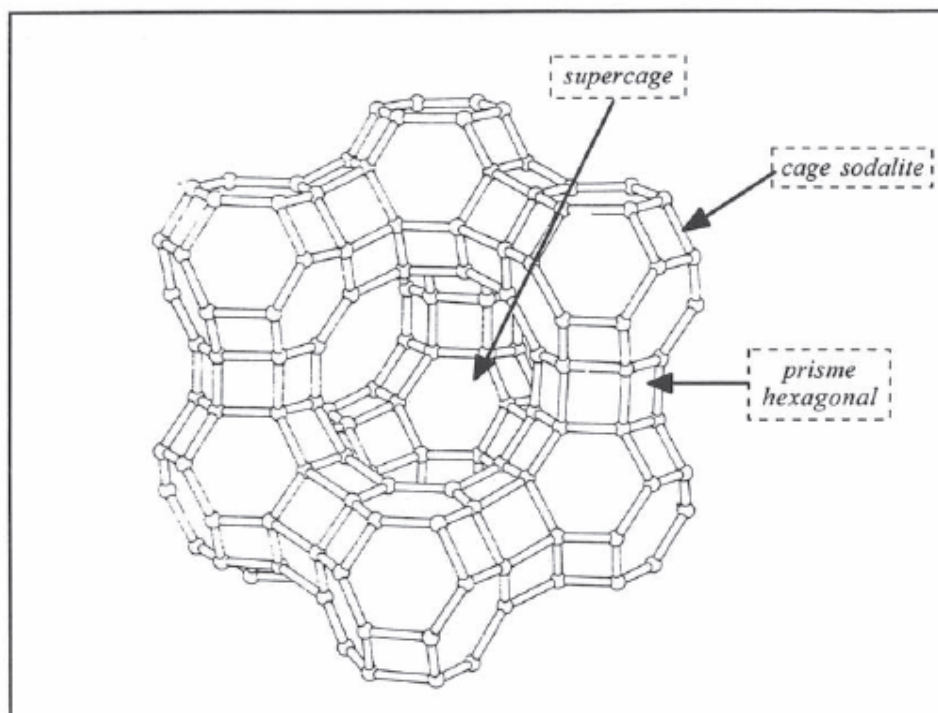
#### IV. Description d'une zéolithe de type Faujasite

Les zéolithes de type Faujasite sont des aluminosilicates hydratés de composition  $M_{x/n} (AlO_2)_x (SiO_2)_y$  où M est le cation échangeable de valence n et  $x + y = 192$ .

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 sodalites sont reliées entre elles par des prismes hexagonaux 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 -12).



**Figure-12 : 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. Les cations sont en général des alcalins, des 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.
- 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.

#### ➤ Les zéolithes HY stabilisées

Kerr et al. [67] 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 1000 °C). 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 [68-70]. La désalumination de la charpente cristalline se traduit par une contraction de la maille élémentaire ce qui conduirait à l'augmentation du rapport Si / Al du réseau [69,71]. La quantité d'espèces aluminiques extra-réseau est considérée comme un facteur important pouvant influencer l'activité catalytique des zéolithes.

#### V. Applications des zéolithes

De nombreux procédés technologiques sont basés sur les propriétés remarquables des matériaux zéolitiques : microporosité, l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de leur surface, le caractère échangeable de leurs cations de compensation et leur acidité. La surface spécifique des zéolithes peut s'élever à quelques centaines de  $m^2/g$  et leur volume microporeux à  $0,5 \text{ cm}^3/g$ . Leur stabilité thermique peut aller jusqu'à 1000°C. Ainsi un nombre sans cesse croissant de brevets revendiquent l'emploi de zéolithes dans une multitude d'applications dans les domaines principaux de l'adsorption sélective, de l'échange ionique et de la catalyse.

Dans ce dernier secteur, elles sont utilisées pour leur propriété acido-basique et/ou rédox et de sélectivité moléculaire de forme, alliées à leur stabilité thermique et à leur capacité de régénération. Ainsi, les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées. Nous citerons quelques cas dans les paragraphes ci-dessous.

### 1. L'échange ionique

La substitution d'un ion  $\text{Si}^{+4}$  par un ion  $\text{Al}^{+3}$  dans la charpente d'une zéolithe crée une charge négative qui doit être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux, ammonium  $\text{NH}_4^+$ , ammonium quaternaire ( $\text{R}_4 \text{N}^+$ )). Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions d'une zéolithe. Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange, de sorte que, plus la zéolithe est riche en aluminium, plus la capacité d'échange en cations est grande. Il en résulte que les zéolithes trouvent beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement. Elles interviennent principalement comme adoucisseurs d'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium de la zéolithe.

Elles sont aussi, utilisées dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants.

### 2. L'adsorption

Les zéolithes font partie de la classe des adsorbants microporeux, elles présentent des caractéristiques qui leur sont propres telles que : Des fenêtres d'accès à la microporosité de dimension constante et uniforme, la possibilité de modifier l'hydrophobicité en fonction du rapport  $\text{Si} / \text{Al}$ , en faisant varier le rapport  $\text{Si} / \text{Al}$  des zéolithes. L'hydrophobicité varie, ce qui permet d'augmenter ou de diminuer la capacité d'adsorption des molécules organiques. Plus le rapport  $\text{Si} / \text{Al}$  est grand, plus la zéolithe peut adsorber des molécules hydrophobes et inversement, plus le rapport  $\text{Si} / \text{Al}$  est petit, plus la zéolithe présente une affinité envers les molécules hydrophiles.

De plus, elles possèdent un grand volume poreux. La présence de pores de taille fixe détermine la sélectivité à l'entrée des pores et aussi au niveau des cages internes lorsqu'elles sont présentes. Ces propriétés d'adsorption sont utilisées dans la déshydratation et la purification de gaz et de liquides (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages, élimination de  $\text{H}_2\text{S}$  des fumées d'usines, élimination des produits sulfurés présentent dans certaines fractions pétrolières). Les zéolithes les plus utilisées sont : Na-X (FAU), Na-A (LTA), Ca-A (LTA) [72].

### 3. La séparation

Les propriétés de séparation des zéolithes sont beaucoup utilisées en pétrochimie pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés utilisés, le plus connu est la séparation des n-paraffines dans un mélange contenant des n et iso-paraffines sur la zéolithe 5A (LTA) [72]. La zéolithe Ca-A (LTA) est capable de séparer un mélange de n-hexane et 3-méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para et méta xylène sur la zéolithe HZSM-5 (MFI). La séparation de l'azote et l'oxygène de l'air sur la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si /Al= 1, code structural FAU) est aussi un procédé important.

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant [73].

### 4. La catalyse

L'utilisation des zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans leur microporosité (zéolithes protonées). La taille des pores est aussi un facteur important puisque la formation d'un produit dont le diamètre est en adéquation avec celui des pores de la zéolithe, réduit le pourcentage de produits non désirés.

Le pouvoir catalytique peut être modifié par l'ajout de matériaux nobles à l'intérieur des pores pour conduire à des catalyseurs bifonctionnels. Dans ce cas, la partie métallique joue un rôle dans les réactions d'hydrogénation-déhydrogénation et la partie zéolithique dans les réactions catalytiques acides. Parmi toutes les zéolithes existantes, qu'elles soient naturelles ou synthétiques, seul un petit nombre est utilisé en catalyse au niveau industriel. On peut citer par exemple les zéolithes de type structural **FAU, BEA, MOR, MFI, FER, LTL**.

**Tableau-2 :** Zéolithes entrant en jeu dans les procédés de raffinage en pétrochimie et dans quelques autres procédés.

Application	Catalyseurs
Craquage	(USY-Ultra Stable Y zéolite (FAU))
Alkylation	( ZSM-5 (MFI),Mordenite (MOR))
Reformage (d'octane) amélioration de l'indice	ZSM-5
Isomérisation	(ZSM-5 (MFI), Ferrierite (FER))
Conversion méthanol-essence(MTG)	(ZSM-5 (MFI))
Catalyse rédox (oxydation du phénol)	(TS-1(MFI))

## VI. Les solides mésoporeux organisés

### 1. Introduction

Dans le travail que nous présentons dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes attelés à comparer l'effet de la porosité des matériaux en réaction de reformage sec du méthane. Ainsi, nous avons comparé les solides microporeux (zéolithes) aux solides mésoporeux qui sont ici les Hexagonal Mesoporous Silicates Materials («HMS»).

La première synthèse de ces matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1971 [74]. Cependant, à cause d'un manque de techniques d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommé kanémitte possédant des couches de silices lamellaires [75]. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées. En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont ouvert un nouvel axe de la recherche en chimie des matériaux en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux [76,77]. Depuis, le développement de matériaux poreux à grande surface spécifique est devenu un domaine de recherche très actif en regard des applications potentielles de ceux-ci. Beck et collaborateurs ont synthétisé une nouvelle famille d'aluminosilicates mésoporeux nommée M41S. L'emploi du procédé sol-gel permet une multiplication des synthèses, ainsi de légères modifications des conditions de synthèse ou des réactifs permettent de faire varier la composition chimique, le diamètre des pores compris entre 2 et 10 nm ainsi que l'organisation spatiale du matériau. Les solides les plus connus de cette famille sont les siliciques MCM-41 (MCM pour «Mobil Composition Of Matter »), dont les pores sont agencés de façon hexagonale 2D à l'instar des nids d'abeille (le groupe d'espace correspondant est P6mm) [76,78].

### 2. Méthode de préparation des matériaux silicates mésoporeux

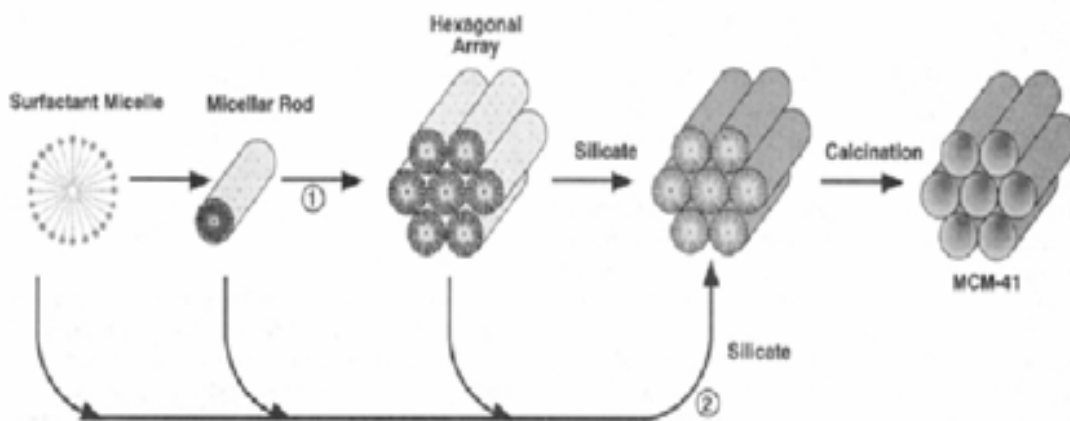
Les premiers solides mésostructurés décrits par le groupe Mobil sont obtenus par synthèse hydrothermale, à partir de gels silicatés ou aluminosilicatés, en présence de solutions alcaline d'alkyl ammonium quaternaire de type  $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$  [76]. Le tensioactif le plus couramment utilisé est l'ion cétyltriméthylammonium (en abrégé CTAB), soit  $C_{16}TMA^+X^-$ ,

Ou  $X^- = OH^-, Cl^-, Br^-$ . Le traitement hydrothermal s'effectue généralement en autoclave ou en récipient en Téflon fermé, à des températures comprises entre 70 et 150°C, pour des durées de chauffage variant d'un à plusieurs jours.

Le tensioactif (ou surfactant) est composé d'une tête hydrophile (sels d'ammonium, fonction acide ou alcool, groupement ionique tels que les sulfonates ou phosphates) et d'une chaîne carbonée hydrophobe. Dans la synthèse originelle des silices de la famille M41S, les espèces inorganiques (I) sont chargées négativement et molécules organiques tensioactives (S) positivement, définissant ainsi le mode de synthèse ( $S^+I^-$ ).

### 3. Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux

Le mécanisme LCT (Liquid Crystal Templating) propose qu'une phase cristal-liquide entraîne la formation de silice mésoporeuse. Le point important est que les micelles, et non les molécules isolées, agissent en tant que précurseurs à la formation de la mésostructure. Le produit obtenu possède un squelette silicaté vide. La condensation du silicate n'est pas le facteur dominant dans la formation de la structure mésoporeuse. La Figure -13 montre deux possibles voies d'obtention de MCM-41 : (1) la mésophase liquide est formée avant l'addition des espèces silicatées ; (2) le silicate influence la formation de cette phase cristal-liquide.



**Figure-13 :** Modèle schématique du mécanisme de formation de MCM-41 [79].

La découverte des matériaux de la famille M41S a donc constitué le point de lancement de nombreuses études sur la synthèse de matériaux mésostructurés étendant ainsi le concept de

gabarit supramoléculaire. Un grand nombre de facteurs peut influencer sur la structure de matériau finalement obtenu. Par exemple, Tanev et al [80,81], ont proposé la synthèse de silices mésostructurées à température ambiante à l'aide d'un tensioactif neutre ( $S^0I^0$ ). Dans ce cas, le structurant n'est pas une amine quaternaire mais une amine primaire et l'assemblage se fait par liaisons hydrogène entre les amines primaires et le précurseur inorganique neutre. Le mécanisme ( $S^0I^0$ ) a été conçu pour préparer les molécules mésoporeuses qui sont basées sur les liaisons hydrogènes entre l'amine primaire ( $S^0$ ) et le précurseur inorganique neutre ( $I^0$ ), le mécanisme permet de distinguer un sous ensemble de tamis moléculaires hexagonales [81]. Ces matériaux dénommés Hexagonal Mesoporous Silica (HMS) possèdent un réseau de canaux mieux structurés que celui des MCM-41 [53].

Comparés aux MCM-41, les HMS ont une grande surface spécifique (jusqu'à 1000 m<sup>2</sup>/g et même plus), une taille de pores uniforme, une stabilité thermique très élevée (jusqu'à 1073 K) et une grande capacité d'adsorption pour les hydrocarbures.

Ces caractéristiques étendent leurs applications dans le domaine de la catalyse tamis moléculaire et supports [81]. Ils possèdent aussi des parois très épaisses et une large texture mésoporeuse. Ces propriétés se distinguent de celles des MCM-41 et fournissent une meilleure diffusion des produits dans les canaux [82]. Un autre avantage de ces matériaux est que la phase organique peut être totalement éliminée par extraction dans l'éthanol [53].

Les applications de ces matériaux sont très nombreuses et ont fait l'objet de nombreux travaux grâce à leurs propriétés physico-chimiques aussi bien dans le domaine de la catalyse acide que redox (une grande surface spécifique et une bonne stabilité thermique, composition et acidité variables). Ces propriétés expliquent leur diverses applications dans l'industrie moderne, la pétrochimie (Raffinage du pétrole), l'agrochimie en passant par les détergents et la purification de l'eau et aussi dans l'adsorption et la séparation des molécules organiques ou biologiques.

### Références bibliographiques

- [1]- [www.afh2org](http://www.afh2org).
- [2]- United Nations Conférence on Trade and Development, <http://www.ro.unctad.org>.
- [3]- J.A.Lercher, J.H.Bitter, A.G.Steghuis, J.G.Van ommen, K.Seshan, Environ.Catal. Imperial College Press.London 1999 p.
- [4]- Statistical review of world energy, [http:// www. bpamoco.com/ world energy /](http://www.bpamoco.com/world%20energy/), (2007).
- [5]- E.Alvarez-Ayuso, H.W.Nugteren, Wat Res.99 (2001)2534.

- [6]- Statistical review of world energy, <http://www.bpamoco.com/world> energy/ (juin 2005).
- [7]- L.H.Lunsford, Catal. Today, 63(2000)165.
- [8]- J.H.Lunsford, Angew.Chem, Int.Ed.Eng 1, 34(1995)970.
- [9]- H.D.S.Gesser, N.R.Hunter et C.B.Prakash, Chem, Rev, 85(1985) 235.
- [10]- P.J.Leroux et M. Mathieu, chem.Eng.Prog, 57(1961) 54.
- [11]- H.Provendier, Thèse de doctorat, ULP (stras bourg) France, 1999.
- [12]- A.P.E.York, T.Viao ET M.L.H.Green, Top Catal, 22(2003) 345.
- [13]- Y.Lium, T.Hayakawa, T.Ishii, M.Kumagai, H.Yasuda, K.Suzuki, S.Hamakawa et K.Murata, Appl.Catal.A. 210(2001) 301.
- [14]- S.Murcia-Maxaros, R.M.Navarro, L.Gomez-Saineso, U, Costantino, M.Nochetti, J.L.G.Fierro, J.Catal. 198(2001) 338.
- [15]- Liu.G.Willox D., Garland M., Kungh.H. , J. Catal (1990)139.
- [16]- Q.G.Yan, W.Z.Weng, H.L.Wan, H.Toghiani, R.KToghiani ET C.U.Pittmanjr., Appl Catal.A, 239(2003) 43.
- [17]- S.S.Bharadwaj ET L.D.Schmidt, Fuel Processing Technol., 42(1995)109.
- [18]- W.J.M.Vermeiren, E.Blomsma, P.A.jacdos, Catal .Today 13(1992) 427.
- [19]- J.H.Edward.Catal.Today.23 (1995) 59.
- [20]- M.Siegel.M.C.J Bradford, H.knozinger, M.A.Vannice, Top Catal, 8(1999)211.
- [21]- K.Bachari, R.Bouarab, O.Cherifi, J.Soc.Alger.Chim, 11. (2001)85.
- [22]- Y.H.Hu, E.Ruckenstein, H.K.Brucec.Gates, Adv.Catl, Academic Press, (2004) 297.
- [23]- C.Batiot-Dupeyrat, G.A.Sierra, F.Mondrgon, J.Barrault, J-M .Tti-Bouet, Catal.Today 474(2005)107.
- [24]- G.Sierra, F.Mondragon, J.Barrault, J-M.Tatibouet, C.Batiot-Dupeyrat, Appl.Catal.A 311(2006)164.
- [25]- L.Xiancai, W.Min, L.Zhihua, H.Fei .Appl.Catal.A 290(2005) 81.
- [26]- M.M.V.M.Souza, M.Schmal, Appl.Catal.A 281(2005)19.
- [27]- M.Nurunnabi, B.Li, K.Kunimori, K.Suzuki, K-I.Fujimoto, K.Tomishige, Appl.Catal.A. 292(2005) 272.
- [28]- R.Bouarab, S.Menad, D.Halliche, O.Cherifi, M.M.Bettahar.Stud.Surf.Sci.Catal.119 (1998)717.
- [29]- J.Nakamura, K.Aikawa, K.Sato et Tuchijiwa, Catal.Lett. 25(1994) 265.
- [30]- G.J.Haddad ET J.G.Godwinjn, J.Catal. 157(1995) 25.
- [31]- B.Pavelec.S.Damyanova, Karishtirova, J.L.Fierro, L.Petrov, Appl.A. Gen 323(2007) 188.



