

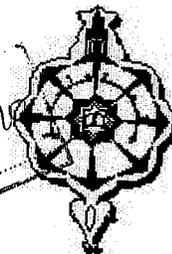
Université Abou Bakr Belkaid

- TLEMCCEN -

Faculté des Sciences

Département de Chimie

In: ...
Date: ... 07/07/2010
Code: ... 4157



Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Mémoire de :

MAGISTER

En Chimie

Option : Catalyse et Chimie Fine

**Production d'hydrogène par vaporeformage
d'alcools sur des catalyseurs à base de
matériaux mésoporeux**

Présenté par:

El Ouchdi Mohamed Saïd

Soutenu le : 10 - 06 - 2010

devant le jury composé de :

Présidente :

M^{me}. Malika Mokhtari

Examineurs :

M^r. Abdelkader Bengueddach

M^r. Redouane Bachir

M^{me}. Sumeya Merad Bedrane

Membre invité :

M^r. Mohamed Sassi

Rapporteurs :

M^{me}. Leïla Chérif

Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

Professeur à l'Université d'Es-Sénia d'Oran

Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

Maitre de conférences à l'Université A.B. de Tlemcen

Professeur à l'Université d'Es-Sénia d'Oran

Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen



Dédicaces

Dédicaces

À la mémoire de mes regrettables grands parents,

À mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu, aimé et encouragé,

À mon très cher grand père à qui je souhaite une longue vie,

À mes chers frères, sœurs, beaux frères et belles sœurs,

À mes adorables nièces et mon futur neveu,

À mes très chères tantes, oncles, cousins et cousines,

À toute ma famille et tous mes amis (es),

À tous ceux qui me sont chers.

J'exprime également mes vifs remerciements à M^r B.Bensenane, M^{me} K.Bendahou, M^{me} S.El-Korso, M^{elle} H.Azzi, M^{elle} R.bouri, M^{elle} Z.Bailiche, M^{me} N.Benyahia, M^r N.Fehar, M^r I.Khaldi ainsi que M^r M.Benabdalah pour l'aide qui m'ont apporté afin que ce travail puisse aboutir.

Je remercie tous les enseignants ainsi que tous mes collègues du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique « L.C.S.C.O », qui ont contribué par la bonne ambiance et leur dynamisme au plaisir que j'ai eu à venir chaque matin au laboratoire.

Enfin, je remercie tous mes collègues à la CCI, notre enseignant M^r A.Zenagui ainsi que tous mes amis (es) d'enfance qui m'ont toujours soutenu.

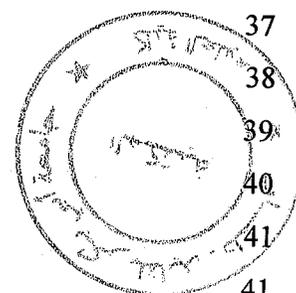
Merci

IV.2.2.4. Influence du pH du milieu réactionnel	21
IV.2.2.5. Influence de l'addition d'un co-solvant organique	22
IV.2.2.6. Influence de la température	23
IV.2.3. Méthodes d'élimination de l'agent structurant	24
IV.2.4. Stabilité hydrothermique de la SBA-15	25
V. Mésophases non siliciques	26
VI. Applications des matériaux mésoporeux	27
Références bibliographiques	30

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. Diffraction des rayons X (DRX)	34
II. Adsorption-désorption d'azote	35
II.1. Détermination de la surface spécifique	37
II.2. Détermination du volume poreux	38
II.2. Détermination de la répartition poreuse	39
III. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)	40
IV. Chimisorption du dihydrogène	41
IV.1. Définition	41
IV.2. Description du montage	42
IV.3. Mode opératoire et protocole de calcul	43
V. chromatographie en phase gazeuse (CPG)	44
Références bibliographiques	47



CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATION DES SUPPORTS MESOPOREUX

I. Préparation et caractérisation du matériau mésoporeux SBA-15	48
I.1. Préparation	48
I.2. Caractérisation	48
I.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX)	48
I.2.2. Etude par adsorption d'azote	50

III.2. Caractérisation	79
III.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX)	79
III.2.2. Etude par adsorption d'azote	80
IV. Préparation et caractérisation des matériaux Cu-Ni-CMK-3	82
IV.1. Préparation	82
IV.2. Caractérisation	82
IV.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX)	82
IV.2.2. Etude par adsorption d'azote	83
IV.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	84
V. Conclusion	85
Références bibliographiques	86

CHAPITRE V

VAPOREFORMAGE DES ALCOOLS SUR DES CATALYSEURS A BASE DE MATERIAUX MESOPOREUX

I. Rappels bibliographiques	87
I.1. La pile à combustible	87
I.2. L'hydrogène	89
I.3. Technologies de production de l'hydrogène	90
I.3.1. Production d'hydrogène à partir de l'eau	91
I.3.2. Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles	91
I.3.3. Production d'hydrogène à partir du nucléaire	92
I.3.4. Production d'hydrogène à partir des énergies renouvelables	93
I.4. Production d'hydrogène par vaporeformage d'alcools	94
I.4.1. Définitions et intérêts des alcools	95
I.4.1.1. Le méthanol	95
I.4.1.2. L'éthanol	95
I.4.1.3. Intérêts des alcools	96
I.4.2. Production d'hydrogène à partir des alcools	97
I.4.2.1. La décomposition	97
I.4.2.2. L'oxydation partielle	98
I.4.2.3. Le vaporeformage	99

INTRODUCTION GENERALE

L'Hydrogène, appelé « combustible de l'avenir » [5], est l'un des choix les plus prometteurs. Il est aujourd'hui propulsé sur le devant de la scène énergétique : associé aux piles à combustible, technologie de substitution du moteur thermique, l'hydrogène pourrait remplacer l'option classique que représente le couple hydrocarbures/moteur à combustion puisque la réaction mise en jeu ne produit que de l'eau et de l'énergie électrique. Les qualités de l'hydrogène d'un point de vue environnemental (diminution de la pollution des centres urbains, forte réduction des émissions de gaz à effet de serre) et les enjeux de la diversification énergétique pourraient lui assurer un rôle majeur concernant les défis auxquels les transports auront à faire face au cours du XXI^e siècle.

La recherche de procédés de production d'hydrogène répondant aux exigences de l'application pile à combustible devient donc un enjeu majeur. Le vaporeformage catalytique des alcools est une voie fort prometteuse. Ce procédé a été étudié sur diverses phases actives supportées sur des supports classiques tels que l'alumine, la silice, etc.

Notre travail est une contribution à la mise au point de catalyseurs de vaporeformage des alcools en utilisant comme phase active (Cu, Ni, Co et Pd) dispersée sur des matrices mésoporeuses (SBA-15, Al-SBA-15 et carbone mésoporeux CMK-3). Ces matériaux mésoporeux se distinguent par une surface spécifique élevée (de l'ordre de 1000 m²/g), des canaux ordonnés hexagonalement, des tailles de pores uniformes pouvant atteindre 30 nm et des épaisseurs de murs comprises entre 3 et 6 nm ; ce sont donc des supports potentiels pour disperser la phase active. Ce manuscrit comporte six chapitres :

- ✓ le chapitre I fait l'état de l'art de la littérature concernant les matériaux mésoporeux,
- ✓ le chapitre II décrit les différentes techniques expérimentales utilisées,
- ✓ le chapitre III porte sur la synthèse et la caractérisation des supports mésoporeux,
- ✓ le chapitre IV porte sur la synthèse et la caractérisation des catalyseurs,
- ✓ le chapitre V concerne l'application des catalyseurs à base de matériaux mésoporeux au vaporeformage des alcools.

CHAPITRE I :
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES
MATERIAUX MESOPOREUX

d'oxyde en présence de tensioactifs. L'accès à la porosité est ensuite rendu possible par élimination du tensioactif par lavage ou par calcination. Les solides mésoporeux se caractérisent par la présence de mésopores ordonnés de taille contrôlée et ajustable et développent des surfaces spécifiques élevées, supérieures à $700 \text{ m}^2/\text{g}$ et des volumes poreux importants supérieurs à $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.

En fonction des conditions du milieu réactionnel (pH, concentration, température, etc.) et de la nature du tensioactif sélectionné, différentes structures mésoporeuses sont susceptibles d'être générées. Ainsi, parmi la famille M41S, suivant les conditions de préparation et notamment de la concentration en tensioactif utilisée, il est possible d'obtenir des matériaux décrits par des structures hexagonales (MCM41)(Mobil Catalyst Material), cubiques (MCM48) ou bien encore lamellaires (MCM50)(figure I.3). Compte tenu des difficultés d'obtention et/ou de stabilité thermique des mésophases cubiques et lamellaires, la majorité des travaux s'est orientée vers les matériaux de structure hexagonale.

Zhao [3] par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes polyoxydes d'alkylenes, a synthétisé en milieu acide de nouveaux matériaux siliciques notés SBA-15 ; Ces matériaux sont similaires aux MCM-41 (la branche la plus importante de la famille des matériaux mésoporeux désignés par le générique M41S) mais avec des murs plus épais ce qui a pour conséquence une stabilité thermique et hydrothermique plus élevée que celle du matériau MCM-41 [3].

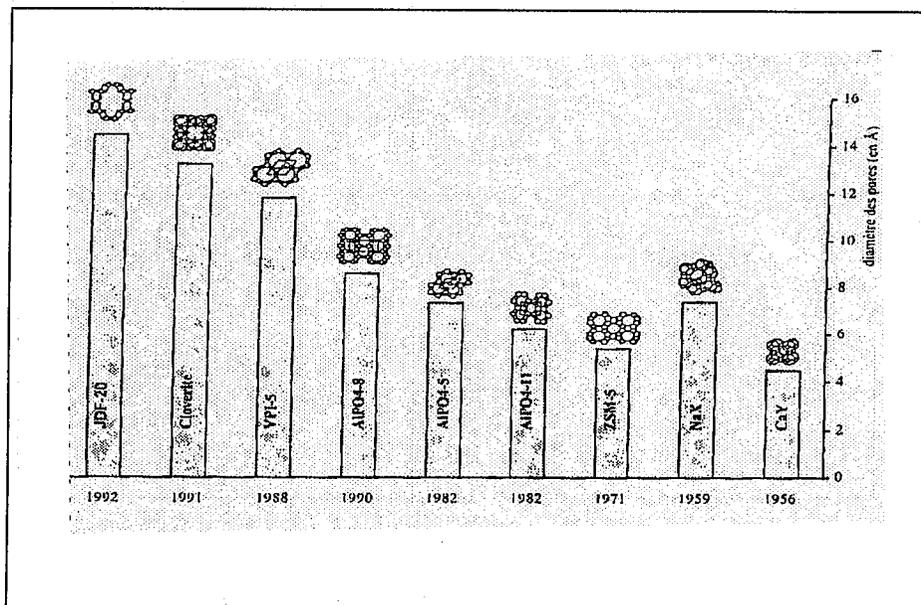


Figure I.1. Ouverture de pores de différents tamis moléculaires (d'après Davis et Lobo [4])

II.1. Classification des surfactants :

Les surfactants sont classés en quatre catégories principales [5] :

II.1.1. Surfactants anioniques :

les surfactants anioniques sont des composés produits lors de la réaction de substrats organiques tels que les acides ou les alcools de masse moléculaire élevée avec des composés minéraux tels que l'hydroxyde de sodium, donnant des produits où la partie organique des molécules (insoluble dans l'eau) a une charge négative et la partie hydrosoluble de la molécule (l'ion de sodium ou de potassium) a une charge positive, nous pouvons citer comme exemple de surfactant anionique le savon.

Actuellement, grâce à l'industrie pétrolière, ce type de surfactant peut être extrait principalement des matières premières du pétrole, comme il peut être synthétisé par réactions chimiques, on peut citer parmi les composés synthétisés : les Alcanes Sulfonates ($R-SO_3^-M^+$) où R est une chaîne hydrocarbonée ramifiée, et les Alcoyles Aryles Sulfonates ($R-SO_3^-M^+$) où R est un groupement aromatique alkylé.

II.1.2. Surfactants cationiques :

Les surfactants cationiques sont employés comme agents mouillants dans les milieux acides et se sont des composés obtenus comme produits suite à la réaction des halogénures d'alkyl avec des amines primaires, secondaires, ou tertiaires. Ce sont des produits où la partie hydrophobe de la molécule à une charge positive et la partie hydrosoluble en à une négative, ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire et comme exemple pour ce genre de composés :

- ✓ Le chlorure de dodécyltriméthylammonium $C_{12}H_{25}(CH_3)_3N^+, Cl^-$,
- ✓ Le bromure d'hexacétyltriméthylammonium $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$.

II.1.3. Surfactants non ioniques :

Ce sont des composés notés comme les meilleurs détergents, où les molécules ne comportent aucune charge nette, les parties hydrophiles et hydrophobes sont en équilibre, et comme exemple on peut citer : les substances polyéthoxylées: $R(OCH_2-CH_2)_nOH$, produits lors de la condensation d'un alcool ou d'un phénol avec l'oxyde d'éthylène où R constitue la partie hydrophobe et le reste de la molécule la partie hydrophile, on peut citer le nonyl phénol

Lorsque les molécules s'autoassemblent sous forme de micelles sphériques ou bien de micelles tubulaires, on peut parler de phases micellaires isotropes. Pour des concentrations en tensioactifs généralement plus importantes, l'agencement de ces derniers peut être décrit par une phase cristal liquide [7]. Parmi les phases les plus étudiées, on a les phases hexagonales, cubiques et lamellaires (figure I.3).

II.2.2. Effet du contre cation :

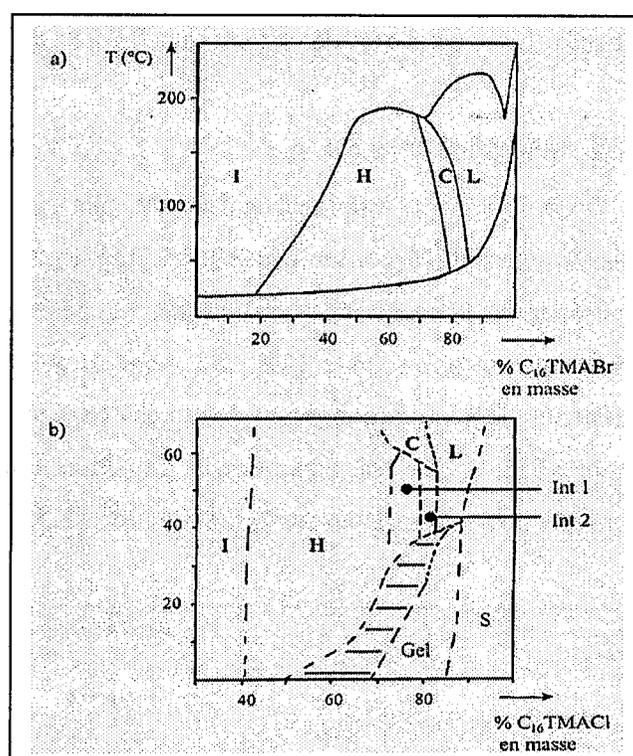


Figure I.5. Diagramme de phase de C₁₆TMABr (a) et C₁₆TMACl (b) en solution aqueuse [8, 9]

I : phase micellaire isotrope ; **H** : phase hexagonale ; **C** : phase cubique ; **L** : phase lamellaire
 Concernant le diagramme de phase de C₁₆TMACl, les termes Int 1, Int 2, et Gel correspondant à des phases intermédiaires.

L'influence du contre cation sur le degré d'ionisation de la paire d'ion C₁₆TMA⁺X⁻ (TMA : triméthyl ammonium et X⁻ = OH⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ et CO₃²⁻) a clairement été mise en évidence [10]. La force relative de la liaison électrostatique de X⁻ avec l'ammonium quaternaire est plus intense avec Br⁻ qu'avec Cl⁻ et serait beaucoup plus faible qu'avec OH⁻. Plus le degré d'ionisation est élevé, moins les micelles résultantes seront stables. Ces considérations sont également à mettre en parallèle avec les observations effectuées par le groupe de recherche animé par G.D.Stucky [11], indiquant qu'à une température donnée, la

III. Mécanismes d'hydrolyse-condensation du Tétrahéoxysilane (TEOS) :

Le tétraéthoxysilane s'hydrolyse par l'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau sur l'atome de silicium du TEOS (figure I.6), pour effectuer l'hydrolyse du TEOS il faut avoir recours à une catalyse acide ou basique dont le mécanisme a été proposé dans le cadre d'alkyltrialkoxysilane [15] (figure I.7).

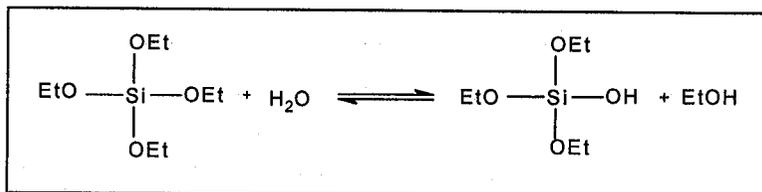


Figure I.6. Hydrolyse d'une molécule de TEOS.

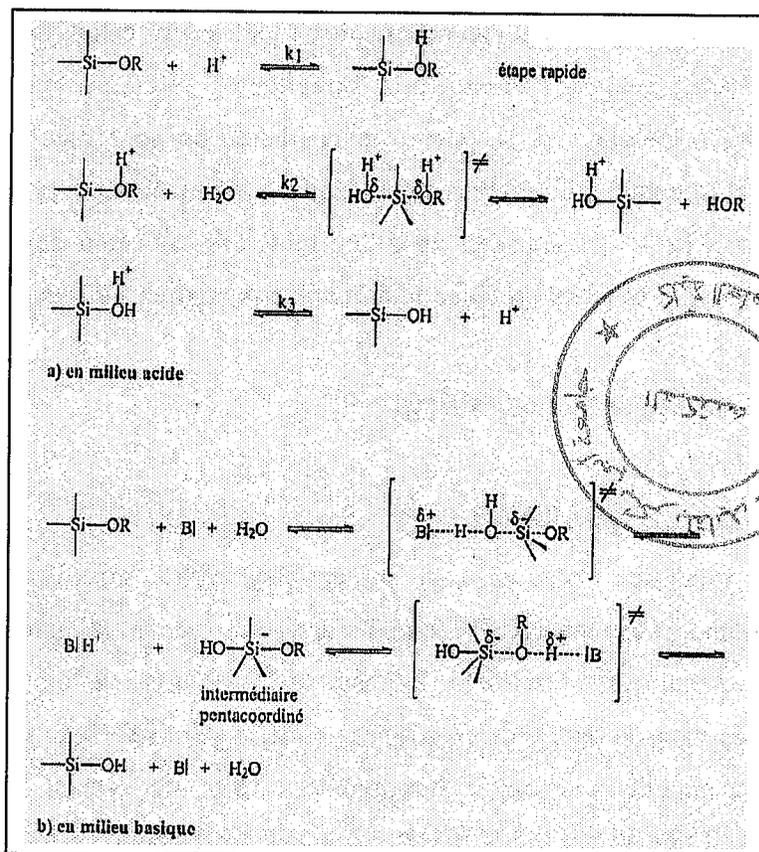


Figure I.7. Mécanisme proposé pour l'hydrolyse catalysée des alkoxysilanes (d'après Vansant et al [16]).

Une étude par RMN du Silicium 29 sur l'hydrolyse du TEOS en milieu acide, pour divers rapports $r = [\text{H}_2\text{O}]/\text{TEOS}$ a montré la formation de $\text{Si}(\text{OH})_4$ d'une part, mais également

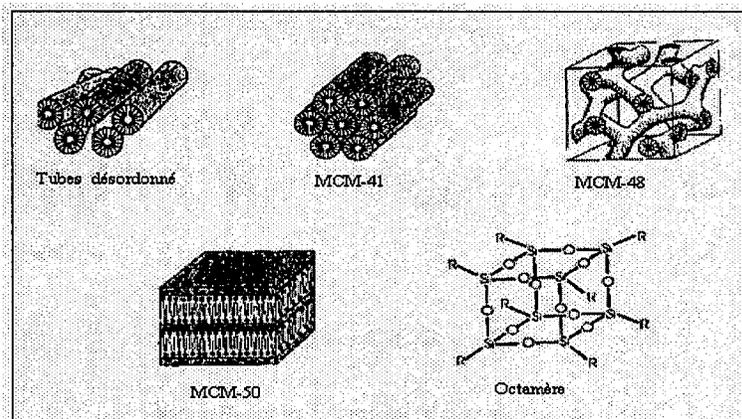


Figure I.19. Phases formées à partir de $C_{16}TMA/SiO_2/H_2O$ [19]

IV.1.1. Procédé de synthèse de la MCM-41 :

La synthèse du matériau de type MCM-41 a été décrite par Beck et al [2], elle met en jeu un précurseur silicique, du silicate de sodium en solution aqueuse auquel est ajouté l'agent structurant ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$, $n=8, 9, 10, 12, 14, 16$) suivi d'un ajout d'eau au mélange ; le gel résultant est chauffé à $100^\circ C$ pendant 144 heures. Le solide obtenu est récupéré par simple filtration et l'extraction de l'agent structurant par calcination sous air conduit au matériau mésoporeux noté MCM-41 caractérisé par une distribution régulière des pores dans le domaine des mésopores (2 à 10 nm) ; les pores sont séparés par des murs en silice amorphe d'épaisseur comprise entre 1 et 1,5 nm. L'épaisseur des murs détermine la stabilité du matériau.

IV.1.2. Mécanisme de formation de la MCM-41 :

Les solides mésoporeux de type M41S sont obtenus grâce à un mécanisme dans lequel les tensioactifs cationiques en association avec des précurseurs silicates anioniques forment une structure supramoléculaire. Les molécules tensioactives s'autoorganisent en micelles afin de minimiser leur énergie libre.

Le mécanisme de structuration initialement proposé considère qu'il existe, avant l'introduction des espèces inorganiques, une phase cristal liquide qui, en quelque sorte, va diriger la condensation de ces derniers (figure I.10.1). Cependant, partant du principe que les phases cristal liquide sont fortement dépendantes d'un grand nombre de paramètres (force ionique, polarisabilité du contre ion, etc.), un deuxième mécanisme a été envisagé : l'ajout des silicates provoque la formation de micelles encapsulées qui devraient s'ordonner pour former la mésophase (figure I.10.2).

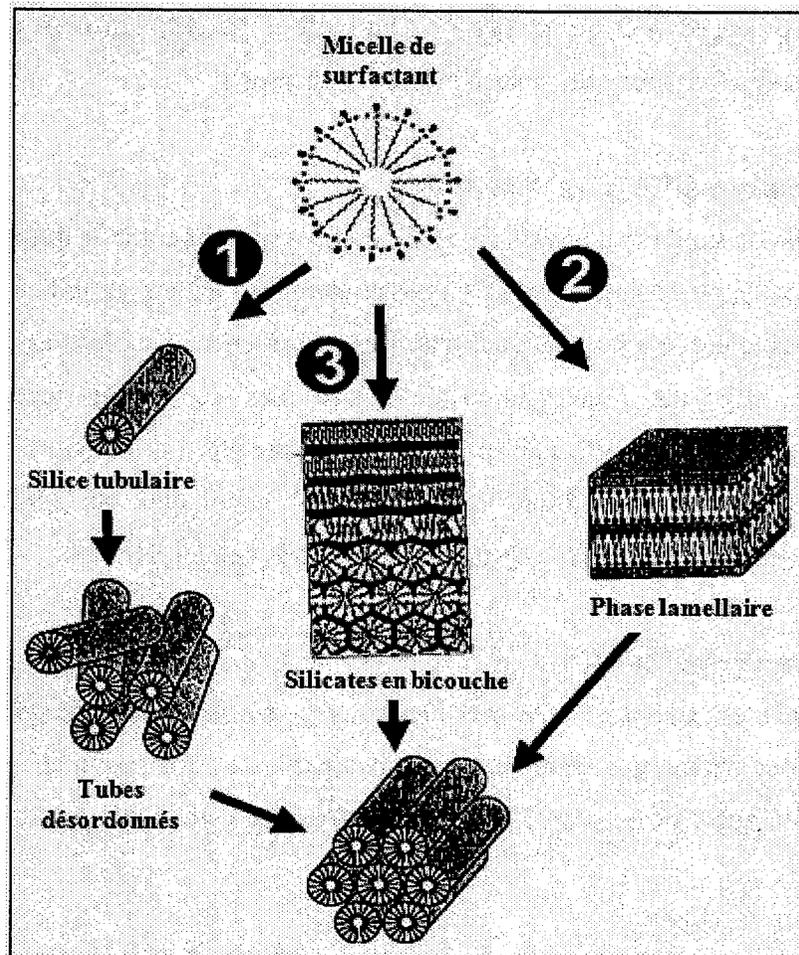


Figure I.11. Mécanismes Proposés pour la formation de la MCM-41 par :
 Voie 1 : l'empilement des tubes surfactant-silicate [25].
 Voie 2 : l'intermédiaire d'une phase lamellaire [22,23].
 Voie 3 : l'intermédiaire de silicates en bicouches [11,21,22,26].

