

République Algérienne Démocratique et Populaire

Mémoire présenté à

L'Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Pour l'Obtention du diplôme de

MAGISTER

En Chimie

Option : *Catalyse et chimie fine*

Par

Mme SELADJI – BENYAHIA Wafaa

**Etude de Réactions Equilibrées pour le
Stockage d'Hydrogène sur des Catalyseurs
Supportés à Base de Palladium**

Soutenu le 29/01/2008 devant le jury composé de

Président : **Yahia HAREK**, Maître de conférences - U.A.B.B Tlemcen

Examineur : **Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM**, Professeur - U.A.B.B Tlemcen

Sumeya MERAD-BEDRANE, Maître de conférences - U.A.B.B Tlemcen

Ritha BENABADJI-SOULIMANE, Maître de conférences - U.A.B.B Tlemcen

Rapporteur : **Redouane BACHIR**, Professeur - U.A.B.B Tlemcen

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique « L.C.S.C.O » de l'université Abou bekr Belkaïd de Tlemcen.

Je remercie mon encadreur Monsieur R. Bachir, Professeur à l'université de Tlemcen pour m'avoir suivi dans mon travail, pour m'avoir fait profiter de sa grande culture scientifique ainsi que pour les conseils qu'il m'a donné. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je remercie vivement Monsieur Y. Harek, Maître de conférences à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger mon travail, ainsi que pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury.

Je remercie chaleureusement Monsieur A. Choukchou-Braham, Professeur à l'université de Tlemcen d'avoir accepté d'examiner ce travail et de participer à ce jury.

J'adresse mes remerciements à Madame S. Merad- Bedrane, Maître de conférences à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de participer au jury de ce mémoire.

J'adresse mes remerciements à Madame R. Benabadji-soulimane, Maître de conférences à l'université de Tlemcen d'avoir accepté de juger ce mémoire.

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

| | |
|---|----|
| 1. Introduction..... | 04 |
| 2. Hydrogène..... | 06 |
| 2.1. Généralités | 06 |
| 2.2. Applications de l'hydrogène..... | 10 |
| 2.3. Production..... | 12 |
| 2.3.1. Production par des procédés thermochimiques..... | 12 |
| 2.3.2. Production par électrolyse..... | |

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

| | |
|---|----|
| 1. Préparation des catalyseurs..... | 44 |
| 1.1. Préparation des supports..... | 44 |
| 1.2. Préparation des catalyseurs monométalliques Pd /Support | 45 |
| 1.2.1. Précurseur métallique | 45 |
| 1.2.2. Imprégnation..... | 45 |
| 1.2.3. Activation thermique..... | 46 |
| 1.2.3.1. Dispositif expérimental..... | 47 |
| 1.2.3.2. Mode opératoire..... | 48 |
| 2. Caractérisation des catalyseurs..... | 51 |
| 2.1. Mesure de la dispersion métallique des catalyseurs par chimisorption d'hydrogène..... | 49 |
| 2.1.1. Principe..... | 49 |
| 2.1.2. Appareillage..... | 49 |
| 2.1.3. Mode opératoire | 50 |
| 2.2. Caractérisation par réduction en température programmée (R.T.P)..... | 54 |
| 2.2.1. Principe..... | 54 |
| 2.2.3. Description du montage..... | 55 |
| 2.2.4. Mode opératoire..... | 56 |
| 3. Réaction catalytique | 57 |
| 3.1. Appareillage..... | 57 |
| 3.2. Procédure | 58 |
| 3.3. Analyse des produits..... | 59 |
| 3.3.1. Hydrogène..... | 59 |
| 3.3.2. Condensât..... | 60 |
| 3.3.2.1. Condition d'utilisation de la CPG | 60 |
| 3.3.2.2. Etalonnage de la CPG | 61 |

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES CATALYSEURS

| | |
|---|----|
| 1. Caractérisation des catalyseurs par chimisorption d'hydrogène..... | 62 |
| 1.1. Influence de la teneur en métal sur l'accessibilité..... | 62 |
| 1.2. Influence de la nature du support sur l'accessibilité..... | 63 |
| 1.3. Influence de la nature du sel précurseur sur l'accessibilité..... | 63 |
| 2. Caractérisation par réduction à température programmée (RTP)..... | 64 |
| 2.1. Influence de la teneur en métal sur la température de réduction..... | 64 |
| 2.2. Influence de la nature du support sur la température de réduction ... | 68 |
| 2.3. Influence de la nature du sel précurseur sur la température de réduction..... | 70 |

CHAPITRE IV: Etude de la Réaction de la Déshydrogénation du Méthylcyclohexane

| | |
|--|-----------|
| 1. Tests préliminaires..... | 73 |
| 1.1. Réaction à blanc | 73 |
| 1.2. Influence de la température | 74 |
| 1.3. Influence de la masse du catalyseur..... | 75 |
| 1.4. Influence du diluant | 75 |
| 1.5. Influence de la masse du diluant | 76 |
| 1.6. Influence de la teneur du métal..... | 78 |
| 2. Etude de la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane sur de catalyseurs supportés à basse de palladium..... | 79 |
| 2.1. Effet du support | 80 |
| 2.2. Effet d'un autre diluant | 82 |
| 2.3. Influence du sel précurseur..... | 84 |
| DISCUSSION ET CONCLUSION GENERALE..... | 86 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 89 |

Introduction Générale

Introduction Générale

L'épuisement progressif des sources d'énergie traditionnelles et l'augmentation néfaste de l'effet de serre, engendré par les combustibles fossiles, ont poussé les scientifiques à avoir recours à de nouvelles énergies (nucléaire et renouvelables), non polluantes. Il s'avère que l'hydrogène, l'élément le plus abondant dans l'univers, est un candidat très important pour jouer un rôle déterminant dans le développement d'un nouveau système énergétique à long terme. Mais son utilisation comme carburant est confrontée à plusieurs obstacles technologiques qui nécessitent d'être surmontés

Le stockage est l'un des problèmes qui ont limité le domaine d'application d'hydrogène. Les techniques de stockages classiques telle que les réservoirs à gaz sous pression ou les réservoirs cryogéniques liquéfié ont prouvé leur insuffisance à satisfaire la demande de la société en terme de développement durable. Par conséquent, les chercheurs essaient de mettre au point de nouveaux dispositifs en prenant bien sur en compte les aspects coût, environnement, fiabilité et rendement énergétique. Parmi les méthodes novatrices qui ont le potentiel de devenir les plus favorables au stockage de l'hydrogène on cite les hydrures organiques.