- [32]- J.R.Rostrup-Nielsen, J.Sehested, J.K.Norskov, *Adv.Catal.*47 (2002) 65.
- [33]- J.R.H.Ross, *Catal.Today* 100(2005) 151.
- [34]- D.Halliche, O.Cherifi, A.Auroux, *J.Thermal Analys.Cat.*, 68(2002) 997.
- [35]- D.Halliche, O.Cherifi, A.Auroux, *J.Sos.Alger.Chim.* 14(2) (2004) 281.
- [36]- D.C.Tomezak, G.D.Lei, V.Schunemann, H.Trevinno, W.M.H.Sachtler, *Micropor.Mater.* 5 (1994)263.
- [37]- R.N.Bhat, W.M.H.Sachtler, *Appl.Catal.A*,150 (1997) 279.
- [38]- C.Crisafulli, S.Sciré, S.Minico, L.Solarino, *Appl.Catal.A.Gen.* 225 (2002)1.
- [39]- H.Jeong.K.I.Kim, D.Ki, I.k.Song, *J.Mol.Catal.A. Chem.* 246 (2006) 43.
- [40]- J.M.Ginsburg, J.Pina, T.Elsolh, H.I. de lasa, *Ind.Eng.Chem.Res.* 44 (2005).
- [41]- J.S.Chang.S.E.Park, H.Chon, *Appl.Catal.A. Gen.* .145 (1996)111.
- [42]- Z.X.Cheng, X.G.Zhao, J.L.Li.Q.M.Zhu.*Appl. Catal. A. Gen* 205(2001)31.
- [43]- P. F, Nichio N.N .Souza M.M.M.V.M, Cezardv, Ferrittioa, Schmal M.*Appl. Catal.A.Gen* 316 (2007)175.
- [44]- M, Rezaei, S.M .Alavi, S.Sahebdelfar, Zi-Feng Yan, *Mater Lett.* 61 (2007)31.
- [45]- Effendia, Hellgardt K, Yoshida T.*Catal Commun* 4 (2003)203.
- [46]- Z.Hou, Yokota, Yashima T.*Appl.Catal. A.Gen* 253(2003)381.
- [47]- Z.Hou, T.Yashima, *Catal.Lett.*89 (2003)193.
- [48]- W.K.Jozwiak, M.Nowosielska, J.Rynkowski, *Appl.Catal.A.Gen.*280 (2005)233.
- [49]- H.Sun, H.Wang, J.Zhang.*Appl. Catal. B. Environ* 73(2007)158.
- [50]- A. Kaengsilalai, Apanee Lu engnaruemitchai, Sirirat Jitkarnka, Sujitra Wong Kasemjit.*Journal of Power Sources* 165(2007) 347.
- [51]- D.Halliche, O.Cherifi, A.Auroux.*Therm. Acta* 434(2005)125.
- [52]- D. Liu, Raymond Lau, Armando Borgna, Yanhui Yang.*Appl.Catal. A. Gen* 358 (2009)110.
- [53]- K.Bachari, Thèse de doctorat (2004), USTHB.
- [54]-W. M. Meier , D.H. Olson, *Atlas of Zeolites Structure Types*, Structure Commission of The International Zeolites Association , Third Edition (1992).
- [55]-H.K. Beyer, I. Belenykaja, in B. Imelik, C. Naccache, Y. Ben Taârit, J. C. Vedrine, G. Coudurier, M. Praliaud (Eds), *Proc. Int. Symp. Lyon*, Elsevier, 2 (1980) 203.
- [56]-N.Y. Chen, W.E. Garwood, *J. Catal.*, 52 (1978) 453.
- [57]-I. Wang, N.Y. Chen, K.J. Chao, T.C. Tsai, *J. Catal.*, 60 (1979) 140.
- [58]-P.A. Jacos, J.B. Uytterhoeven, M. Steyns, G. Froment et J. Weitkamp, *Proc. 5 th. Inter. Conf. Zeol., Naples*, (1980) 230.

- [59]-J.C. Kuo, US Patent 4 046830 (1977).
- [60]-S.A. Butter, US Patent 4 007231 (1977).
- [61]-N.Y. Chen, W.W Kaeding, F.G. Dwyer, J. Amer. Chem. Soc., 101 (1979) 6783.
- [62]-D.E. Nalsh, L.D. Rollman, J.Catal. 56 (1979) 195.
- [63]-C.D. Chang, A.J. Silvestri, J.Catal. 47 (1997) 279.
- [64]- E.G. Derouane, J.B. Nagy , P. Dejaifve, J.H.C. Van Hoof, B.P. Spekman, J. C. Vadrine, C. Naccache, J.Catal. 53 (1978) 40.
- [65]-C. Garralon, A. Corma , V. Fornes, Zeolites, 9 (1989) 157.
- [66]-C. Mirodatos, D. Barthomeuf, J.A.C.S. Chem. Commun (1981) 39.
- [67]-G.T. Kerr, J. Phys. Chem. 71 (1967) 4155.
- [68]-R. M. Barrer., J. Klinowski, J.C..S. Farad.Trans. I, 71 (1975) 690.
- [69]-B. H. Ha, J. Guidot, D. Barthomeuf, J.C..S. Farad.Trans. I, 75 (1979) 1245.
- [70]- B. H. Ha , D. Barthomeuf, J.C..S. Farad.Trans. I, 75 (1979) 2367.
- [71]-G.T. Kokotailo, S. L. Lawton, D.H. Olson , W. M. Meier, Nature 272 (1978) 437.
- [72]- N. J.B., P .Bodart, I. Hannus. I .Kiricsi. Deca. Gen Ltd., Szeged, (1998).
- [73]- H. H.P., Membrane Sci. Technol. Elsevier 3 (1996) 311.
- [74]- V.Chiola, J.E.Ritsko, C.D.Vanderpool, US patent N°3556 (1971) 725.
- [75]- I, Y.Fuka shina, k.Kuroda, J. Chem. Soc .commun 680(1993).
- [76]- J.S.Beck ,J.C.Vartuli ,W.J.Roth,M.E.Leonowicz,C.T.Kressge,K.D.Schmitt, C.T.W.Chu,D.H.Olson,E.W.Sheppard,S.B.McCullen,J.B.Higgins, J.L.Schlenker.J.AM.Chem.Soc.114(1992)10834.
- [77]- C.T.Kressge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C .Vartuli, J.S.Beck, Nature, 359(1992)710.
- [78]- J.S.Beck, C.T.W.Chu, I, D.Johnson, C.T.Kresge, M.ELeonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, (1991).
- [79]- A.Corma, Chem.Rev. 97(1997)2373.
- [80]- P.T.Tannev, M.Chibwe, T.J.Pinnavaia, Nature, 368(1994)317.
- [81]- P.T.Tenev, T.J.Pinnavaia, Sci, 267(1995)865.
- [82]- Y. X, Dai W, Chen H Xu J, Cao Y, Li H, Fan K, Appl. Catal.A. Gen 283 (2005).

**Chapitre II**  
**TECHNIQUES**  
**EXPERIMENTALES**

## I. DESCRIPTION DES DIFFERENTES TECHNIQUES D'ANALYSE UTILISEES

### Introduction

L'intérêt principal des caractérisations physico-chimiques est de connaître les spécificités intrinsèques d'un solide catalytique avant réaction (caractérisation ex-situ) et surtout l'évolution de la phase active au cours de la réaction (caractérisation in-situ).

L'interprétation des performances catalytiques, le schéma du mécanisme de l'acte catalytique nécessitent donc une bonne connaissance de ces propriétés catalytiques.

Dans ce chapitre, nous présenterons les techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques et un descriptif de l'appareillage du test catalytique. Ainsi nous présenterons les spécificités de chaque technique et les conditions utilisées.

### 1. Analyse chimique

La teneur en éléments composant les catalyseurs est déterminée par émission atomique à l'aide d'un plasma à couplage inductif (ICP). Le dosage chimique a été effectué sur un appareil de Perkin-Elmer 1100.

La mise en solution préalable des éléments à analyser est réalisée par attaque de HCl et de HNO<sub>3</sub>. La solution a été ensuite évaporée à sec puis redissoute dans HCl.

### 2. Mesure de surface spécifique (BET)

La surface spécifique d'un catalyseur est la surface des pores du solide estimée par gramme de catalyseur. Sa détermination est réalisée par la méthode BET. Qui consiste à déterminer l'isotherme d'absorption physique de l'azote par le solide à une température voisine du point d'ébullition de ce gaz [1]. L'isotherme du point correspondant à la formation d'une monocouche permet de calculer l'aire spécifique de ce solide. La technique repose sur un traitement du solide à 250°C sous vide durant une nuit afin d'éliminer les molécules d'eaux et autres impuretés adsorbées sur la surface du catalyseur.

Par la suite, on envoie un flux de gaz (N<sub>2</sub>) sur l'échantillon refroidi à la température de l'azote liquide (-195°C) jusqu'à atteindre la pression d'équilibre, cette adsorption est régie par la loi :

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

P : Pression d'équilibre d'adsorption.

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

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

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

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

On procède au tracé de la transformée linéaire BET en portant (P/P<sub>0</sub>)/V<sub>a</sub>(1-P/P<sub>0</sub>) en fonction de P/P<sub>0</sub>.

Avec : 0.05 < P/P<sub>0</sub> < 0.35

On obtient une droite de pente C-1/V<sub>m</sub>×C (avec C-1/C voisin de 1) et l'ordonnée à l'origine est 1/V<sub>m</sub>×C.

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

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

Connaissant V<sub>m</sub>, on peut déterminer S.

Avec :

σ : L'aire de la section moyenne de la molécule d'azote adsorbée (16.2 Å<sup>2</sup>)

N : Nombre d'Avogadro

V<sub>m</sub> : Exprimé en cm<sup>3</sup>/g.

S : Exprimé en m<sup>2</sup>/g.

### 3. Diffraction des rayons X (DRX)

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.

L'utilisation de cette technique dans notre cas a pour objectif de s'assurer du degré de cristallinité du matériau au cours des différentes opérations de la préparation (lavage, séchage et calcination).

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  $\lambda$  par la loi de Bragg :  $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$  où  $n$  est l'ordre de la diffraction. Les diffractogrammes sont réalisés au moyen d'un goniomètre de poudre automatique vertical Philips PW1050/81 utilisant comme radiation  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$ ). Le programme d'acquisition standard est le mode pas à pas de 5 à 80° (2 $\theta$ ), la durée d'acquisition est de 1,05 s/pas. La durée totale d'un diffractogramme est de 1h20 min. Un logiciel Philips propre à l'appareil permet le traitement des diffractogrammes.

#### 4. Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est l'une des techniques les plus utilisées en catalyse hétérogène pour caractériser le solide catalytique et identifier sa pureté par absence de bandes caractéristiques d'un composé étranger. Le catalyseur est pressé sous forme de pastille et l'épaisseur doit être de telle sorte que la pastille soit aussi transparente que possible au rayonnement infrarouge. Pour caractériser nos catalyseurs par cette technique d'analyse, les échantillons sous forme de poudre sont pastillés dans du KBr (0,001g de l'échantillon dans 0,15g de KBr). Pour analyser nos catalyseurs, nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier type **PHILIPS 9800-FTIR**.

## II. DESCRIPTION DU TEST CATALYTIQUE

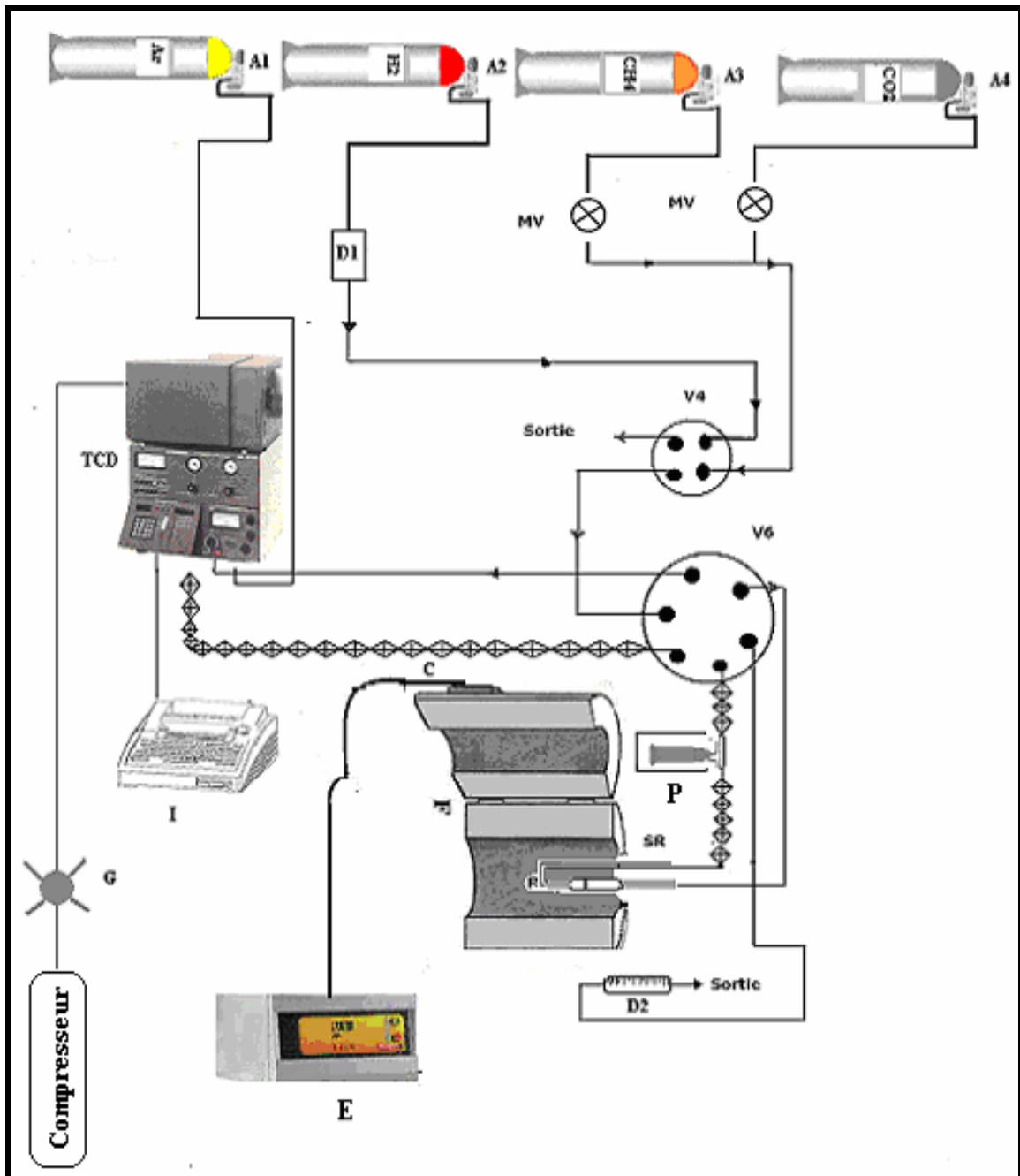
### 1. Test catalytique

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 en quartz en forme de U, muni d'un verre fritté sur lequel est disposée une fine couche de catalyseur en poudre [2]. La température de la réaction est déterminée grâce à un thermocouple disposé au niveau du lit catalytique dans le four tubulaire. Les réactifs gazeux sont préchauffés (120°C) à l'entrée et à la sortie du réacteur grâce à des cordons chauffants. Les circuits de gaz CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et Ar sont tous munis d'un manomètre détendeur et d'une vanne d'arrêt. Un débitmètre Brooks permet de délivrer des débits constants et précis. L'analyse des réactifs et produits de la 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.