IV.1.3. Autres voies de synthèse :

En plus de la voie impliquant la condensation coopérative d'espèces inorganique anionique Γ^- avec un tensioactif cationique S^+ (voie $S^+\Gamma^-$), d'autres voies de synthèse ont été identifiées en fonction de la charge respective du surfactant (S) et du précurseur inorganique (Γ) (figure I.12).

IV.1.3.1. Mécanisme $S^-\Gamma^+$:

Dans ce mécanisme, l'agent structurant anionique (S^-) (Ex : $C_{16}H_{33}SO_3H$) est mis en œuvre pour diriger l'autoassemblage d'espèces inorganiques cationiques (Γ^+) (Ex : Pb^{2+} ou Fe^{2+}) par les paires d'ions $S^-\Gamma^+$. La formation de mésostructures hexagonales ou lamellaires,

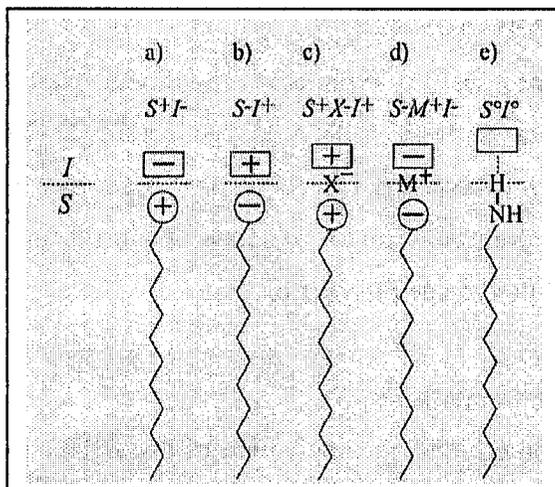


Figure I.12. Interaction à l'interface phase organique (S) et phase inorganique (I) : a) à d) interactions ioniques, e) par liaisons par pont hydrogène (d'après P. Behrens [31]).

Tableau I.1. Mésophases obtenues à partir de diverses méthodes de préparation.

Matériau	Référence	Système structural et le groupe spatial	Dimension du paramètre de la maille
MCM-41	Beck et al. [2]	Hexagonal 2D	a=4.04
MCM-48	Beck et al. [2]	Cubique	a=8.08
FSM-16	Inagaki et al. [32]	Hexagonal 2D	a=4.38
SBA-1	Huo et al. [14]	Cubique	a=7.92
SBA-2	Huo et al. [29]	Hexagonal 3D	a=5.40, c=8.70
SBA-3	Huo et al. [14]	Hexagonal 2D	a=4.75
SBA-8	Zhao et al. [30]	Rectangulaire 2D	a=7.57, b=4.92
SBA-11	Zhao et al. [30]	Cubique	a=10.64
SBA-12	Zhao et al. [30]	Hexagonale 3D	a=5.40, c=8.70
SBA-14	Zhao et al. [30]	Cubique	a=4.47
SBA-15	Zhao et al. [29]	Hexagonal 2D	a=11.6
SBA-16	Zhao et al. [30]	Cubique	a=17.6
HMM	Inagaki et al. [33]	Hexagonal 2D,	a=5.70
MSU-1	Bagshaw et al. [34]	Hexagonale (désordonné)	a=4.73
MSU-2	Bagshaw et al. [34]	Hexagonale (désordonné)	a=7.16
MSU-3	Bagshaw et al. [34]	Hexagonale (désordonné)	a=7.04
MSU-4	Prouzet et al. [34]	Hexagonale (désordonné)	a=6.01
MSU-V	Tanev et al. [35]	Lamellaire	a=3.87
MSU-G	Kim et al. [36]	Lamellaire	a=6.54
HMS	Pinnavaia et al. [27]	Hexagonale (désordonné)	a=4.55
KIT-1	Ryoo et al. [28]	Hexagonale (désordonné)	a=4.80

solvant, ils s'organisent sous diverses formes géométriques afin d'éviter les contacts directs entre les blocs insolubles et le solvant [37]. En milieu aqueux la formation des entités « micelles » résulte des interactions anisotropiques entre les molécules d'eau et les blocs copolymères. Les blocs de poly (oxyde d'éthylène) (PEO) sont solubles dans un vaste domaine de températures (0-100°C), tandis que les blocs de poly (oxyde de propylène) peuvent être dissous seulement à des températures au dessous de 15°C [38] et par conséquence, dans une solution aqueuse diluée, le copolymère tribloc est hydraté dans un intervalle de températures très étroit et les chaînes dissoutes apparaissent sous forme d'unimères [39].

L'évolution structurale des matériaux mésoporeux a été étudiée en fonction de la longueur des chaînes (OE)_x (OE : oxyde d'éthylène) et (OP)_x (OP : oxyde de propylène) [40]. Dans la série I (tableau I.2), les pluronics (L101, P103, P104, P105 et F108) avec des longueurs des blocs OP (50-61 unités) approximativement égales et des longueurs des blocs OE différentes ont été utilisés comme agents structurants. Il a été montré que c'est la longueur des blocs de polyoxyde d'éthylène qui détermine la structure mésoporeuse du matériau résultant [41]. Ainsi, trois types de structure sont obtenus, l'utilisation du pluronic de type L101 (avec 4 unités de OE) mène à la formation d'une structure lamellaire, avec des pluronics P103, P104, P105 avec des longueurs moyennes des chaînes OE (17-37 unités) on obtient une mésostructure hexagonale (SBA-15) et avec l'utilisation de longues chaînes OE du Pluronic F108 (132 unités) on a une structure cubique SBA-16.

Dans la série II (tableau I.2), avec l'utilisation des quatre types de pluronics ayant différentes longueurs des blocs OP (29-70 unités) et des longueurs approximativement constantes des blocs OE (17-20 unités), on obtient une structure hexagonale (SBA-15) [40]. Il a été également montré, que l'habilité à conduire à des mésostructures ordonnées est exaltée lorsque la longueur des polymères augmente [40].

Le tableau I.3 [40], montre que l'utilisation des pluronics de la série I conduit à des matériaux dont le diamètre des pores varie légèrement. Pour la série II, le diamètre des pores augmente allant de la plus faible valeur obtenue avec le pluronic P65 à la plus élevée obtenue avec le pluronic P123.

L'étude précédente [40] a montré que la longueur du bloc hydrophile OE détermine la mésostructure et influence l'épaisseur des murs du matériau SBA-15 ; la longueur des blocs hydrophobes affecte particulièrement le diamètre des pores. La longueur totale du copolymère détermine le paramètre de maille.

IV.2.2.2. Influence de la concentration du copolymère tribloc :

Les propriétés physico-chimiques des matériaux mésoporeux sont influencées par la concentration du copolymère tribloc utilisé dans le mélange réactionnel en effet :

- ✓ Une concentration en copolymère tribloc supérieure à 6% entraîne la formation d'un gel silicique, ou ne conduit pas à la précipitation de la silice.
- ✓ L'équipe de Choi. [42] a étudié les propriétés texturales du matériau SBA-15 en fonction du rapport SiO₂/copolymère tribloc. La taille des pores, le volume poreux ainsi que la surface spécifique diminuent quand ce rapport augmente.

IV.2.2.3. Influence de la source de la silice :

Plusieurs sources de silice ont été utilisées pour la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15, citons parmi ces sources, le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS) et le tétrapropoxysilane (TPOS). Stucky et al. [43] ont montré que dans les conditions de synthèse où l'hydrolyse est très rapide, l'usage du TMOS conduit à une structure mieux ordonnée que celle obtenue avec le TEOS.

IV.2.2.4. Influence du pH du milieu réactionnel :

Le matériau mésoporeux SBA-15 est synthétisé en milieu fortement acide (pH<1, au dessous du point isoélectrique de la silice) [44]. Diverses sources d'acide peuvent être utilisées [29] : HBr, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄. Pour des valeurs de pH appartenant à l'intervalle 2-7, il y'a soit formation d'un gel silicique soit absence de précipitation de la silice. Pour des valeurs de pH supérieures à 7, il y'a formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée [43]. Tandis qu'en milieu fortement acide, les mésophases formées sont hexagonales et bien ordonnées. A l'inverse du milieu acide, en milieu basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse ce qui conduit à la formation d'un gel sans mésopores.

D. Choi et al. [42] ont synthétisé le matériau SBA-15 par voie sol-gel en deux étapes en opérant d'abord dans la première étape à une valeur de pH très faible suivie d'une deuxième étape à pH élevé ; le but des auteurs est de voir l'influence du changement brutal du pH sur la mésostructure ; le protocole utilisé par ces auteurs est le même que celui décrit précédemment pour la synthèse du matériau SBA-15, à l'exception qu'après une heure de réaction entre le tribloc copolymère et la source de silice, l'hydroxyde d'ammonium est ajouté au mélange pour accroître le pH du milieu. Les résultats de cette étude ont montré que pour un

IV.2.2.6. Influence de la température :

Zhao et al. [29] ont synthétisé le matériau mésoporeux SBA-15 dans un intervalle de température compris entre 35°C et 80°C ; à température ambiante, ils ont obtenu une silice amorphe. Par l'emploi du copolymère tribloc (poly oxyde d'éthylène)₂₀(poly oxyde de propylène)₇₀(poly oxyde d'éthylène)₂₀, Galarneau et al [45,46] ont montré que les interactions inter micellaires entre les groupements hydrophiles sont à l'origine de la présence de micropores ($d < 1\text{nm}$) dans le matériau mésoporeux SBA-15 ; l'augmentation de la température de synthèse, entre 35°C et 130°C, entraîne une élévation continue de la taille des mésopores et une diminution continue du volume microporeux jusqu'à disparition totale des micropores pour les matériaux synthétisés à 130°C. Ces auteurs ont également montré que les matériaux obtenus entre 35°C et 60°C, présentent des micropores qui relient entre eux les mésopores; par contre ceux obtenus à 130°C révèlent la présence de pores secondaires ($1.5\text{nm} < d < 5\text{nm}$) qui relient entre eux les mésopores (figure I.14).

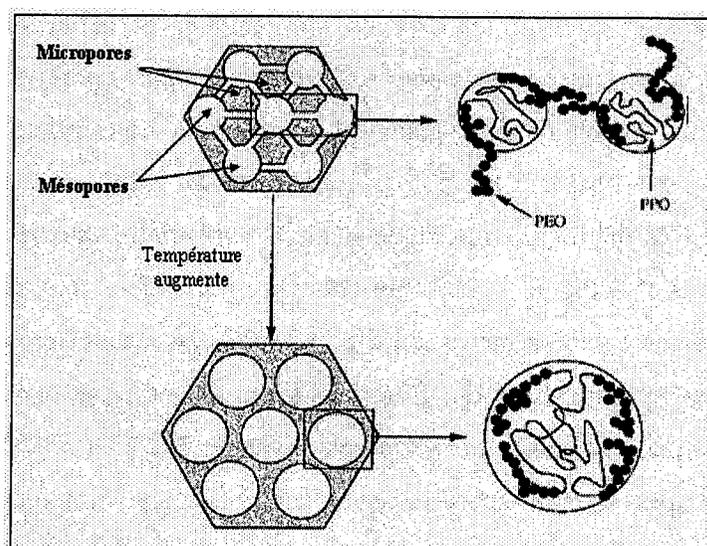


Figure I.14. Représentation schématique de la structure de la SBA-15

Yamada et al. [47] ont étudié l'influence de la température de réaction sur l'évolution de la taille des pores dans le cas de la SBA-15 et SBA-16 (figure I.15), cette figure montre bien que la taille des pores augmente en parallèle avec la température, ceci est dû au fait qu'en augmentant la température, l'hydrophilicité du bloc polyoxydes d'éthylène diminue ce qui accroît le volume du domaine hydrophobe [45].

L'agent structurant peut également être éliminé sous micro-onde [50], cette méthode présente beaucoup d'avantages :

- ✓ La rapidité de l'opération.
- ✓ La concentration en groupes silanols élevée.
- ✓ La contraction de la maille est minimale.
- ✓ La surface spécifique et le volume poreux sont importants.

IV.2.4. Stabilité hydrothermique de la SBA-15 :

Les matériaux mésoporeux de type SBA-15 possèdent des épaisseurs de mur comprises entre 31 et 64Å; celles des matériaux de type MCM-41 sont comprises entre 8 et 10 Å. L'épaisseur de mur plus importante du matériau SBA-15 lui confère une meilleure stabilité hydrothermique comparativement à celle du matériau MCM-41. En effet, le matériau SBA-15 calciné est stable après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante (figure I.16, C). À l'inverse, le matériau MCM-41 calciné (figure I.16, A) est complètement détruit après 6h dans les mêmes conditions (figure I.16, B).

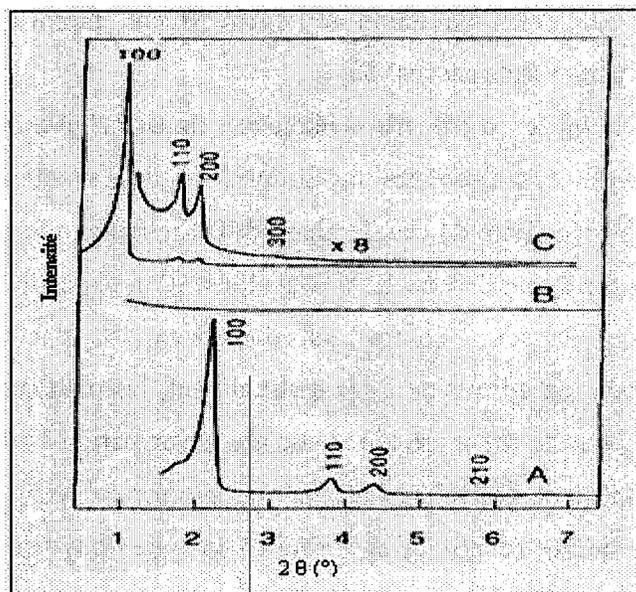


Figure I.16. Spectres de diffraction des rayons X des matériaux [29] : A : MCM-41 calciné ; B : MCM-41 calciné après 6h de chauffage dans l'eau bouillante, C : SBA-15 calciné après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante

Antonelli et Ying ont rapporté une nouvelle voie pour la synthèse des oxydes mésoporeux de niobium [58] et de tantale [59] notés respectivement Nb-TMS1 et Ta-TMS1; ici la molécule de surfactant (une amine) est chimiquement liée au précurseur métallique grâce à une liaison M-N covalente (avec M= Nb ou Ta).

En 1996, la synthèse d'un matériau mésoporeux purement aluminique stable a été rapportée par Bagshaw et Pinnavaia. [60]. Ce solide est synthétisé via le mécanisme N^0T^0 , en présence de polyoxydes d'éthylène non ioniques et est stable même après traitement thermique prolongé à hautes températures.

En utilisant l'agent structurant P123 (copolymère tribloc), une large variété d'oxydes mésoporeux thermodynamiquement stables a été réalisée ; le diamètre poreux des oxydes synthétisés est compris entre 35-60 Å, bien plus petit que celui de l'oxyde d'aluminium et de la silice qui ont un diamètre poreux de 130Å. La surface spécifique des oxydes mésoporeux synthétisés est de l'ordre de $900 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ [61].

Parmi les matériaux mésoporeux les plus intéressants, rapportés ces dernières années, nous citons celui à base de carbone [62,63]. Ryoo et al. [62] ont rapporté la première synthèse réussie de carbone mésoporeux en utilisant un matériau mésoporeux silicique de type MCM-48 comme agent structurant, et comme source de carbone le sucre, la synthèse de ce matériau est réalisé dans des conditions modérées de carbonisation du sucre en présence d'acide sulfurique. Le carbone mésoporeux est ainsi obtenu par élimination du matériau MCM-48 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

Une synthèse similaire a été rapportée plus tard par Lee et al. [63] en utilisant le matériau mésoporeux Al-MCM-48 comme agent structurant. Le matériau mésoporeux silicique de type SBA-15 a été également utilisé comme agent structurant pour la synthèse des matériaux carboniques de type CMK-3 [64,65] et CMK-5 [66].

Les murs du carbone mésoporeux sont amorphes tout comme ceux de la silice mésoporeuse. Il faut cependant noter que la synthèse du carbone mésoporeux avec des murs de graphite a également été reportée [67]. Les murs de graphite est une conséquence de l'utilisation de précurseurs aromatiques comme précurseur carboné au lieu du saccharose.

VI. Applications des matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux font l'objet d'un nombre impressionnant et sans cesse croissant de publications, ce qui montre tout l'intérêt porté ce type de matériaux ; les chercheurs se sont particulièrement intéressés à la maîtrise de leur textures (épaisseur des

catalyseurs présente une résistance accrue à l’empoisonnement par le soufre ou l’azote de par les interactions entre le métal et la matrice.

Depuis une dizaine d’années, l’équipe dirigée par le professeur L. Chérif s’intéresse à la synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux et leurs applications ; citons l’insertion et le greffage du gallium dans le matériau SBA-15 ; ces matériaux sont très actifs et sélectifs dans les réactions d’acylation et l’alkylation de Friedel-Crafts [32,85] ; Il faut également noter le succès de la synthèse du matériau Ga/SBA-15/Bsic ; ce matériau étant performant dans la benzylation du benzène [86].

La même équipe a reporté récemment que les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15 sont performants dans l’oxydation totale d’un composé organique volatil model [87]. Cette même équipe a également reporté le succès de la synthèse de chromosilicates mésoporeux obtenus par assemblage de nanoparticules de Cr-MFI autour du copolymère tribloc P123 ; ces chromosilicates mésoporeux sont performant dans l’oxydation du toluène en phase liquide en présence de H₂O₂ comme oxydant [88], contrairement au matériau Cr-MFI qui sont totalement inactifs dans cette même réaction [89].

Des acides forts de type hétéropolyacides (H₃PW₁₂O₄₀) présentant de faible surface spécifique (10 m²/g), peuvent être ancrés et dispersés dans des matériaux mésoporeux à larges pores donnant des catalyseurs acides hétérogènes efficaces dans les réactions d’isomérisation du n-butane (sélectivité en isobutane au delà de 80%) [90,91].

Concernant l’application des matériaux mésoporeux dans la production d’hydrogène, elle sera décrite dans le chapitre (IV) dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser.

- G.D.Stucky, *Nature*. 368 (1994) 317.
- [22]: S.Inagaki, Y.Sakamoto, Y.Fukushima, O.Terasaki, *Chem. Mater.* 8 (1996) 2089.
- [23]: M.E.Davis, S.L.Burkett, *Towards Zeolithes*. *Jpn.* 12 (1995) 33.
- [24]: A.Galarneau, F.Di Renzo, F.Fajula, L.Mollo, B.Fubini, M.F.Otairoui, *J. Colloid Interface. Sci* 201 (1998) 105.
- [25]: J.C.Vartuli, W.J.Roth, J.S.Beck, S.B.McCullen, C.T.Kresge, Springer-Verlag : Berlin 1 (1998) 97.
- [26]: Z.Luan, H.He, W.Zhou, J.Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 979.
- [27]: S.A.Bagshaw, E.Prouzet, T.J.Pinnavaia, *Science*. 269 (1995) 1242.
- [28]: R.Ryoo, J.M.Kim, C.H.Ko, C.H.Shin, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17718.
- [29]: D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.H.Frederickson, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, *Science*. 279 (1998) 548.
- [30]: D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, Y.Han, G.D.Stucky, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2668.
- [31]: P.Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35(5) (1996) 515-548.
- [32]: S.Inagaki, Y.Fukushima, K.Kuroda, *J. Colloid. Interface. Sci.* 180 (1996) 623.
- [33]: S.Inagaki, S.Guan, Y.Fukushima, T.Ohsuna, O.Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 961.
- [34]: Q.Huo, D.I.Margolese, U.Ciesla, P.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, R.Leon, P.M. Petroff, F.Schuth, G.D. Stucky, *Nature*. 367 (1994) 317.
- [35]: P.Feng, X.Bu, G.D.Stucky, D.J.Pine, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 994.
- [36]: P.T.Tanev, Y.Liang, T.J.Pinnavia, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 8616.
- [37]: R.Mokaya, W.Jones, *Chem. Commun.* (1996) 981.
- [38]: I.Hamley, *"The Physics of Block Copolymers"*, Oxford University Press: Oxford (1998).
- [39]: J.Yang, G.Wegner, *Macromolecules*. 25 (1992) 1786.
- [40]: K.Flodstrom, V.Alfredsson, *Micro. Meso. Mater.* 59 (2003) 167.
- [41]: P.Kipkemboi, A.Fogden, V.Alfredsson, K.Flodstrom, *Langmuir*. 17 (2001) 5398.
- [42]: D-G.Choi, S.M.Yang, *J. Colloid. Interface. Science*. 261 (2003) 127.
- [43]: D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, *J. Am.Chem.Soc.* 120 6024 (1998).
- [44]: S.Namba, A.Mochizuki, *Res. Chem. Int.* 24 (1998) 561.
- [45]: A.Galarneau, H.Cambon, F.D.Renzo, F.Fajula, *Langmuir*. 17 (2001) 8328.
- [46]: H.C.Galarneau, F.D.Renzo, R.Ryoo, M.Choi, F.Fajula, *New. J. Chem.* 2 (2003) 73.
- [47]: T.Yamada, H.Zhou, K.Asai, I.Honma, *Materials. Letters*. 56 (2002) 93.
- [48]: F.Kleitz, W.Schmidt, F.Schuth, *Micro. Meso. Materials*. 95 (2001) 44.
- [49]: F.Kleitz, W.Schmidt, F.Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials*. 65 (2003) 1.

- [77]: C.Ngamcharussrivichai, P.Wu, T.Tatsumi. *J. Catal.* 227 (2004) 448.
- [78]: A.Vinu, D.P.Sawant, K.Ariga, M.Hartmann, S.B.Halligudi, *Micro. Meso. Mater.* 80 (2005) 195.
- [79]: L.Vradman, M.V.Landam, M.Herskowitz, V.Ezersky, M.Talianker, S.Nikitenko, Y.Kolthypin, A.Gedanken, *J. Catal.* 213 (2003) 163.
- [80]: Y.Liu, Y.Cao, N.Yi, W.L.Feng, W.L.Dai, S.R.Yan, H.Y.He, K.N.Fan, *J. Catal.* 224 (2004) 417.
- [81]: J.S.Beck, R.F.Socha, D.S.Shihabi, J.C.Vartuli, U. S. Patent. (1992) 514370.
- [82]: K.M.Reddy, C. Song, *Catal. Today.* 31 (1996) 137.
- [83]: A.Corma, A.Martinez, V.Martinez-Soria, *J. Catal.* 169 (1997) 480.
- [84]: M.Jacquin, D.J.Jones, J.Rozière, S.Albertazzi, A.Vaccari, M.Lenarda, L.Stararo, R.Ganzerla, *Appl. Catal. A : Gen.* 251 (2003) 131.
- [85]: J.C.Vartuli, C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, A.S.Chu, S.B.McCullen, I.D.Johnson, E.W.Sheppard, *Chem. Mater.* 6 (1994) 2070.
- [86]: F.Z.El-Berrichi, B.Louis, L.Chérif, M.J.Ledoux, C.Pham-Huu, *Studies in Surface Science and Catalysis.* 174 (2) 1307-1310.
- [87]: K.Bendahou, L.Chérif, S.Siffert, H.L.Tidahy, H.Benaïssa, A.Aboukaïs. *Applied Catalysis A: General* 351 (2008) 82–87.
- [88]: K.Bendahou, F.Hamidi, L.Chérif, S.Siffert, A.Bengueddach, A.Aissat, F.Casier, A.Aboukaïs, *Soumis à Applied Catalysis A: General.*
- [89]: A.P.Singh, T.Selvam, *J. Mol. Catal A: Chemical* 113 (1996) 489-497.
- [90]: C.T.Kresge, D.O.Merler, S.G.Rav, B.H.Rose, *US Patent.* 53 (1993) 66945.
- [91]: F.Marne, G.Coudurier, J.C.Vedrine, *Micropor. Mesopor. Mater.* 22 (1998) 151.

I. Diffraction des rayons X (DRX):

Les rayons X ont été découverts par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895 à Würzburg, Allemagne (découverte qui lui valut le premier Prix Nobel de Physique en 1901), ils possèdent des longueurs d'onde très inférieures à celles de la lumière visible, et peuvent ainsi être utilisés pour déterminer les positions atomiques.

La diffraction des rayons X sur poudres est une technique qui nous renseigne sur la structure cristalline et la cristallinité des matériaux, elle consiste à faire diffracter par une source fixe, un faisceau monochromatique de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur un porte-échantillon en verre. Le faisceau émit, atteint l'échantillon mobile autour de son axe support. Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle de 2θ avec le faisceau incident, ce rayon est détecté par un compteur à scintillations et vérifie la loi de Bragg [1] :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

d_{hkl} (Å) : la distance inter réticulaire d'un faisceau,

2θ (°) : l'angle formé par les faisceaux incidents et diffractés,

λ : la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å),

n : un nombre entier, l'ordre de diffraction de Bragg.