L'utilisation des hydrures organiques tel que le méthylcyclohexane, le cyclohexane et le decaline pour stockage d'hydrogène est une voie très prometteuse. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail. Il consiste à étudier la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane en phase gazeuse sur des catalyseurs à base de palladium supporté.

Dans un premier temps, nous présenterons une partie bibliographique concernant les perspectives énergétiques mondiales, l'importance de l'hydrogène en tant que vecteur énergétique ainsi qu'une partie consacrée à la déshydrogénation du méthylcyclohexane.

Le deuxième chapitre portera sur la partie expérimentale à savoir les méthodes de préparation des catalyseurs monométalliques, ainsi que les techniques de caractérisation et les conditions opératoires des tests catalytiques.

Introduction générale

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de la mesure de l'accessibilité des catalyseurs par chimisorption d'hydrogène et la caractérisation des catalyseurs par réduction à température programmée (T.P.R). Nous discuterons par la suite des résultats des tests catalytiques de la réaction de la déshydrogénation du méthylcyclohexane lors du chapitre IV.

Enfin, nous terminons avec la discussion des résultats et la conclusion générale.

Chapitre I :
Etude Bibliographique

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique qui permettra de comprendre l'enjeu que représente l'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie du futur. Ce chapitre est réparti comme suit :

- une introduction sur les perspectives énergétiques mondiales, justifiant la nécessité de remplacer les sources d'énergies actuelles par d'autres sources plus respectueuses à l'environnement.
- une analyse bibliographique sur l'hydrogène (propriétés, applications, technologies de production et de stockage).
- des études sur la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane

1- Introduction

La pollution atmosphérique suscite une attention particulière des différents pays. Cette pollution est à l'origine de plusieurs problèmes : la formation de brouillard au-dessus des grandes agglomérations, le caractère acide des précipitations, la destruction de la couche d'ozone et le réchauffement de la planète lié à l'effet de serre [1].

Selon des statistiques de 2004, la production mondiale d'énergie s'établit à 11,2 milliards de tonnes d'équivalent pétrole (tep) par an, le pétrole représente la source la plus importante avec 35,2% du total. Le gaz et le charbon ont des poids respectifs de 25% et 21%. Il en ressort que plus de 80% de la production mondiale d'énergie est aujourd'hui basée sur ces trois combustibles fossiles [2].

Le tableau ci-dessous présente la répartition de la production mondiale d'énergie primaire :

Tableau 1 : Production mondiale d'énergie primaire [2].

(Exprimée en milliards de tonnes équivalent pétrole Gtep) – Année 2004

| SOURCE PRIMAIRE | Gtep / an | % |
|--|-----------|------|
| PETROLE | 3,95 | 35,2 |
| CHARBON | 2,8 | 25,0 |
| GAZ NATUREL | 2,4 | 21,0 |
| NUCLEAIRE | 0,7 | 6,2 |
| HYDRAULIQUE | 0,25 | 2,2 |
| BIOMASSE (bois) Et autres renouvelables | 1,2 | 10,4 |
| TOTAL | 11,2 | 100 |

Le conseil mondial de l'énergie prédit une augmentation de la demande énergétique d'un facteur 2 soit une consommation de 20 milliards de tep dans les années 2040-2050 [3] à cause de :

- l'accroissement de la population mondiale (9 à 10 milliards d'habitants à l'horizon 2050),
- des efforts des pays en voie de développement pour combler leur décalage économique (croissance de 8 à 10% en Chine et en Inde),

- du maintien d'une légère croissance de la demande énergétique dans les pays développés,

Les réserves prouvées à ce jour sont de 160 Gtep pour le pétrole et de 150 Gtep pour le gaz naturel. L'épuisement des réserves, interviendrait avant 2050 pour le pétrole et pour le gaz [3].

Tableau 2 : Réserves d'énergie primaire fossile [2].

| | Réserves mondiales prouvées (Gtep) | Consommation annuelle (Gtep) | Durée (au rythme actuel de la consommation) (années) |
|--------------------|------------------------------------|------------------------------|--|
| PETROLE | ≈ 160 | 3,9 | ≈ 40 ans |
| GAZ NATUREL | ≈ 150 | 2,4 | ≈ 60 ans |
| CHARBON | ≈ 600 | 2,8 | ≈ 200 ans |

Toutefois, l'utilisation par l'humanité de quantités, considérables de combustibles fossiles est à l'origine d'un déséquilibre important du cycle du carbone, ce qui provoque une augmentation de la concentration de gaz à effet de serre dans l'atmosphère terrestre qui a atteint 380 ppmv en 2005 et continue sa croissance au rythme de 2 ppmv chaque année [4].