Ce dernier est relié à un intégrateur de type Shimadzu CR 8A qui calcule les aires des pics et produits de réaction. Une vanne à quatre voies permet le passage du gaz de prétraitement du catalyseur (H<sub>2</sub> ou He). Une vanne à six voies permet le passage du mélange réactionnel vers le réacteur puis vers l'analyse chromatographique à la sortie du réacteur et avant toute analyse, l'effluent gazeux passe par un piège-à-eau à 0°C afin d'éliminer l'eau de la réaction [3].

L'appareillage du test catalytique, illustré sur la figure-14, se compose de trois parties principales :

- Un système d'introduction et de régulation des réactifs.
- Le réacteur catalytique.
- Un système analytique de détection et de quantification des réactifs et produits gazeux formés.



**Figure-14 :** Montage expérimental du test catalytique.

**A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub>** : Mano -détendeurs. **B** : Compresseur, **C**: Cordon chauffant, **D<sub>1</sub>**: Débitmètre Brooks, **D<sub>2</sub>** : Débitmètre à bulles de savon, **RAPT(E)**: Régulateur programmeur de température, **F** : Four, **G**: Vanne d'arrêt, **I** : Intégrateur calculateur, **P**: Piège à froid (glace à 0 C°), **Mv**: Microvanne, **R** : Réacteur, **TCD**:Chromatographe en phase gazeuse, **V<sub>4</sub>**,**V<sub>6</sub>**: Vanne respectivement à 4 voies et à 6 voies



## 2. Méthodologie d'analyse chromatographique

La chromatographie est la principale méthode d'analyse utilisée.

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être portés à l'état vapeur chauffage (sans décomposition). Elle permet d'analyser des mélanges dont les constituants peuvent être très différents par leur nature ou leur volatilité.

Un chromatographe est constitué essentiellement de trois parties :

- Une colonne de type Carboseive pour séparer les différents constituants du mélange à analyser.
- Un détecteur catharométrique (TCD) de type IGC 121 ML qui permet de détecter les différents constituants du mélange à analyser.
- Un calculateur/enregistreur qui permet d'enregistrer la réponse du détecteur et de la quantifier (de type Shimadzu CR 8A).

Les conditions opératoires du chromatographe sont :

- Température de four : 70°C.
- Température de l'injecteur : 100°C.
- Température de détecteur : 100°C.
- Température des accessoires : 70°C.

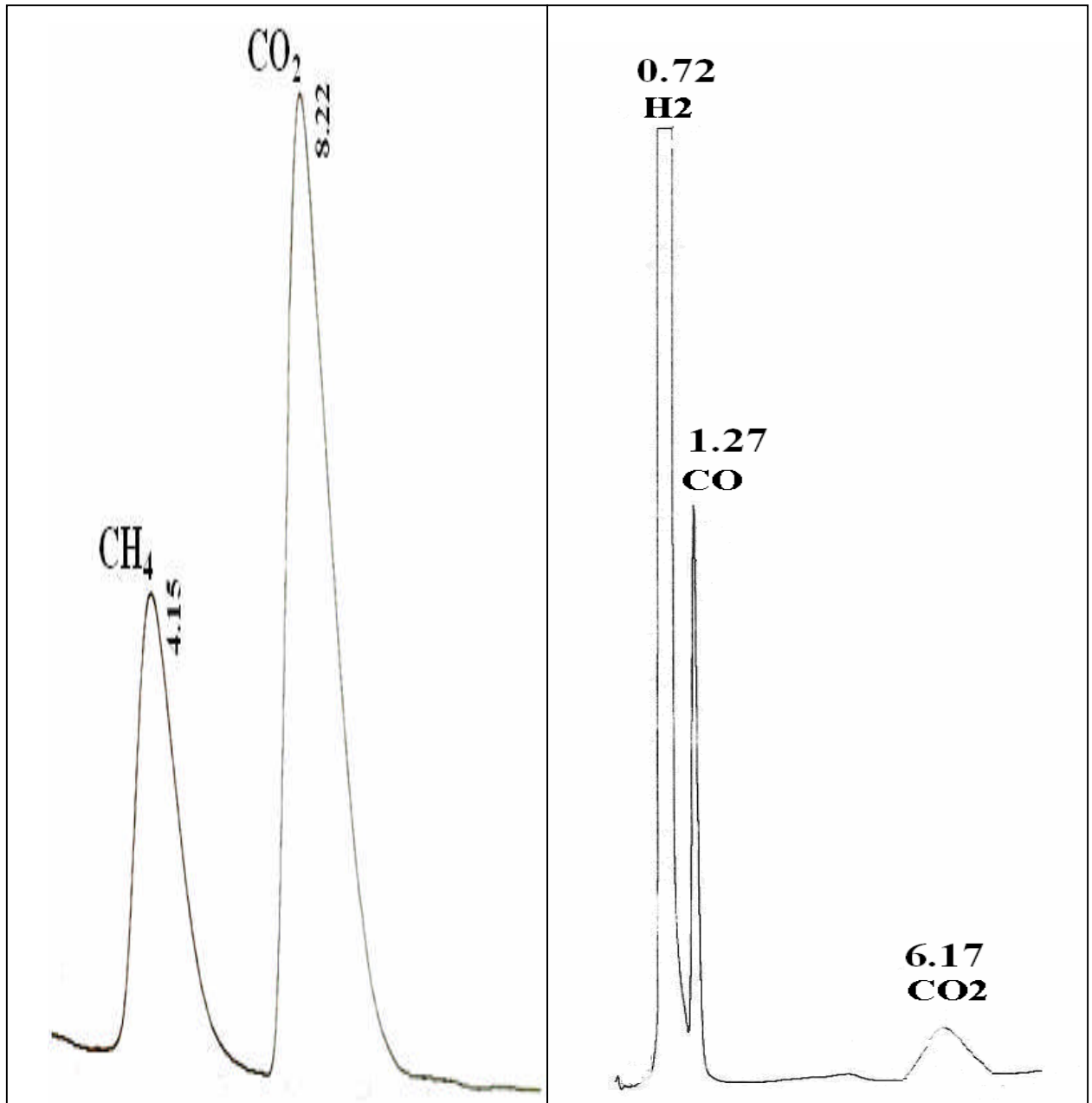
### a. Analyse qualitative

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

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

Mélange étalon	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Temps de rétention	2,55	1,27	6,17	0,72

Nous donnons un exemple de chromatogramme (figure-15) obtenu en injectant un mélange gazeux de composition connu.



**Figure-15** : Chromatogrammes obtenu lors de la réaction ( $\text{CH}_4 / \text{CO}_2$ ).

## b. Analyse quantitative

L'analyse quantitative des produits et réactifs est effectuée via les coefficients de réponse déterminés au préalable par un étalonnage, le facteur de réponse  $K_{fi}$  est par définition la réponse du chromatographe vis-à-vis du composé (i), nous le calculons par la relation suivante :

$$K_{fi} = (X_i/S_i) \cdot 10^4$$

$X_i$  : Pourcentage molaire du composé (i) dans le mélange.

$S_i$  : La surface du pic du composé (i) donnée par l'intégration.

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

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

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

## III. Mise en œuvre du test catalytique

### 1. Activation du catalyseur

L'étape d'activation du catalyseur est très importante pour la réactivité. L'activation de celui-ci est effectuée sous argon, selon un débit de 1.2 L/h, à la pression atmosphérique pendant 2h.

### 2. Réaction catalytique

Après l'activation du catalyseur, la température du four est maintenue à la température de la réaction et l'argon est remplacé par le mélange réactionnel (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>) à l'aide de la vanne à quatre voies (V<sub>4</sub>). Le débit et la composition du mélange réactionnel sont ajustés au préalable et les réactifs et produits sont envoyés par la vanne à six voies (V<sub>6</sub>) vers le chromatographe pour l'analyse.

### 3. Estimation des compositions des réactifs et produits

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

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

$X_i$  : Composition du composé (i).

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

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

### 4. Estimation de l'activité catalytique

La comparaison des performances catalytiques est effectuée, via le calcul des conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$ ) que nous notons ici TTGi, ainsi que la productivité en gaz de synthèse ou encore n CO.

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

### 5. Estimation de la productivité de CO ( $n_{\text{CO}}$ )

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

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

Avec:

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

$X_{\text{CO}}^s$  : Composition du monoxyde de carbone.

$m_{\text{cat}}$  : Masse de l'échantillon (0.1g).

## 6. Estimation des bilans théoriques des produits carbonés

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

$$X_C (\%) = \frac{D^s \cdot (X_{\text{CH}_4}^s + X_{\text{CO}_2}^s + X_{\text{CO}}^s) \cdot 100}{D^e \cdot (X_{\text{CH}_4}^e + X_{\text{CO}_2}^e)}$$

Avec :

$D^s$  : Débit de l'effluent à la sortie du réacteur.

$D^e$  : Débit de l'effluent à l'entrée du réacteur.

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

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

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

La sélectivité en gaz de synthèse, est estimée par le rapport  $\text{H}_2 / \text{CO}$ .

### Références bibliographiques

- [1]- Brunauer S., Emet P.H.et Teller E., J.Am.Chem.Soc.60 (1938) 309.
- [2]- D.Halliche.R.Bouarab, O.Cherifi, M.M.Benttahir, Catal. Today 29 (1996) 373.
- [3]- A.Boudjema, K.Bachari, O.Cherifi, R.Bouarab, J.Soc.Alger.Chim, 18(2) (2008) 185.

**Chapitre III**  
**PREPARATION ET**  
**CARACTERISATION DES**  
**CATALYSEURS**

## Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les méthodes de préparation utilisées pour la synthèse de nos catalyseurs. Dans une seconde partie, nous exposerons les résultats des caractérisations physico-chimiques obtenus par analyse chimique (ICP), mesure de surface spécifique, diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (FTIR).

## I. PREPARATION DES CATALYSEURS

L'ensemble des catalyseurs examinés dans ce travail sont à base de nickel et d'une zéolithe HY (faujasite) dont les caractéristiques sont données ci-dessous :

Matériau	Formule chimique	Provenance	Si/Al
HY(HUSY)	$H_{42,6} Al_{42,6} Si_{149,4} O_{384}$	Union Carbide	3,5

Nous examinons essentiellement l'effet de la nature du catalyseur (ou plutôt sa porosité, structure et texture) sur les performances catalytiques en réaction de reformage sec du méthane.

Dans le cadre de cette étude nous avons élaboré trois séries de catalyseur à base de nickel

- la première série : Constituée de solides HNiY (I) et HNiY (E), que nous comparerons au solide classique Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- La seconde série : Constituée du solide zéolithique de base HY (ultra stable) modifié par (Al) (à caractère acide) et par (La) (à caractère basique). Ils sont de ce fait notés : HNiY/Al et HNiY/La que nous comparerons par la suite à un catalyseur de référence Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- La troisième série : Constituée pour sa part du solide mésoporeux et fortement acide Ni/HMS et qui a été comparé comme dans les cas précédents aux catalyseurs imprégnés HNiY (I) et Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 1. Description du mode opératoire de la préparation des échantillons

Nous nous sommes proposés d'examiner plusieurs facteurs pouvant avoir une grande influence sur les performances catalytiques des solides zéolithiques dont la composition chimique est pratiquement identique à savoir :

- Comparaison de la méthode d'imprégnation et de l'échange ionique.
- L'effet de dopage par Al et La
- L'effet de la porosité

**a/ Série 1 :** Cette série comprend deux solides zéolithique à base de Ni.

- L'échantillon noté HNiY(E) est obtenu par la méthode de l'échange ionique avec une solution de nitrate de nickel (Prolabo) en milieu aqueux sous agitation permanente à 80°C. 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 85°C pendant la nuit. Le solide ainsi obtenu est calciné à 500°C (4°C/min).
- Le second solide, noté HNiY (I) est obtenu par imprégnation sèche du support HY par une solution adéquate de nitrate de nickel (Prolabo) puis séché à 85°C pendant la nuit suivie d'une calcination à 500°C (4°C/min).

**b/ Série 2 :** Dans le but d'examiner l'influence de la nature acido-basique sur les performances catalytiques, nous avons procédé à l'ajout de Al et de La à la zéolithe mère HY par imprégnation sèche d'une solution de nitrate d'Al (ou de La). Après l'opération de séchage dans l'étuve pendant la nuit, le solide obtenu est calciné à 700°C pendant 8h (4°C/min) puis broyé et tamisé. Le solide (HY+Al /La) obtenu est soumis à une seconde opération d'imprégnation avec cette fois-ci une solution adéquate de nitrate de nickel puis séché et calciné à 500°C (4°C/min). Les échantillons ainsi obtenus sont notés HNiY/La et HNiY/Al.

**c/** Dans le même contexte précédent, nous nous sommes proposés d'examiner l'effet de la nature des porosités sur le déroulement de l'acte catalytique en réaction de reformage sec du méthane. De ce fait, nous avons mis au point un catalyseur mésoporeux à base de Ni et déposé



par imprégnation sur le support mésoporeux et fortement acide HMS puis calciné à 500°C. Le solide en question est noté Ni/HMS.

Le support HMS a été préparé suivant le protocole de type S<sup>0</sup>I<sup>0</sup> rapporté par Tanev et Pinnavaia [1,2]. C'est une nouvelle méthode de préparation qui permet d'obtenir des matériaux purement siliciques et dont le surfactant est une amine primaire neutre (S<sup>o</sup>) et l'assemblage se fait par liaisons hydrogènes entre les amines primaires et le précurseur inorganique neutre (I<sup>o</sup>). En effet cette méthode de préparation consiste à mélanger une solution contenant :

L'hexadécylamine (HDA):CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>NH<sub>2</sub>, l'eau et l'éthanol à une solution de: Tetra ethyl Orthosilicate (TEOS). Le mélange de ces deux solutions donne la stœchiométrie suivante : SiO<sub>2</sub>-0.3HDA-7EtOH-35H<sub>2</sub>O. Ces deux solutions sont ensuite agitées à température ambiante pendant 24h.

Le solide obtenu sera mélangé avec l'éthanol (5g de solide/100ml EtOH) pendant 2h à 80°C. L'éthanol est utilisé comme un solvant d'extraction pour éliminer la phase organique, le solide est récupéré par filtration et lavé 3 à 4 fois avec l'éthanol pour éliminer l'agent structurant. Le solide obtenu est séché à l'étuve à 120 °C pendant une nuit. Après le séchage, celui-ci est broyé et calciné sous courant d'air (2 L/ h) à 600°C pendant 6 heures avec une montée en température de 4°C/ min.

Le tableau 3 regroupe les caractéristiques chimiques des produits utilisés.

**Tableau- 1:** Les produits utilisés pour la préparation du solide mésoporeux (Ni/HMS).

Nom du produit	Formules chimiques	Origine	Pureté (%)	Masse (g)
Nitrates de nickel	Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Prolabo	99	290,81
Hexa decane amine	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> NH <sub>2</sub>	Aldrich	90	241,46
Tetra ethyl ortho silicate	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> Si (TEOS)	Aldrich	98	208,33
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Rhone-Poulenc	98	-

Par ailleurs l'ensemble des échantillons ainsi mis au point sont comparés à un échantillon classique Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenu par imprégnation sèche et calciné à 500°C.

## II. CARACTERISATION DES CATALYSEURS

### 1. Analyse chimique

La composition chimique des catalyseurs calcinés est déterminée par attaque du mélange (HCl/HNO<sub>3</sub>). Le dosage est effectué au moyen d'un spectromètre d'absorption atomique de type Perkin-Elmer 1100.

Les résultats de l'analyse chimique des catalyseurs sont regroupés dans le tableau-2

**Tableau- 2 :** Composition chimique des différents catalyseurs

Catalyseurs	Teneur en Ni (%)	Teneur en Al (%)	Teneur en La (%)
HNiY (I)	6,40	-	-
HNiY (E)	8,00	-	-
HNiY/Al	7,00	15,87	-
HNiY/La	7,12	-	15,06
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,40	-	-
Ni/HMS	5,15	-	-

A partir des résultats mentionnés dans le tableau -2, il apparaît que les teneurs réelles en nickel (phase active) sont proches des valeurs fixées au préalable et sont dans l'ensemble des cas de grandeur comparables.

Dans le cas de l'échantillon HNiY(E), la teneur en nickel correspond à un taux d'échange en Ni de 98%.

### 2. Mesure de la surface spécifique

Les surfaces spécifiques (m<sup>2</sup>/g) de nos catalyseurs, ont été déterminées par la méthode développée par Brunauer, Emmet et Teller (BET). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau -3.

**Tableau- 3** : Surfaces spécifiques des catalyseurs.

Catalyseurs	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)
HNiY (E)	514,00
HNiY (I)	350,05
HNiY+Al	303,45
HNiY+La	318,69
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150,00
Ni/HMS	812,00

Comme attendu, l'échantillon à base de HMS, présente après calcination une surface spécifique très élevée (812 m<sup>2</sup>/g), résultat en parfait accord avec les travaux de la littérature [3]. En revanche, les échantillons à base de la zéolithe HY présente des surfaces spécifiques moins légèrement faibles allant de 303 m<sup>2</sup>/g à 514 m<sup>2</sup>/g. Ceci rejoint les travaux de la littérature qui stipulent que les solides de type HMS présentent des valeurs élevées des surfaces spécifiques, comparées aux zéolithes [4-7]. De plus, les différentes opérations d'imprégnation qu'ont subit les matériaux zéolithiques lors de leur mise au point pourraient être à l'origine de la diminution des aires spécifiques des solides HNiY/Al et HNiY/La.