A un angle de diffraction θ correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre. Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2θ permettant son identification en les comparant avec les diffractogrammes de composés de références.

Afin d'effectuer cette analyse, les échantillons devraient être finement broyés et placés sur le porte-échantillon. La poudre subit une compression afin de présenter une surface plane et lisse. Les diffractogrammes sont enregistrés dans le domaine des petits angles (diffraction de la phase mésoporeuse) et dans le domaine des grands angles (diffraction des phases cristallines microporeuses). Dans le cas des matériaux mésoporeux, le balayage de (2θ) s'effectue en allant de 0° à 6° degrés. Tandis que dans le cas des grands angles, le domaine angulaire de (2θ) balayé varie de 20° à 50° .

Les mesures par DRX aux bas angles ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre X de type PHILIPS contrôlé par un microprocesseur PW3710 et équipé d'une anticathode du type

- ✓ Le type I est obtenu sur des solides microporeux ou ne présentant pas de porosité (diamètre de pores inférieur à 2 nm).
- ✓ Les types II et III sont obtenus sur des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type II, faibles valeurs de pressions relatives p/p^0), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée, qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.
- ✓ Les types IV et V sont obtenus en présence de solides mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50nm). Le saut apparaissant aux hautes valeurs de pressions relatives est lié au phénomène de condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité). Une fois les pores remplis, l'adsorption continue à la surface du solide. Le phénomène inverse a lieu à une pression différente lors de la désorption générant le cycle d'hystérèse. Le type V est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.
- ✓ Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphite [3]. Lorsque la courbe de désorption d'une isotherme n'est pas superposable à l'isotherme d'adsorption, l'isotherme présente une hystérèse liée à la morphologie des pores (Figure II.2).

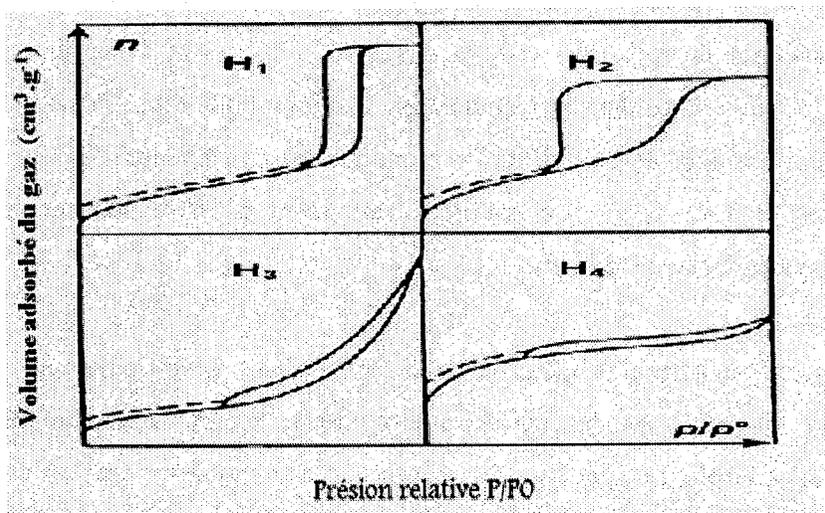


Figure II.2. Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC [2].

la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET. En pratique, on utilise pour les calculs l'expression linéarisée dans le domaine de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) ;

$$P/[V(P_0-P)] = [1/(V_m.C)] + [(C-1)/(V_m.C)] P/P_0 \quad (2)$$

P : Pression d'équilibre,

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure,

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P,

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat,

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le tracé de $P/[V(P_0-P)]$ en fonction de P/P_0 nous donne une droite de pente α ($\alpha = (C-1)/(V_m.C)$), et d'ordonnée à l'origine β ($\beta = 1/V_m.C$). Ces deux valeurs nous permettent d'accéder à la valeur de $V_m = 1/(\alpha+\beta)$. Ainsi, la surface BET est donc calculée à l'aide de la formule suivante :

$$SBET (m^2/g) = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot VM \quad (3)$$

m : masse du solide analysée,

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour N₂),

N : nombre d'Avogadro,

VM : volume molaire 22414 cm³/mol.

Dans le cas de l'azote, l'équation (3) devient :

$$SBET (m^2/g) = 4,35 \cdot V_m \quad (4)$$

II.2. Détermination du volume poreux :

Le volume poreux total d'un matériau est déterminé directement sur l'isotherme en convertissant la valeur du volume adsorbé à $p/p_0 = 0,97$ (exprimée en cm³.STP.g⁻¹) en cm³.liquide.g⁻¹ à l'aide de l'équation suivante :

Les incréments de volume et de surface correspondant à chaque famille de pores sont obtenus grâce à un modèle géométrique de forme de pore. La répartition poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p . Dans la littérature, plusieurs méthodes de calcul ont été proposées, la méthode BJH [5] du nom de ses auteurs (Barrett, Joyner et Halenda) étant la plus simple et de loin la plus fréquemment employée.

Le principe de cette méthode est simple [6], il consiste à diviser la branche de désorption de l'isotherme en intervalle de pression relative. Le calcul s'effectue en partant des pressions relatives les plus élevées. A chaque décrétement de pression, le volume désorbé dV provient à la fois : de la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives données par la loi de Kelvin et de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons préparés sont réalisées à l'aide d'un appareil de type ASAP 2010 à la température de l'azote liquide. Les surfaces spécifiques des échantillons sont calculées à partir de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET, qui s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbé correspondant à la monocouche, et la distribution de la taille des pores à l'aide de l'isotherme de désorption par la méthode BJH.

III. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infra-rouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques. Cette spectroscopie permet donc d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon.

La caractérisation des bandes de vibration Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés entre $1400-500 \text{ Cm}^{-1}$ à l'aide d'un spectrophotomètre IR-FT; AVATAR 320 FT-IR, THERMO-NICOLET.

faible (1 torr). La quantité d'hydrogène chimisorbée pour cette pression est considérée comme correspondant à la monocouche d'hydrogène irréversiblement adsorbé.

Polisset et al. [10], ont montré par une étude RMN du proton sur des échantillons de palladium supporté, que l'hydrure β n'apparaît qu'au-delà de la monocouche, autrement dit à une certaine pression d'équilibre d'hydrogène. Cette pression qui est fonction de la charge en métal et de la dispersion, est généralement de 20 torrs, c'est à partir de cette pression que la pente de l'isotherme augmente considérablement, traduisant ainsi la formation de l'hydrure β .

Il existe une autre méthode pour la déterminer la quantité d'hydrogène chimisorbée qui consiste à titrer ce dernier par le dioxygène à température ambiante ; l'oxygène introduit ne titre que l'hydrogène chimisorbé (adsorbé irréversiblement), et puisque la stœchiométrie du titrage est de 1, on peut alors déduire le nombre d'atomes d'hydrogène chimisorbé.

IV.2. Description du montage :

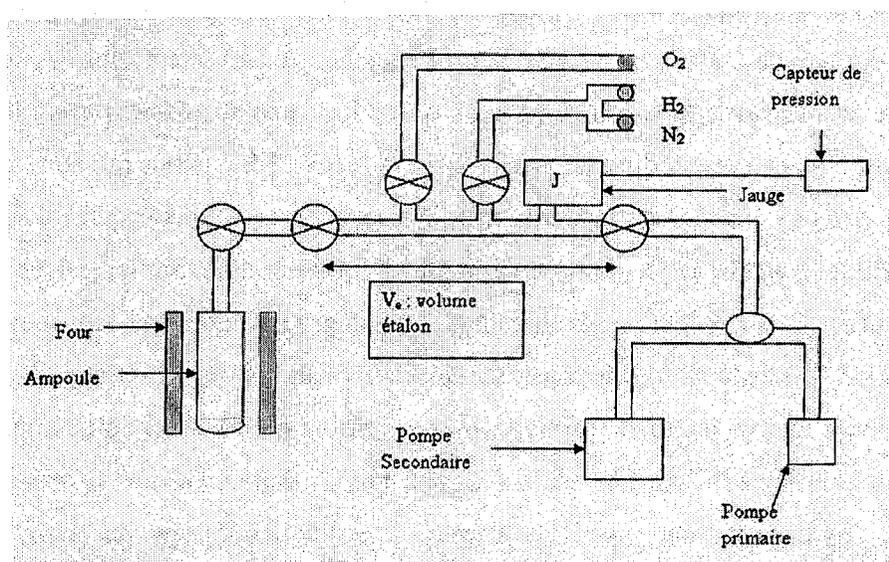


Figure II.3. Schéma simplifié du montage de chimisorption.

Le montage de la chimisorption du dihydrogène se compose de deux compartiments, le premier permet le nettoyage (ou prétraitement) de l'échantillon placé dans un réacteur en quartz. Ce réacteur est placé dans un four cylindrique relié à un thermorégulateur permettant de monter en température de façon uniforme. Cette partie comporte aussi un circuit de gaz (N₂, H₂, O₂) contrôlé par des micros vannes de débit, ce circuit est à son tour branché avec une jauge à vide couplée à un lecteur numérique.

H_T : atome d'hydrogène chimisorbé ($H_C = H_T - H_{Réversible}$),

O_C : atome d'oxygène chimisorbé,

H_C : titrage de l'hydrogène chimisorbé par l'oxygène,

H_C : titrage de l'oxygène par l'hydrogène.

$$N_A = H_C = O_C = 2/3 O_T = 1/3 H_T$$

N_A : nombre d'atomes accessibles du métal.

$$D\% = (N_A/N_T).100$$

$D\%$: dispersion du métal,

N_T : nombre total d'atomes du métal.

La taille de particules métalliques peut être calculée en se basant sur l'hypothèse selon laquelle les particules sont assimilées à des sphères, le diamètre moyen est donné par la relation suivante [11]:

$$d = 0,9 / D$$

d : diamètre moyen d'une particule métallique (nm),

D : dispersion (%).

V. chromatographie en phase gazeuse (CPG) :

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse qui permet de séparer des molécules de différentes natures, d'un mélange éventuellement très complexe. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Grâce à leur différence de polarités, les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres, après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

$$V_B = D_{GV} \cdot S / h \cdot V_{\text{papier}} \quad (8)$$

V_B : volume de la boucle (cm³),

D_{GV} : débit du gaz vecteur (T, P) (cm³/min-1),

S : surface du pic sur l'enregistreur (cm²),

V_{papier} : vitesse de défilement du papier (cm/min),

h : hauteur de la déviation (cm).

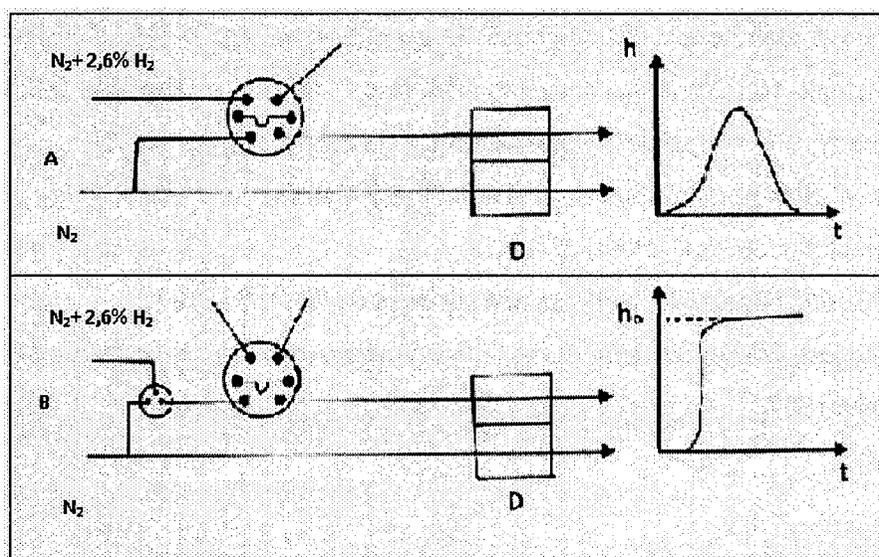


Figure II.5. Etalonnage de la boucle d'injection.

Le volume de l'hydrogène contenu dans la boucle est calculé en déterminant les paramètres de l'équation (8)

En ce qui concerne la surface du pic, celle-ci est donnée par l'intégrateur en unité arbitraire. Pour la convertir en cm², il suffit de peser, le plus exactement possible la surface d'un pic du chromatogramme. En parallèle, une surface unitaire (1cm²) est découpée dans le même papier et pesée. Une règle de trois nous donne enfin la surface du pic en cm².

La procédure d'étalonnage de la boucle a été réalisée à plusieurs reprises. Le volume moyen de la boucle d'injection est :

$$V_B = \overline{0,264} \text{ cm}^3$$

Connaissant le volume de la boucle, la quantité d'hydrogène contenu dans une boucle peut être simplement calculée selon la loi des gaz parfaits.

CHAPITRE III :
PREPARATION ET CARACTERISATION DES
SUPPORTS MESOPOREUX

d'autant plus élevée que les pics correspondants observés se situent aux petits angles. Nous sommes donc en présence de matériaux présentant un ordre à longue distance.

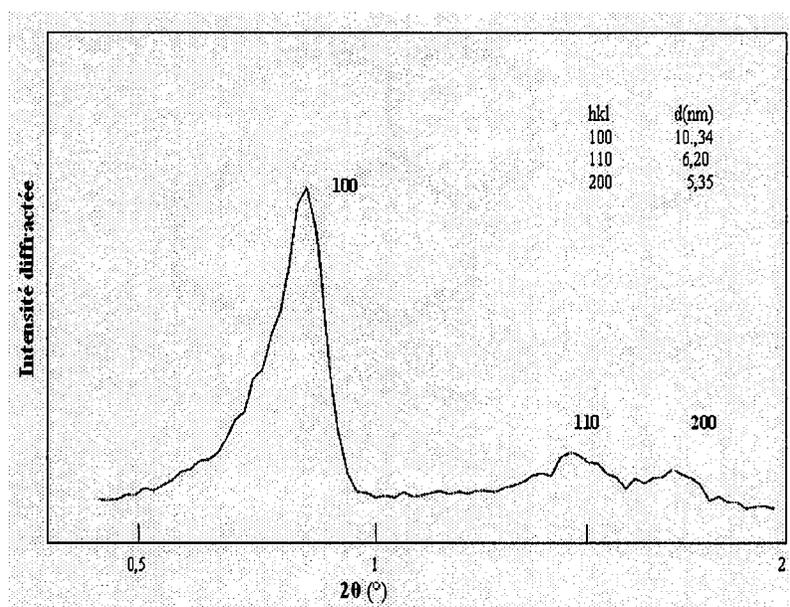


Figure III.2. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau mésoporeux SBA-15 synthétisé à 40°C

Les réflexions de Bragg d'ordre supérieur ne sont pas toujours observées, le diffractogramme peut ne montrer que la présence d'un seul pic aux petits angles. Bagshaw et al. [2,3] ont rapporté que ce genre d'observations peut être relié soit à de petites tailles de particules soit à un défaut d'ordre cristallographique.

Le diffractogramme du matériau SBA-15 est représenté sur la figure III.2, il montre la présence de trois pics distincts qui sont indexés avec les indices de Miller (100), (110), (200) sur la base d'une maille hexagonale [1]. La réflexion 100 provient de la répétition régulière de la distance entre deux plans réticulaires, les réflexions 110 et 200 sont indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux et leur absence indique un réseau désordonné de canaux. Le pic (100) est très intense et la distance interréticulaire correspondante (d_{100}) est reliée au paramètre de maille (a) par la relation suivante :

$$a = 2 d_{100} / \sqrt{3}$$

Le paramètre de maille de la SBA-15 est $a = 11,93$ nm.

L'isotherme obtenue est du type IV, en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [4] ; cette isotherme montre clairement une boucle d'hystérésis du type H₁ [4] ce qui met en évidence une distribution bien définie de pores qui est centrée à 79Å (figure III.5).

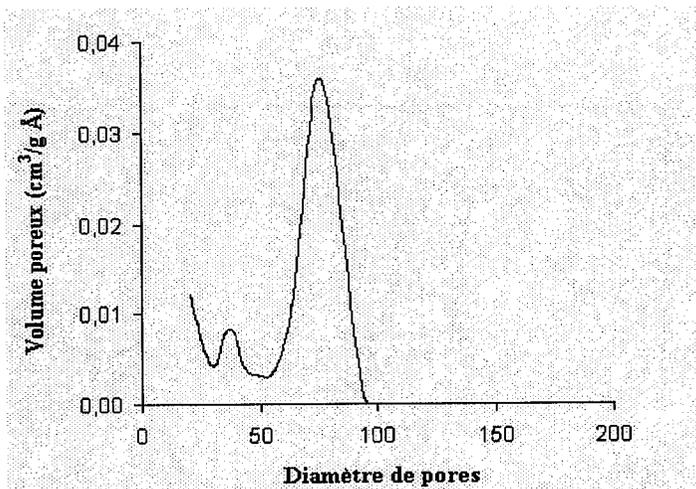


Figure III.5. Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) du matériau mésoporeux SBA-15.

Les caractéristiques texturales et structurales du matériau mésoporeux SBA-15 sont reportées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Caractéristiques du matériau mésoporeux SBA-15.

/	Matériau SBA-15 calciné
Surface BET (m ² /g)	778
Volume poreux (BJH désorption) (cm ³ /g)	1.01
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	5.90
d ₁₀₀ (nm)	10,34
Paramètre de maille a (nm) ^(a)	11.93
Epaisseur du mur t (nm) ^(b)	6.04

En 1992, Beck et al. [5] ont préparé par synthèse directe des silicoaluminates de type Al-MCM41 en utilisant comme sel précurseur de l'aluminium de l'aluminate de sodium. L'incorporation de celui-ci en coordination tétraédrique, dans les tamis moléculaires mésoporeux, dépend fortement de la nature de la source d'aluminium.

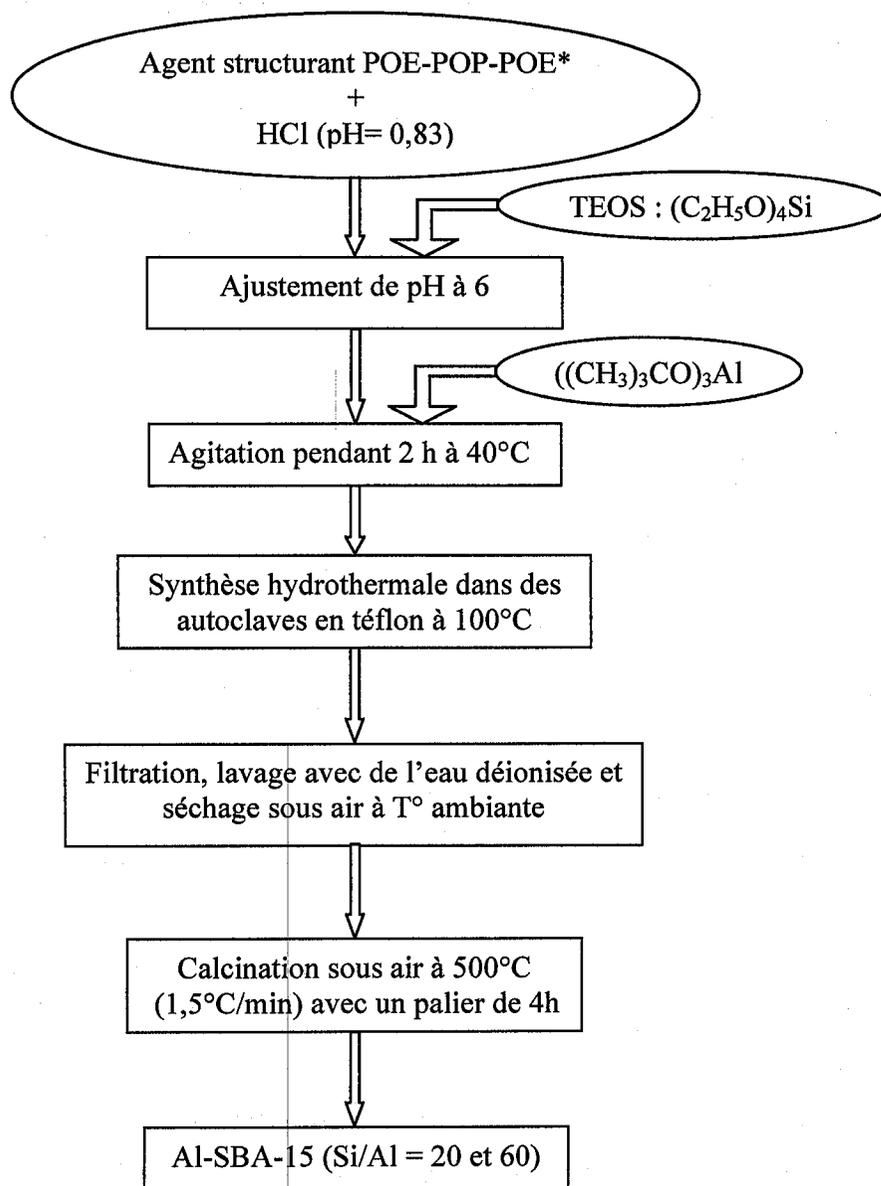
L'incorporation d'aluminium dans les SBA-15 a été réalisée en premier lieu par greffage [6]. La SBA-15 est traitée préalablement afin d'éliminer l'eau adsorbée, ensuite mise en contact avec du chlorure d'aluminium (AlCl_3) dans le chloroforme.

Divers rapports Si/Al ont été obtenus lors de la synthèse ($\text{Si/Al} = 17$ jusqu'au $\text{Si/Al} = 242$). Dans tous les cas on note que l'aluminium se présente en coordination tétraédrique et octaédrique. La nature du précurseur aluminique semble être de première importance, l'utilisation de précurseurs monomériques tel que l'aluminate de sodium permet d'obtenir une meilleure incorporation de l'aluminium (site tétraédrique). Avec ce dernier précurseur, un rapport $\text{Si/Al} = 20$ peut être ainsi atteint sans que l'aluminium extra-réseau puisse être détecté [7].

Luan et al. [7] ont introduit l'aluminium dans le matériau SBA-15 calciné selon trois procédures de post-synthèse ; en faisant réagir le matériau SBA-15 avec AlCl_3 dans l'éthanol sec (1^{ère} voie), avec l'isopropoxyde d'aluminium dans l'hexane sec (2^{ème} voie), et avec une solution aqueuse d'aluminate de sodium (3^{ème} voie) ; Ils ont montré que :

- ✓ L'aluminium est incorporé presque totalement dans le domaine de rapport Si/Al compris entre 10 et 40.
- ✓ L'alumination par la voie 1 conserve mieux la structure poreuse du matériau SBA-15 ; à l'inverse l'alumination par les voies 2 et 3 entraîne une destruction partielle de la structure mésoporeuse. Cependant, il faut noter que dans la voie 3, l'aluminium est uniquement en coordination tétraédrique (intra-réseau) tandis que dans les voies 1 et 2 une partie de l'aluminium est en coordination octaédrique (extra réseau).

Zeng et al. [8] ont préparé par post synthèse le matériau Al-SBA-15 avec différent rapport Si/Al en utilisant AlCl_3 comme source d'aluminium et on opérant en présence de l'hydroxyde du tetramethylammonium (TMAOH). Ils ont montré que le rapport Si/Al du produit final dépend de la composition de la solution ; l'augmentation du rapport



POE-POP-POE: poly(oxyde d'éthylène)₂₀-poly(oxyde de propylène)₇₀-poly(oxyde d'éthylène)₂₀

Figure III.7. Protocole de synthèse des matériaux Al-SBA-15 (Si/Al = 20 et 60)

II.2. Caractérisation :

II.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX) :

Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux Al-SBA-15 sont reportés sur la figure III.8.

La substitution de Si par Al entraîne une augmentation du paramètre de maille, la liaison Al-O (1.75 Å) est plus longue que celle de Si-O (1.60 Å) [12].

Vinu et al. [10] ont synthétisés le matériau Al-SBA-15 en milieu fortement acide ; pour un rapport Si/Al=14 dans le gel de synthèse (teneur en Al plus élevée que celles utilisées dans notre travail) le paramètre de maille est de 10,23 nm donc beaucoup plus faible que les paramètres de maille des matériaux que nous avons synthétisés en milieu faiblement acide. Ces résultats mettent bien en évidence que l'incorporation de l'aluminium est meilleure par synthèse hydrothermale en ajustant le pH à 6.

II.2.2. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres FTIR des matériaux SBA-15 et Al-SBA-15 (Si/Al = 20 et 60) calcinés sont représentés dans la figure III.9. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.4.