Une prise de conscience générale de l'impact de cette pollution sur l'homme et l'environnement a aboutit à des négociations internationales (Rio-1992, Kyoto-1997, La Haye-2000, Johannesburg-2002) visant à prendre des mesures urgentes pour limiter les émissions de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Cependant, plusieurs gouvernements, conscients de cette situation, se sont mis d'accord au Japon en 1997 et ont signé le Protocole de Kyoto qui vise à réduire et à stabiliser les émissions du CO₂ de 5% par rapport au niveau de 1990 d'ici à 2008-2012 [5].

De même, la recherche de nouvelles énergies (nucléaire et renouvelables), durables, rentables et non polluantes, a été encouragée et entreprise dans plusieurs pays. L'hydrogène représente une alternative énergétique propre et entrant dans la perspective d'un développement durable.



2- Hydrogène

2.1-Généralités

L'hydrogène doit son nom à Antoine Laurent de Lavoisier, chimiste français. Ce nom est dérivé de la langue grecque, soit hudôr pour eau et gennân pour générateur, le nom hydrogène signifie donc « générateur d'eau » [6].

L'hydrogène était déjà connu des alchimistes, qui le préparaient par action des acides sur les métaux sous le nom d'air inflammable [7]. Cavendish fut le premier à le recueillir dans une cloche à mercure en 1766 [8] et c'est Lavoisier qui lui donna son nom en 1783 en constatant que sa combustion avec l'oxygène donnait de l'eau [9].

C'est un vecteur d'énergie qui présente de grands avantages. Son utilisation permettrait en effet de réduire les problèmes liés à l'environnement (effet de serre), à la dépendance vis à vis des carburants fossiles dont les réserves sont limitées. L'hydrogène est en outre le vecteur qui permettrait une utilisation optimale des énergies renouvelables.

L'hydrogène est un gaz dans les conditions atmosphériques ambiantes, avec une masse volumique de $0,09 \text{ kg.m}^{-3}$, un liquide à pression ambiante et à -253°C avec une masse volumique de $70,8 \text{ kg.m}^{-3}$ et un solide à -262°C avec une masse volumique de $70,6 \text{ kg.m}^{-3}$. Son point triple est à $-259,1^\circ\text{C}$ et $0,07 \text{ bar}$ et son point critique à $-239,8^\circ\text{C}$ et 13 bars , ce qui signifie qu'à n'importe quelle température supérieure à -240°C et quelle que soit la pression appliquée, l'hydrogène ne pourra pas devenir liquide. Pour le liquéfier, il faut descendre à une température inférieure à -240°C [10].

C'est un gaz incolore, inodore et non toxique. La plupart des propriétés caractérisent la légèreté de l'hydrogène : densité très faible, facilité de diffusion à travers les parois métalliques, effusion à travers les pores.

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans la nature. Dans le tableau 3 sont présentées les compositions élémentaires de l'univers, de l'eau de mer et du corps humain. Dans tous ces cas, l'hydrogène est l'élément principal, sa part varie entre 90 % dans le cas de l'univers et 63 % dans le cas du corps humain. Il représente pratiquement les deux tiers des

atomes qui composent les océans. Mais, bien qu'il est abondant sur terre, il n'existe pas à l'état libre : on le trouve lié à d'autres éléments tels que l'oxygène et le carbone.

Tableau 3 : les compositions atomiques (en %) [11].

| Univers | | Eau de mer | | Corps humain | |
|---------|------|------------|------|--------------|------|
| H | 90 | H | 66 | H | 63 |
| He | 9 | O | 33 | O | 25,5 |
| O | 0,1 | Cl | 0,33 | C | 9,5 |
| C | 0,06 | Na | 0,27 | N | 1,4 |

A température et pression ambiante 1 kg d'hydrogène représente 11m³ [12].

L'hydrogène possède un haut pouvoir énergétique gravimétrique: 120 MJ/kg comparé au pétrole (45 MJ/kg), au méthanol (20 MJ/kg) et au gaz naturel (50 MJ/kg). Son pouvoir énergétique volumétrique de 10,8 MJ.m⁻³ est par conséquent très faible par rapport à d'autres gaz comme le méthanol et le gaz naturel qui ont des pouvoirs énergétiques volumétriques de 16 MJ.m⁻³ et 39,77 MJ.m⁻³ [8].

On peut définir les notions suivantes :

* Pouvoir énergétique est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète, à pression normale, d'un kilogramme de combustible solide ou liquide, d'un mètre cube de combustible gazeux.

*Pouvoir énergétique gravimétrique s'exprime en joules par kilogramme (J/kg) et en mégajoules par kilogramme (MJ/kg).

*Pouvoir énergétique volumique s'exprime en joules par mètre cube (J.m⁻³) et en mégajoules par mètre cube (MJ.m⁻³).

$$1 \text{ mégajoules} = 10^6 \text{ Joules}$$

Le faible pouvoir énergétique volumétrique de l'hydrogène pose donc de véritables problèmes de stockage (volumes importants) et de transport (volumes ou débits volumiques importants) lorsqu'on veut l'utiliser comme vecteur d'énergie. Ces problèmes se traduisent par l'apparition de véritables verrous technologiques au niveau des procédés de stockage pour des applications mobiles.

Il possède le pouvoir calorifique massique le plus élevé : 3,39 thermies par kilogramme, soit trois fois celui des hydrocarbures et quatre fois et demi celui du charbon.

La thermie (th) est l'unité de mesure de quantité de chaleur, valant un million de calories.

$$1 \text{ th} = 4,187 \text{ MJ}$$

Le tableau 4 présente les densités énergétiques de l'hydrogène comparé à celles d'autres combustibles.