Par ailleurs, le solide Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, présente une surface spécifique de l'ordre de 150 m<sup>2</sup>/g. ces résultats étant prévisibles, du fait que des échantillons à structure organisée tels que les HMS et les zéolithes (qui présentent des porosités plus au moins larges) présenteraient forcément des surfaces spécifiques plus importantes comparées à l'échantillon qui ne présente pas de structure organisée tel que Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8].

- **Conclusion**

La détermination des aires spécifiques par la méthode BET a montré que les solides mésoporeux Ni/HMS exhibent des surfaces spécifiques plus élevées comparées aux zéolithes et au catalyseur usuel Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette technique nous a permis de classer nos solides selon l'ordre décroissant des aires spécifique comme suit :

$$\text{Ni/HMS} > \text{NiHY (E)} > \text{NiHY (I)} > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3.$$

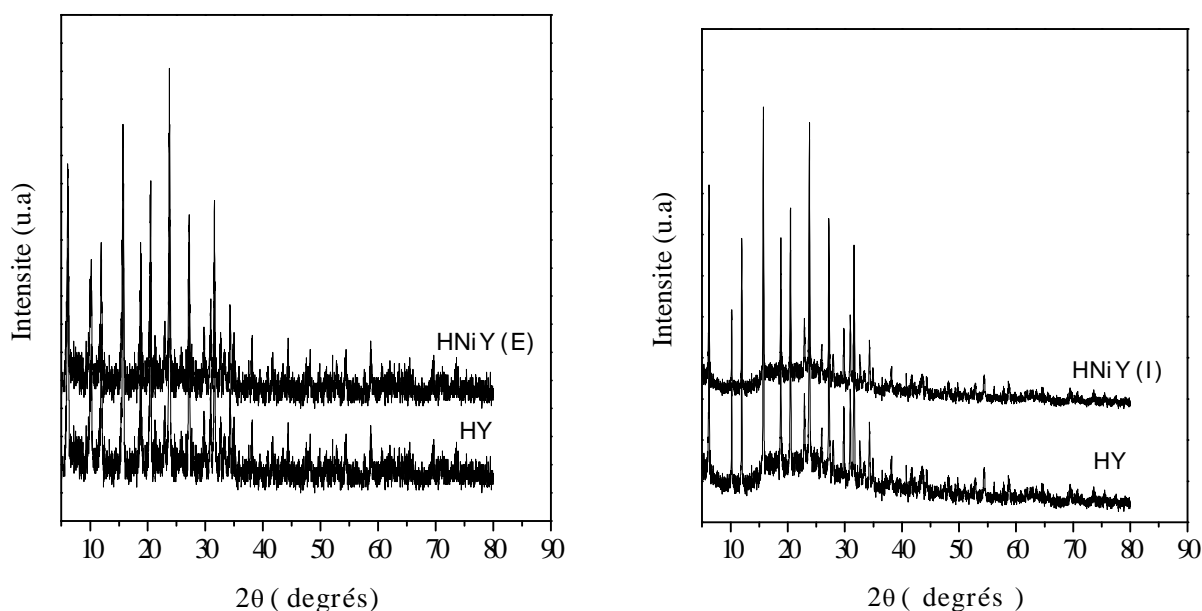
### 3. Diffraction des rayons X (DRX)

L'ensemble des échantillons préparés dans le cadre de ce travail a été examiné par la technique de diffraction de rayons avant et après calcination. Cette technique a pour but principal de contrôler la structure des solides méso- et microporeux.

En outre cette technique d'analyse permet d'examiner l'effet des différentes opérations d'imprégnation et calcination (notamment dans le cas des solides HNiY/Al et HNiY/La) sur la conservation de la structure cristalline. Cette étude nous a permis aussi de nous prononcer d'ores et déjà quant à la dispersion de la phase active.

#### a. Etude de l'évolution de la structure cristalline en fonction de la méthode de préparation

Nous avons examiné l'effet de la méthode de préparation des échantillons à base de la faujasite HNiY(E) et HNiY (I) obtenus respectivement par échange ionique (E) et par imprégnation (I) que nous avons comparé à la zéolithe de base HY. Les spectres obtenus sont représentés sur la figure 16.



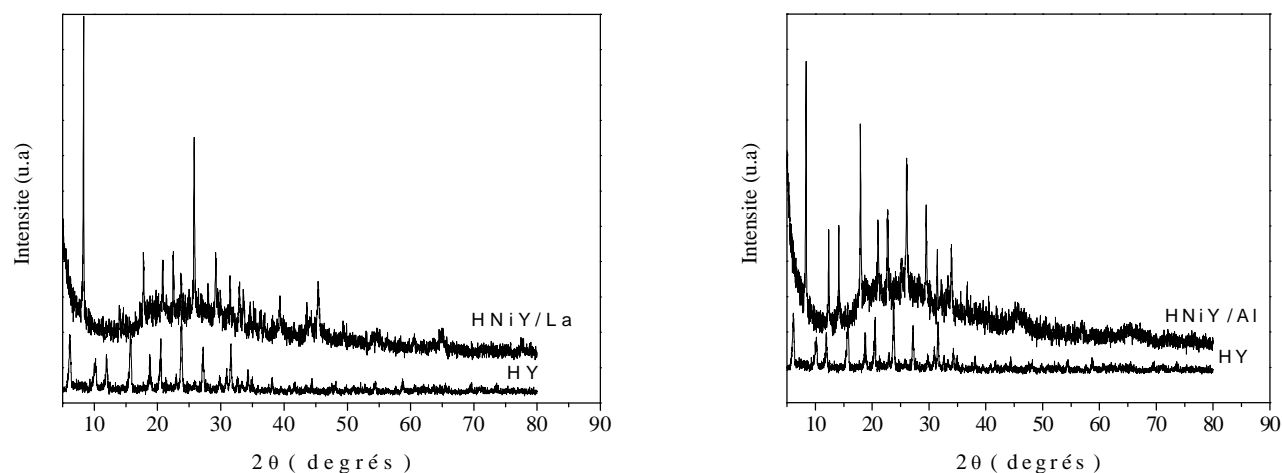
**Figure 16:** Spectres de diffraction de rayons X des échantillons : HY, HNiY (I), HNiY(E).

Comme le montre la figure-16, la structure cristalline de la zéolithe mère HY est pratiquement identique à celle de l'échantillon HNiY(E) de sorte que nous n'enregistrons qu'une légère baisse de l'intensité des pics caractéristiques et cela malgré les différentes opérations de l'échange ionique et de la calcination. En revanche, sur la même figure-1 il apparaît une baisse sensible de la cristallinité du solide zéolithique HNiY(I) après l'opération de l'imprégnation. Ce résultat reste par ailleurs prévisible du fait que l'échange ionique tend à introduire les cations de  $Ni^{2+}$  dans la structure même de la faujasite, alors que l'imprégnation consiste à déposer la phase active à la surface du support, ce qui pourrait conduire à une baisse de la cristallinité.

Il est cependant à noter que l'imprégnation peut dans certains cas entraîner l'échange ionique. Des techniques de caractérisations comme l'UV-Vis, pourrait nous aider à distinguer les ions de nickel déposés sur la surface ou échangés dans le réseau de la zéolithe.

*b. Etude de l'évolution de la structure cristalline en fonction du dopage par Al et La*

Dans le but d'éviter tout équivoque concernant la position du nickel (dans le cas de la zéolithe imprégnée HNiY(I)), nous avons préféré commencer par doper la zéolithe HY par Al et La (ce qui conduit à modifier son caractère acido-basique) par une première imprégnation suivie d'une calcination à 700°C, puis déposer la phase active par une seconde imprégnation. Le solide ainsi obtenu est calciné à 500°C. Les spectres de diffraction de rayons X obtenus dans les deux cas sont représentés sur la figure 17.

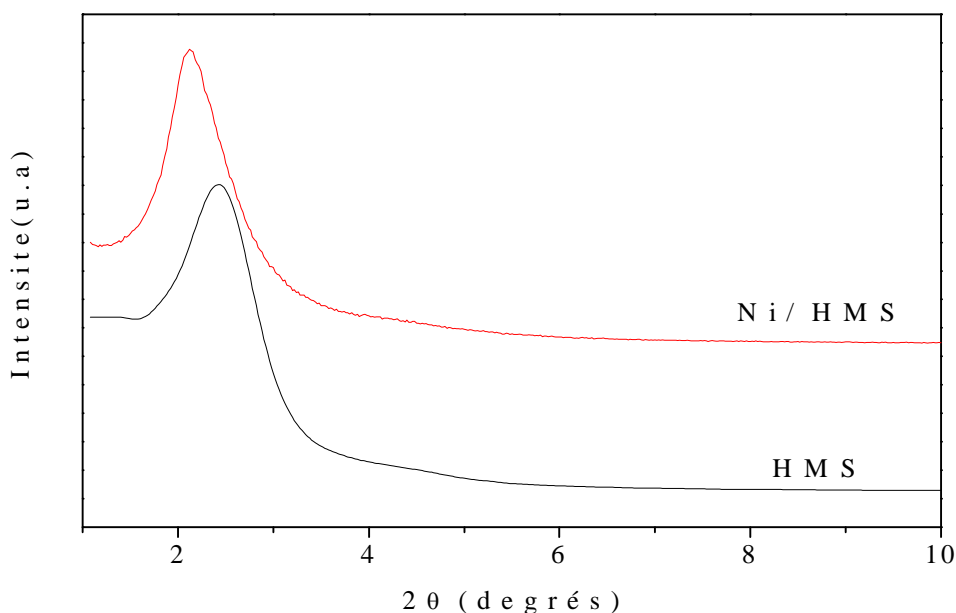


**Figure- 17 :** Spectres de diffraction de rayons X des échantillons zéolithiques dopés par Al et La.

Il apparaît dans ce cas une nette diminution de l'intensité des pics les plus intenses de spectre de la zéolithe HY, ce résultat suggère que la structure cristalline de la zéolithe de départ est quelque peu altérée suite aux opérations d'imprégnations successives et deux opérations de calcination. Par ailleurs des espèces NiO ont été identifiées au voisinage de  $2\theta = 37,2^\circ$ ,  $43,2^\circ$  et  $63^\circ$  dans les deux cas de figures. La même constatation a été rapportée dans la littérature [9- 11].

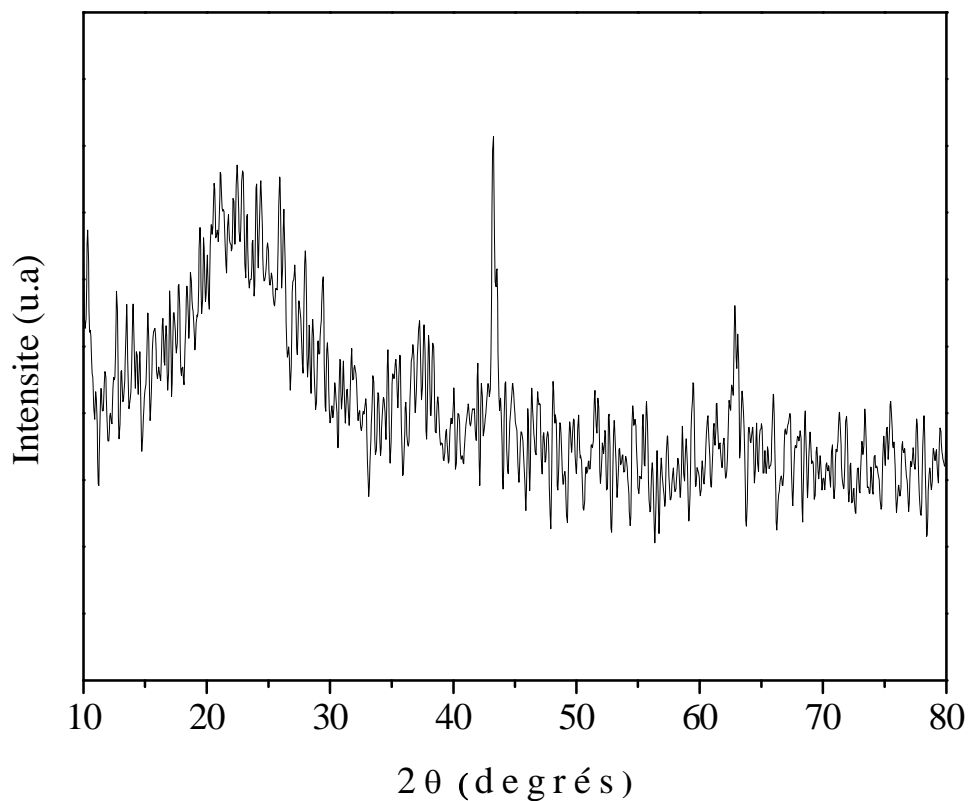
*c. Etude de la structure cristalline du solide mésoporeux HMS*

Le diffractogramme de rayon X du solide Ni/HMS et la HMS pure diffractent dans le domaine des petits angles de diffraction ( $1-10^\circ$  ( $2\theta$ )). La figure 18, montre que nos solides ne sont pas bien structurés et que l'absence des 2 pics de réflexion (110) et (200) est due à la grande épaisseur des parois de ces matériaux qui dépend essentiellement de la partie amorphe [12-15]. Ce spectre montre un seul pic de réflexion correspondant à la première raie (100) à  $2\theta < 3^\circ$ , ce qui correspond à la raie typique de la famille de plan (001) de la HMS [16-21]. L'intercalation des deux spectres, confirme l'incorporation du nickel dans les canaux de la HMS.



**Figure- 18 :** Spectres de diffraction de rayons X des solides Ni/HMS et le support mésoporeux correspondant(HMS) dans le domaine  $1-10^\circ$  ( $2\theta$ ).

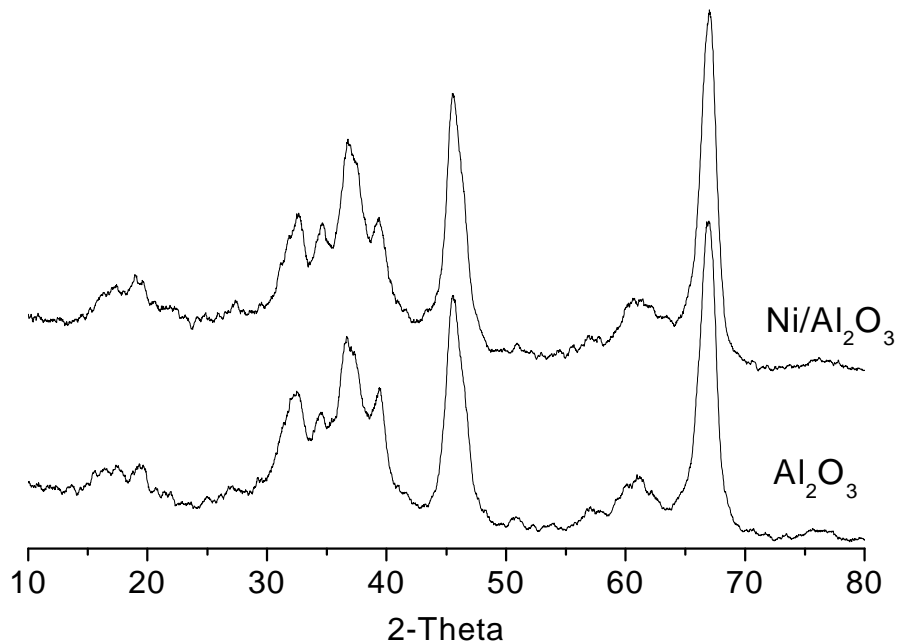
Dans le domaine des grands angles diffraction entre  $10\text{-}80^\circ$  ( $2\theta$ ) (figure- 19), nous constatons l'existence d'une phase NiO.



**Figure – 19 :** Spectre de diffraction de rayon X du solide Ni/HMS dans le domaine  $10\text{-}80^\circ$  ( $2\theta$ ).

**d. Etude du catalyseur témoin  $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$**

L'examen de l'échantillon de référence  $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$  par la technique de diffraction de rayons X nous a permis d'obtenir le diffractogramme donné sur la figure 20.



**Figure-20** : Spectres de diffraction de rayon X du catalyseur Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le support correspondant.