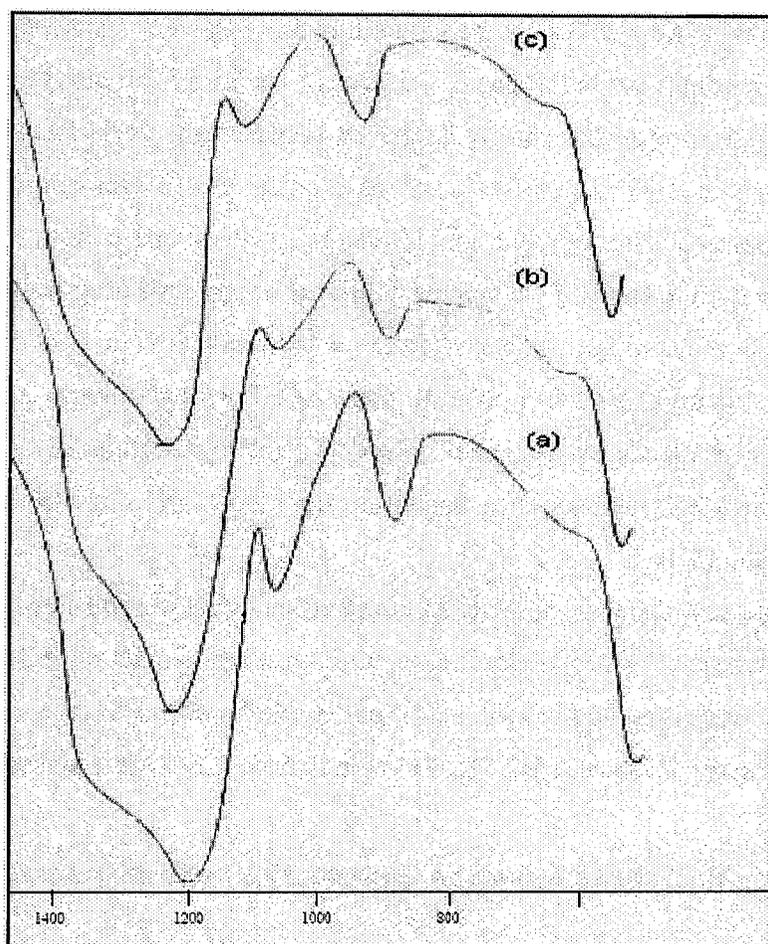


Figure III.9. Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux (A) : SBA-15, (B) : Al-SBA-15 (60), (C) : Al-SBA-15 (20).

synthétisés pour la première fois le carbone mésoporeux CMK-1, en utilisant comme agent structurant le matériau mésoporeux silicique de structure cubique MCM-48, et comme source de carbone le sucre. La synthèse de ce matériau s'effectue en conditions modérées de carbonisation du sucre en présence de l'acide sulfurique. Après élimination du matériau MCM-48 par une solution aqueuse de NaOH, le carbone mésoporeux est obtenu. Il est à noter que le carbone mésoporeux n'est pas une réplique négative du matériau MCM-48 ; le carbone mésoporeux a un groupe spatial différent de celui du matériau MCM-48. Par contre le carbone mésoporeux CMK-3, obtenu en utilisant comme agent structurant la SBA-15, est une réplique de cet agent structurant [15,16]. La figure III.10 montre les répliques carbonées des matériaux MCM-41 et SBA-15 ; dans le premier cas des nanotubes désordonnés sont obtenus par contre dans le deuxième cas une structure hexagonale est obtenue. Les murs des carbones mésoporeux sont amorphes ; il faut cependant noter que le carbone mésoporeux graphitisé a pu être obtenu en substituant le précurseur carboné le sucre par un composé aromatique [17].

Les matériaux mésoporeux carbonés présentent une grande résistance chimique comparativement aux matériaux mésoporeux silicatés. Cette grande stabilité chimique permet de travailler dans des milieux très agressifs lors des applications de ces matériaux.

Les matériaux mésoporeux carbonés se présente comme candidats de choix pour de nombreuses applications : catalyse, adsorption, l'ingénierie biomédicale, etc. [18, 19-23].

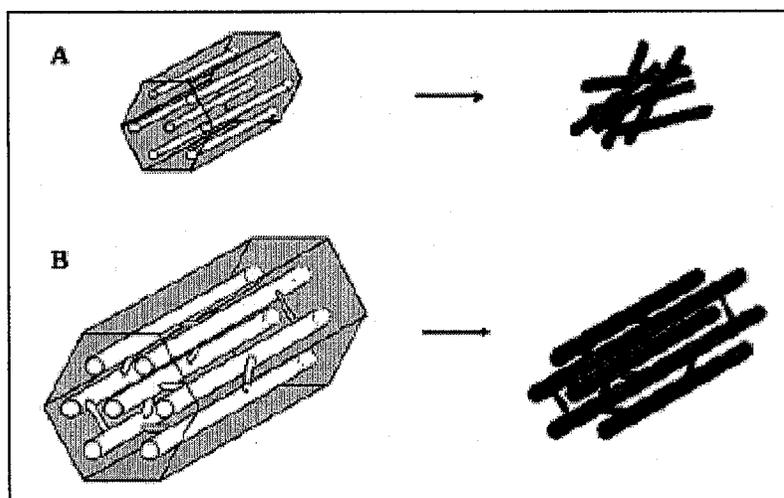


Figure III.10. Représentation schématique des systèmes de pores (à gauche) et les répliques de carbones (à droite) de A, MCM-41 et B, SBA-15 [16]

III.2. Caractérisation :

III.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX) :

Les spectres de diffraction des rayons X du matériau mésoporeux CMK-3 aux petits et aux grands angles sont reportés respectivement sur les figures III.12 et III.13.

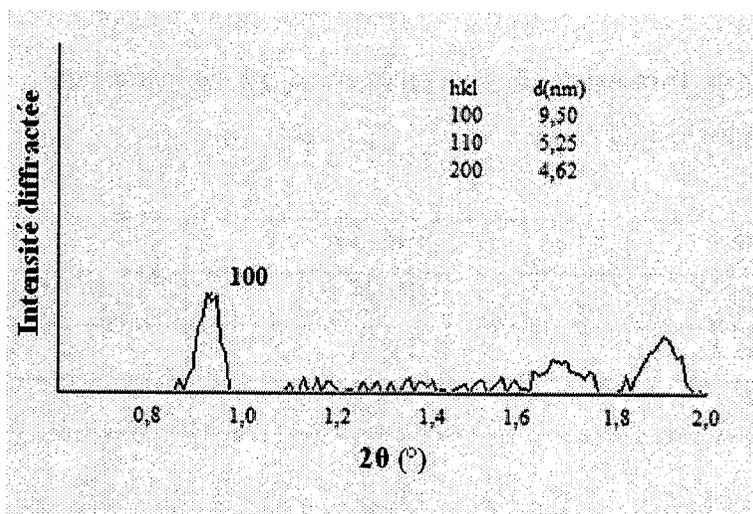


Figure III.12. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau mésoporeux CMK-3 aux petits angles.

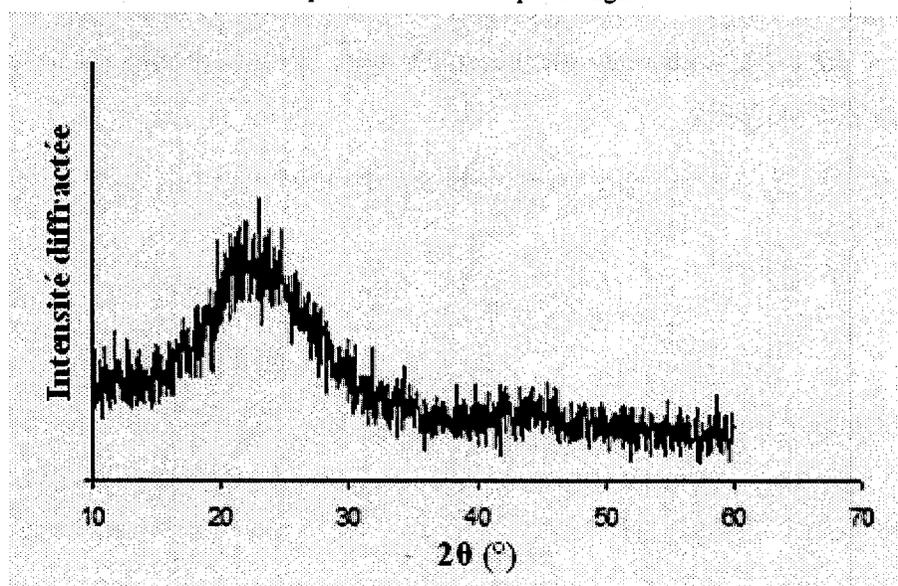


Figure III.13. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau mésoporeux CMK-3 aux grands angles.

L'ensemble des caractéristiques obtenues par adsorption-désorption d'azote du matériau CMK-3 est représenté dans le Tableau III.6.

Tableau III.6. Caractéristiques du matériau mésoporeux SBA-15.

/	SBA-15	CMK-3
Surface BET (m^2/g)	778	438
Volume poreux (BJH désorption) (cm^3/g)	1.01	0.14
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	5.90	7.2

La surface spécifique du CMK-3 est plus faible que celle apportée dans la littérature [24]. Cette diminution de la surface spécifique par rapport à celle de la SBA-15 peut être attribuée à la diminution de la microporosité par rapport à la SBA-15 [25]. De plus étant donné que le carbone mésoporeux est juste la réplique du système poreux de la SBA-15, la surface externe du CMK-3 est réduite comparativement à celle de la SBA-15.

III.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :

Le spectre IR du matériau mésoporeux CMK-3 calciné est représenté sur la figure III.15, les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.7.

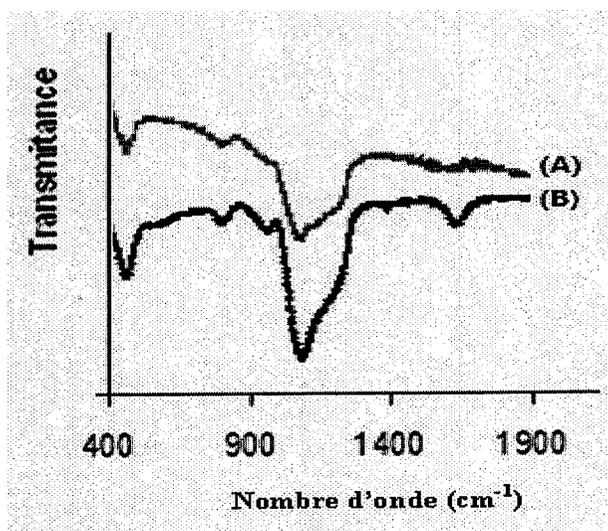


Figure III.15. Spectre infrarouge (FTIR) des matériaux mésoporeux (A) CMK-3 et (B) SBA-15.

Références bibliographiques :

- [1]: D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.H.Frederickson, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, *Science*. 279 (1998) 548.
- [2]: J.M.Kim, R.Ryoo, B.Korean, *Chem. Soc.* 17 (1996) 66.
- [3]: J.M.Kim, S.Jun, R.Ryoo, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 6200.
- [4]: K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquerol, T.Siemienieuska, *Pure and Appl. Chem.* 57 (4) (1985) 603.
- [5]: J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowiz, C.T.Kresge, 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.
- [6]: M.Cheng, Z.Wang, K.Sakurai, F.Kumata, T.Saito, T.Komastu, T.Yashima, *Chem.Lett.* 131 (1999).
- [7]: Z.Luan, M.Hartmann, D.Zhao, W.Zhou, L.Kevan, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1621.
- [8]: S.Zeng, J.Blanchard, M.Breysse, Y.Shi, X.Shu, H.Nie, D.Li, *Microporous and Mesoporous Materials*. 85 (2005) 297-304.
- [9]: Y.Yue, A.Gedeon, J.L.Bonardet, N.Melosh, J.B. D'Espinose, J.Fraissard, *Chem. Commun.* 1967 (1999).
- [10]: A.Vinu, B.M.Devassy, S.B.Halligudi, W.Bohlmann, M.Hartmann, *Applied Catalysis A:General* 281 (2005) 207-213.
- [11]: Z.Bailiche, *Mémoire de magister de chimie, Université de TLEMCEM*, 2007.
- [12]: R.B.Borade, A.Clearfied, *Microporous Mater.* 6 (1996) 216.
- [13]: S.Schwarz, D.R.Corbin, A.J.Vega, *Mater. Research. Soc. Symp. Procc*, R.F. Lobo, J.S.Beck, S.L.Suib, D.R.Corbin, M.E.Davis, L.E.Iton, S. I. Zones, Eds : *Mater. Research. Soc. Pittsburgh. PA.* 421 (1996) 137.
- [14]: R.Ryoo, S.H.Joo, S.Jun, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 7743.
- [15]: S.Jun, S.H.Joo, R.Ryoo, M.Kruk, M.Jaroniec, Z.Liu, T.Ohsuna, O.Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712.
- [16]: R.Ryoo, S.H.Joo, M.Kruk, M.Jaroniec, *Adv. Mater.* 13 (2001) 677.
- [17]: T.W.Kim, I.S.Park, R.Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4375.
- [18]: J.He, K.Ma, J.Jin, Z.Dong, J.Wang, R.Li, *Microporous and Mesoporous Materials*. 121 (2009) 173-177.
- [19]: K.Min, J.S.Choi, Y.M.Chung, W.S.Ahn, R.Ryoo, *Appl. Catal. A.* 337 (2008) 97.
- [20]: A.Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.

CHAPITRE IV :
PREPARATION ET CARACTERISATION DES
CATALYSEURS MESOPOREUX

Tableau IV.1. Solvants et sels précurseurs utilisés.

Métal	Co	Ni	Cu	Pd
Solvant	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	NH ₄ OH
Sel précurseur	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	PdCl ₂

On utilise l'eau comme solvant dans le cas des nitrates parce que ces derniers se solubilisent facilement dans l'eau, ce qui n'est pas le cas pour le chlorure de palladium. On utilise une solution ammoniacale 2M avec un léger chauffage pour solubiliser le chlorure de palladium.

I.2. Caractérisation :

I.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX) :

Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux Me-SBA-15 sont reportés sur la figure IV.2.

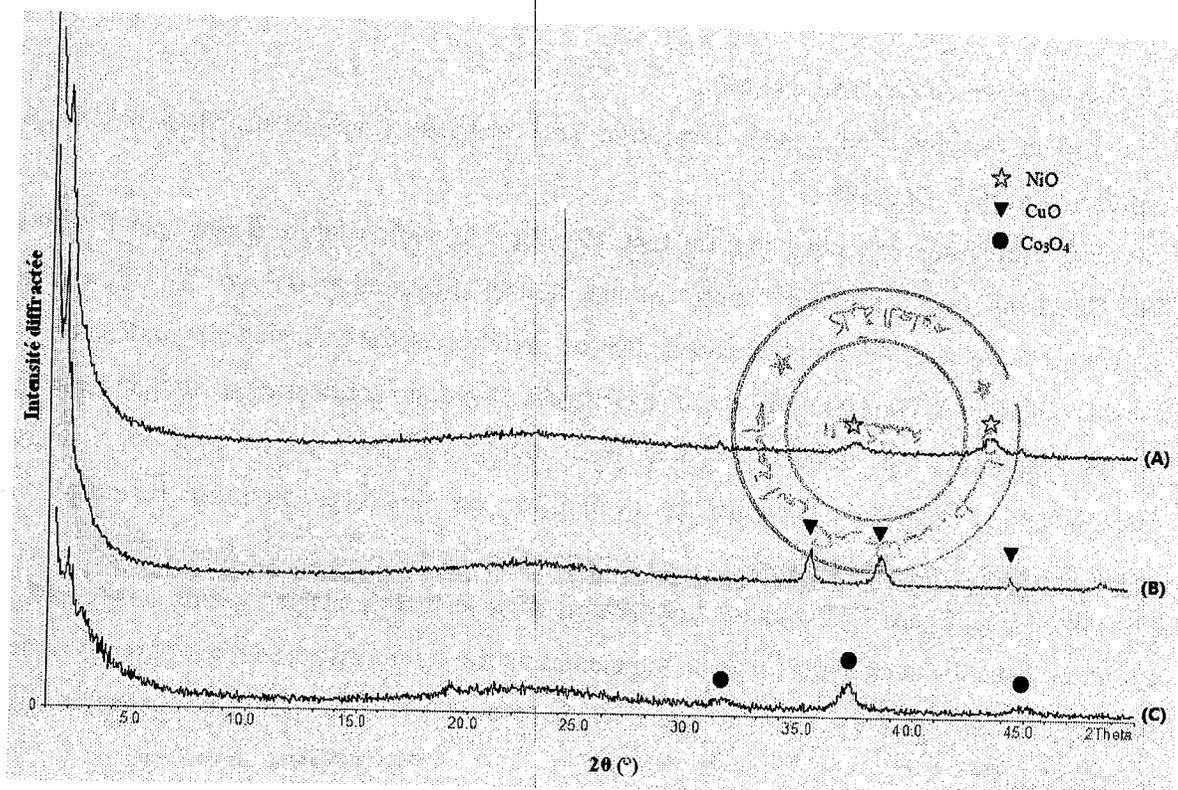


Figure IV.2. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : (A) 10Ni-SBA-15, (B) 10Cu-SBA-15 et (C) 10Co-SBA-15.

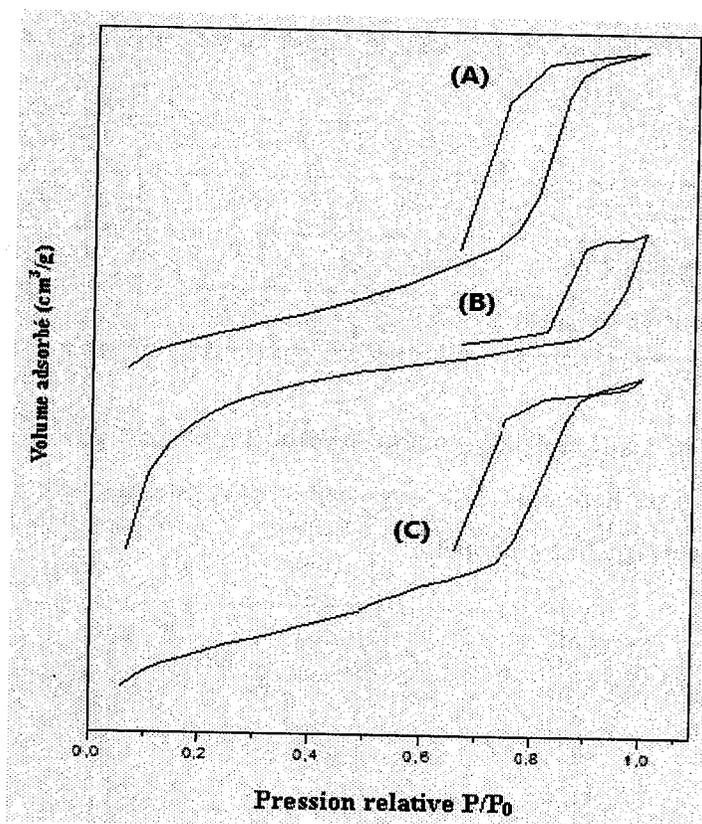


Figure IV.3. Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux : (A) 10Ni-SBA-15, (B) 10Cu-SBA-15 et (C) 10Co-SBA-15.

L'ensemble des caractéristiques texturales obtenues par adsorption-désorption d'azote des matériaux Me-SBA-15 est représenté dans le Tableau IV.2.

La surface spécifique ainsi que le volume poreux ont diminué après imprégnation du matériau mésoporeux SBA-15 par le nitrate de nickel, le nitrate de cuivre et par le nitrate de cobalt ce qui confirme l'incorporation de ces métaux ; en effet cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de nickel, de cuivre ou de cobalt les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote. L'imprégnation conduit aussi à une faible diminution de la concentration du support type MCM-41 et SBA-15, la dilution peut aussi contribuer à la diminution de la surface du catalyseur [9].

La diminution de la surface spécifique, notamment pour le matériau 10Co-SBA-15 peut s'expliquer par un effondrement partiel de la structure ce qui confirme les résultats trouvés par diffraction des rayons X. Des résultats similaires ont été reportés sur les matériaux Ga-SBA-15 riches en gallium [5].

I.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres FTIR des matériaux SBA-15 et Me-SBA-15 (avec Me : Ni, Cu et Co) sont représentés sur la figure IV.5. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau IV.3.

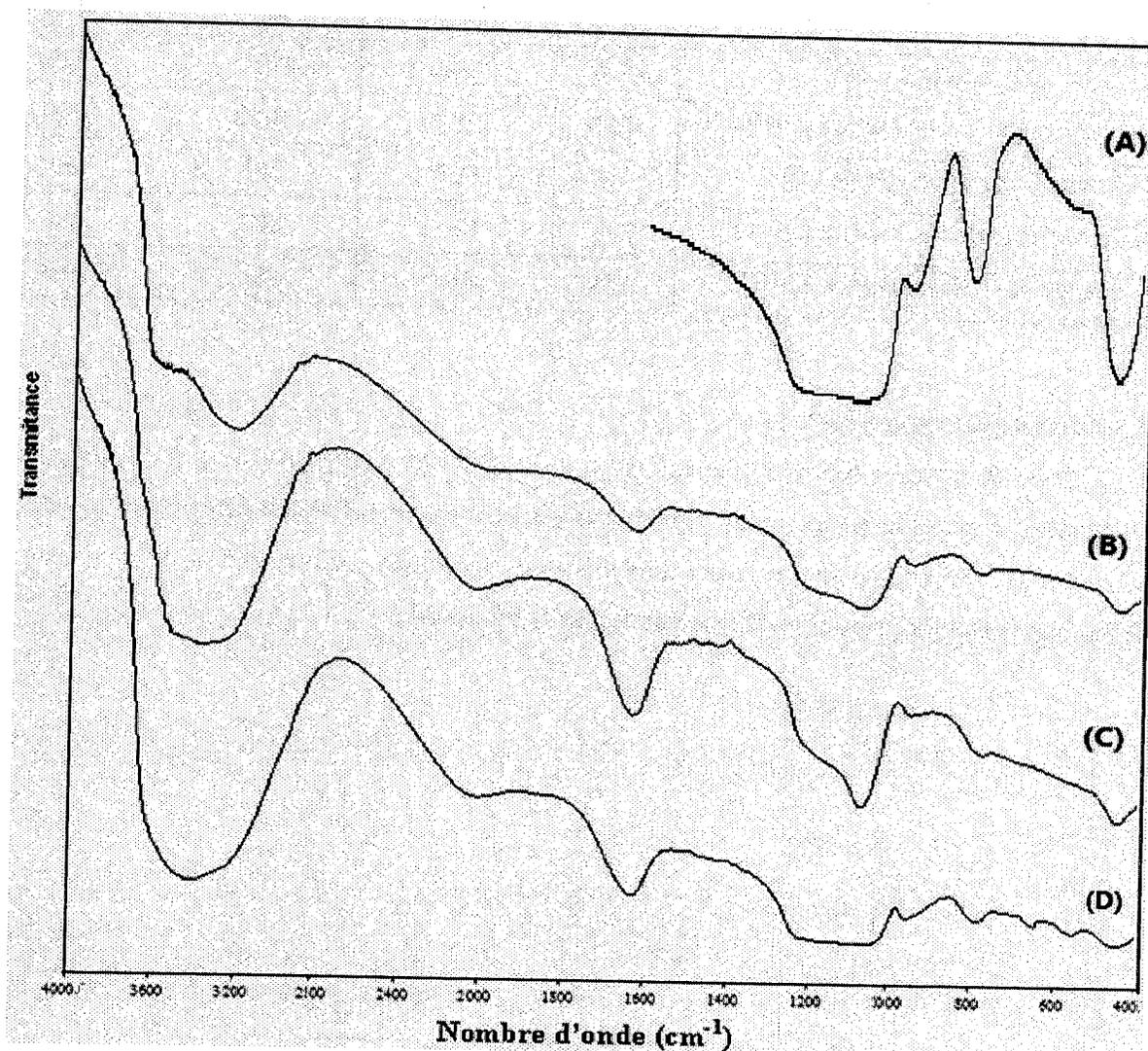


Figure IV.5. Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux : (A) SBA-15, (B) 10Ni-SBA-15, (C) 10Cu-SBA-15 et (D) 10Co-SBA-15.

Les mêmes bandes de vibration sont retrouvées dans le matériau SBA-15 et les matériaux Me-SBA-15. Toutefois, nous ne pouvons pas conclure si les métaux sont incorporés dans le réseau ou s'ils sont extra-réseau. Pour tous les échantillons, une bande autour de 960cm^{-1} est observée. Elle est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée à la présence d'ions métalliques [10-12], il faut cependant remarquer que cette bande est également présente dans le matériau SBA-15.

II. Préparation et caractérisation des matériaux Cu-Ni-SBA-15:

II.1. Préparation :

Les matériaux bimétalliques de type Cu-Ni-SBA-15 sont préparés selon le même protocole représenté sur la figure IV.1. Les précurseurs métalliques de Cu et de Ni sont dissous dans un même bécher avec des quantités bien précises dans le but d'obtenir différents pourcentages en Cu et Ni (8Cu-2Ni-SBA-15, 5Cu-5Ni-SBA-15, 2Cu-8Ni-SBA-15 et 2Cu-14Ni-SBA-15).