Tableau 4 : Densité énergétique de l'hydrogène comparée à celles d'autres combustibles [13].

| Densité (D) | Densité volumique d'énergie (MJ/l) | Densité massique d'énergie (MJ/kg) | Densité massique (kg/m ³) |
|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Hydrogène gaz (16 MPa) | 1,76 | 120,2 | 14,7 |
| Hydrogène liquide (-253°C) | 8,4 | 120,2 | 70,8 |
| Méthane gaz (16 MPa) | 5,51 | 50,0 | 111 |
| Méthane liquide (-161°C) | 21,5 | 39,1 | 550 |
| Essence | 32,3 | 43,0 | 720 |

C'est après l'hélium, le gaz le plus difficile à liquéfier : sa température de liquéfaction est en effet de - 253°C, c'est un assez bon conducteur de chaleur et d'électricité.

L'hydrogène est le plus inflammable et le plus explosif des gaz et à cause du faible rayon de sa molécule, il fuit ou diffuse très facilement. C'est aussi le plus volatil, ce qui représente un avantage du point de vue de la sécurité car il se dissipe rapidement (il est 14 fois plus léger que l'air). Un des dangers associés à la flamme de l'hydrogène est qu'elle est très chaude (de l'ordre de 2300°C) et invisible [14].

La molécule d'hydrogène est très stable thermiquement, ce qui explique sa faible réactivité à basse température. Il est donc nécessaire d'amorcer les réactions à chaud ou utiliser un catalyseur qui favorise sa dissociation [9].

Les propriétés thermiques de l'hydrogène sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 5: Propriétés thermiques de l'hydrogène [15].

| | |
|---|----------------------------|
| Masse atomique | 1,0079 g/mol |
| Température de solidification | 14,025 K |
| Température d'ébullition | 20,268 K |
| Densité liquide à (20,3K) | 70,79 kg/m ³ |
| Densité gazeuse à (20,3K) | 1,34 kg/Nm ³ |
| Densité gazeuse à (273K) | 0,08988 kg/Nm ³ |
| PCI (Pouvoir calorifique inférieur) | 120 MJ/kg |
| PCS (Pouvoir calorifique supérieur) | 142 MJ/kg |
| Energie d'évaporation | 445 kJ/kg |
| Energie de liquéfaction | 14112 kJ/kg |
| Cp (293 K) | 14,3 kJ/kg K |
| Cv (293 k) | 10,3 kJ/kg K |
| Température d'auto inflammation dans l'air | 858 K |
| Température de flamme dans l'air | 2318 K |
| Limites d'inflammabilité dans l'air | 4-75 (%vol) |
| Limites de détonabilité dans l'air | 13-65 (%vol) |
| Energie d'inflammation | 0,020 MJ |

2.2-Applications de l'hydrogène

Les marchés de l'hydrogène sont en pleine croissance du fait de la demande du secteur raffinage (normes anti-pollution). L'hydrogène, à moyen ou long terme, présentera une alternative "propre" aux sources d'énergie conventionnelles pour des applications transports, stationnaires centralisées ou délocalisées, transportable, systèmes de secours.

Le tableau 6 précise les valeurs des consommations actuelles d'hydrogène, en Europe et dans le Monde .

Tableau 6 : Consommations d'hydrogène en Europe et dans le Monde [16]

| | Consommation (milliards de Nm³/an) | Consommation (millions de T/an) |
|---------------|--|--|
| Europe | 69,4 | 6,3 |
| Monde | 550 | 50 |

Tout comme le gaz naturel, le kérosène et le propane, l'hydrogène est un gaz inflammable. Il a d'abord été utilisé en petites quantités mélangées avec de l'eau, pour remplir des ballons et des lampes oxhydrogéniques afin de fournir de l'éclairage [17]. De plus, l'hydrogène a été utilisé pour le chauffage fonctionnant au « gaz de houille » qui est obtenu en combinant du charbon avec près de 50 % d'hydrogène et 25 % de méthane.

L'hydrogène est couramment utilisé dans un grand nombre de secteurs industriels: dans l'industrie des corps gras, en électronique, comme carburant et dans les industries chimiques [18].

a - L'industrie des corps gras

Les corps gras insaturés alimentaires (colza, soja, tournesol,...) doivent être hydrogénés afin de les rendre solides à la température ambiante et augmenter leur aptitude à la conservation.

Les corps gras non alimentaires sont également hydrogénés pour fabriquer du savon, des lubrifiants, des peintures et des vernis.

b - L'industrie électronique

L'hydrogène est utilisé pour l'élaboration de cristaux de semi conducteurs de silicium.

c - L'hydrogène carburant

La température de flamme très élevée (2700°C) atteinte avec l'oxygène l'a fait choisir sous forme liquide comme propulseur des fusées et engins spatiaux.

d - Les industries chimiques

L'hydrogène est actuellement une des matières de base des industries chimiques et pétrochimiques. Plus de la moitié de l'hydrogène consommé est utilisée pour la production d'ammoniac (50%) par réaction avec l'azote pour fabriquer essentiellement des engrais, mais aussi des explosifs, des matières colorantes ou des résines et de méthanol (8%), synthèse du méthanol par réaction du gaz à l'eau pour la fabrication de caoutchoucs, de résines et de produits de base pour la synthèse chimique comme l'acide acétique, le chlorure de méthyle, les esters.

Le reste est essentiellement utilisé par la pétrochimie dans le raffinage: hydrodésulfuration des fuels pour éliminer le soufre, hydrosulfuration pour améliorer les lubrifiants et pour produire des essences spéciales. Une petite partie sert néanmoins dans d'autres secteurs comme la soudure, l'industrie du verre, la fabrication de semi-conducteurs, la fabrication d'aliments et le transport spatial. L'évolution prévisible de ces secteurs industriels ne laisse pas prévoir de changement notable dans les volumes de production.

L'hydrogène présente un nouvel intérêt, particulièrement dans le domaine des transports. En effet, il permet notamment d'envisager la production d'électricité dans les piles à combustibles.