### *Conclusion*

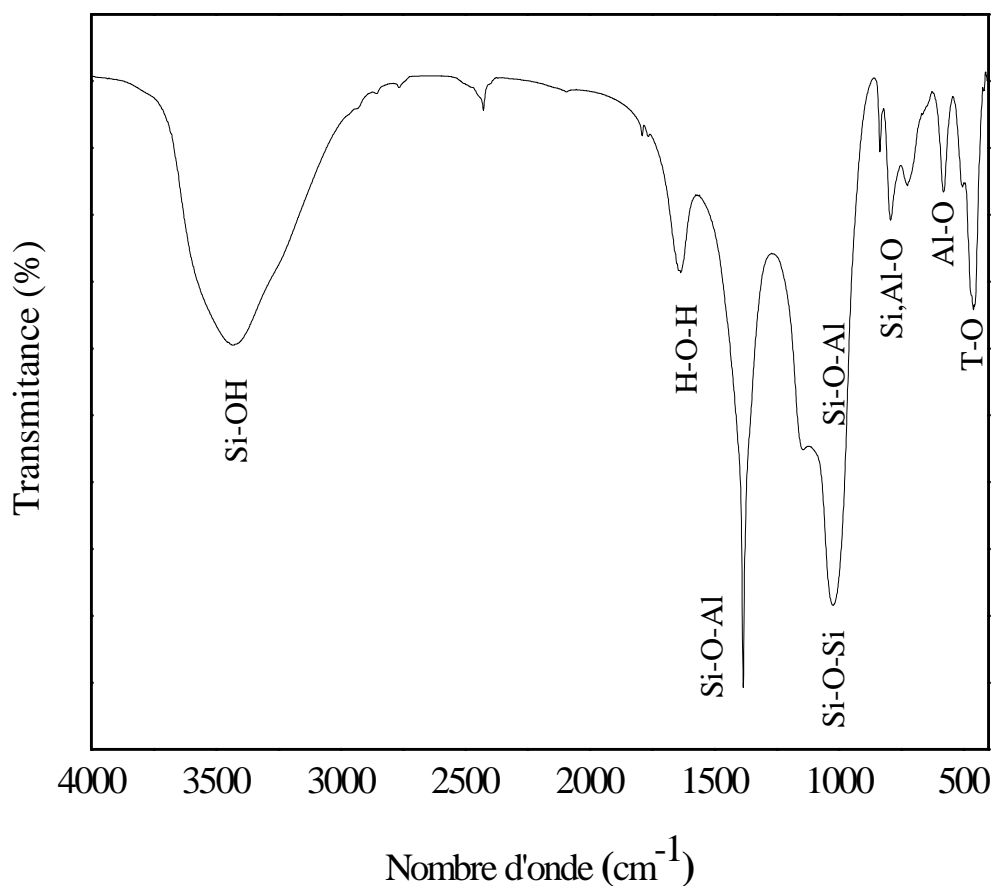
- La structure cristalline des échantillons zéolithiques a été confirmée par la diffraction des rayons X (DRX). Cette technique a permis surtout de confirmer le maintien de la structure aussi bien après échange ionique que l'imprégnation par le nitrate de nickel.
- La structure cristalline de la faujasite a été légèrement altérée suite à la double imprégnation par les sels de (Al) /ou (La) puis le sel de Ni et des deux opérations de calcination.
- L'examen de nos solides mésoporeux (Ni/HMS et HMS), par diffraction de rayons X a confirmé l'obtention de la structure HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) dans le domaine des petits angles de Bragg.
- Les murs de la HMS sont généralement plus épais, ce qui leur confère une meilleure stabilité thermique et hydrothermale.



#### 4. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules poly-atomiques 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. Dans notre cas, des échantillons calcinés et non calcinés ont été examinés dans un domaine de vibration allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Nous avons utilisé un spectromètre à Transformée de Fourier type PERKIN- Elmer. Nous nous sommes fixés pour but dans cette étude d'examiner les éventuelles modifications apportées à la surface de l'ensemble de nos échantillons lors de leur mise au point.

Le spectre de vibration de la zéolithe HY est illustré sur la figure 21.



**Figure-21** : Spectre d'absorption infrarouge de la zéolithe mère HY.

Ces bandes sont regroupées dans le tableau 4.

**Tableau –4 :** Bandes d'absorption infrarouge de la zéolithe HY.

	Type de liaison	Bande de vibrations en (cm <sup>-1</sup> )
Vibration Internes (tétraèdre TO <sub>4</sub> )	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si	1019
	Elongation symétrique Al-O	717
	Déformation T-O	470
Vibration Externes	Vibration des sommets Tétraèdres Si, Al-O	573
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si	785

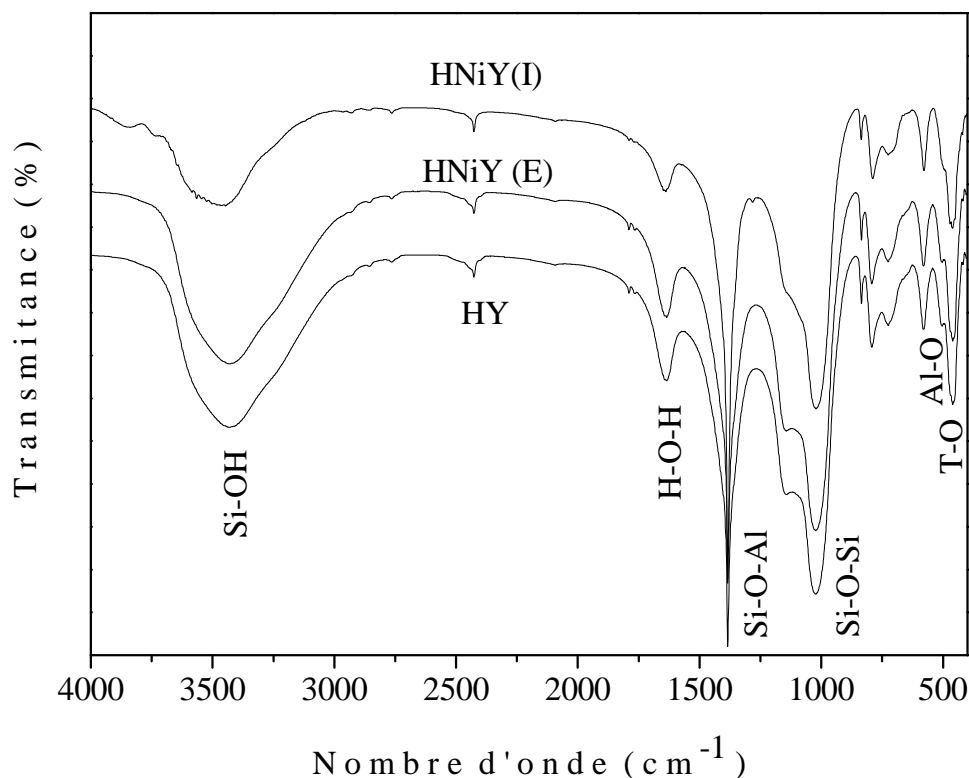
#### a. Influence de la méthode de préparation

Nous examinons dans ce cas les spectres infrarouge des échantillons zéolithiques obtenus aussi bien par la méthode d'imprégnation (HNiY (I)) que par la méthode de l'échange ionique (HNiY(E)). Les spectres enregistrés sont regroupés sur la figure-22.

Les bandes d'absorption qui apparaissent sur le spectre, sont typiques des zéolithes et sont bien conformes aux résultats rapportés dans la littérature [22-24].

- Une bande d'absorption qui apparaît au voisinage de 1019 cm<sup>-1</sup> qui est attribuée à l'élongation asymétrique de vibration de la liaison interne Si-O-Al.
- Une bande d'absorption à 717 cm<sup>-1</sup> attribuée à l'élongation symétrique aux vibrations externes des liaisons internes Al-O.
- Une bande d'absorption à 577 cm<sup>-1</sup> attribuée aux vibrations des sommets des tétraèdres des liaisons Si, Al-O.

- Une bande d'absorption à  $470\text{ cm}^{-1}$  attribuée à la formation de la vibration de liaison T-O.

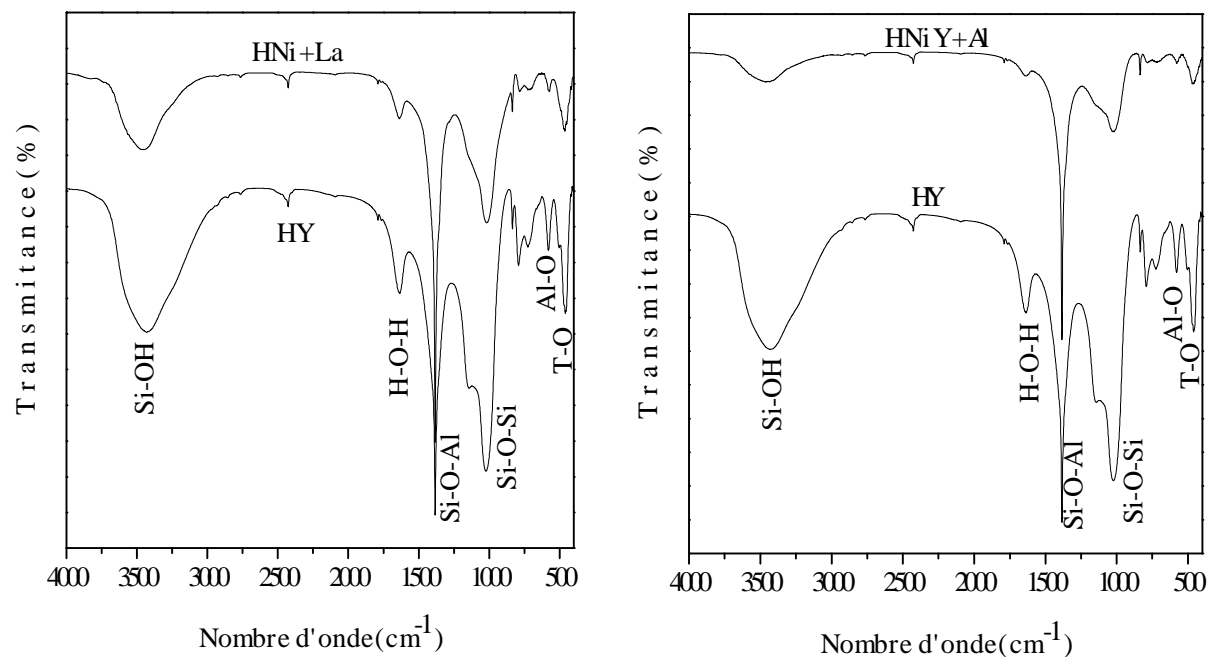


**Figure 22 :** Spectres infrarouge des solides zéolithiques : HY, HNiY (I) et HNiY (E)

### **b. Effet de dopage par Al et La**

Afin d'examiner les modifications engendrées par l'introduction de Al et La sur la surface de la zéolithe HY, nous avons examiné les échantillons HNiY/Al (La). Les spectres enregistrés sont regroupés sur la figure -23.

D'après le spectre illustré sur la figure-8, nous observons pratiquement les mêmes bandes de vibrations reportées dans le cas des catalyseurs HY, HNiY (I) et HNiY (E).



**Figure 23:** Spectres infra-rouge des solides zéolithiques dopés par Al et La.

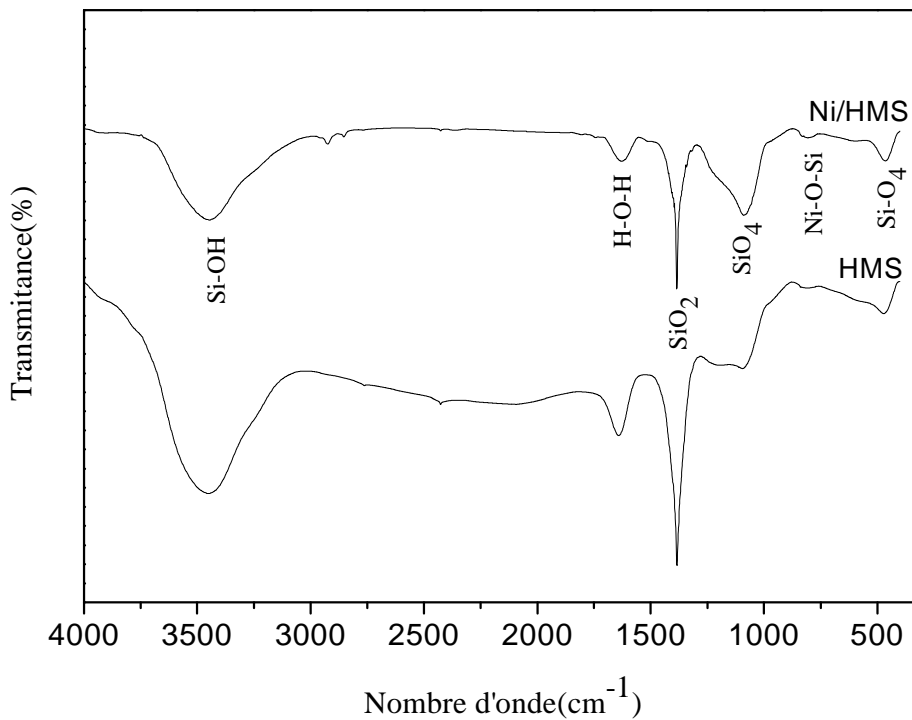
### *c. Etude du solide mésoporeux*

L'examen de l'échantillon Ni/HMS et le support HMS par spectroscopie infrarouge permet d'enregistrer les spectres donnés sur la figure 24.

Dans le cas du solide HMS, le spectre infrarouge obtenu est typique des HMS et aussi bien conforme aux résultats rapportés dans la littérature [16,25-32]. Effectivement, nous observons des bandes de vibrations analogues, à savoir :

- Une large bande observée vers  $3450\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux stretchings vibration de groupe silanol qui réagit avec la liaison hydrogène.
- Une bande de vibration au voisinage de  $1628\text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée aux molécules d'eau adsorbée.

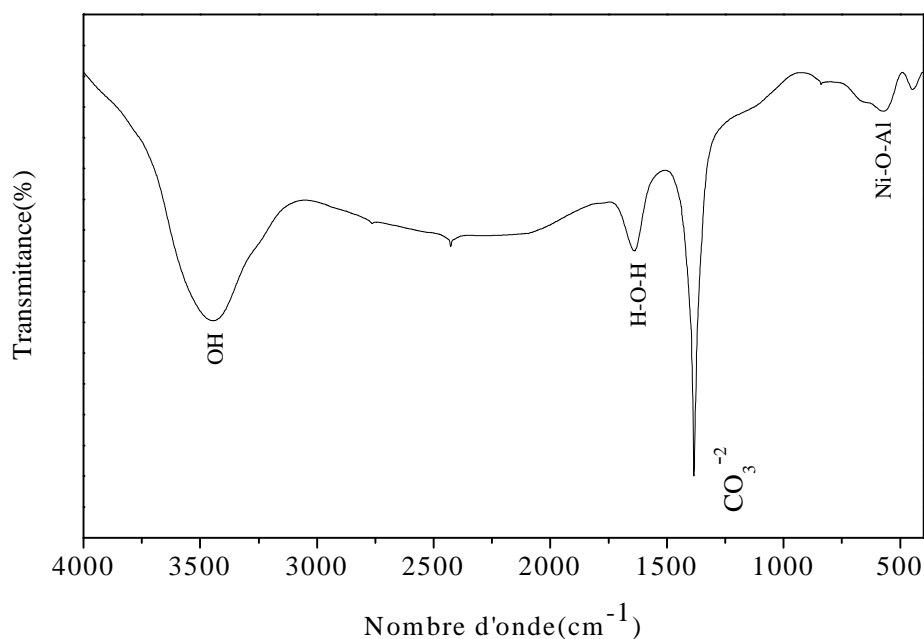
- Une bande observée au voisinage de  $1089\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée au stretching vibration de  $\text{SiO}_4$  tétraédrique.
- Une bande observée à  $1385\text{ cm}^{-1}$  qui présente un pic pointu est attribuée à la bande harmonique de  $\text{SiO}_2$ .
- Une bande qui apparaît vers  $960\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à l'élongation symétrique des liaisons Ni-O-Si.
- Une bande observée au voisinage de  $809\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si.
- Une petite bande observée au voisinage de  $475\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée au stretching vibration de  $\text{SiO}_4$  tétraédrique.



**Figure 24** : Spectre infra-rouge du solide Ni/HMS et du support HMS correspondant.

*d .Etude du catalyseur témoin Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

L'examen de l'échantillon Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par spectroscopie infrarouge permet d'enregistrer le spectre donné sur la figure 25.



**Figure 25 :** Spectre infrarouge du solide Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Le tableau 6 résume les bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques de notre solide élaboré.

**Tableau- 6 :** les bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques de solide Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Bandes de vibration (cm <sup>-1</sup> )	Attributions
573	Ni-O-Al
1384	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>
1636	H-O-H
3446	OH

- **Conclusion**

- La technique de spectroscopie infrarouge a permis la caractérisation des bandes d'absorption attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, Si et Al-O liées aux tétraèdres formant la structure des matériaux zéolitiques. Des sites appartenant aux groupements hydroxyles OH<sup>-</sup> ont aussi été mis en évidence par cette technique.
- Cette technique n'a par ailleurs pas montré de plus amples détails concernant le dopage par Al/La.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge a confirmé que le solide mésoporeux à base de nickel (Ni/HMS) présente 3 bandes de vibration caractéristiques, qui apparaissent à 800 cm<sup>-1</sup>, 960 cm<sup>-1</sup> et 2000-1300 cm<sup>-1</sup> dues respectivement à l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si, à l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Ni et à l'harmonique de SiO<sub>2</sub>. Tout notre solide présente une bande large dans le domaine 3000-2300 cm<sup>-1</sup> caractéristique des groupements hydroxyles de surfaces.