II.2. Caractérisation :

II.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX) :

Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux Cu-Ni-SBA-15 sont reportés sur les figures IV.7.

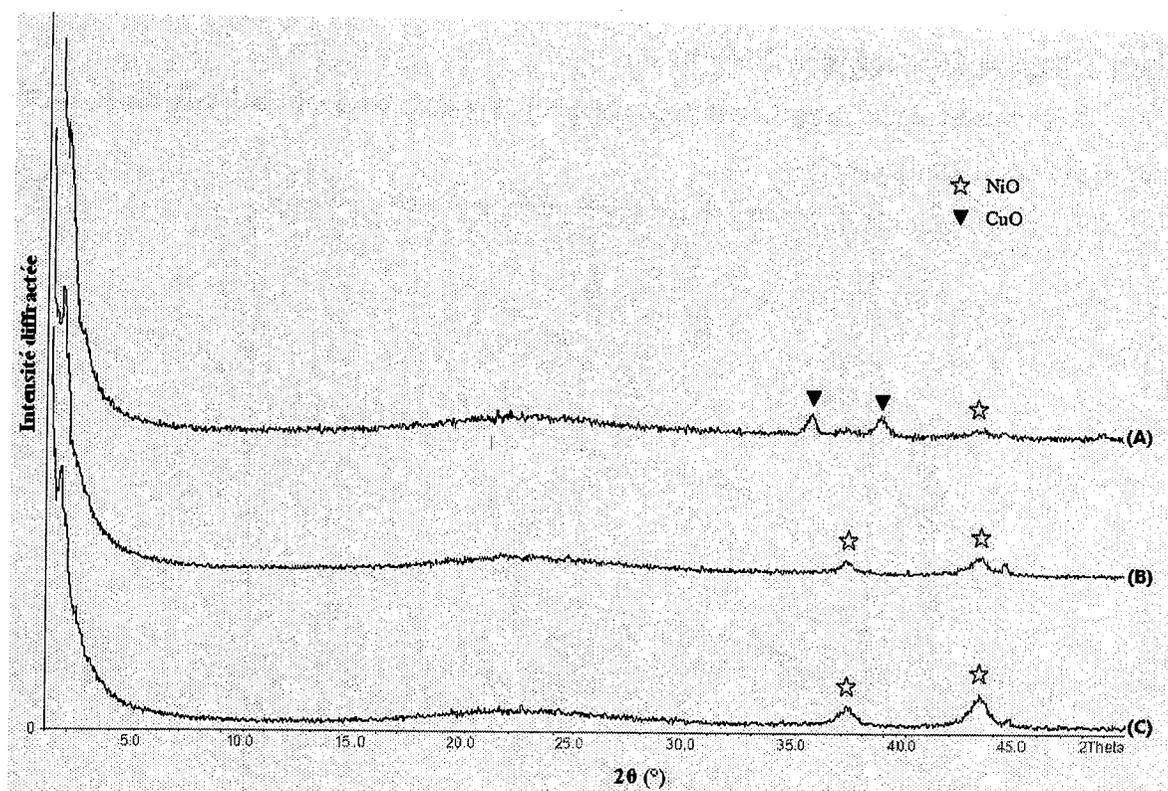


Figure IV.7. Caractérisation par diffraction des rayons X des matériaux : (A) 8Cu-2Ni-SBA-15, (B) 2Cu-8Ni-SBA-15 et (C) 2Cu-14Ni-SBA-15.

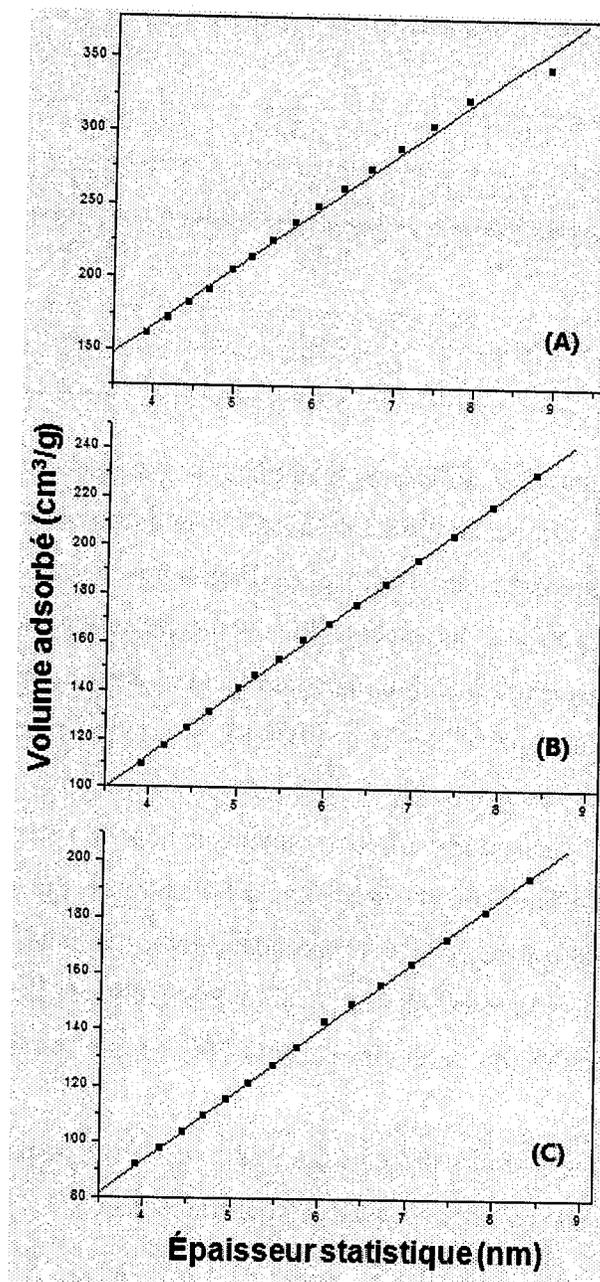


Figure IV.9. Courbes t-plot des matériaux mésoporeux : (A) 8Cu-2Ni-SBA-15, (B) 5Cu-5Ni-SBA-15 et (C) 2Cu-14Ni-SBA-15.

Les isothermes représentées sur la figure IV.9 sont du type IV, en accord avec la nomenclature définie par l'IUPAC [8], caractéristiques des matériaux mésoporeux. Ces isothermes montrent clairement une boucle d'hystérésis du type H₁ [8]. Les caractéristiques texturales obtenues par adsorption-désorption d'azote des matériaux Cu-Ni-SBA-15 sont représentées dans le Tableau IV.4

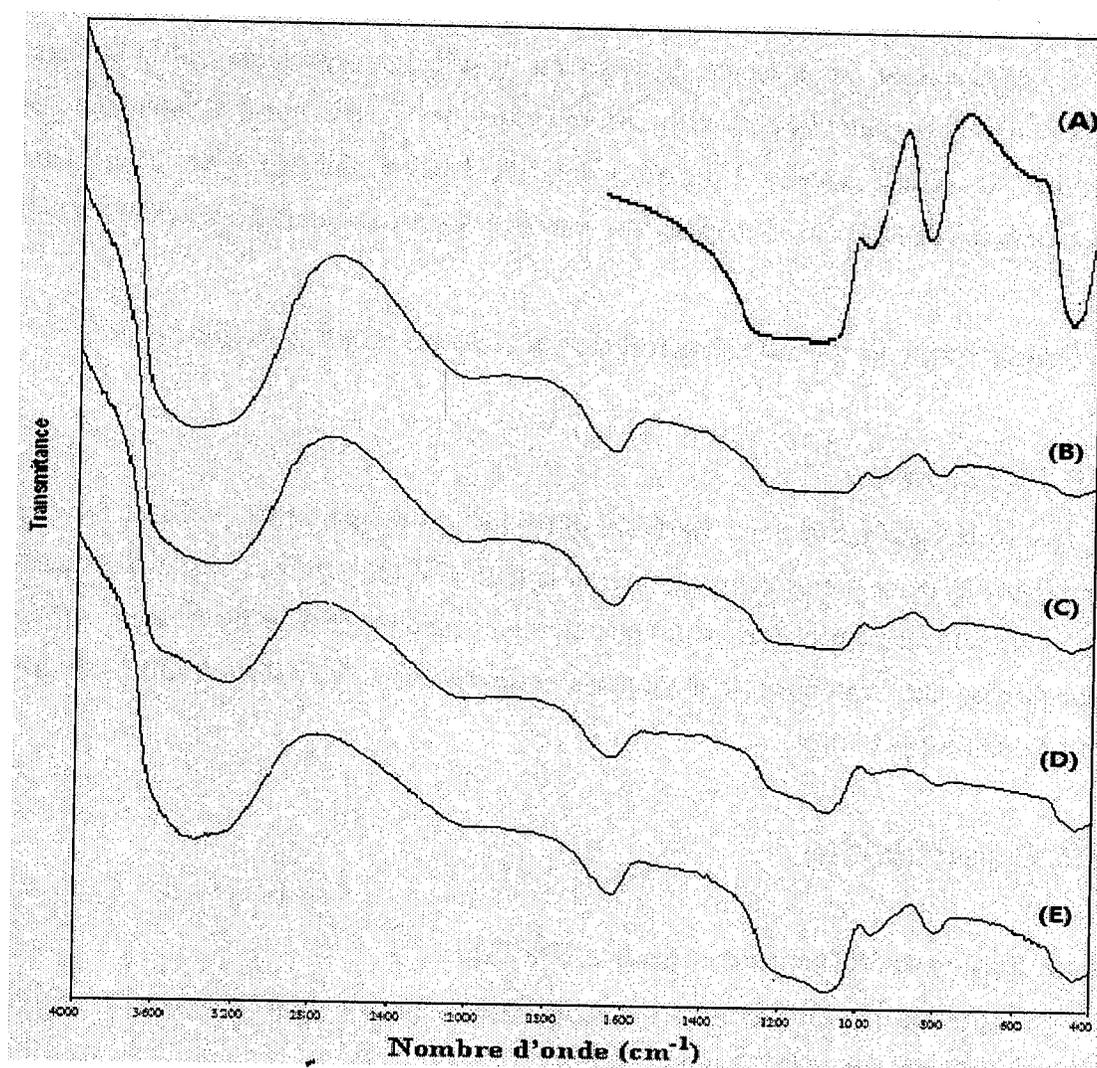


Figure IV.10. Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux : (A) SBA-15, (B) 8Cu-2Ni-SBA-15, (C) 5-Cu-5Ni-SBA-15, (D) 2Cu-8Ni-SBA-15 et (E) 2Cu-14Ni-SBA-15.

Tableau IV.5. Bandes d'absorption des matériaux mésoporeux Cu-Ni-SBA-15 calcinés.

/	ν (cm ⁻¹)				
	SBA-15	8Cu-2Ni- SBA-15	5Cu-5Ni- SBA-15	2Cu-8Ni- SBA-15	2Cu-14Ni- SBA-15
Elongation O-H	3450	3447	3451	3454	3458
Déformation O-H	1630	1633	1638	1629	1625
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1084	1089	1096	1123
Bande de vibration Si-OH	963	960	968	958	961
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	799	804	801	793	787
Bande de déformation Si-O-Si	471	472	469	465	459

Aux grands angles, le spectre de diffraction de 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (20) (Figure IV.11.A) montre la présence de deux pics de diffraction à $2\theta = 37,5^\circ$ et $43,3^\circ$ respectivement caractéristiques des plans (200) et (111) du NiO cubique (fiche JCPDS 78-0643) [15]. Il est à noter que le spectre de diffraction de 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (20) ne montre pas des raies correspondantes à CuO ce qui indique que de telles espèces, si elles sont présentes, sont bien dispersées ou sous forme d'une phase amorphe.

Quant au spectre de diffraction de 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (60) (Figure IV.11.B), il montre aux grands angles la présence d'un pic à $2\theta = 38,7^\circ$ correspondant au plan (111) du CuO monoclinique (fiche JCPDS 80-1917), et un pic à $2\theta = 43,3^\circ$ correspondant au plan (111) du NiO cubique.

III.2.2. Etude par adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux Cu-Ni-Al-SBA-15 avec Si/Al = 20 et 60 sont représentées sur la figure IV.12.

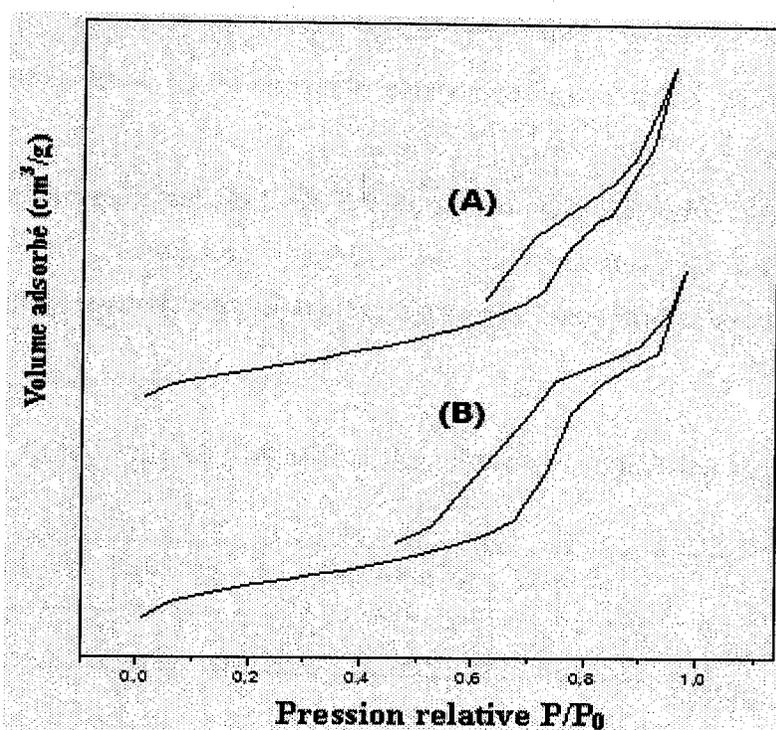


Figure IV.12. Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux : (A) 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (20), (B) 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 (60).

La diminution drastique de la surface spécifique des matériaux 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 est due à une dégradation de la structure mésoporeuse et également au blocage des pores. Il est important de noter que les surfaces spécifiques des matériaux 2Cu-14Ni-Al-SBA-15 sont plus faibles que celle du matériau 2Cu-14Ni-SBA-15 dont le support est purement silicaté ; dans les zéolithes, il est connu que la stabilité augmente quand la teneur en aluminium diminue.

Les courbes t-plot de ces matériaux représentés sur la figure IV.13 ne passent pas par l'origine, ce qui met en évidence la présence des micropores dans le matériau mésoporeux comme cela a été observé dans le cas des matériaux Cu-Ni-SBA-15.

IV. Préparation et caractérisation des matériaux Cu-Ni-CMK-3:

IV.1. Préparation :

Le matériau mésoporeux du type 2Cu-14Ni-CMK-3 a été préparé selon le même protocole représenté sur la figure IV.1, les métaux sont introduits par imprégnation humide.

IV.2. Caractérisation :

IV.2.1. Etude par diffraction de rayons X (DRX) :

Le spectre de diffraction des rayons X du matériau mésoporeux Cu-Ni-CMK-3 est reporté sur la figure IV.14.

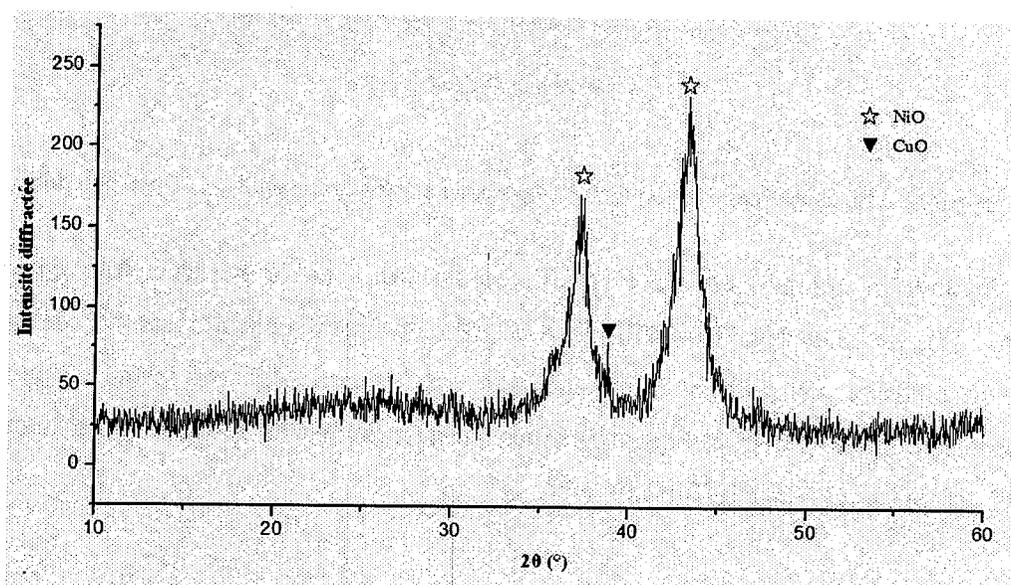


Figure IV.14. Caractérisation par diffraction des rayons X du matériau : 2Cu-14Ni-CMK-3.

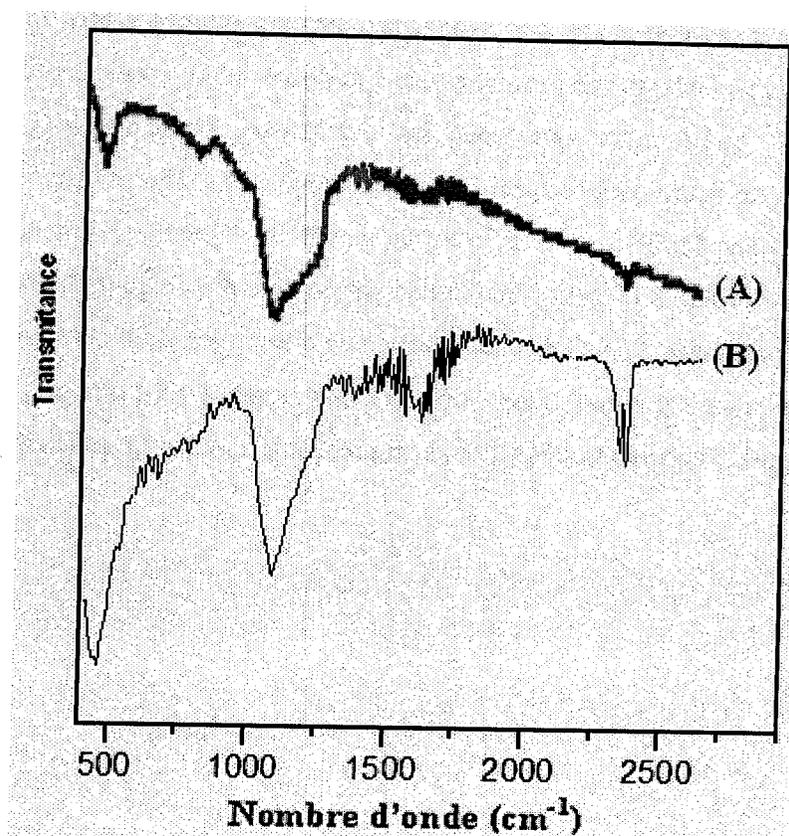
Tableau IV.7. Caractéristiques des matériaux mésoporeux CMK-3 et 2Cu-14Ni-CMK-3.

/	CMK-3	2Cu-14Ni-CMK-3
Surface BET (m^2/g)	438	226
Volume poreux (BJH désorption) (cm^3/g)	0,14	0,35
Diamètre poreux moyen (BJH désorption) (nm)	7,2	14,61

Il est important de noter la diminution drastique de la surface spécifique du matériau 2Cu-14Ni-CMK-3. Cette diminution n'est pas due à priori à un blocage des pores étant donné que le volume poreux augmente ; les structures carbonées étant connues comme étant très stables, l'hypothèse de la dégradation de la structure est très peu probable ; une caractérisation plus approfondie est nécessaire pour expliquer ce phénomène.

IV.2.3. Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Les spectres FTIR des matériaux CMK-3 et 2Cu-14Ni-CMK-3 sont représentés sur la figure IV.16 Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont regroupés dans le tableau IV.8.

**Figure IV.16.** Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux : (A) CMK-3, (B) 2Cu-14Ni-CMK-3.

Références bibliographiques :

- [1]: N.Benyahia, mémoire de magister de chimie, Université de TLEMCEM, 2007.
- [2]: S.A.Bagshaw, E.Prouzet, T.J.Pinnavaia, Science. 269 (1995) 1242.
- [3]: W.Zhang, C.I.Ratcliffe, I.L.Moudrakovski, J.S.Tse, C.Y.Mou, J.A.Ripmeester, Micropor Mesopor. 79 (2005) 195.
- [4]: Y.M.Liu, Y.Cao, N.Yi, W.L.Feng, W.L.Dai, S.R.Yan, H.He, K.N.Fan, J.Catal. 224 (2004) 417.
- [5]: F.Z.El-Berrichi, L.Chérif, J.P.Tessonier, B.Louis, J.Fraissard, M.J.Ledoux, C.Pharm-Huu Stud. in Surf. Sci. and Catal. 158 (2005) 1413.
- [6]: Z.Mu, J.Jun Li, Catalysis Communications 9 (2008) 1874–1877.
- [7]: H.Liu, H.Wang, Applied Catalysis A: General 337 (2008) 138–147.
- [8]: K.S.W.Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, T.Siemienieuska, J.Rouquerol, Pure. Appl. Chem. 57 (4) (1985) 603.
- [9]: A.Y.Khodakov, A.Griboval-Constant, R.Bechara, V.L.Zholobenko, J.Catal. 206 (2002) 230.
- [10]: Y.Abe, T.Gubji, Y.Kimata, M.Kuramata, A.Kosgoz, J. Non-Cryst. Solids. 121 (1990) 23.
- [11]: Z.Liu, R.J.Davis, J. Phys. Chem. 98 (1994) 1253.
- [12]: S.Srinirasan, A.K.Datye, M.Hampden, I.E.Smith, G.Wachs, J.M.Deo, A.Jehng, M.Truek, C.H.F.Peden, J. Catal. 131 (1991) 260.
- [13]: M.Boudart, G.Djega-Mariadasson, "*Cinétique des réactions en catalyse hétérogène*", Masson. 1982.
- [14]: A.J.Vizcaíno, A.Carrero, J.A.Calles, International Journal of Hydrogen Energy. 32 (2007) 1450 – 1461.
- [15]: A.Carrero, J.A.Calles, A.J.Vizcaino, Applied Catalysis A: General. 327 (2007) 82–94.

I. Rappels bibliographiques :

De nos jours, l'hydrogène est propulsé sur le devant de la scène énergétique, son utilisation dans les piles à combustible pourrait remplacer l'option classique que représente le couple hydrocarbures/ moteur à combustion. L'utilisation de l'hydrogène comme combustible dans les moteurs pour véhicules présente beaucoup d'avantages (léger, non polluant, etc.), mais la conception de réservoirs pour son stockage est coûteuse et pas évidente à réaliser. Le moteur électrique à base de pile à combustible H_2/O_2 est une voie qui remplace à long terme le moteur thermique, puisque la réaction mise en jeu ne produit que de l'eau et de l'énergie électrique. Par ailleurs, cette technologie nécessite une alimentation en continu par l'hydrogène produit idéalement in situ (à bord du véhicule) et qui doit être d'une grande pureté et notamment exempt de CO (<10ppm) [1].

I.1. La pile à combustible :

La pile à combustible est, d'une façon générale, un générateur de courant électrique qui transforme l'énergie d'une réaction chimique en courant électrique continue. William GROVE, un savant Gallois, décrit en 1839 la première pile à combustible, fonctionnant à l'hydrogène et à l'oxygène, à basse température, en réalisant la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau et utilisant des électrodes de platine poreux et de l'acide sulfurique comme électrolyte [2,3]. Ces piles ont connu depuis un développement remarquable et leurs applications sont de plus en plus courantes telles que les programmes spatiaux, le développement des véhicules électriques et les installations stationnaires [4]. La recherche a dévoilé comme résultat, le développement de six types de piles classées selon la nature de leur électrolyte et leurs températures de fonctionnement :

- ✓ Les piles à membranes polymères échangeuses de protons (**PEMFC** Proton Exchange Membranes Fuel Cell),
- ✓ Les piles au méthanol direct (**DMFC** Direct Methanol Fuel Cell),
- ✓ Les piles à acide phosphorique (**PAFC** Phosphoric Acid Fuel Cell),
- ✓ Les piles alcalines (**AFC** Alkaline Fuel Cell),
- ✓ Les piles à oxydes solides (**SOFC** Solid Oxide Fuel Cell),
- ✓ Les piles à carbonates fondus (**MCFC** Molten Carbonate Fuel Cell),

La production d'électrons à l'anode et leur consommation à la cathode assure la différence de potentiel qui permet la circulation du courant lorsque la pile est alimentée en air et en hydrogène et qu'elle est placée en générateur dans un circuit électrique. La réaction globale dans ce genre de pile est déclenchée à l'aide d'un catalyseur mis en place sous forme d'une fine couche de métaux disposée sur les électrodes.