2.3-Production

L'hydrogène n'existe pas à l'état pur gazeux, il est nécessaire de le fabriquer. Pour produire de l'hydrogène, il faut avoir de l'électricité ou de la chaleur [17].

La production actuelle d'hydrogène au niveau mondial est de l'ordre de 500 milliards de m³ par an, correspondant à environ 130 Mtep, soit 1,5% de la consommation d'énergie primaire au niveau mondial [19]. Cette production est assurée pratiquement par vaporeformage du gaz naturel, de produits pétroliers ou de charbon. Cette production s'accompagne de rejets importants de CO₂.

L'hydrogène pourrait également être produit par électrolyse de l'eau en utilisant de l'électricité d'origine hydraulique, nucléaire, éolienne ou solaire, ce qui permettrait d'opérer sans rejet de CO₂.

L'utilisation de biomasse pour produire de l'hydrogène présente également l'avantage d'un bilan quasi-équilibre en CO₂ [20].

Le choix des méthodes de production changera selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène.

Nous allons brièvement discuter les différents procédés de production d'hydrogène qui distinguent trois groupes de technologies :

- ♣ Les technologies utilisant des techniques thermochimiques.
- ♣ Les technologies utilisant l'électrolyse.
- ♣ Les technologies émergentes encore au stade de la recherche.

2.3.1 Production par des procédés thermochimiques

La production d'hydrogène par des procédés thermochimiques utilise deux types de matières premières : les carburants fossiles et la biomasse.



La production d'hydrogène à partir de carburants fossiles est aujourd'hui la plus répandue, mais elle ne pourrait constituer une solution à long terme au vu de la durée de vie limitée de ces carburants. Elle pourrait donc seulement constituer une solution à moyen terme. De plus cette technique génère du CO₂. Actuellement, 48% de l'hydrogène mondiale est produit à partir du gaz naturel, 30% du pétrole (la plupart du temps consommée dans les raffineries), 18% du charbon, et le 4% restant provient de l'électrolyse de l'eau [18,21]

Tableau 7 : Production mondiale d'hydrogène par source d'énergie primaire [21]

| Source | milliards de m ³ par an | Part |
|-------------|------------------------------------|-------|
| Gaz naturel | 240 | 48 % |
| Pétrole | 150 | 30 % |
| Charbon | 90 | 18 % |
| Electrolyse | 20 | 4 % |
| Total | 500 | 100 % |

On distingue cinq grands types de procédés thermochimiques utilisant des sources fossiles ou de la biomasse pour la production de l'hydrogène [22] :

- * vaporeformage du gaz naturel,
- * oxydation partielle du gaz naturel,
- * reformage autotherme,
- * gazéification du charbon et de la biomasse,
- * pyrolyse du charbon et de la biomasse.

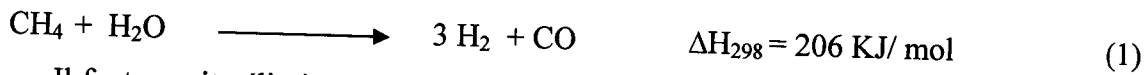
2.3.1.1 Vaporeformage du gaz naturel

Le gaz naturel contient en majorité du méthane, mais contient aussi du CO₂ et du soufre. Ce dernier doit être d'abord éliminé avec la désulfuration. Le procédé de vaporeformage se sépare alors en deux réactions : la première concerne la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et de l'hydrogène (1), la seconde est la réaction du gaz avec l'eau, water gas shift en anglais (2), qui a lieu entre l'eau et le CO et conduit à la formation de CO₂ et du H₂ [21-22].



- Principe du vaporeformage

La première réaction du reformage est fortement endothermique avec une enthalpie de 206 kJ/mol. Elle a lieu à des températures comprises entre 700-900°C, à une pression de 25 -30 bars et en présence d'un catalyseur à base de nickel, celle-ci donne un gaz riche en CO et en H₂ contenant aussi du CO₂.



Il faut ensuite éliminer le CO, pour cela on utilise les réactions de "High Temperature Shift" et de "Low Temperature Shift" vers 400 et 200°C. On obtient alors un gaz avec essentiellement H₂, CO₂, H₂O, un peu de CO et du CH₄.



Cette étape est suivie d'une dernière purification du gaz : "la Pressure Swing Adsorption" (PSA) permet d'obtenir de l'hydrogène pur à 99,99%. On peut également purifier le mélange avec des procédés cryogéniques, soit par refroidissement dans des échangeurs, ce qui permet d'obtenir H₂ avec 2 à 5 % de CO, soit par méthanation [23]. Dans ce dernier cas, on élimine d'abord une grande partie du CO₂ en le faisant réagir avec une solution d'hydroxyde de Sodium (NaOH) : le CO₂ se dissout alors sous forme d'ions carbonates. Le CO et le CO₂ restant réagissent ensuite avec H₂ en formant du méthane.

2.3.1.2 Oxydation partielle

L'oxydation partielle est également un processus de production maîtrisé, il s'agit de la réaction entre un carburant (gaz naturel, hydrocarbures légers) et de l'oxygène. Suite à la présence de monoxyde de carbone, celle-ci est suivie d'une purification du gaz. De plus, à l'image du processus de production précédent, on assiste au départ à une purification du carburant qui contient à la base du soufre, du CO₂ et du CO [22].

2.3.1.3 Reformage autotherme

C'est une combinaison des deux procédés précédents puisque le carburant est mélangé avec de l'air et de l'eau. L'oxydation partielle est exothermique et la chaleur dégagée permet de fournir de la chaleur au vaporeformage qui est une réaction endothermique. Au total on n'a donc pas besoin d'apport de chaleur. Le mélange produit doit être purifié du CO grâce aux réactions de " gaz eau shift". Ce procédé permet d'atteindre une très bonne efficacité et peut être utilisé pour plusieurs carburants: le gaz naturel, le méthanol ou des hydrocarbures [24].