### Références bibliographiques

- [1]- P.T.Tanev, M.chibwe, T.J.Pinnavaia, Nature 368 (1994) 317.
- [2]- P.T.Tanev, T.J.Pinnavaia, Science 267 (1995) 865.
- [3]-K.Bachari.A.Saadi, D.Halliche, O.Cherifi.Adv. Micro .Meso.Mat. 2008, P23.
- [4]-T.R.Pauly,Y.Liu,T.J.Pinnavaia,S.J.L.Billige,T.P.Riekert,J.Am.Chem.Soc.121 (1999) 8835.
- [5] -A.Tuel, Micropor. Mesopor. Mater., 27 (1999) 151.
- [6]- X.L.Yang, W.L. Dai, H.Chen, J. H.Xu, Y.Cao, H.Kangnian Fan, Appl.Catal A, Gen 283 (2005) 1.
- [7]- V.R.Choudhary, S.K.Jana, B.P.Kiran, Catal.Lett.64 (2000) 223.
- [8]- D.Halliche, O.Cherifi, A.Auroux, Therm. Acta 434 (2005) 125.
- [9]- H. Jeong, K. I. Kim, D. Kim, I. Song, J. Mol. Catal. A, Chem. 246 (2006) 43.
- [10] -A. L.Itchai, A.Kaengsilalai, J.Eng.Chem. 144 (2008) 96.
- [11]- A.N.Pinheiro, A. valentini, J.S. Ki, A.Oliveina Appl. catal A, Gen 355 (2009) 156.
- [12]- J.S.Beck ,J.C.Vartuli ,W.J.Roth,M.E.Leonowicz,C.T.Kressge,K.D.Schmitt, C.T.W.Chu,D.H.Olson,E.W.Sheppard,S.B.McCullen,J.B.Higgins, J.L.Schlenker.J.AM.Chem.Soc.114(1994)53.
- [13]-P. Castano, T.A.Zepeda, B.Pawelec, M.Makkee, J.L.G.Fierro, J. Catal 267 (2009) 30.

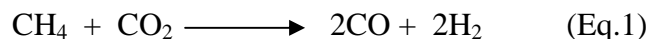
- [14]-K.Bachari,J.M.M.Millet,B.Benaichouba,O.Cherifi, F.Figueras.J.Catal. 221 (2004)55.
- [15]- K.Bachari, J.M.M.Millet, P.Bonville, O.Cherifi, F.Figueras.J. Catal. 249 (2007) 52.
- [16]-T.R.Pauly, T.J.Pinnavaia, Chem.Mater.13 (2001) 987.
- [17]-P.Zhang, Z. Zhang, S. Wang, Xinbin Ma.Catal. Commun. 8 (2007) 21.
- [18]-X.Lu, Y.Yuan, Appl.Catal. A.Gen 365(2009)180.
- [19] -K.Bachari, O.Cherifi, Catal. Commun 7 (2006) 926.
- [20]- K .Lanasri, Thèse de Magister, USTHB (2008).P31.
- [21]- K.Bachari, A.Saadi, D.Halliche, O.Cherifi, C.R.Chim (2009) 1.
- [22] -D.W.Breck, zéolite Molecular sieves, John Wiley and Sons, Nework, 19974.
- [23]- M.M.Rahman, N.Hasinda, and W.BanNik, J.Sci.Res.1 (2), (2009) 285.
- [24] -M.Mihaylov, K.Hadjiivanov, D.Paneyotov, Appl. Catal.B .Environ. 51 (2004) 33.
- [25]-R.S.Araujo, D.C.S.Azevedo, E.Rodriguez-castellonA.JiménesLopez, C.L.Cavalcante J. Mol. Catal. A. Chem. 281 (2008) 154.
- [26]-K.Bachari, O.Cherifi, Appl. Catal.A. Gen 319(2007) 259.
- [27]- H.G.Lu, Y.Guo, Yunguo, J.Wang, Nanotechnology17 (2006) 997.
- [28]-A.X.Guo, W.Lindai, H.Li, K.Fan.Appl.Catal A.Gen 349(2008) 91.
- [29]- Xin-Li Yang, Wei-LinDai, Hui Chen, Jian-Hua Xu, Yong Cao, HexingLi, K. Fan Appl. Catal. A. Gen. 283 (2005)1.
- [30]-R.Takahashi,S.Sato,Tisodesawa,M.Kawakita,K.Ogura, J.Phys.Chem.B 104(2000)12184.
- [31]-Z .Mu,J.J.Li,Z.P.H.Qiao.Microporo.Mesoporo.Mater. 13(2008)72.
- [32]-D.A.Maria, ZH.Luan, J.Klinowski, J.Phys.Chem.100 (1996) 2178.



**Chapitre IV**  
**REACTIVITES**  
**CATALYTIQUES**

## Introduction

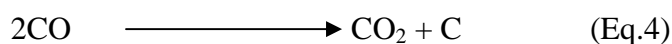
Le reformage sec du méthane (Eq.1) utilise deux gaz à effet de serre par excellence. C'est une réaction endothermique. Le domaine de température, dans le quel cette réaction est Thermodynamiquement favorisée, se situe au-dessus de 640°C.



En générale, la réaction de reformage sec du méthane est suivie de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (R.W.G.S.R.), qui conduit à une conversion globale de CO<sub>2</sub> supérieure à celle de CH<sub>4</sub> et à une production de CO supérieur à celle de H<sub>2</sub> (Eq.2), impliquant un rapport H<sub>2</sub>/CO différent de l'unité.



Le principal inconvénient du reformage du méthane est le risque d'une formation de carbone, principalement par les réactions de dissociation du méthane (Eq.3), ou à partir de Boudouard (Eq.4).



Ce chapitre, consiste à étudier la réaction (Eq1). Les paramètres réactionnels étudiés sont :

- Mise en régime de l'ensemble des échantillons.
- Influence de la température de réaction.
- Effet de la méthode de préparation
- Effet de dopage par Al et La sur les performances catalytiques.
- Etude comparative de solides microporeux et mésoporeux en réaction de reformage du méthane.

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

La réaction du reformage sec du méthane a été réalisée à l'aide du dispositif expérimental décrit en chapitre II. Le catalyseur a été placé dans un réacteur en forme de U, dans lequel est déposée une masse de 0.1 g de catalyseur sous forme de poudre. La composition du mélange réactionnel (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>) est de 1.

- Les conditions opératoires sont :

-Température de réaction ( $\theta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	: 400-700°C
- Température de calcination	: 500 °C
- Le rapport gazeux du mélange réactionnel ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ )	: 1.0
- Débit d'entrée du mélange gazeux $D^e$	: 1,2L/h
- Pression (atm)	: 1.0 atm

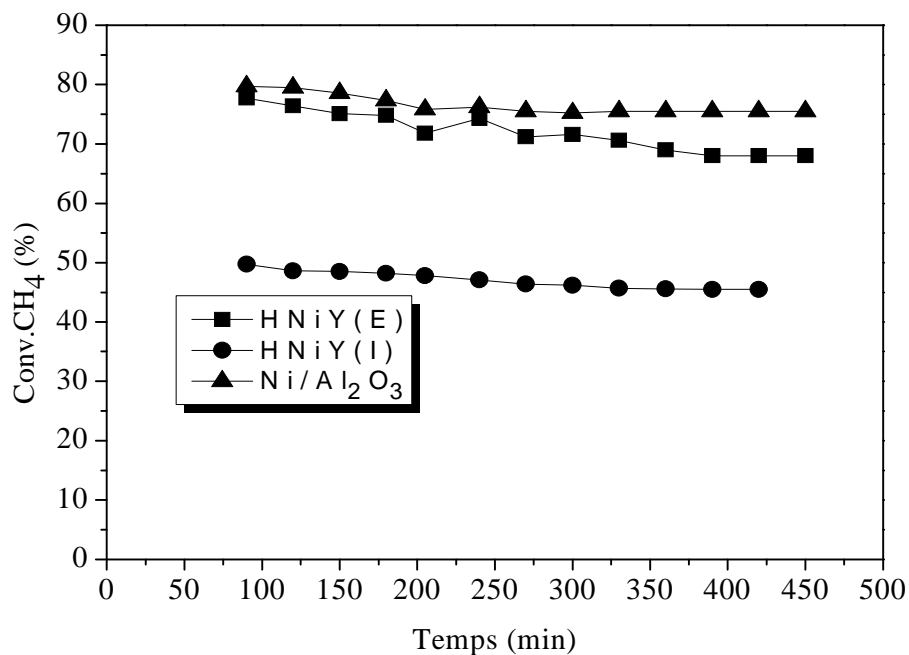
### 1. Etude de l'influence de la méthode de préparation sur les performances catalytiques

Dans ce travail nous avons suivi l'évolution de la réaction de reformage sec du méthane en présence de catalyseurs zéolitiques préparés par différentes méthodes dont l'échange ionique (HNiY(E)) et la méthode de l'imprégnation sèche (HNiY(I)). Ces deux solides seront comparés à un catalyseur classique Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

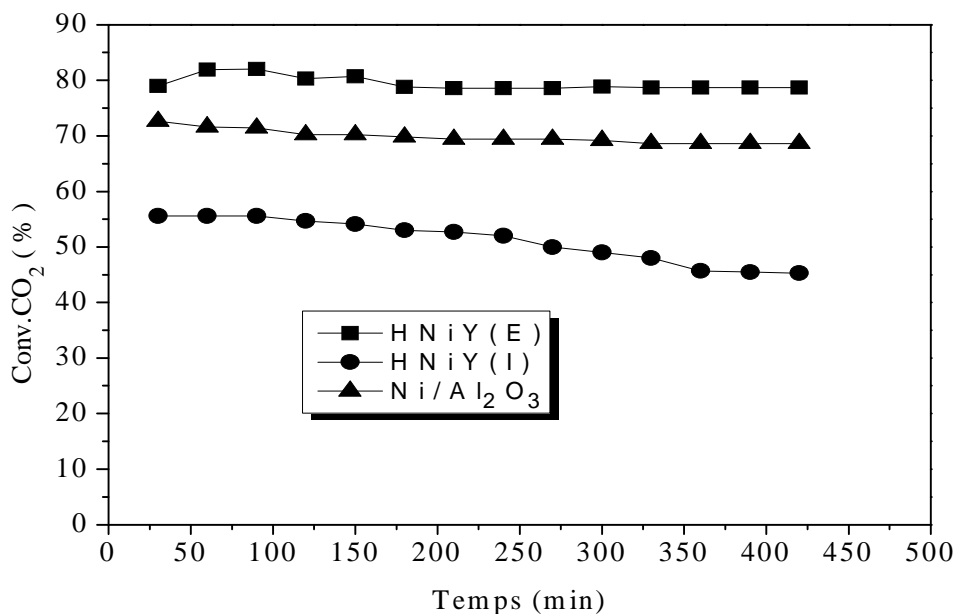
L'étude de cette réaction en régime dynamique différentiel et à pression atmosphérique, a été réalisée à l'aide d'un réacteur à lit fixe en quartz et en forme de U, dans lequel est déposée une masse de 0.1 g de catalyseur.

Les catalyseurs subissent avant réaction un simple traitement sous gaz inerte à 450°C

L'étude de la stabilité des catalyseurs dans le temps à 650°C. L'évolution des conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> dans le temps sont illustrées sur les figure-26 et 27.



**Figure 26** : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> en fonction du temps de réaction.

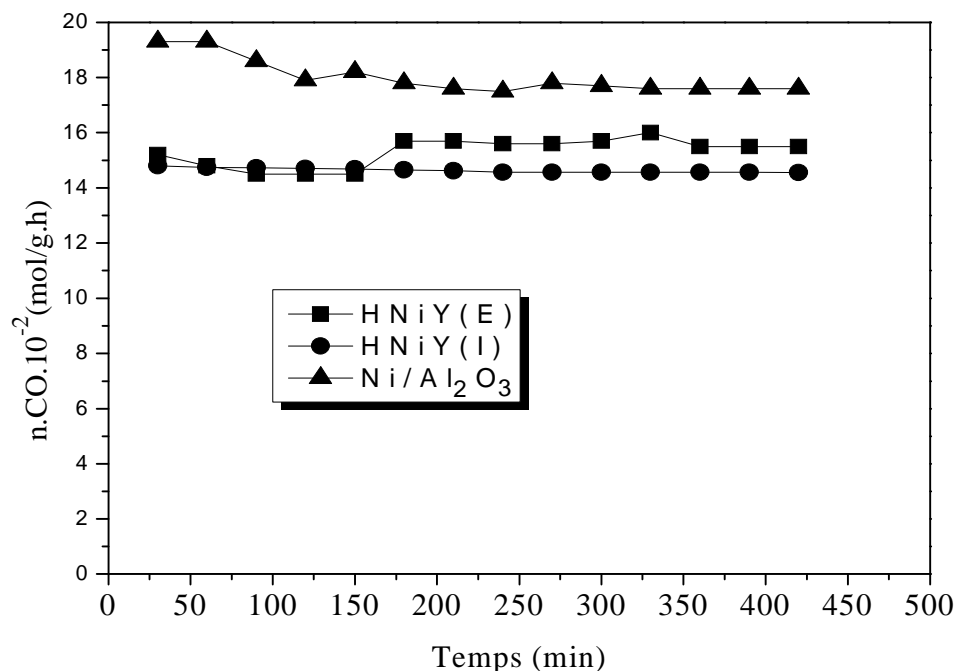


**Figure 27 :** Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction.

A la lumière de ces résultats, nous constatons en premier lieu que nos solides sont actifs, dans leur ensemble, en réaction de reformage sec du méthane et que l'activité catalytique augmente au cours du temps pour atteindre un palier représentant le régime stationnaire et la stabilité catalytique. Les conversions respectives de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> sont de l'ordre de 50,0 %, 75,0% et 78,0% et contre 48,3%, 78,7% et 72,0% respectivement en présence de HNiY (I), HNiY(E) et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La productivité en monoxyde de carbone (et donc en gaz de synthèse) obtenue lors de cette mise en régime est représentée sur la figure-28. Nous avons essentiellement remarqué, que celle-ci suit la même évolution, à savoir,  $14,5 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h,  $15,7 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h,  $17,6 \cdot 10^{-2}$  mol/g.h sont enregistrés respectivement dans le cas des catalyseurs HNiY (I), HNiY(E) et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Par ailleurs, nous constatons que les sélectivités exprimées ici, par le rapport H<sub>2</sub>/CO reste proche de l'unité, valeur requise pour la synthèse de Fisher-Tropsch [1,2].



**Figure 28 :** Evolution de la productivité du (nCO) en fonction du temps de réaction.

Suite à cette étude, nous pouvons affirmer que le régime stationnaire des catalyseurs est établi en moyenne au bout de 150 minutes de réaction sous le mélange réactionnel.

## 2. Etude de l'effet de la porosité sur les performances catalytiques

Dans cette partie, nous avons proposé d'examiner l'effet de la porosité sur le déroulement de l'acte catalytique en réaction de reformage sec du méthane. De ce fait, nous avons mis au point un catalyseur mésoporeux purement silicique et acide (en comparaison avec la faujasite HY) de type HMS noté Ni/HMS que nous comparerons aux solides microporeux à base de la faujasite HNiY (I) et le catalyseur de référence Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en fonction du temps, sont représentées sur les figures 29 et 30.

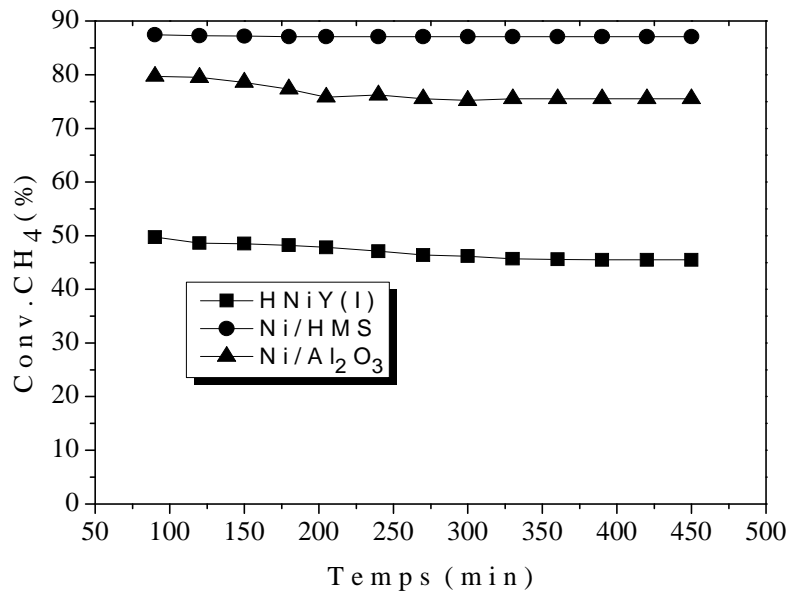


Figure 29 : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> en fonction du temps de réaction.