I.2. L'hydrogène :

Découvert par le chimiste Anglais Henry Cavendish en 1766, l'hydrogène doit son nom au savant français Antoine Laurent de Lavoisier, un mot tiré du grecque, (hydro, hudôr): eau et (gène, gennân): générateur, d'où le mot hydrogène signifiant "générateur d'eau" [7]. La molécule d'hydrogène est thermiquement très stable, chose qui la rend peu réactive à basse température. Il est donc nécessaire d'amorcer les réactions qui incluent l'hydrogène comme réactif à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation. Par ailleurs, l'hydrogène présente quelques inconvénients d'usage et de stockage, et son emploi exige certaines précautions à prendre en raison des caractéristiques suivantes [8] :

- ✓ sa faible énergie d'inflammation (0,02 mJ contre 0,44 mJ pour CH₄),
- ✓ l'étendue de son domaine d'inflammabilité (4 à 75 % en volume),
- ✓ son aptitude à diffuser de par la petitesse de sa taille,
- ✓ de plus, son pouvoir calorifique volumique est faible ; à l'état gazeux et à pression atmosphérique, son pouvoir est 3 fois plus faible que celui du méthane et 290 fois plus faible que celui de l'essence. A l'état liquide, ces rapports sont encore de 1 à 2,3 avec CH₄ et de 1 à 3,5 avec l'essence.

D'après Jeremy Rifkin [9], comme étant l'élément le plus simple, le plus léger et le plus répandu dans l'univers, l'hydrogène peut être exploité sous forme d'énergie remplissant la tâche du combustible éternel non polluant qu'aucune autre énergie ne pourrait concurrencer. En effet, l'hydrogène a déjà de multiples applications dans divers domaines tels que :

- ✓ Le domaine de l'aérospatial : il est utilisé comme carburant de choix pour la propulsion des fusées et engins spatiaux [8].
- ✓ L'industrie électronique : il est utilisé pour l'élaboration des puces d'ordinateurs, de cristaux de semi-conducteurs de silicium, ainsi que l'alimentation des appareils

I.3.1. Production d'hydrogène à partir de l'eau :

L'eau est l'un des éléments les plus répandus dans l'univers, il peut donc jouer un rôle assez important dans de nombreuses applications, y compris la production d'hydrogène [1] :

- ✓ Décomposition thermochimique : c'est un procédé qui se réalise à haute température sous forme d'une succession de réactions fortement endothermiques, initialisées par un apport de chaleur au système [16].
- ✓ Photocatalyse : c'est une opération qui se présente par la décomposition de l'eau sous l'effet de la lumière et en présence d'un catalyseur [17] ; la réaction est initiée par un rayonnement UV. L'utilisation du rayonnement solaire en photocatalyse est également envisagée [18].
- ✓ Electrolyse : c'est un processus chimique permettant de fournir une quantité infime d'hydrogène de très grande pureté [15], dans lequel l'eau introduite subit une décomposition sous l'effet d'un potentiel imposé par les électrodes [19].

I.3.2. Production d'hydrogène à partir de combustibles fossiles :

Les combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) ont un large domaine d'application, principalement fournir de l'énergie dans divers domaines, et aussi dans les synthèses de composés organiques par processus chimiques. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à l'usage de ces combustibles pour la production d'hydrogène [1] :

- ✓ Décomposition thermique : c'est une opération endothermique imposant un large apport de chaleur. Dans le cas des hydrocarbures, la réaction conduit principalement à la production de l'hydrogène et du carbone solide [20], ainsi qu'à des sous produits tels que le méthane, l'éthylène, certains composés aromatiques, etc.
- ✓ Reformage catalytique : c'est un procédé de raffinage qui a pour objectif principal de modifier la composition de coupes pétrolières légères afin d'augmenter leur indice d'octane. Ce procédé permet de produire d'importantes quantités d'hydrogène par différentes réactions chimiques mises en œuvre (déshydrogénation, déshydrocyclisation, isomérisation, etc.) [1,21].
- ✓ Vapocraquage : c'est un procédé pétrochimique basé sur la pyrolyse des hydrocarbures en présence de la vapeur d'eau. Il repose principalement sur l'instabilité, à haute température, des paraffines et des naphènes, les principales réactions mises en jeu

- ✓ Electrolyse de l'eau en utilisant la capacité excédentaire pendant les heures creuses.
- ✓ Utilisation de la chaleur des réacteurs nucléaires pour le reformage à la vapeur du gaz naturel.
- ✓ Electrolyse à haute température de la vapeur à l'aide de la chaleur et de l'électricité produite par les réacteurs nucléaires.
- ✓ Production thermochimique à haute température à l'aide de la chaleur des réacteurs nucléaires.

I.3.4. Production d'hydrogène à partir des énergies renouvelables :

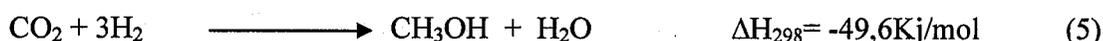
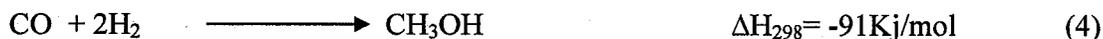
La production d'hydrogène à partir de sources renouvelables est une technologie assez récente, qui représente une voie très bénéfique vis-à-vis de la faune et la flore. En effet, cette méthode peut être présentée par les différentes voies de production qui sont classées comme suit :

- ✓ Les transformations thermochimiques de la biomasse : qui consiste en la conversion de la biomasse en hydrogène [29]:
 - Pyrolyse de la biomasse afin de porter les particules à haute température (600°C).
 - Vaporeformage catalytique des huiles produites.
 - Gazéification du mélange générant des gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$).
- ✓ Production à partir d'énergies éolienne et solaire : un exemple de système à énergie renouvelable autonome basé sur la production d'hydrogène par électrolyse, a été développé et testé avec succès, à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) au Québec (Canada) [30].
- ✓ Production verte : elle constitue la production industrielle de l'hydrogène à partir d'éthanol, de sucre ou de déchets végétaux [31].

I.4.1. Définitions et intérêts des alcools :

I.4.1.1. Le méthanol :

Le méthanol, également connu sous le nom d'alcool méthylique de formule CH_3OH (souvent abrégé en MeOH), est le plus simple des alcools, il se présente sous la forme d'un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique persistante [38]. Le chimiste allemand Matthias Pier, travaillant pour BASF a développé en 1923 le premier procédé pour convertir un mélange de gaz de synthèse (le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'hydrogène) en méthanol [36].



Une étude comparative entre l'hydrogénation du CO et celle du CO_2 a été étudiée par Sakurai et al, cités par Ivanova [39].

I.4.1.2. L'éthanol :

L'éthanol ou alcool éthylique, est le moins dense des alcools (0,79 à 20°C), usuellement désigné par l'abréviation EtOH et possédant la structure semi-développée de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$. L'éthanol peut être produit industriellement par les différentes méthodes suivantes [40] :

- ✓ Hydratation catalytique directe de l'éthylène : ce procédé repose principalement sur la réaction (6) [41], cette réaction nécessite une catalyse afin d'obtenir un rendement satisfaisant à l'équilibre (7- 22 %), suivis de distillations successives pour obtenir un mélange concentré en éthanol.



- ✓ Hydratation indirecte de l'éthylène : la production d'éthanol par hydratation indirecte de l'éthylène fait intervenir un mécanisme réactionnel complexe reposant sur deux grandes étapes : un ensemble de réactions d'estérification suivies d'hydrolyse. Ce

Bien que le méthanol présente de nombreux avantages dans ce domaine, il est important de noter que sa toxicité est relativement élevée et qu'il représente un inconvénient majeur lorsqu'il provient de carburants non-renouvelables [43]. De ce fait, de plus en plus d'études ce sont orientées actuellement vers l'étude de l'éthanol comme carburant dans les piles à combustibles, vu qu'il peut être produit en grande quantité à partir de plusieurs sources de biomasse (usines, déchets des agro-industries ou des matériaux de résidu de sylviculture) et donc, il n'augmente pas l'effet de serre [44]. De plus, l'éthanol présente d'autres avantages liés à sa manipulation, qu'on classe comme suit [43] :

- ✓ Bonne disponibilité et bas coûts de production,
- ✓ Manipulation, transport et stockage faciles,
- ✓ Produit non-toxique (contrairement au méthanol),
- ✓ Possibilité de distribution comme carburant à travers un réseau semblable aux stations de service conventionnelles.

I.4.2. Production d'hydrogène à partir des alcools :

L'hydrogène peut être produit in situ à partir des alcools par quatre processus chimiques qui sont décrits comme suit :

I.4.2.1. La décomposition :

Le processus de décomposition est une opération endothermique assez simple d'un point de vue chimique, tandis que l'unique réactif impliqué est le méthanol qui se décompose sous l'effet de la chaleur, cela signifie qu'un apport énergétique est nécessaire. Le rendement de cette réaction (7) est généralement de 67% en hydrogène et de 33% en monoxyde de carbone [45].



W.J.S.Y.Shen et al [46] ont étudiés cette réaction à basse température (160°C) en comparant les propriétés catalytiques d'un catalyseur Pd/CeO₂, et ont constatés que les catalyseurs préparés à partir de précurseurs chlorés sont plus actifs que ceux préparés à partir de précurseurs nitrés, mais moins sélectifs.

Le procédé de décomposition de l'éthanol est une opération endothermique simple d'un point de vue chimique, qui nécessite un apport énergétique externe, puisque le seul réactif

- ✓ tandis que dans la réaction (12), le CO est produit à la place du CO₂, quand l'oxygène n'est pas en excès. Aussi, il est préférable d'opérer avec un excès d'oxygène [49].

I.4.2.3. Le vaporeformage :

Le vaporeformage est le procédé de production d'hydrogène qui fait l'objet de notre étude, et qui sera expliqué en détail par la suite.

I.4.2.4. Le reformage autotherme :

Le reformage autotherme du méthanol a été mis au point pour la première fois par Huang et Wang en 1986 [36]. Les réactions mises en jeu lors de l'opération sont représentées sur la figure V.2 :

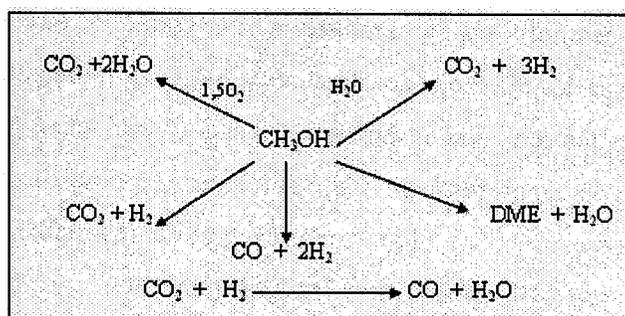


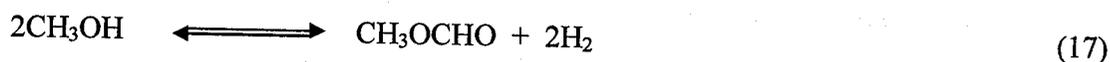
Figure V.2. Réactions mises en jeu lors du reformage autotherme

Dans le reformage autotherme de l'éthanol, les catalyseurs à base de nickel ont été largement étudiés due à leurs excellentes activités envers la coupure de la liaison C-C et leur coût faible [50]. Les réactions mises en jeu dans ce procédé sont celles citées dans l'oxydation partielle, qui dégagent une certaine chaleur afin d'initier la réaction suivante de vaporeformage. Une unité de Water Gas Shift est généralement présente en fin de chaîne dans le but de transformer la majorité du CO en CO₂ [15].

I.4.3. Le vaporeformage du méthanol :

Comme mentionné dans les paragraphes précédents, le méthanol présente de nombreux avantages pour la production embarquée d'hydrogène par vaporeformage catalytique. Ce procédé a attiré l'attention de nombreux chercheurs et fut étudié pour la première fois en 1921 par Danich et Christian [36,51]. Ils ont remarqué qu'un mélange (eau + méthanol) se décompose à 250°C sur un catalyseur de cuivre pour donner de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

Les conditions thermodynamiques optimales de production d'hydrogène tenant compte de tous les paramètres précédemment décrits, ont été proposées après une large étude par l'équipe d'Amphlett [55]. Ces chercheurs ont démontré qu'une température de 230°C, une pression atmosphérique et un excès d'eau dans le mélange, représentent les meilleures conditions pour maximiser la production d'hydrogène. En effet, la présence de l'eau dans le mélange diminue la formation de méthane et par conséquent celle du diméthyle éther [57], ainsi qu'elle favorise la formation du dioxyde de carbone suivant les réactions (16), (17) et (18):



1.4.3.3. Mécanisme:

Le procédé de vaporeformage du méthanol a attiré l'attention de nombreux chercheurs, et cela des points de vue techniques et théoriques. Plusieurs mécanismes ont été proposés pour la production de l'hydrogène et du dioxyde de carbone lors de cette réaction, ainsi que celui de formation du monoxyde de carbone comme sous produit. Les mécanismes proposés sont les suivants :

1.4.3.3.1. Décomposition du méthanol puis réaction de gaz à l'eau (WGS):

Suite à la réaction principale de ce procédé qui est la réaction de vaporeformage du méthanol (13), le méthanol subit une décomposition en hydrogène et en monoxyde de carbone suivant la réaction (14), ces deux réactions sont endothermiques et se déroulent pratiquement en même temps. Par la suite, le CO issu de la décomposition réagit avec l'eau présente pour former du CO₂ et H₂ suivant la réaction (18).

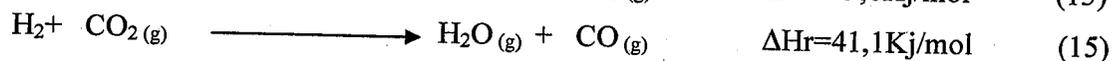
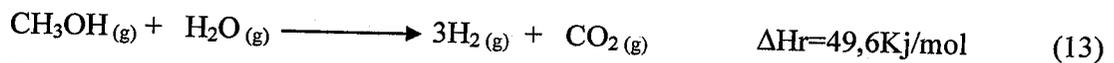
Santacesaria et al, reportés dans [45] ont fait une étude cinétique de la réaction du vaporeformage du méthanol à basse température sur un catalyseur à base de Cu/ZnO/Al₂O₃. Ils ont remarqué que la concentration de CO était négligeable dans le produit. Ils ont donc supposé en se basant sur ces résultats, que le CO est produit à partir de la réaction de décomposition du méthanol suivi de celle du gaz à l'eau, ce qui fait du CO un produit intermédiaire quand la réaction de décomposition est l'étape déterminante.

I.4.3.3.3. Le vaporeformage puis la décomposition du méthanol:

Amphlett et al, reportés dans [45] ont réalisés une étude sur le vaporeformage en employant la réaction du vaporeformage et celle de la décomposition du méthanol. Ils ont constatés qu'il serait probable de négliger la réaction du gaz à l'eau. En réalisant par la suite une étude cinétique, ils ont remarqué que la vitesse de consommation du méthanol et de l'eau selon la réaction de vaporeformage (13) ne dépend que de la concentration du méthanol lui-même, impliquant que cette réaction est d'ordre 1, et que la vitesse de formation du CO selon la réaction de décomposition (14) est indépendante de la concentration des réactifs impliquant cette réaction est d'ordre 0.

I.4.3.3.4. Le vaporeformage puis la réaction inverse du gaz à l'eau (WGSR) :

La réaction du vaporeformage du méthanol (13) génère des produits qui réagissent à leurs tours entre eux pour donner un autre produit tel que le CO, selon la réaction inverse du gaz à l'eau (15).



Une étude a été réalisée sur la formation du CO durant le processus en mesurant sa pression partielle en fonction du temps de contact à différentes températures. Les résultats expérimentaux montrent clairement que le CO₂ et H₂ sont formés directement par la réaction de vaporeformage, et que le CO est un produit consécutif formé par la réaction inverse du gaz à l'eau (WGSR) [45].

Breen et al. [60] ont réalisé la même étude sur le même processus, et ont remarqué que la formation du CO est due aux conversions élevées du méthanol et aux longs temps de contact. Ceci implique que le CO est un produit secondaire, généré par la réaction inverse du gaz à l'eau, et que sa quantité augmente avec l'augmentation du temps de contact.

I.4.4. Le vaporeformage de l'éthanol :

L'éthanol est un combustible très prometteur pour la production embarquée d'hydrogène par vaporeformage catalytique de par les nombreux avantages environnementaux qu'il présente. En effet, ce procédé est considéré actuellement comme la voie la plus prometteuse de production d'hydrogène pour les piles à combustibles. La réaction mise en jeu est

Garcia et Laborde [64] et Vasudeva et al. [65] ont montrés qu'une augmentation de température conduit à une augmentation de concentration de H_2 et CO , et à une diminution de celle du méthane à l'équilibre. Garcia et Laborde [64] ont également montré en comparaison avec le vaporeformage du méthanol, qu'une haute température et un haut rapport eau / éthanol sont nécessaires afin d'obtenir une meilleure production d'hydrogène à partir de l'éthanol. Ils ont examiné l'équilibre thermodynamique de ce système, et ont suggéré une opération à des températures au delà de $377^\circ C$, à pression atmosphérique et des rapports molaires eau / éthanol allant jusqu'à 10, dans le but de maximiser la production d'hydrogène, de minimiser la formation de CO et CH_4 et d'éviter la déposition du carbone sur les catalyseurs.

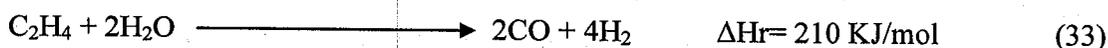
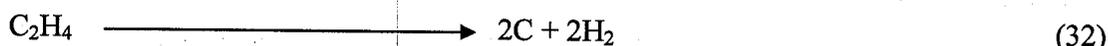
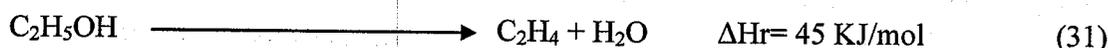
Vasudeva et al. [65] ont trouvé qu'avec un rapport molaire eau / éthanol au dessus de 20, on obtient à l'équilibre et à une température autour de $500 - 600^\circ C$ un rendement en hydrogène de 5,5 moles/moles d'éthanol. Ils ont rapporté que la formation de carbone se produit uniquement en opérant avec des rapports eau / éthanol < 2 et à des températures d'autour de $600 - 610^\circ C$.

Aupretre et al. [66] ont également effectué une analyse thermodynamique du système. Ils ont montré à leur tour qu'une augmentation de pression totale du milieu conduit à une diminution des rendements de H_2 et de CO , quand la composition du méthane à l'équilibre augmente [67]. Cependant, les systèmes de production d'hydrogène et de sa purification doivent être actionnés sous pression quand le niveau de CO est réduit aux traces, grâce à des membranes métalliques (membranes basées sur Palladium). Cependant, La production théorique du méthane diminue avec une diminution du rapport eau / éthanol [68].

Dans une étude plus récente, Mas et al. [69] ont déduit que puisque la production d'hydrogène est favorisé à haute température et à des rapports eau / éthanol élevés, les basses températures et les rapports eau / éthanol élevés sont approprié pour minimiser la formation du CO . Ils ont donc proposé que pour un rapport molaire eau / éthanol de 3, les températures devraient être supérieurs à $227^\circ C$ afin d'éviter la formation de coke.

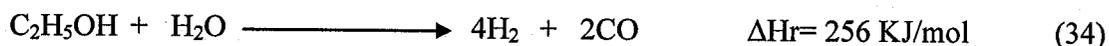
Une analyse thermodynamique a été effectuée par Freni et al. [70] pour le système eau éthanol, ces auteurs ont suggéré qu'un rapport eau / éthanol élevé réduit le rendement de produits indésirables tels que le CO , le CH_4 et le dépôt de carbone. Dans une autre étude, Thoeophilus [71] a obtenu un rendement en hydrogène de presque 100% à une température de $723^\circ C$, à pression atmosphérique et à un rapport molaire eau / éthanol de 5.

Quand à la deuxième voie, c'est le vaporeformage de l'éthylène (33) qui produit de l'hydrogène et du monoxyde de carbone.



I.4.4.3.3. Le vaporeformage puis la réaction de gaz à l'eau (WGS) :

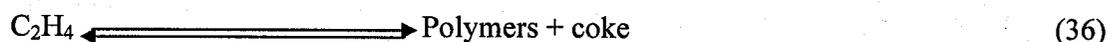
Les mécanismes définis dans les paragraphes précédents résument celui de la réaction de vaporeformage de l'éthanol en gaz de synthèse (34), cette réaction produit de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (gaz toxique). Ce dernier nécessite par la suite d'être transformé en dioxyde de carbone (gaz moins toxique) par la réaction du gaz à l'eau (15), qui produit à son tour plus d'hydrogène [43].



Fishtik et al. [73] ont trouvé que pour des températures au dessus de 427 - 527°C et des rapports eau / éthanol élevés, la réaction de vaporeformage de l'éthanol est prédominante et la formation du monoxyde de carbone et du méthane est réduite au minimum. À température élevée (800°C), la sélectivité en hydrogène à l'équilibre est presque de 100% [74]. Cependant, l'utilisation d'un rapport eau / éthanol supérieur à la stœchiométrie provoque une augmentation de l'enthalpie d'évaporation d'eau, et par conséquent le déplacement de la réaction du gaz à l'eau dans le sens de la formation du CO₂.

I.4.4.3.3. La formation du coke :

Dans ce procédé, en outre de la formation de produits tels que le méthane, le CO, la formation du coke sur la surface du catalyseur est également très fréquente. Cela représente un effet nocif pour la durée de vie et la régénéralité du catalyseur. Dans notre cas, le coke peut se former selon différentes réactions [72] :



L'étude de Takezawa et al. [59] sur des catalyseurs à base de métaux du groupe VIII (Ni, Pd, Pt) déposés sur différents supports oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , MgO , La_2O_3 , NdO_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , HfO_2 , Nb_2O_5), a montré que des concentrations en CO allant jusqu'à 25% pourraient être générés durant le vaporeformage du méthanol, un résultat plus ou moins comparable à la décomposition. Les résultats ont montré aussi que malgré les bonnes activités obtenues avec ces métaux, ces derniers sont peu sélectifs envers CO_2 .

Y.H.Chin et al. [78] ont étudié l'influence de la température de réduction des catalyseurs à base de palladium supporté sur oxyde de zinc pour la réaction de vaporeformage du méthanol. Pour cela, ils ont réduit ces catalyseurs à des températures différentes (125°C et 350°C). Il s'est avéré que la température de réduction n'a aucune influence sur l'activité, vu que les conversions du méthanol obtenues entre 225°C et 300°C sont pratiquement les mêmes. Par contre, la formation du monoxyde de carbone sur le catalyseur réduit à 350°C est inférieure à celle sur le catalyseur réduit à 125°C . Ceci est attribué au fait qu'à 350°C , la réduction du catalyseur conduit à la formation d'un alliage de Pd-Zn, ce qui n'est pas le cas à 125°C .

Goula et al. [79] ont étudié le vaporeformage de l'éthanol sur un catalyseur commercial à base de Palladium ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$), qui a donné une sélectivité de 95% en hydrogène à 650°C . La conversion de l'éthanol était de 100% même à basse température (300 - 350°C). Dans une autre étude sur ce même catalyseur, ces chercheurs ont trouvé que la formation du CO à 500°C était minime, et que la quantité de coke formée était négligeable même aux rapports eau / éthanol stœchiométriques [80].

Frusteri et al. [81] ont observé qu'un catalyseur de Pd/MgO a été désactivé pendant la réaction due à l'agglomération du métal à 650°C . Ils ont également observés que la formation du coke sur ce catalyseur s'est produite à un taux plus élevé que celui sur des catalyseurs à base de Rh, Ni et de Co supporté sur MgO.

Après de nombreuses études sur les alcools mentionnés, les chercheurs ont déduits que les métaux nobles sont très actifs dans la réaction de décomposition, et leurs usage dans le vaporeformage favorise la formation d'importantes quantités de monoxyde de carbone, de plus que leur utilisation comme phases actives des catalyseurs revient trop chère. Dans le cas du palladium, la formation de coke est minime à haute température, mais l'inconvénient de ces conditions est la désactivation des catalyseurs par agglomération du métal.

La production embarquée d'hydrogène pour les piles à combustibles rencontre de nombreux problèmes de coûts lors de la réalisation, tels que les charges liées à la fabrication

supporté sur γ -Al₂O₃, La₂O₃ et La₂O₃/ γ -Al₂O₃. La présence de La₂O₃ sur le catalyseur, l'imprégnation d'Al₂O₃ avec La₂O₃, les rapports eau / éthanol élevés ainsi que les hautes températures ont offert aux catalyseurs de bonne résistance au dépôt de carbone.