2.3.1.4 Gazéification du charbon ou de la biomasse

La biomasse peut être gazéifiée en présence de vapeur d'eau à température élevée (au-dessus de 1000K). Les particules solides subissent une oxydation partielle avec pour résultat la production d'un mélange volatil à valeur calorifique appréciable et de charbon de bois.

Le charbon de bois produit lors de cette première étape peut servir, comme d'ailleurs le charbon d'origine fossile, lors d'une deuxième étape de vaporeformage à plus haute température (1150 K), à produire du gaz de synthèse contenant du CO_2 et CH_4 en impureté.

Ce gaz peut être soumis à la réaction du gaz avec l'eau discutée précédemment pour mener, après purification, à la production d'hydrogène.

2.3.1.5 Gazéification et la pyrolyse de la biomasse

Des recherches sont entreprises actuellement par beaucoup de chercheurs pour tenter de produire de l'hydrogène via de la biomasse en utilisant des procédés de gazéification et de pyrolyse [24].

Les techniques de traitement de la matière végétale sont semblables à celles qui sont utilisées pour les combustibles fossiles. En utilisant les résidus et les pertes agricoles, où la biomasse spécifiquement développée pour des usages d'énergie, de l'hydrogène peut être produit par l'intermédiaire de la pyrolyse ou de la gazéification.

La pyrolyse de la biomasse produit un produit liquide appelé bio-huile, qui, comme le pétrole, contient une gamme étendue de composants qui peuvent être séparés pour donner des produits chimiques et des carburants utilisables.

Cependant, à la différence du pétrole, la bio-huile contient un nombre significatif de composants oxygénés fortement réactifs dérivés principalement des hydrates de carbone et de la lignine. Ces composants peuvent être transformés en produits, y compris l'hydrogène. Ces stratégies de coproduction sont conçues pour produire simultanément des produits chimiques à forte valeur, comme les résines phénoliques et l'hydrogène.

2.3.2 Production par électrolyse

Jusqu'aux années 50, l'électrolyse de l'eau était utilisée pour la production d'hydrogène et d'oxygène. Aujourd'hui, l'électrolyse fournit seulement un petit pourcentage de l'hydrogène du monde, lequel est fourni aux applications qui exigent de petits volumes d'hydrogène de grande pureté.

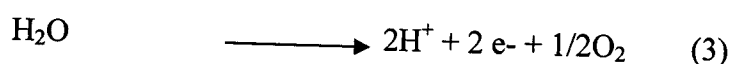
Désormais, l'électrolyse est associée à une future utilisation des énergies renouvelables. Cela pourrait être intéressant au vu de la non-simultanéité de la production par ces procédés avec les besoins des industriels et des individus. Une autre possibilité réside dans l'utilisation de l'électricité produite par des centrales nucléaires, et plus particulièrement lors des heures creuses. L'hydrogène permettrait ainsi le stockage de l'électricité sous forme chimique, et une réutilisation ultérieure lorsque les besoins se font sentir. En outre, le rendement de l'électrolyse est en pratique de l'ordre de 65%, bien que, théoriquement, il est possible d'atteindre 80 ou 85%. Enfin, étant donné le prix élevé de l'électricité, le coût de l'électrolyse est bien supérieur à celui du reformage. Ainsi, afin d'augmenter la rentabilité du processus, il faudrait une électricité à plus faible coût [18].

* Fonctionnement de l'électrolyse

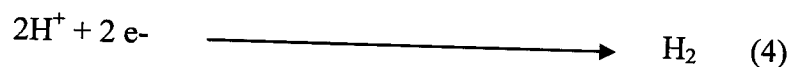
Du point de vue de la réaction électrochimique, il s'agit de la réaction inverse à celle qui a lieu dans une pile. La cellule électrolytique est formée de deux électrodes, une cathode et une anode, d'un électrolyte et d'un générateur de courant. L'électrolyte est soit une membrane polymère échangeuse de protons soit une membrane céramique conductrice d'ions oxygène.

Dans le cas d'une membrane échangeuse de protons, les réactions sont les suivantes [25-26] :

- à l'anode, des électrons sont formés suite à l'oxydation de l'eau en oxygène et en protons (oxydation)



- à la cathode, les protons, passés à travers la membrane, se réduisent avec les électrons pour donner de l'hydrogène (réduction)



Ainsi, grâce à du courant, l'eau est dissociée en hydrogène et en oxygène. Etant donné que l'enthalpie de dissociation de l'eau est de 285kJ/mole, il faut nécessairement un apport d'énergie électrique. Le potentiel théorique correspondant est de 1,48V à 25°C, mais pratiquement, il s'agit plutôt d'un potentiel entre 1,7 et 2,1V, ce qui correspond aux rendements cités ci-dessus.

2.3.4 Photosynthèse

Il est possible de produire de l'hydrogène à partir d'algues vertes ou de bactéries. En effet, au cours de la photosynthèse, l'énergie lumineuse décompose l'eau en oxygène et en hydrogène [27].

2.3.5 Production à partir du nucléaire

Une autre possibilité de produire l'hydrogène réside dans le nucléaire. Depuis quelques années, des chercheurs étudient et optimisent les réacteurs nucléaires. Ils permettront non seulement une moindre consommation de combustible nucléaire, mais également la fourniture d'électricité et la production d'hydrogène. Cette technologie ne serait commercialement disponible que vers 2030-2040 [18].

2.3.6 Production à partir des combustibles liquides

Des combustibles liquides tels que les alcools, sont aujourd'hui favorisés par l'industrie automobilistes comme porteurs d'hydrogène pour des véhicules à pile à combustible. Ils permettent également la production de mélanges riches en hydrogène, soit par vaporeformage catalytique, soit par oxydation partielle.