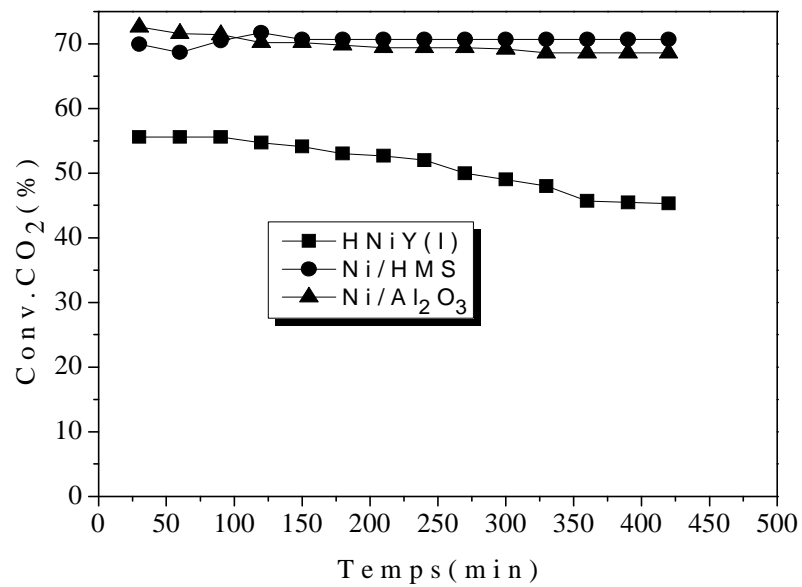
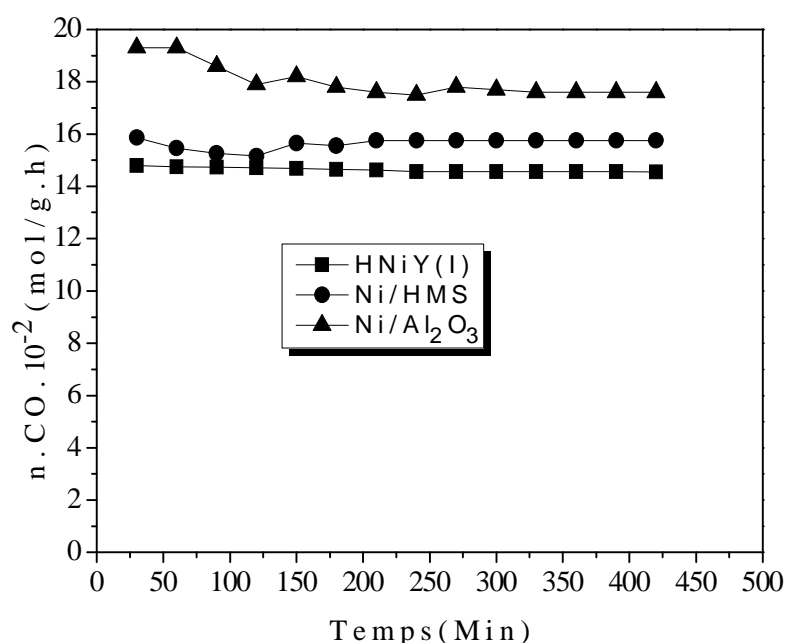


Figure 30: Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction.

Nous constatons que les conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  sont de l'ordre de 87,1% et 70,7% dans le cas du solide Ni/HMS contre 50,0 % et 48,3% pour HNiY (I), et 78,0% et 72,0% dans le cas du catalyseur classique Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La productivité en monoxyde de carbone (et donc en gaz de synthèse) obtenue lors de cette mise en régime est représentée sur la figure-31. Nous avons essentiellement remarqué, que celle-ci suit la même évolution, à savoir,  $14,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g.h}$ ,  $17,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g.h}$  et  $15,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/g.h}$  sont enregistrés respectivement dans le cas des catalyseurs HNiY (I), Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et Ni/HMS.



**Figure 31** : Evolution de la productivité de CO (nCO) en fonction du temps de réaction.

### 3. Etude de l'effet de dopage par Al et La sur les performances catalytiques

La même étude a été entreprise en présence des solides zéolitiques modifiés par ajout de lanthane et aluminium. Il a été constaté aussi que la mise en régime est établie comme dans les cas précédents, en moyenne, au bout de 150 minutes.

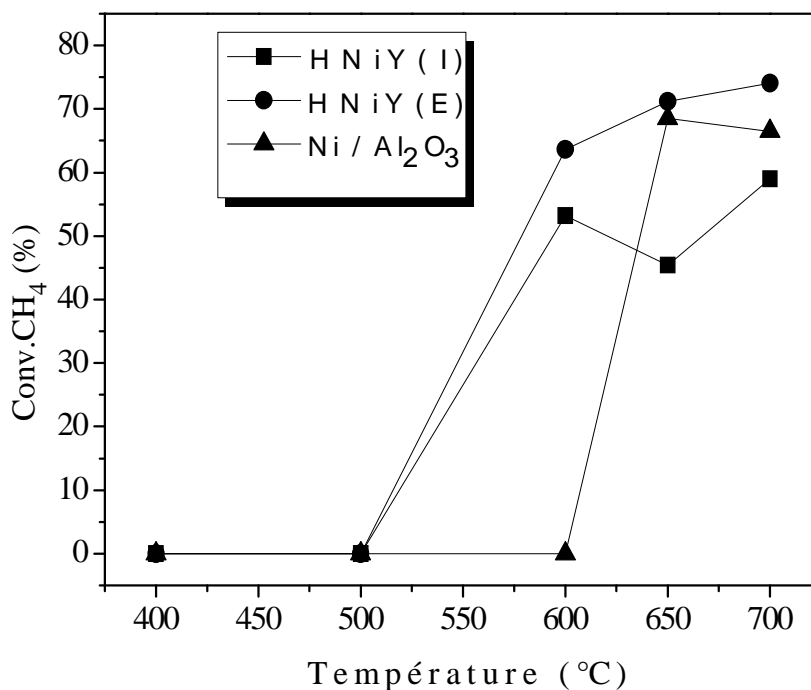
## II. ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPERATURE DE REACTION

La réaction de reformage sec du méthane a été réalisée dans un réacteur en quartz où une charge catalytique d'environ 0,1 g a été prétraitée sous argon à 450°C pendant 2h. Le mélange réactionnel  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2$  correspond à un rapport gazeux  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$  (débit = 1.2L/h), nos solides ont été testés dans un intervalle de température allant de 400°C à 700°C.

### 1. Etude de l'effet de la méthode de préparation

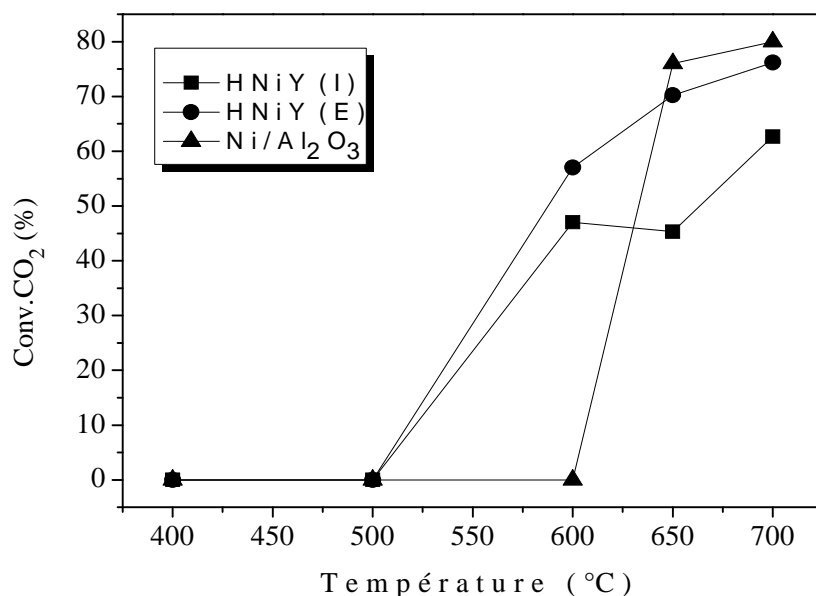
Nous procédons dans cette étude, à l'examen de l'influence de la méthode de préparation sur les performances catalytiques de nos solides zéolitiques à base de Ni, obtenus par imprégnation sèche et aussi par échange ionique, à savoir : HNiY (I), HNiY (E). Ces derniers sont comparés au catalyseur classique Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction, sont représentées sur les figures 32 et 33.



**Figure 32:** Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> en fonction de la température de réaction.





**Figure 33 :** Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction.

Nous avons constaté en premier lieu que nos solides, dans leur globalité, ne présentent aucune activité catalytique quand la température de réaction est inférieure à 600°C. Habituellement, nos solides classiques présentent une activité catalytique d'ordre notable au moins vers 500°C. Ce résultat pourrait s'expliquer probablement par le fait que nos échantillons n'avaient subi aucune réduction *in-situ*, sous H<sub>2</sub> au préalable.

Par ailleurs, ces figures montrent clairement que les conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> sont améliorées au fur et à mesure que la température de réaction augmente, confirmant ainsi le caractère fortement endothermique de la réaction de reformage sec du méthane [3].

Les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> obtenues à 650°C sont respectivement de l'ordre de 45,4%, 71,2% et 68,5% contre 45,3%, 70,2% et 76,1% respectivement en présence des catalyseurs HNiY(I), HNiY(E) et Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Nous pouvons avancer ainsi que le solide zéolitique HNiY(E) obtenu par échange ionique présente de meilleures performances catalytiques, comparé à son homologue HNiY (I) et le solide classique Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La phase active dans ces trois échantillons étant la même : Ni<sup>0</sup> (et/ou Ni<sup>+δ</sup>). La position des ions nickel dans la matrice catalytique, serait probablement, à l'origine de cette différence de comportement. Cette position qu'occuperait le nickel engendrerait des degrés d'oxydation plus au moins élevés selon la localisation des ions Ni.

Dans ce même contexte, certains auteurs ont remarqué que la facilité de réduction des espèces 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** [4].

Ainsi, dans le cas du solide HNiY(E), les espèces de nickel seraient probablement dans les supercages et /ou les cages sodalites de la faujasite.

Il est bien entendu que, meilleure réductibilité conduit inévitablement à des performances catalytiques intéressantes.

En revanche, la position des ions nickel dans le cas du catalyseur zéolitique imprégné (HNiY(I)), serait plutôt à la surface du support et/ ou dans les supercages (plus facilement accessibles).

Il est cependant utile de mentionner que la réductibilité des ions nickel n'est pas seule responsable de l'acte catalytique, mais que la taille des particules et leur dispersion influent aussi et en même temps sur les performances catalytiques.

Nous observons par ailleurs que à 700°C, les conversions de CO<sub>2</sub> sont nettement supérieures à celles de CH<sub>4</sub>, dans le cas des catalyseurs HNiY(I), HNiY(E) et Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les conversions de CO<sub>2</sub> ainsi obtenues, sont de l'ordre de 62,7 % ,78 ,5 % et 80,1% contre 59,0 %, 74,1% et 66,5 % pour CH<sub>4</sub>, en présence respectivement de HNiY(I), HNiY(E) et Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce résultat suggère le déroulement de réactions secondaires, notamment la réaction inverse du gaz- à- l'eau (Eq.2) [5-7] :



La littérature rapporte même, que le caractère acide de nos catalyseurs favoriserait la formation de CO et H<sub>2</sub>O [8].

Par ailleurs, la productivité en monoxyde de carbone nCO augmente quand la température de réaction augmente. Elle atteint une valeur de 14,5.10<sup>-2</sup> mol/h.g , 16,3.10<sup>-2</sup> mol/h.g et 11,4.10<sup>-2</sup> mol/h.g à 650°C contre 15,6.10<sup>-2</sup> mol/h.g, 20,8.10<sup>-2</sup> mol/h.g et 18,7.10<sup>-2</sup> mol/h.g à 700°C respectivement dans le cas de HNiY (I) ,HNiY(E), et Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .

Pour clôturer cette étude, nous avons calculé les bilans des produits carbonés aux différentes températures. Il est apparu que ceux-ci s'éloignent légèrement de 100% quand la température de réaction augmente.

Ainsi, le catalyseur zéolithique échangé semble se distinguer de ses homologues en présentant une meilleure productivité en CO. Nous pouvons classer ces solides selon l'ordre décroissant de leurs performances catalytiques comme l'indique la séquence suivante :



Plusieurs paramètres pourraient justifier ce comportement catalytique. En premier nous pouvons suggérer : Le type des sites acides (Lewis ou Bronsted) et leur distribution, la réductibilité des espèces nickel et leur dispersion.

Certains auteurs décrètent même que de meilleures performances peuvent être obtenues si le catalyseur présente une faible concentration en sites acides de Lewis [9], ce qui est le cas pour le catalyseur HNiY (E) dont la présence des sites acides de Lewis est induite par les aluminiums extra-réseau et dont la distribution serait modifiée dans le cas du solide imprégné HNiY(I). Une étude par microcalorimétrie d'adsorption de molécule sonde basique (NH<sub>3</sub> ou pyridine) serait nécessaire pour trancher sur le paramètre qui gère la réactivité de ces solides.

### ➤ Conclusion

- Globalement, il apparaît que des meilleures performances catalytiques sont observées en présence du catalyseur obtenu par échange ionique. Ce résultat étant prévisible du fait que de meilleures dispersions et des tailles de particules de Ni infiniment petites sont obtenues quand les ions Ni sont introduits dans la matrice de la zéolithe.
- Nous pouvons ainsi classer ces solides selon leur performances catalytiques décroissantes comme suit : **HNiY (E) > Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > HNiY (I).**

## 2. Etude de l'effet de dopage par Al et La sur les performances catalytiques

Dans cette partie, nous examinerons l'influence de l'ajout de l'aluminium et du lanthane. Pour ce fait, la zéolithe HY a été modifiée en premier lieu, par imprégnation par le nitrate de d'aluminium et /ou de lanthane. Le solide résultant a été calciné à 700°C pendant 8h avant de subir à une seconde imprégnation sèche par le nitrate de nickel. Le précurseur obtenu est calciné à son tour, à 500°C. Le but essentiel de cette étude étant de modifier le caractère acido-basique du support HY et de fixer la position des ions de Ni, à la surface du support modifié. Les échantillons ainsi obtenus HNiY/La et HYNi/Al (que nous comparerons aux autres solides obtenus par imprégnation) sont testés en réaction de reformage sec du méthane.

Les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction, sont représentées sur les figures 34 et 35.

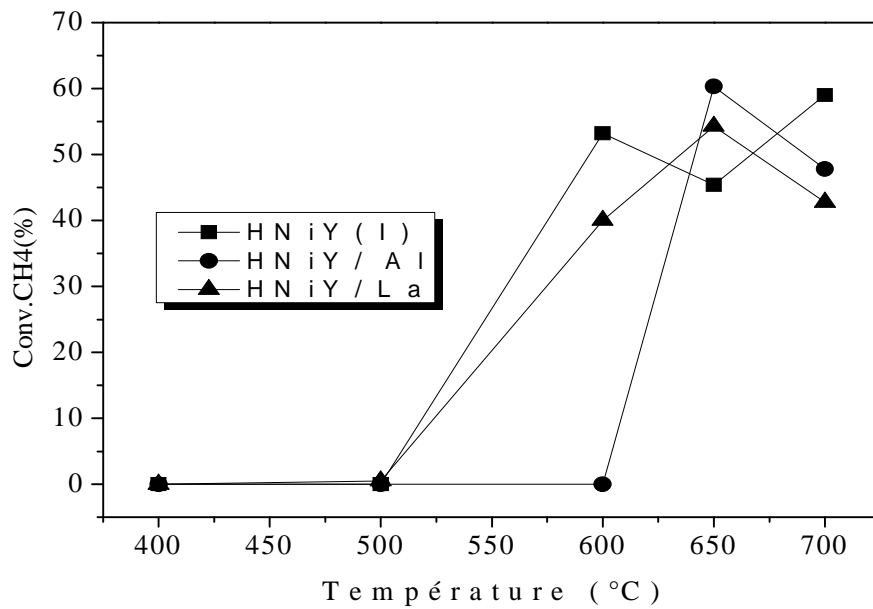


Figure 34 : Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> en fonction de la température de réaction.

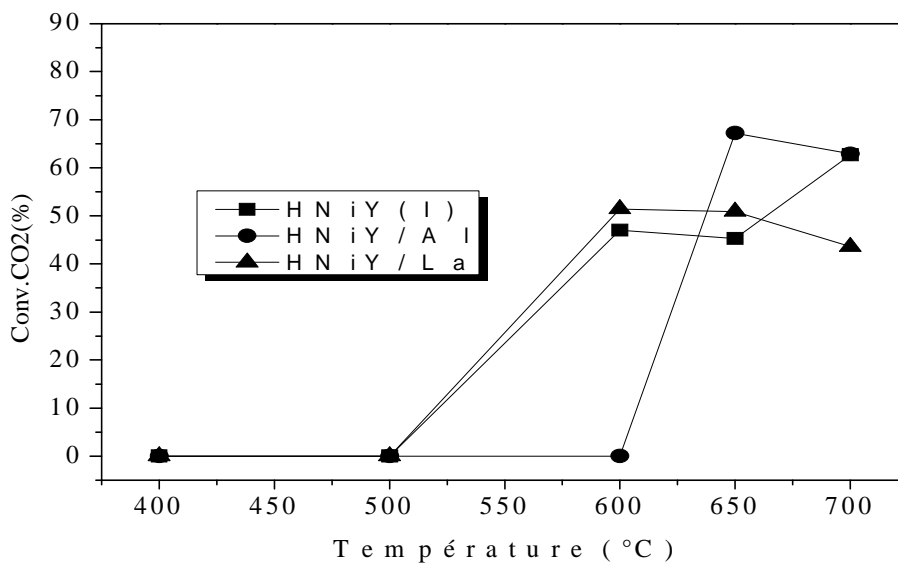
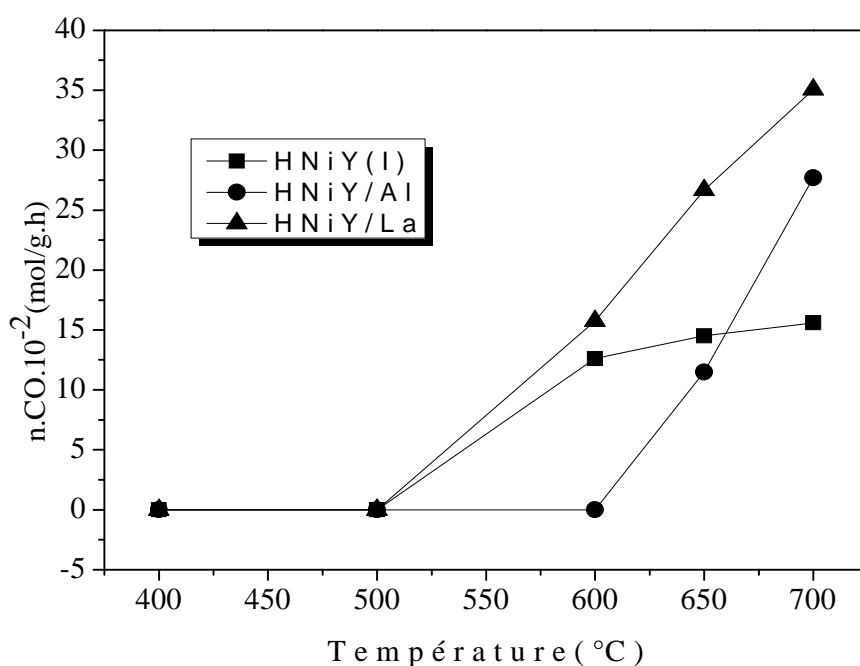


Figure 35 : Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction.