Yang et al. [91] ont étudiés le vaporeformage de l'éthanol sur un catalyseur de Ni/ZnO, et ont constatés que ce dernier était plus sélectif en hydrogène que Ni/La₂O₃, Ni/MgO et Ni/Al₂O₃. L'éthanol a été complètement converti à des températures au delà de 330°C et que la sélectivité en H₂ était environ 95% à 650°C.

Contrairement aux catalyseurs à base de cobalt, l'usage des catalyseurs à base de nickel dans le vaporeformage de l'éthanol exhibe de meilleures activités et sélectivité en hydrogène. Il est aussi important de noter que les catalyseurs à base de nickel sont très sélectifs en hydrogène et qu'une température très élevée lui offre une bonne résistance au dépôt de carbone.

De nombreuses études ont montré que le cuivre constitue le métal le plus efficace envers la production d'hydrogène à basse température (230-300°C) [92,93]. Au cours des années 80, l'équipe de Takezawa [75] a étudié l'effet de la température de calcination ainsi que celui de la teneur en cuivre (>10%) sur la performance du catalyseur Cu/SiO₂ en vaporeformage du méthanol. Afin de bien comprendre le processus réactionnel, ces chercheurs ont comparé ce catalyseur avec le Pt/SiO₂, et ont pu suggérer que ce procédé s'effectue selon différents intermédiaires (formaldéhyde, formate de méthyle) donnant de bonnes sélectivités avec le système Cu/SiO₂. Ces catalyseurs avec une teneur de cuivre (>10%) et calcinés à haute température sont très actifs et sélectifs en vaporeformage, du fait de la présence de clusters CuO, facilement transformés en cuivre métallique pendant la réaction.

T.Shishido et al [94], ont fait une étude sur l'influence de la méthode de préparation sur l'activité des catalyseurs à base de cuivre Cu/ZnO et Cu/ZnO/Al₂O₃. Ces derniers ont été préparés soit par coprecipitation, soit par précipitation homogène (HP) par hydrolyse de l'urée. Les catalyseurs Cu/ZnO et Cu/ZnO/Al₂O₃ préparés par la méthode de précipitation homogène (HP) ont donné de meilleures performances, par le fait qu'ils présentent de grandes dispersions des particules de cuivre qui sont accessibles à la réaction.

L'activité des catalyseurs Cu/Zn, Cu/Cr, Cu/Zr dans la réaction de vaporeformage du méthanol (rapport molaire CH₃OH/H₂O=1) a été comparée par Lindström et al. [95]. Ils ont trouvé que l'activité de Cu/Zr était comparable à celle des catalyseurs Cu/Cr et Cu/Zn pour des températures au-delà de 240°C, alors que sa sélectivité envers CO₂ est beaucoup plus importante. Cette même équipe a également étudié des catalyseurs à base de cuivre (avec

Velu et al. [102] ont employé les catalyseurs à base d'oxydes de métaux mixtes Cu-Ni-Zn-Al dans le vaporeformage oxydant du bioéthanol. Ils ont constaté que la déshydrogénation de l'éthanol à l'acétaldéhyde est favorisée par les catalyseurs riches en Cu, tandis que l'introduction du Ni mène à la rupture de la liaison C-C produisant le CO, le CO₂ et le CH₄.

Nous n'avons cités jusqu'à présent que le choix des phases métalliques dans la mise au point des catalyseurs, il est donc important de noter que le choix des supports représente à son tour une étape clé dans la synthèse des catalyseurs [43]. Un support idéal devrait éviter n'importe quelle réaction conduisant à la formation de coke, afin de réduire l'empoisonnement du catalyseur, et ne devrait activer aucune réaction de formation de liaison C-C [103].

La silice et l'alumine, ont été les oxydes les plus utilisés pour disperser la phase métallique. La γ -Al₂O₃ est considérée comme support exemplaire dû à sa stabilité physique et chimique ainsi que sa résistance mécanique relativement élevée [104]. La SiO₂ est utilisée comme support dans des réactions à haute température vu qu'elle possède une bonne résistance thermique et une surface spécifique élevée. Les zéolites sont des catalyseurs microporeux efficaces en raison de leurs propriétés morphologiques particulières (structure cristalline bien définie, surface spécifique interne élevée, pores uniformes, bonne stabilité thermique, etc.).

Enfin, la découverte de nouveaux matériaux mésoporeux, en particulier, la MCM-41 et la SBA-15, a attiré l'attention de nombreux chercheurs à cause de leur grande surface spécifique et leurs pores uniformes de tailles contrôlables. La MCM-41 possède une rangée hexagonale de pores cylindriques avec les diamètres de 1,5 - 5 nanomètres, alors que la SBA-15 possède des pores hexagonaux uniformes de 5 -30 nanomètres de diamètre et une stabilité hydrothermique plus élevée que celle de la MCM-41 [55]. La SBA-15 a été décrite en détail dans le chapitre I et elle fait l'objet de notre étude comme support de la phase métallique.

II. Préparation des matériaux mésoporeux :

Les matériaux mésoporeux de type SBA-15 et Al-SBA-15 (Si/Al = 20 et 60) ont été préparés par synthèse hydrothermale directe, puis calcinés à 500°C sous air statique pendant 4heures. Tandis que le carbone mésoporeux CMK-3 a été préparé en conditions modérées de carbonisation du sucrose en présence de l'acide sulfurique. Ces protocoles de synthèse sont décrits en détail dans le Chapitre III.

rapport est obtenu pour un mélange composé de 54 cm^3 d'eau et de $58,4 \text{ cm}^3$ d'éthanol. Les mélanges (eau + alcool) sont préparés d'avance puis injectés lors de la réaction catalytique.

Les réactions catalytiques de vaporeformage des alcools sont effectuées en phase gazeuse, elles sont réalisées à pression atmosphérique dans un réacteur dynamique à lit fixe monté dans un four tubulaire vertical contrôlé par un programmeur de température. L'entrée du réacteur est montée en série avec une seringue qui sert à injecter les réactifs (eau et alcool), et qui est poussée par un perfuseur automatique à vitesse constante ($V = 0,033 \text{ cm}^3/\text{min}$). Quand à la sortie, elle est reliée avec un bain de glace ($T^\circ = -10$ à -15°C) qui sert à piéger la phase liquide provenant du réacteur et à laisser passer la phase gazeuse en direction de la chromatographie en phase gaz. Le montage pré décrit est représenté sur la figure V.3.

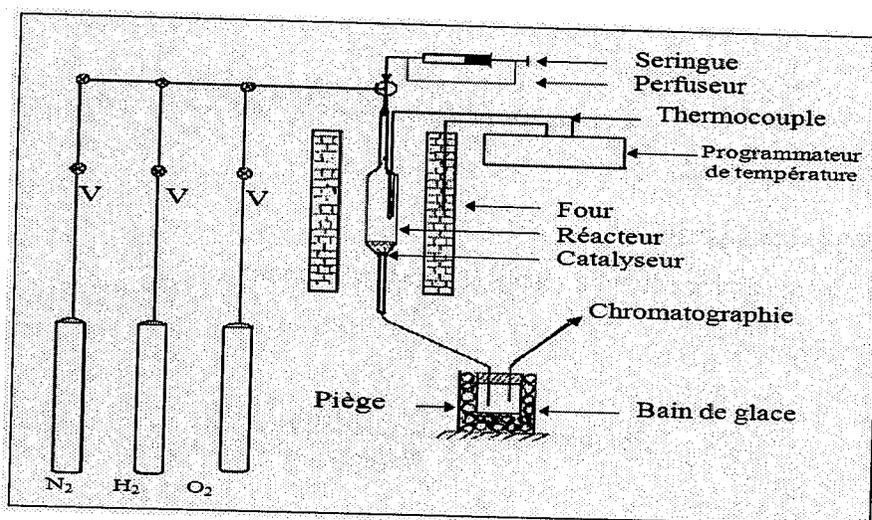


Figure V.3. Montage utilisé pour la réaction catalytique du vaporeformage.

La réaction de vaporeformage des alcools (méthanol et éthanol) suit la procédure opératoire suivante :

- ✓ balayage de l'enceinte réactionnelle avec de l'azote ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) pendant 15min,
- ✓ balayage de l'enceinte réactionnelle avec de l'hydrogène ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) pendant 30min,
- ✓ montée en température sous courant d'hydrogène ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) jusqu'à la température de réaction avec un pas de $5^\circ\text{C}/\text{min}$,
- ✓ réduction du catalyseur sous hydrogène ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) pendant 1h à la même température,
- ✓ balayage de l'enceinte réactionnelle avec de l'azote ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) pendant 1h,
- ✓ diminution du débit d'azote jusqu'à $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ pour la réaction,

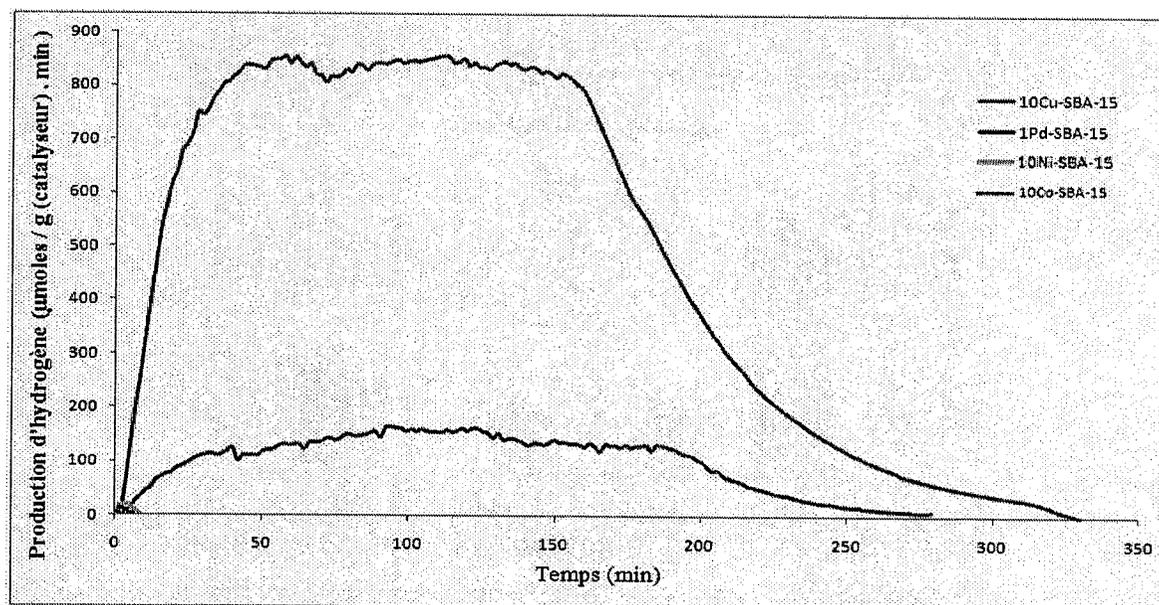


Figure V.4. Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour le vaporeformage du méthanol à 300°C sur les catalyseurs de type Me-SBA-15.

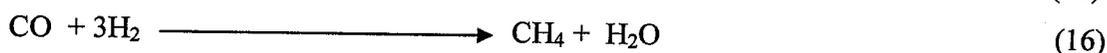
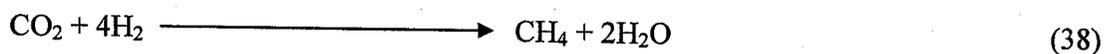
Cette figure montre que les courbes de production d'hydrogène en fonction du temps présentent une même allure pour les différents catalyseurs. Dans le cas des catalyseurs à base de cuivre et de palladium, un maximum d'activité est atteint après 50-60 minutes de réaction, puis la quantité d'hydrogène produit diminue dès la fin d'injection des réactifs. Pour les catalyseurs à base de nickel et de cobalt, la production d'hydrogène est minime et même négligeable comparativement aux deux premiers. Toutefois, même si les allures se ressemblent, le catalyseur 10Cu-SBA-15 est bien plus actif que le 1Pd-SBA-15 avec une production totale d'hydrogène nettement plus grande. Les valeurs de conversions des réactifs ainsi que les sélectivités en hydrogène sont regroupées dans le tableau V.1 et les histogrammes correspondants sont représentés sur la figure V.5.

Tableau V.1. Résultats du vaporeformage du méthanol à 300°C sur les catalyseurs Me-SBA-15.

Catalyseurs	Réactifs	Conversion %	N_{total} ($\mu\text{moles H}_2 / \text{g catalyseur}$)	Sélectivité %
10Cu-SBA-15	MeOH+H ₂ O	72	153070	83
10Ni-SBA-15	MeOH+H ₂ O	24	335	0,5
10Co-SBA-15	MeOH+H ₂ O	22	230	0,4
1Pd-SBA-15	MeOH+H ₂ O	28	27359	38

l'équipe de E.S.Ranganathan [108] qui a étudié le vaporeformage du méthanol sur les catalyseurs de type Pd-ZnO et Pd-CeO₂.

Dans le cas des catalyseurs 10Ni-SBA-15 et 10Co-SBA-15, la production d'hydrogène s'annule après quelques minutes de réaction, ce qui explique les sélectivités en hydrogène presque nulles. Par contre, les valeurs de conversion prouvent qu'il y a formation d'autres composés gazeux tels que le CO₂, CO et le CH₄. La formation du CO₂ est généralement accompagnée par la formation d'hydrogène selon la réaction (13), ce qui n'est pas le cas pour nous ; l'explication la plus probable serait la méthanation, réaction exothermique qui se produit à basse température sur des catalyseurs à base de métaux nobles (Rh) ou de métaux de transition (Ni, Co, Fe et Mo), cette réaction peut avoir lieu quand l'hydrogène produit réagit avec le CO₂ et le CO présents dans le reformat selon les réactions (38) et (16) suivantes :



Pour les catalyseurs à base de nickel, Otsuka et al. [109] ont trouvé que parmi des catalyseurs de nickel supporté sur supports commerciaux (MgO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, et ZrO₂) le Ni-ZrO₂ était le plus efficace pour l'élimination du CO par la méthanation. Il a été également constaté que de grandes cristallites de nickel étaient très efficaces pour ce procédé. Par la suite, l'équipe de Q. Liu [110] a trouvé que le catalyseur 1,6Ni-ZrO₂ présente une bonne activité en méthanation sélective du CO à une température allant de 260°C à 280°C. On peut alors dans ce cas dire que la combinaison entre le matériau SBA-15 et ces métaux (Ni et Co) est en faveur du déroulement de cette réaction à 300°C.

De façon générale, l'étude du vaporeformage du méthanol sur les catalyseurs de type Cu-SBA-15 et Pd-SBA-15 nous a donné des résultats remarquables pour la production d'hydrogène en comparaison à des études antérieures. Une étude plus approfondie a été réalisée sur le vaporeformage de l'éthanol sur le même type de catalyseurs.

III.2.2. Influence de la nature de la phase active sur le vaporeformage de l'éthanol :

Les tests ont été réalisés suivant le protocole opératoire mentionné précédemment sur les catalyseurs de type Me-SBA-15 (Me = Cu, Ni, Co et Pd) à deux températures différentes.

Tableau V.2. Résultats du vaporeformage de l'éthanol à 300°C sur les catalyseurs Me-SBA-15.

Catalyseurs	Réactifs	Conversion %	N _{total} (μmoles H ₂ /g catalyseur)	Sélectivité %
10Cu-SBA-15	EtOH+H ₂ O	39	69473	66
10Ni-SBA-15	EtOH+H ₂ O	21	/	/
10Co-SBA-15	EtOH+H ₂ O	22	/	/
1Pd-SBA-15	EtOH+H ₂ O	29	31027	40

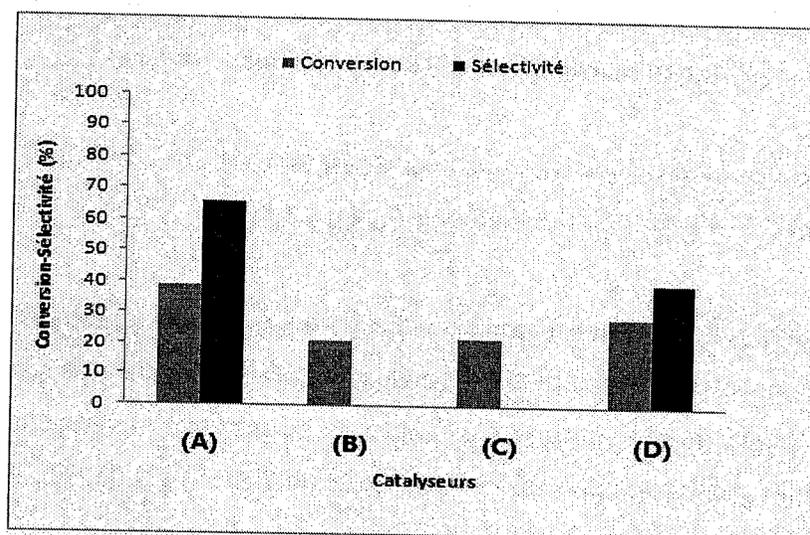
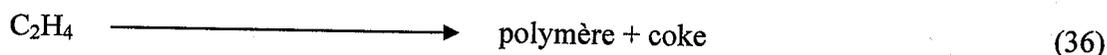


Figure V.7. Conversions et sélectivités pour le vaporeformage de l'éthanol à 300°C sur les catalyseurs : (A) 10Cu-SBA-15, (B) 10Ni-SBA-15, (C) 10Co-SBA-15, (D) 1Pd-SBA-15.

Cette étude nous a montré que le catalyseur 10Cu-SBA-15 a donné la meilleure conversion et la meilleure sélectivité, cela montre que la combinaison entre le cuivre et le support SBA-15 a amélioré la production d'hydrogène (conversion et sélectivité), contrairement au résultat obtenu par N. Homs et al. [111] sur un catalyseur 10Cu-ZnO présentant une conversion et une sélectivité en hydrogène presque nulle à 300°C. Ce résultat peut s'expliquer en premier temps par le fait que la surface spécifique de la SBA-15 ainsi que son volume poreux sont beaucoup plus importants que ceux du ZnO. Autour de cette température, le catalyseur 10Cu-SBA-15 présente une bonne activité et ne se désactive pas rapidement, il peut également produire de l'éthylène par déshydratation de l'éthanol et bien entendu minimiser la formation de produits secondaires [112].

actifs similaires pour la déshydratation de l'éthanol à 300°C. Par conséquent, la présence de l'éthylène dans le mélange gazeux peut favoriser la formation du coke par la réaction (36), qui se produit facilement sur les catalyseurs à base de nickel [72], l'activité du catalyseur diminue donc durant l'opération suite au dépôt de carbone. On est parvenu à confirmer ce phénomène juste par observation quand on a récupéré le catalyseur après le test catalytique, on a remarqué que sa couleur est devenue sombre tendant vers le noir.



Dans le cas du catalyseur 10Co-SBA-15, on peut dire aussi que la réaction dominante ici est la réaction de déshydratation de l'éthanol (31), chose due au caractère faiblement acide de la SBA-15 qui a fourni à ce catalyseur des sites actifs pour cette réaction à 300°C, ce résultat est comparable avec celui obtenu par J. Llorca et al. [82]. Ces chercheurs ont étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs à base de cobalt en variant les supports et la température. Ils ont constaté qu'à 300°C, la déshydratation de l'éthanol était la réaction dominante sur le catalyseur 10Co-Al₂O₃, chose due au fait que les sites acides de l'alumine servent de centres très actifs pour cette réaction.

III.2.2.2. Test à 500°C :

Dans ce cas les échantillons sont réduits in situ à 500°C puis testés catalytiquement à cette même température. On a étudié le suivi de la cinétique de formation d'hydrogène en fonction du temps à l'aide de la chromatographie, les graphiques correspondants sont représentés sur la figure V.8.

Cette figure montre la présence de trois types d'allure des courbes de production d'hydrogène en fonction du temps. L'activité des catalyseurs peut être classée par ordre décroissant comme suit : 10Ni-SBA-15 > 10Co-SBA-15 > 10Cu-SBA-15 > 1Pd-SBA-15. Dans le cas des catalyseurs à base de cuivre et de nickel, un maximum d'activité est atteint après 15 minutes de réaction. Le catalyseur à base de nickel reste très actif jusqu'à l'arrêt de l'injection des réactifs puis la production d'hydrogène diminue rapidement après 3 heures de réaction. Le catalyseur à base de cuivre se désactive de 25% après environs 1 heure, la production d'hydrogène reste constante pour ensuite diminuer rapidement après 3 heures de réaction.

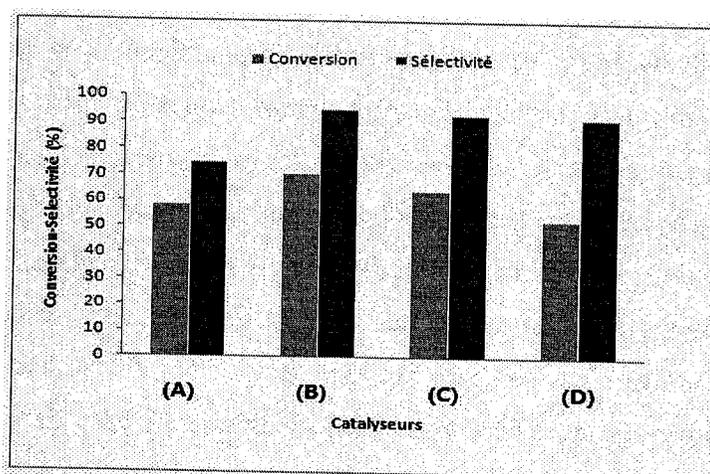
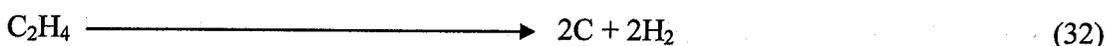
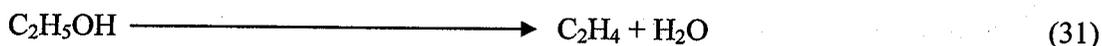


Figure V.9. Conversions et sélectivités pour le vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs : (A) 10Cu-SBA-15, (B) 10Ni-SBA-15, (C) 10Co-SBA-15, (D) 1Pd-SBA-15.

Cette étude nous a montré que la meilleure activité catalytique est obtenue pour le catalyseur 10Ni-SBA-15. En effet, ce catalyseur a donné non seulement une bonne conversion des réactifs mais aussi une très bonne sélectivité en hydrogène, cela montre que le nickel est sélectif en hydrogène uniquement à haute température. H. Muroyama et al. [113] ont étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs à base de nickel sur différents supports et à différentes températures. Ils ont constaté qu'à 500°C, tous les catalyseurs ont donné une conversion presque complète de l'éthanol, de bonnes sélectivités en CO₂ ainsi que des sélectivités moyennes en hydrogène. S. Qiu et al. [114] ont étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs de type Ni-MgO-CeO₂, ils ont constaté que la sélectivité des catalyseurs en H₂ et CO₂ augmente avec la température, et qu'à 500°C, ces derniers représentent les produits majoritaires. En comparaison avec ces résultats, on peut dire que la bonne sélectivité obtenue est due au fait que le vaporeformage de l'éthanol soit endothermique et que le nickel métallique présente un bon site de déshydrogénation [43]. La présence du nickel est également en faveur de la coupure des liaisons de l'éthanol dans l'ordre : O-H, -CH₂-, C-C et -CH₃ [115,116], donnant principalement H₂, CO₂ et CH₄ par la réaction de décomposition de l'éthanol (8), et le C₂H₄ par la réaction (31) qui est à l'origine de la formation du coke par la réaction (32).



obtenu par l'équipe de N. Homs [111] qui a étudié le vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs de Cu-ZnO. Dans notre cas, l'acétaldéhyde est un produit intermédiaire pour la production d'hydrogène. En effet, il subit une décarbonylation (29) pour donner le méthane et le monoxyde de carbone, le méthane produit subit un vaporeformage (30) pour donner enfin de l'hydrogène et du CO [43]. La désactivation de ce catalyseur n'est pas due à un dépôt de coke puisque le cuivre est considéré comme un bon inhibiteur de ce phénomène [72], mais plutôt à l'agglomération du métal.

De façon générale, on peut dire que cette étude nous a permis de voir la différence entre diverses phases active, et l'intérêt de chacune d'elle vis-à-vis des produits désirés. On peut dire aussi que le vaporeformage de l'éthanol est un procédé très sensible à la température, la sélectivité en hydrogène est d'autant plus importante que la température augmente. Malheureusement, l'opération à haute température implique la formation de coke qui représente un poison envers les catalyseurs, c'est pour cela que la suite de notre étude s'appuie sur la combinaison des métaux afin d'essayer d'obtenir un effet de synergie, on a donc opté pour la synthèse de catalyseurs bimétalliques de type Cu-Ni-SBA-15.