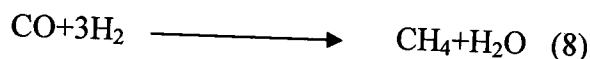
Du point de vue technologique, le biométhanol et bioéthanol constituent une source prometteuse pour la production embarquée d'hydrogène. Etant déjà liquides, ils évitent les problèmes liés au stockage de l'hydrogène [28 -29].

2.4- Purification de l'hydrogène

Les différents procédés de production de l'hydrogène conduisent à un gaz contenant un grand nombre d'impuretés comme le CH₄, le CO₂ ou le CO.

Une façon d'éliminer le monoxyde de carbone est de le faire réagir avec de l'eau, par conversion catalytique qui produit de l'hydrogène et du dioxyde de carbone selon la réaction du gaz avec l'eau.

Il existe d'autres méthodes d'élimination du monoxyde de carbone comme la méthanisation catalytique à 200°C :



Le méthane, comme le CO₂, n'empoisonne pas la pile et n'agit que comme diluant. D'autres procédés de séparation s'appuyant sur des techniques cryogéniques, membranaires et d'adsorption dynamique peuvent également être employés pour purifier l'hydrogène [21].

Les procédés cryogéniques s'appuient sur la différence des températures d'ébullition (volatilité relative) des composants d'alimentation. L'hydrogène a une volatilité relativement élevée par rapport aux hydrocarbures. Le degré de purification de l'hydrogène par ce système peut atteindre 97% [30].

Les procédés membranaires s'appuient sur la différence des débits de perméation de l'hydrogène et les impuretés à travers une membrane polymère perméable. Les gaz avec une perméabilité plus élevée, tels que l'hydrogène, enrichissent le cote aval de la membrane, et les gaz avec la perméabilité faible enrichissent le cote amont de la membrane. La pureté de l'hydrogène peut atteindre 98% par ce système.

Le grand avantage de ce procédé est lié à la haute pureté de l'hydrogène obtenu avec des valeurs typiquement au-dessus de 99 % et fréquemment de 99,999 % [31].

2.5 Transport de l'hydrogène

L'utilisation de l'hydrogène nécessite le transport de celui-ci des sites de production jusqu'aux points de consommation. Actuellement, l'hydrogène est transporté sous forme gazeuse sous pression par un réseau de pipe-line. Le transport de l'hydrogène n'est pas plus complexe que le transport du gaz naturel.

Il serait possible d'employer les canalisations existantes de gaz naturel avec quelques modifications. Les compresseurs utilisés pour le gaz naturel peuvent être employés pour l'hydrogène sans modifications majeures de conception. Une attention particulière doit être

cependant réservée au scellage des éléments de conduites pour éviter les fuites. Le choix des matériaux résistant à la fatigue et à la fragilisation sous atmosphère d'hydrogène (pureté >99,5%) est également un point important [32].

2.6- Stockage

Le développement de l'hydrogène dépend d'un transport efficace et sans danger de ce combustible, du lieu de production vers le lieu de distribution et d'utilisation. C'est pourquoi, le stockage d'hydrogène représente une étape importante pour réaliser le cycle complet de l'hydrogène. Quel que soit le mode de production de l'hydrogène (par reformage, par électrolyse ...), quelle que soit l'utilisation du gaz (pile à combustible, moteur thermique ...), quelle que soit l'ampleur du développement économique (de la simple utilisation ponctuelle au développement d'une hypothétique civilisation de l'hydrogène), il faudra bien répondre aux problèmes posés par le stockage de ce gaz peu dense et explosif. De nombreux moyens de stockage ont été envisagés pour l'hydrogène et sont actuellement en concurrence : le stockage gazeux sous pression, le stockage cryogénique sous forme liquide, le stockage solide dans des hydrures et des matériaux adsorbants. Nous décrirons ces différents procédés en appréciant dans chacun des cas les avantages et les inconvénients.

Il existe de multiples modes de stockage de l'hydrogène. Si les deux premiers modes de stockage de la liste suivante sont actuellement les plus utilisés, ils sont loin de satisfaire par leurs performances; aussi les autres modes sont également étudiés. L'évaluation de ces performances se fait surtout par les densités volumétriques et gravimétriques (de l'hydrogène et de l'ensemble avec le stockage) et les conditions générales de stockage et de déstockage de l'hydrogène (efficacité, vitesse, appareils annexes nécessaires..). A ceci s'ajoute les critères déterminants de la sécurité et du coût [33].

Il est nécessaire de pouvoir comparer chacune des technologies de stockage sur une base objective. Pour ce faire le Département de l'Energie des Etats-Unis (DOE) a fixé deux critères d'évaluation pour les technologies de stockage appliquées au domaine du transport automobile. Le premier limite la masse du réservoir en exigeant que le rapport entre la masse d'hydrogène stocké et la masse totale du réservoir soit supérieur à 0,065 (6,5% massique).

Le second critère impose une taille maximale pour le réservoir : la densité volumique du système doit être supérieure à $62 \text{ kg de H}_2 \cdot \text{m}^{-3}$ [34].

Ces normes permettent d'envisager le chargement de $3,1 \text{ kg}$ d'hydrogène à bord d'un véhicule dont l'autonomie serait alors de 500 km [35].