Nous remarquons en premier lieu, qu'aucune activité catalytique n'a été enregistrée avant 500°C. Les taux de conversions de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> sont améliorés au fur et à mesure que la température de réaction augmente, ainsi donc, le solide HNiY/Al reste le seul inactif à 600°C. Nous ne pouvons expliquer ce comportement – avec les moyens d'analyse disponibles – que par une mauvaise dispersion de la phase active à la surface du support.

A 700°C, les conversions de CO<sub>2</sub> sont supérieures à celles de CH<sub>4</sub>. Ce résultat peut s'expliquer par le déroulement de la réaction inverse du gaz à l'eau ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) en même temps que la réaction de reformage sec du méthane.



**Figure36** : Evolution de la productivité CO en fonction de la température de réaction.

La productivité en CO ( $n_{\text{CO}}$ ) suit la même évolution (Figure 36), de sorte qu'elle augmente au fur et à mesure que la température de réaction augmente. Elle passe ainsi de  $12,6 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g,  $00,0 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g et  $15,8 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g à  $15,6 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g,  $27,7 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g et  $35,0 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g quand la température de réaction passe de 600°C à 700°C.

A 650°C, le catalyseur HNiY/La semble se distinguer de ses homologues, en présentant de meilleures productivités en CO :  $26,7 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g contre  $14,5 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g et  $11,5 \cdot 10^{-2}$  mol/h.g respectivement dans le cas des HNiY(I) et HNiY/Al.

Par ailleurs, la sélectivité (illustrée par le rapport  $H_2/CO$ ) reste proche de l'unité notamment dans le cas du solide HNiY/La.

Ainsi, il apparaît que le catalyseur HNiY/La semble montrer de meilleures performances catalytiques. Plusieurs hypothèses pourraient expliquer ce fait (tout ensemble ou séparément) :

- ✓ L'élaboration de cet échantillon a permis d'aboutir à une meilleure dispersion de la phase active.
- ✓ Le nickel aurait pu s'introduire dans le réseau de la faujasite et de prendre un degré d'oxydation moindre, ce qui pourrait conduire à une meilleure réactivité catalytique.
- ✓ Enfin, et ce qui reste la plus plausible des hypothèses, le caractère basique de l'échantillon obtenu après introduction de La sur le support HY.

Nous nous basons pour cette affirmation sur les travaux de la littérature, qui stipulent qu'un caractère basique du catalyseur zéolitique serait bénéfique au déroulement de la réaction.

Nous pouvons ainsi affirmer que, les performances catalytiques de ces solides évoluent dans le sens inverse de leur caractère acide. Ainsi, sachant que le support zéolitique HY présente un caractère acide marqué (HY) et que, le lanthane est plutôt de nature basique contrairement à l'aluminium qui présente une nature acide, le caractère acide de nos échantillons évolue dans le sens décroissant selon la séquence suivante : **HNi/Al > HNi > HNi/La.**

A 650°C, les performances catalytiques de ces échantillons semblent suivre le sens inverse de la séquence précédente :



#### ➤ Conclusion

- Nous avons montré dans cette partie, l'effet prédominant du caractère acido-basique des échantillons sur leurs performances catalytiques.
- Les performances catalytiques de nos solides évoluent dans le sens inverse de leur caractère acide comme l'indique la séquence suivante à 650°C :



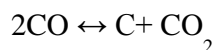
### 3. Etude de l'effet de la porosité et de la structure sur les performances catalytiques

Dans cette partie, nous nous sommes proposé d'examiner l'effet de la porosité et de la structure sur le déroulement de l'acte catalytique en réaction de reformage sec du méthane. De ce fait, nous avons mis au point un catalyseur mésoporeux purement silicique et acide de type HMS noté Ni/HMS que nous comparerons aux solides microporeux à base de la faujasite HNiY (I) et le catalyseur de référence Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

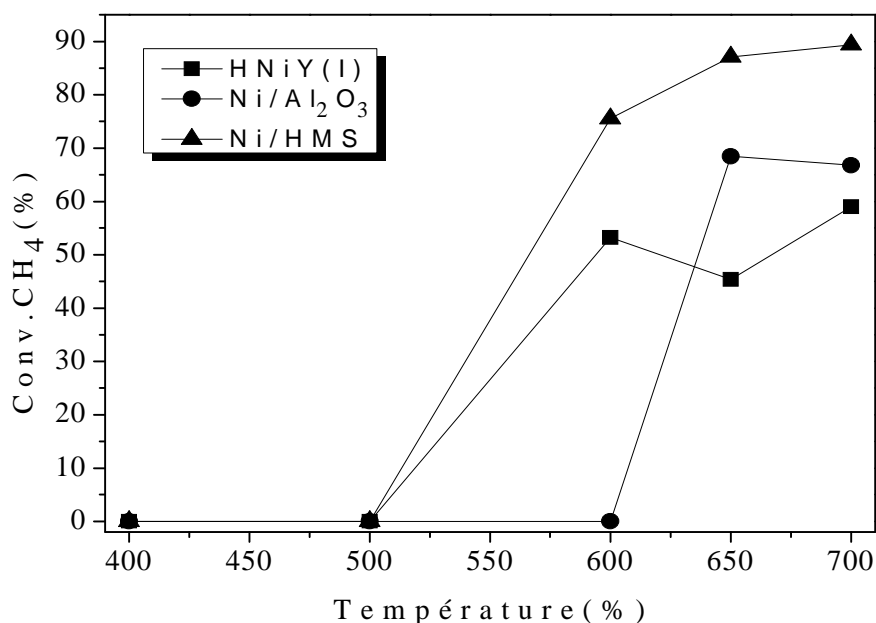
Les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction, sont représentées sur les figures 37 et 38.

Nous constatons que les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> augmentent rapidement en fonction de la température, pour atteindre, à 650°C, respectivement, une valeur de 87,0% et 70,0 % dans le cas du solide Ni/HMS contre 68,5% et 76,1% dans le cas de Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 45,4 et 45,3% dans le cas du solide HNiY (I) à la même température.

Comme le montre ces résultats, les conversions du CH<sub>4</sub> sont supérieures à celles de CO<sub>2</sub> dans le cas du solide Ni/HMS ce qui exclue le déroulement de la réaction inverse du Gaz-à- l'eau (RWGS). Ces résultats nous amène à plutôt à considérer soit une transformation de CO via la réaction de Boudouard :



Soit la décomposition du méthane :  $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$  ou  $\text{CH}_x$  [10].



**Figure 37 :** Evolution des conversions de CH<sub>4</sub> en fonction de la température de réaction.

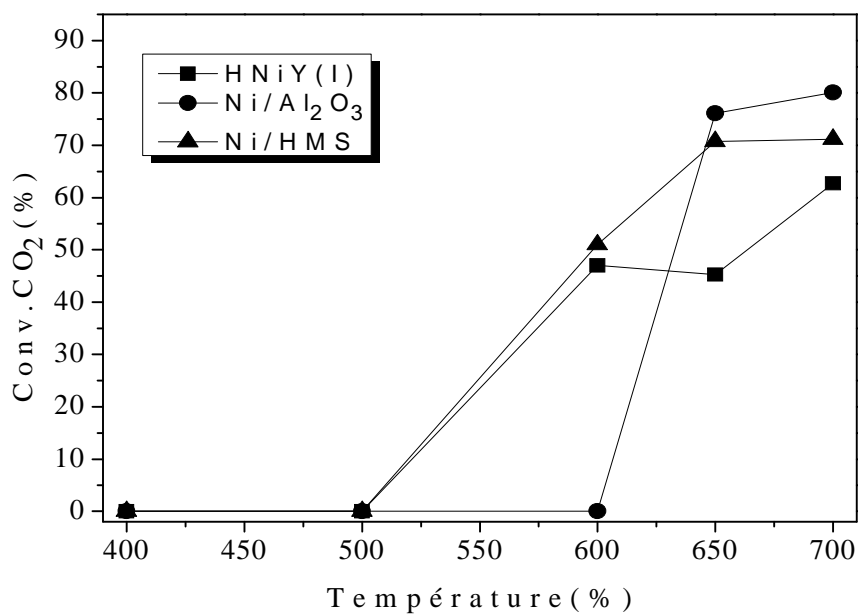


Figure 38 : Evolution des conversions de CO<sub>2</sub> en fonction de la température de réaction.

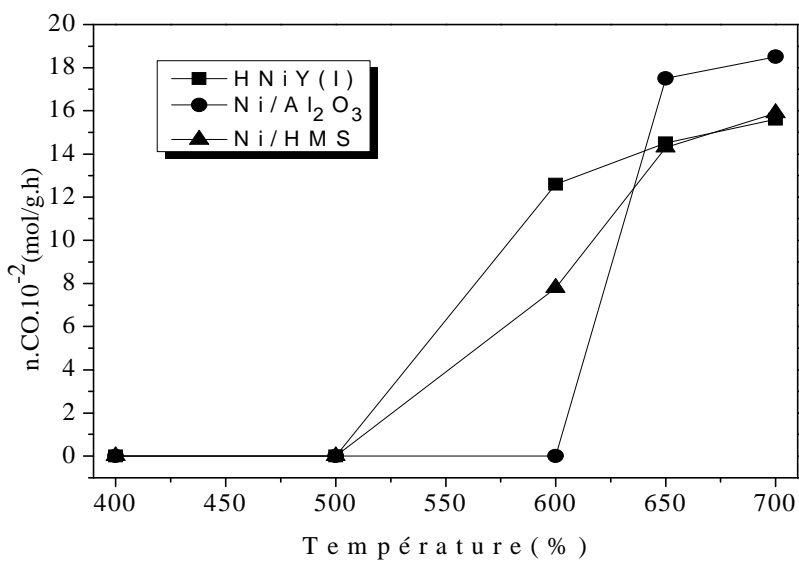


Figure 39: Evolution de la productivité CO en fonction de la température de réaction.



Le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se distingue de ses homologues en présentant des conversions légèrement plus élevées. A 650°C, la productivité en monoxyde de carbone semble suivre la même évolution comme l'illustre la figure-39.

A 700°C, la productivité en monoxyde de carbone (figure-39) atteint une valeur de 15,6.10<sup>-2</sup> mol/h.g, 18,8.10<sup>-2</sup> mol/h.g et 15,9. 10<sup>-2</sup> mol/h.g respectivement en présence des solides HNiY (I), Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/HMS. Nous constatons que le solide Ni/HMS présente une grande valeur du point de productivité en CO comparé aux solides HNiY (I) et Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les bilans carbone semble alors s'éloigner de 100 % dans le cas du solide Ni/HMS pour atteindre une valeur de 70 %. Le caractère fortement acide du support HMS ainsi que la structure mésoporeuse de ce solide pourraient être à l'origine de comportement catalytique. Par ailleurs, nos résultats montrent et rejoignent les discussions reportées dans la littérature où il stipule qu'un certain seuil d'acidité et de basicité était nécessaire pour un bon rendement catalytique en réaction de reformage sec du méthane [11].

Ces résultats montrent clairement que la nature acido-basique ainsi que le type de structure pourrait avoir une grande influence sur les performances catalytiques.

#### ➤ Conclusion

La structure mésoporeuse hexagonale du catalyseur Ni/HMS conjuguée à son acidité semble conduire à des performances catalytiques intéressantes aussi bien d'un point de vue stabilité que réactivité catalytique.

#### Références bibliographiques

- [1]- J. J. Juan, M. C. R. Martinez, M. J. I. Gomez. Appl Catal. 301 (2006) 9.
- [2]- C. E. Daza, J. Gallego, J. A. Moreno, F. Mondragón, S. Moreno, R. Molina. Catal Today.133 (2008) 357.
- [3]- A. Bhattacharyya, V. W. Chang, D.J. Schumacher. Appl .Clay .Sci 13 (1998) 317.
- [4]- S. T. Homeyer, W. M. H. Sachtler, J. Catal 117 (1989) 91.
- [5]- M. Safariamin, L. H.Tidahy, E. M. Abi-Aad, S. Siffert, A. Aboukaiis, C.R.Chim, 12 (2009) 748.
- [6]- Y.H.Hu, Ruckenstein, H. Kbrucec. Gates, Adv. Catal. Academic Press (2004) 297.
- [7]- J.R.Rostrup-Neilsen, J.Sehested, J.K.Norskov. Adv.Catal. Academic Press (2002) 65.
- [8]- A.Boudjemaa, K.Bachari, O.Cherifi, R.Bouarab, J.Soc.Alger.Chim, 18(2) (2008) 185.
- [9]-V.A.Tsipouriari, X.E.Verykios, J.Catal.187 (1999) 85.

[10]- D.Halliche, O.Cherifi, A.Auroux, J.Sos.Alger.Chim. 14(2) (2004) 281.

[11]- R.N.Bhat, W.M.H.Sachtler, Appl.Catal.A, 150 (1997) 279.

**CONCLUSION  
GENERALE ET  
PERSPECTIVES**

## CONCLUSION GENERALE

- **Dans le cadre de ce mémoire, nous avons préparé :**
  - Une première série de catalyseurs qui a permis d'examiner l'effet de la méthode de préparation et qui est constituée de solides à base de nickel déposé sur le support zéolithique HY par imprégnation, noté HYNi(I) et par la méthode de l'échange ionique, noté HYNi(E).
  - Une seconde série de catalyseurs, constituée de solides zéolithiques HY modifié par ajout de Al (à caractère acide) et par La (à caractère basique) sur lesquels est déposé une même quantité de nickel et que l'on note : HNiY/Al et HNiY/La (I).
  - En dernier lieu, nous avons examiné l'effet de la porosité et de la structure sur les performances catalytiques, en mettant au point un catalyseur à base de nickel déposé sur un support acide et mésoporeux HMS (noté Ni/HMS) que l'on a comparé au solide Ni/HY (de structure et d'acidité différente).
  - L'ensemble de ces catalyseurs sont calcinés à 500°C et sont comparés systématiquement au catalyseur de référence (classique) Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenu par imprégnation sèche.
- Les solides ainsi mis au point sont caractérisés par différentes techniques physico-chimiques tel que : Analyse chimique (ICP), mesure de surfaces spécifiques via la méthode BET, diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infra-rouge (FTIR).
- Les résultats de ces analyses conduisent aux principales observations suivantes :
  - La composition chimique réelle, s'est avérée proche des valeurs théoriques fixées au départ, la teneur en Ni est comparable dans l'ensemble des cas.
  - La détermination des aires spécifiques a permis de classer nos solides selon leur ordre décroissant comme suit :
 
$$\text{Ni/HMS} > \text{NiHY (E)} > \text{NiHY (I)} > \text{HNiY/La} > \text{HNiY/Al} > \text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$$
- La technique de spectroscopie infrarouge a permis la caractérisation des bandes d'absorption attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, Si et Al-O liées au tétraèdre formant la structure des matériaux zéolithiques. Des sites appartenant aux groupements hydroxyles OH<sup>-</sup> ont aussi été mis en évidence par cette technique.

- La structure de nos échantillons zéolithique a été confirmée par la diffraction de rayons X (DRX). Cette technique a permis surtout de confirmer le maintien de la structure après échange ionique et imprégnation par le nitrate de nickel. La structure a quand même été légèrement altérée par la double imprégnation par les sels de Al (et La) puis par le sel de Ni.
- L'examen de nos solides mésoporeux (Ni/HMS et HMS), par diffraction de rayons X a confirmé l'obtention de la structure HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) dans le domaine des petits angles de Bragg.

L'ensemble des catalyseurs ainsi mis au point et caractérisés, ont été testés en réaction de reformage sec du méthane. Il a été constaté que :

- Le régime stationnaire de nos solides est établi en moyenne au bout de 75 minutes de travail sous mélange réactionnel à 650°C.
- La réaction de reformage sec du méthane étant fortement endothermique, et les performances catalytiques sont de ce fait améliorées quand la température de réaction augmente.
- De meilleures performances catalytiques sont obtenues quand le solide zéolithique est obtenu par échange ionique.
- Le catalyseur modifié par du lanthane présenterait de meilleures performances catalytiques dans nos conditions opératoires. Le caractère basique du lanthane pourrait expliquer les performances remarquables de cet échantillon. De plus amples études sont nécessaires afin d'expliquer son comportement catalytique.
- La structure mésoporeuse hexagonale du catalyseur Ni/HMS conjuguée à son acidité semble conduire à des performances catalytique intéressantes aussi bien d'un point de vue stabilité que réactivité catalytique, les résultats rejoignent les hypothèses de la littérature ou il a été reporté qu'un seuil d'acidité et de basicité étant nécessaire pour un bon rendement catalytique en réaction de reformage sec du méthane.