III.2.3. Influence de la teneur de la phase active sur le vaporeformage de l'éthanol :

Les tests ont été réalisés suivant le protocole opératoire mentionné précédemment sur les catalyseurs de type Cu-Ni-SBA-15 à différentes teneurs. Les échantillons sont réduits in situ à 500°C ensuite testés dans le vaporeformage de l'éthanol à cette même température. On a étudié le suivi de la cinétique de formation d'hydrogène en fonction du temps à l'aide de la chromatographie, les graphiques correspondants sont représentés sur la figure V.10.

Cette figure montre la présence de deux types d'allure des courbes de production d'hydrogène en fonction du temps. Dans le cas des catalyseurs 2Cu14Ni-SBA-15 et 5Cu5Ni-SBA-15, un maximum d'activité est atteint après moins de 15 minutes de réaction, ces catalyseurs restent très actifs jusqu'à l'arrêt de l'injection des réactifs puis la production d'hydrogène diminue moyennement après 4 heures de réaction. Dans le cas des catalyseurs 2Cu8Ni-SBA-15 et 8Cu2Ni-SBA-15, l'activité augmente progressivement avec le temps de réaction pour atteindre sa valeur maximale après plus d'une heure, la production d'hydrogène reste stable le long de l'opération pour ensuite diminuer de la même façon que les catalyseurs précédents après 4 heures de réaction. L'activité des catalyseurs peut être classée par ordre décroissant comme suit : 2Cu14Ni-SBA-15 > 2Cu8Ni-SBA-15 > 5Cu5Ni-SBA-15 > 8Cu2Ni-SBA-15.

Tableau V.4. Résultats du vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs Cu-Ni-SBA-15.

Catalyseurs	Réactifs	Conversion %	N _{total} (μmoles H ₂ /g catalyseur)	Sélectivité %
8Cu2Ni-SBA-15	EtOH+H ₂ O	38	88753	87
5Cu5Ni-SBA-15	EtOH+H ₂ O	42	95193	85
2Cu8Ni-SBA-15	EtOH+H ₂ O	46	114830	93
2Cu14Ni-SBA-15	EtOH+H ₂ O	59	151392	96

Cette étude nous a montré que les catalyseurs bimétalliques présentent de très bonnes sélectivités envers le vaporeformage, bien que les conversions soient moyennes. En effet, le catalyseur 2Cu14Ni-SBA-15 a donné non seulement une bonne conversion des réactifs et une excellente sélectivité en hydrogène, mais aussi une bonne résistance contre la formation de coke, chose due au fait qu'il ne s'est pas désactivé rapidement et pas de noircissement du catalyseur après réaction.

Il a été rapporté sur [62] que la présence des additifs tels que Cu, Cr et K augmente la performance du nickel, leur présence combinée avec l'enrichissement électronique du Nickel peut probablement modifier l'interaction entre les intermédiaires de réaction adsorbées et la phase métallique. Le Nickel favorise le procédé hydrogénation/déshydrogénation et par conséquent il peut aider à combiner entre les atomes d'hydrogène adsorbés sur la surface du catalyseur pour former l'hydrogène moléculaire [117]. Bien que le cuivre ait limité l'activité en vaporeformage, il favorise la déshydrogénation et la réaction du gaz à l'eau. L'addition du nickel au catalyseur Cu-Ni-K- γ -Al₂O₃ a favorisé la gazéification de l'éthanol, augmenté le rendement de gaz et réduit la formation de l'acétaldéhyde et l'acide acétique, la présence du nickel a favorisé la ségrégation des ions de Cu²⁺ sur la surface de catalyseur.

A.Carrero et al. [72] ont étudié cette réaction sur les catalyseurs bimétalliques de type Cu-Ni-SBA-15, ils ont déduit que ces catalyseurs donnent une conversion en éthanol et une sélectivité en hydrogène au-dessus de 91% et 67% molaire, respectivement. La conversion de l'eau est comprise entre 15 et 38% molaire, on retrouve dans les produits l'acétaldéhyde qui est présent en faibles quantités, et presque aucune trace d'éthylène. Par ailleurs, des quantités importantes de CH₄, de CO et de CO₂ ont été obtenues.

Dans notre cas, on remarque que la conversion des réactifs et la sélectivité en hydrogène augmentent lorsque la teneur en cuivre diminue et celle en nickel augmente. L'augmentation

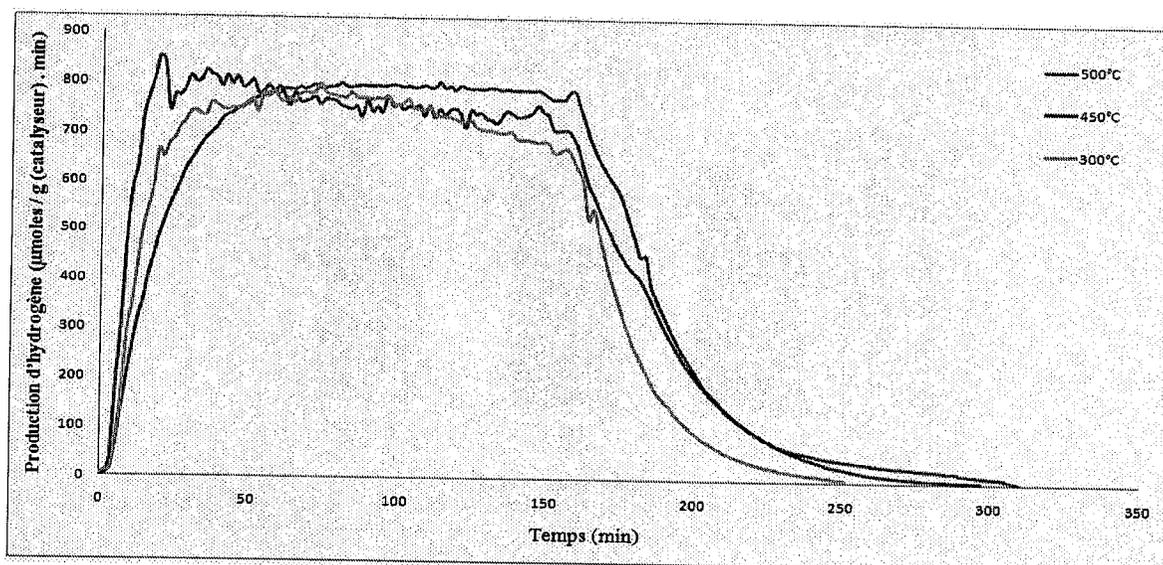


Figure V.12. Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour le vaporeformage de l'éthanol sur le catalyseur 2Cu14Ni-SBA-15 à différentes températures.

A 450°C, la production maximale d'hydrogène est atteinte après 50 minutes de réaction puis elle diminue moyennement après 4 heures de réaction. Pour le test à 300°C, le catalyseur est plus actif que celui à 450°C mais la production d'hydrogène diminue rapidement juste après l'arrêt d'injection des réactifs. Il a été rapporté sur [72] que le vaporeformage de l'éthanol est généralement effectué à des températures pouvant aller jusqu'à 650-700°C. Dans notre cas, on a effectué les tests catalytiques à des conditions "assez douces", raison pour laquelle la conversion des réactifs est limitée mais elle est largement compensée par de très bonnes sélectivités en hydrogène.

Les valeurs des conversions des réactifs ainsi que les sélectivités en hydrogène sont regroupées dans le tableau V.5 et les histogrammes correspondants sont représentés sur la figure V.13.

Tableau V.5. Résultats du vaporeformage de l'éthanol à différentes températures sur le catalyseur 2Cu14Ni-SBA-15.

Température (°C)	Réactifs	Conversion %	N_{total} ($\mu\text{moles H}_2$ / g catalyseur)	Sélectivité %
300	EtOH+H ₂ O	57	133683	88
450	EtOH+H ₂ O	58	138907	90
500	EtOH+H ₂ O	59	151392	96

catalytique dans le vaporeformage de l'éthanol à cette même température. Nous avons étudié le suivi de la cinétique de formation d'hydrogène en fonction du temps à l'aide de la chromatographie, les graphiques correspondants sont représentés sur la figure V.14.

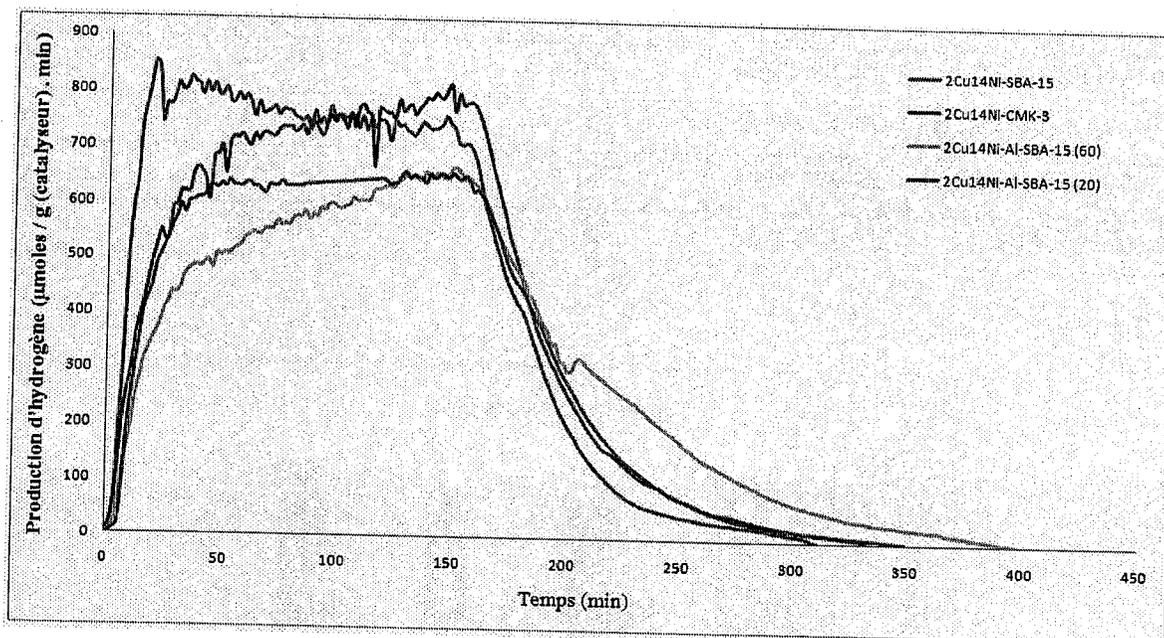


Figure V.14. Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour le vaporeformage de l'éthanol à 500°C sur les catalyseurs à différents supports 2Cu14Ni-Support.

Cette figure montre les courbes de production d'hydrogène en fonction du temps. Un maximum d'activité est atteint après 15-20 minutes de réaction dans le cas des catalyseurs 2Cu14Ni-SBA-15 et 2Cu14Ni-Al-SBA-15 (20), ces catalyseurs restent très actifs jusqu'à l'arrêt de l'injection des réactifs puis une diminution de la production d'hydrogène est observée après 4 heures de réaction. Dans le cas des catalyseurs 2Cu14Ni-CMK-3 et 2Cu14Ni-Al-SBA-15 (60), l'activité augmente progressivement avec le temps de réaction pour atteindre sa valeur maximale après presque 2 heures, cette activité reste stable le long de l'opération pour ensuite diminuer de la même façon que les catalyseurs précédents après 4 heures de réaction pour le 2Cu14Ni-CMK-3 et plus de 5 heures pour le 2Cu14Ni-Al-SBA-15 (60). L'activité des catalyseurs sur différents supports peut être classée comme suit : 2Cu14Ni-CMK-3 > 2Cu14Ni-SBA-15 > 2Cu14Ni-Al-SBA-15 (60) > 2Cu14Ni-Al-SBA-15 (20). Les valeurs des conversions des réactifs ainsi que les sélectivités en hydrogène sont regroupées dans le tableau V.6 et les histogrammes correspondants sont représentés sur la figure V.15.

beaucoup plus importante que celle des autres gaz sur ce support. On peut expliquer cela par le fait que le carbone mésoporeux présente une bonne résistance mécanique, une bonne stabilité hydrothermique ainsi qu'un diamètre de pore important. On peut alors dire que la réaction de déshydrogénation de l'éthanol (28) est favorisée dans ce cas ainsi que celle de décarbonylation du méthane (29), la quantité du méthane est réduite dans les produits et donc la sélectivité en hydrogène augmente.

Dans le cas suivant quand on compare les catalyseurs 2Cu14Ni-Al-SBA-15 de rapport Si/Al = 20 et 60 avec le 2Cu14Ni-SBA-15, on remarque que la présence de l'aluminium influe sur la conversion des réactifs et la sélectivité en hydrogène. En effet, on remarque que lorsque la quantité d'aluminium augmente, la conversion augmente et la sélectivité diminue. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ajout de l'aluminium sur le matériau SBA-15 fait augmenter l'acidité de ce dernier, ce qui est en faveur de la réaction de déshydratation de l'éthanol (31) qui produit de l'éthylène et de l'éthane [119], d'où la diminution de la sélectivité en hydrogène quand le rapport Si/Al diminue. Ces produits sont considérés comme indésirables et favorisent le dépôt de coke à haute température [120]. Ce résultat a été déduit par le fait que ces catalyseurs ont noirci après test catalytique.

Nous pouvons donc conclure que la production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol est favorisée sur les catalyseurs supportés sur SBA-15 et CMK-3 par le fait qu'ils soient très actifs envers cette réaction et qu'ils ne favorisent pas la production de coke, contrairement aux catalyseurs supportés sur support aluminé.

IV. Conclusion :

L'ensemble des travaux présentés dans l'étude bibliographique sur le vaporeformage a permis de bien expliquer l'intérêt positif sur l'environnement que peut apporter l'utilisation de bio-alcools, en vue d'une production embarquée d'hydrogène pour véhicules électriques. Ce choix repose sur le fait que les alcools sont des combustibles respectueux de l'environnement et leur transformation en hydrogène présente une balance équilibrée en CO₂ (production de CO₂ égale à la quantité absorbée par la plante). De plus, le rendement en hydrogène de la réaction est élevé.

L'utilisation de catalyseurs est un moyen d'abaisser la température de réaction et donc la dépense énergétique mais également d'améliorer la sélectivité en CO₂. Les catalyseurs reportés dans la littérature sont à base de cuivre, de nickel, de cobalt ou de métaux nobles supportés sur différents supports généralement les oxydes mixtes. L'objectif de notre travail

Références bibliographiques :

- [1]: F.Aupretre, C.Descorme, D.Duprez, *Ann.Chim. Sci. Mat.* 26 (4) (2001) 93.
- [2]: A.Corbeau, ECP2000, Les piles à combustible.
- [3]: P.Stevens, F.Novel-Cattin, A.Hammou, C.Lamy, M.Cassir, "*Piles à combustible*" 2001– Ref : D 3340, Techniques de l'Ingénieur.
- [4]: J.Lachaise, "*Etude des stratégies et des structures de commande pour le pilotage des systèmes énergétiques à pile à combustible (PAC) destinés à la traction*", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2004).
- [5]: R.Galley, C.Gatignol, "*Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible*" (2001).
- [6]: M.Prigent, "*Les piles à combustible : état du développement et des recherches en cours à l'aube de l'an 2000*".
- [7]: D.Langohr, "*Etude du stockage d'hydrogène par adsorption dans des carbones nanostructurés*", Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, Octobre 2004.
- [8]: N.Benyahia, "*Préparation et caractérisation de catalyseurs pour la production embarquée d'Hydrogène à partir du Méthanol*", Mémoire de magister, Université de Tlemcen, (2006).
- [9]: Jeremy Rifkin, "*Le pétrole s'essouffle, vive l'hydrogène*", La tribune, 29 octobre 2002.
- [10]: Les Cahiers du CLIP (Club d'Ingénierie Prospective Energie et Environnement), 2 mai 1994.
- [11]: R.Prins, V.H.J. De-Ber, G.A.Somorjai, "*Structure and function of the catalyst and the promoter in Co-Mo hydrodesulphurization catalysts*", *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 31 (1989) 1.
- [12]: R.B.Andersen, "*The Fisher-Tropsch synthesis*", Academic Press, New York (1984).
- [13]: J.P.Hindermann, G.J.Huchiugs, A.Kiennmann, "*Mechanistic aspects of the formation of hydrocarbons and alcohols from CO hydrogenation*", *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1) (1993) 1.
- [14]: M.Momirlan, T.N.Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 795.
- [15]: D.M.Mastrangelo, J.F.Valmage, "*Quelle place pour l'hydrogène dans les systèmes énergétiques?*", 8 mars 2004.
- [16]: D.R.O'Keefe, J.H.Normau, D.G.Williamson, "*Catalysis Research in Thermochemical Water-Splitting Process*", *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22 (3) (1980) 325-369.
- [17]: K.E.Karakitson, X.E.Verykios, "*Effect of altermvalent cation doping of TiO₂ on*

- Numéro de publication : 2000-4010.
- Numéro ISBN: 2-550-36018-4.
- [38]: Qu'est-ce que le Méthanol, METHANEX, une compagnie vouée à la gestion responsable.
- [39]: S.Ivanova, "Formation de nanoparticules d'or supportés : de la préparation à la réactivité catalytique", Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg (2004).
- [40]: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry - Article éthanol.
- [41]: Chem. Abstr. 58 (1963) 6660.
- [42]: A.Muramatsu, H.Sato, T.Akiyama, J.I.Yagi, *ISIJ International*. 33 (11) (1993) 1144-1149.
- [43]: A.J.Vizcaíno, A.Carrero, J.A.Calles, *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1450 – 1461.
- [44]: Navarro.RM, Álvarez-Galván.MC, Cruz.Sánchez-Sánchez.M, Rosa.F, Fierro.JLG, "Production of hydrogen by oxidative reforming of ethanol over Pt catalysts supported on Al₂O₃ modified with Ce and La". *Appl Catal B Environ*. 55 (2005) 229–41.
- [45]: H.Purnama, "Catalytic Study of Copper based Catalysts for Steam Reforming of Methanol"; Thèse de Doctorat, Université de Berlin (2003).
- [46]: W.J.SY.Shen, Y.Matsumura, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 2 (2000) 1519-1522.
- [47]: R.Barthos, A.Széchenyi, A.Koos, F.Solymosi, *Applied Catalysis A: General*. 327 (2007) 95–105.
- [48]: F.Haga, T.Nakajima, H.Miya, S.Mishima, *Catal. Lett.* 48 (1997) 223.
- [49]: W.Wanga, Y.Wang, *International Journal of Hydrogen Energy*. 33 (2008) 5035-5044.
- [50]: M.H.Youn, J.G.Seo, K.M.Cho, *international journal of hydrogen energy* 33 (2008) 5052-5059.
- [51]: M.Prigent, "Revue de l'Institut Français du Pétrole", 52 (3) (1997) 349.
- [52]: A.Mastalir, B.Frank, A.Szizybalski, H.Soerijanto, A.Deshpande, M.Niederberger, R.Schomäcker, R.Schlögl, T.Ressler, *J. Catal.* 230 (2005) 464.
- [53]: B.A.Peppley, J.C.Amphlett, L.M.Kearns, R.F.Mann, *Appl. Catal. A*. 179 (1999) 21.
- [54]: B.Lindström, L.Petterson, *J. Power Sources*. 118 (2003) 71.
- [55]: J.C Amphlett, M.J.Evans, R.A.Jones, R.F.Mann, R.D.Weir, "Hydrogen production by the catalytic steam reforming of methanol", Part 1: Thermodynamics. *Canad J Chem Eng.* 59 (1981) 720.
- [56]: Y.Lwin, W.R.W.Daud, A.B.Mohamad, Z.Yaakob, *Inter. J. Hydrogen Energy* 25. (2000) 47-53.

- [84]: A.Kaddouri, C.Mazzocchia, Catal. Commun. 5 (2004) 339.
- [85]: M.C.Batista, R.K.S.Santos, E.M.Assaf, J.M.Assaf, E.A.Ticianelli, J. Power Sources. 134 (2004) 27.
- [86]: J.Comas, F.Marino, M.Laborde, N.Amadeo, Chem. Eng. J. 98 (2004) 61.
- [87]: S.Freni, S.Cavallaro, N.Mondello, L.Spadaro, Catal. Commun. 4 (2003) 259.
- [88]: A.N.Fatsikostas, D.I.Kondarides, X.E.Verykios, Chem. Commun. (2001) 851.
- [89]: A.N.Fatsikostas, D.I.Kondarides, X.E.Verykios, Catal. Today. 75 (2002) 145.
- [90]: A.N.Fatsikostas, X.E.Verykios, J. Catal. 225 (2004) 439.
- [91]: Y.Yang, J.Ma, F.Wu, Int. J. Hydrogen Energy, in press.
- [92]: Y.Li, X.Dong, W.Lin, Journal of Natural Gas Chemistry. 13 (2004) 49-52.
- [93]: T.Takeguchi, Y.Kani, M.Inoue, K.Eguchi, Catal Lett. 83 (2002) 1-2.
- [94]: T.Shishido, Y.Yamamoto, H.Morioka, K.Takaki, K.Takehira, Appl.Catal A: General. 263 (2004) 249-253.
- [95]: B.Lindström, L.J.Pettersson, Intern. J. Hydrogen Energy. 26 (2001) 923-933.
- [96]: A.Szizybalski, "Zirconium dioxide supported Copper Catalysts for the Methanol Steam Reforming", Thèse de Doctorat, Université de Berlin (2005).
- [97]: H.Purnama, F.Girgsdies, T.Ressler, J.H.Schattka, R.A.Caruso, R.Schomäcker, R.Schlögl, Catal Lett. 94 (2004) 83.
- [98]: S.Cavallaro, S.Freni, Int. J. Hydrogen Energy. 21 (6) (1996) 465.
- [99]: J.C.Amphlett, S.Leclerc, R.F.Mann, B.A.Peppley, P.R.Roberge, Proc. 33rd Intersoc. Energy Conserv. Eng. Conf. (cf CA). 129 (1998) 166-205.
- [100]: N.R.C.F.Machado, R.C.P.Rizzo, R.P.S.Peguin, Maringa. 24 (6) (2002) 1637.
- [101]: V.Fierro, O.Akdim, C.Mirodatos, Green Chem. 5 (2003) 20.
- [102]: S.Velu, N.Satoh, C.S.Gopinath, K.Suzuki, Catal. Lett. 82 (1-2) (2002) 145.
- [103]: J.Sun, X.Qiu, F.Wu, W.Zhu, W.Wang, S.Hao, "Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application", Int J Hydrogen Energy. 29 (2004) 1075-1081.
- [104]: F.Pompeo, N.Nichio, O.A.Ferretti, D.Resasco, "Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas", Int J Hydrogen Energy. 30 (2005) 1399-405.
- [105]: M.Haicha, Mémoire d'ingénieur d'état en chimie et génie de procédés, Université de TLEMCEM, 2004.
- [106]: N.Takezawa, H.Kobayashi, A.Hirose, M.Shimokawabe, K.Takahashi, Appl. Catal 4 (1982) 127-134.
- [107]: M.A.Miloudi, Conversion catalytique des hydrocarbures en présence de vapeur

CONCLUSION GENERALE

celle des supports correspondants ; ce résultat est dû à la distorsion du réseau suite à l'incorporation des métaux.

- ✓ pour les catalyseurs bimétalliques 2Cu-14Ni/support mésoporeux, la meilleure surface spécifique est obtenue sur la silice mésoporeuse SBA-15.
- ✓ Sur les catalyseurs Cu-Ni/ SBA-15, plus la teneur en cuivre est grande plus la surface spécifique est élevée ; ceci peut s'expliquer par le fait que l'ajout du cuivre améliore la dispersion des particules de NiO ce qui entraîne une diminution du blocage des pores.
- ✓ la diminution drastique de la surface spécifique du matériau 2Cu-14Ni-CMK-3 n'est pas due à priori à un blocage des pores étant donné que le volume poreux augmente ; les structures carbonées étant connues comme étant très stables, l'hypothèse de la dégradation de la structure est très peu probable ; une caractérisation plus approfondie est nécessaire pour expliquer ce phénomène.

Le troisième volet de notre travail concerne l'étude de la réaction du vaporeformage des alcools (méthanol, éthanol) en vue de la production embarquée d'hydrogène dans les piles à combustibles. Cette étude nous a permis d'obtenir les conclusions suivantes :

- ✓ La production d'hydrogène par vaporeformage du méthanol à 300°C sur les matériaux Me-SBA-15 est favorisée en présence du cuivre et du palladium, la présence du nickel et du cobalt est en faveur de la méthanation.
- ✓ Le vaporeformage de l'éthanol à 300°C sur les matériaux Me-SBA-15 est favorisée en présence du cuivre et du palladium, la présence du nickel et du cobalt est en faveur de la décomposition de l'éthanol. Tandis qu'en réalisant un test catalytique à 500°C, l'activité des catalyseurs peut être classée dans l'ordre: 10Ni-SBA-15 > 10Co-SBA-15 > 10Cu-SBA-15 > 1Pd-SBA-15.
- ✓ Un effet de synergie est observé en présence du nickel et du cuivre ; le cuivre active la réaction et inhibe le dépôt de coke, quant au nickel, il active la déshydrogénation de l'éthanol et améliore la sélectivité en hydrogène.