Les modes les plus courants sont les suivants :

- 1 H_2 sous pression
- 2 sous terrain
- 3 H_2 liquéfié
- 4 Hydrures métalliques
- 5 Hydrures Complexes
- 6 Charbon actif
- 7 Zéolites
- 8 Fullerènes
- 9 Nanotubes de carbone
- 10 Hydrures organiques

2.6.1 Stockage sous pression

Le stockage du gaz hydrogène sous pression dans un réservoir en acier est une technique éprouvée depuis de nombreuses années et largement répandue de nos jours dans le monde. Il a été retenu par plusieurs constructeurs [Daimler Chrysler pour ses véhicules NECAR 1 (1994) et NECAR 2 (1996) ; Peugeot pour son prototype Partner Taxi Pack (2001); Ford pour son prototype TH INK FCV (2000) et pour son véhicule hybride C 264 ; Toyota pour son prototype FCHV-4 et General-Motors pour sa voiture futuriste HY-wire (2002)] [36].

La pression va de $200\text{-}350$ à 700 bars. Des stations services pour approvisionner les automobiles à hydrogène existent déjà dans certaines villes du monde notamment celles de Munich, Chicago, Détroit ou Hambourg [36].

La compression nécessite de l'énergie. On peut évaluer à 10% du Pouvoir Calorifique Inférieur ($\text{H}_2 = 120 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) l'énergie nécessaire pour comprimer le dihydrogène de 1 à 700 bars [33]. L'évaluation de cette énergie dépend du processus utilisé : la compression isotherme n'est pas réalisable (le processus adiabatique ne permet pas d'échanges de chaleur

entre le système et son milieu). La température du système lors d'une compression (d'un remplissage) augmente. Cette condition se réalise si : Le système est isolé du milieu, par une enceinte adiabatique (parfois appelée bonbonne calorimétrique). La transformation est suffisamment rapide pour éviter les échanges de chaleur [37].

Le procédé repose sur une compression à plusieurs étages avec un refroidissement entre chaque étage [33].

Le réservoir est en général constitué d'une bouteille cylindrique en acier permettant des pressions de stockage de l'ordre de 200 à 250 bars [38]. Toutefois, cette technologie est fortement pénalisée par le poids des bouteilles. A température ambiante, la capacité volumique est de l'ordre de 14 g/dm^3 sous 200 bars [39]. On signale qu'un réservoir de 320 l est nécessaire pour stocker 5 kilogrammes d'hydrogène à environ 250 bars [40]. Compte tenu des problèmes de fragilisation de l'acier induits par l'hydrogène, les parois doivent être suffisamment épaisses et résistantes.

La solution innovante pour le stockage sous pression vient aujourd'hui des structures en fibres bobinées et en résine qui permettent d'atteindre des pressions de stockage beaucoup plus élevées. Actuellement, des pressions de service de 350 bars sont commercialisées [39], les recherches s'orientent vers des pressions encore plus importantes de l'ordre de 700 à 800 bar. Plusieurs laboratoires académiques et industriels travaillent sur le développement de réservoirs capables de résister à des pressions d'hydrogène de 700 bar et d'un poids de 110 kg leur permettant de présenter une densité gravimétrique de 60 g d'hydrogène par kg du réservoir et une densité volumétrique de 30 kg de H_2 par m^3 du réservoir [41].

Le stockage du gaz hydrogène sous pression est une technique simple, bien établie à l'échelle de laboratoire, stockage à température ambiante, rapidité du remplissage.

Cette forme de stockage souffre de nombreux inconvénients : une faible densité volumétrique, la nécessité de réservoirs résistants aux chocs et adaptés aux véhicules, et surtout une technologie à améliorer pour les hautes pressions (adaptation des valves, capteurs, détendeurs).

2.6.2 Stockage sous terrain

On peut aussi stocker l'hydrogène sous terre sous forme comprimée. De même que pour le gaz naturel, les aquifères ou les cavernes apparaissant suite à la place libérée sur les gisements de sel gemme (salt cavern) peuvent et sont déjà utilisés. En Allemagne, la ville de Kiel stocke du gaz de ville depuis 1971, en France, GdF stocke un mélange de gaz naturel riche en hydrogène et au Royaume Uni, la société ICI (Imperial Chemical Industries) le stocke dans les mines de sel. Cette méthode n'est intéressante que pour les quantités importantes d'hydrogène [33].

2.6.3 Stockage sous forme liquide

L'hydrogène se liquéfie en dessous de 20 K à pression atmosphérique [42]. Dans ces conditions, le liquide est 800 fois plus dense que le gaz à température ambiante [43] et selon le type de réservoir cryogénique utilisé une capacité massique de l'ordre de 6,5 % est obtenue pour le système complet. Les procédés de liquéfaction du gaz font appel à des techniques assez complexes qui associent apport de froid et détente adiabatique. La première liquéfaction de l'hydrogène a été obtenue par Dewar en 1898, elle a été améliorée par Georges Claude en utilisant un cycle se répartissant en plusieurs étapes [44]. Le gaz est tout d'abord refroidi depuis l'ambiante jusqu'à 202 K par un groupe frigorifique mécanique puis jusqu'à 78 K en utilisant un échangeur à azote liquide. L'hydrogène subit alors des cycles de compressions détentes qui permettent encore d'abaisser sa température avant d'être soumis à une détente de Joule-Thompson qui conduit à la liquéfaction [12].

Bien que présentant une bonne capacité volumique de 70,8 g/dm³, le stockage liquide pose un certain nombre de problèmes difficiles à résoudre. En premier lieu, ce procédé nécessite des réservoirs cryogéniques à très forte isolation thermique ce qui pénalise à la fois le volume et le poids de ce mode de stockage et ne permet pas d'empêcher les pertes thermiques inévitables à 20 K [12]. D'autre part, pour des raisons de sécurité évidentes, les réservoirs sont conçus avec une architecture "ouverte" contrôlant une éventuelle montée en pression du système en cas de vaporisation du gaz. Ceci se traduit par des pertes importantes par évaporation d'une partie de l'hydrogène (phénomène de boil-off) qui peut atteindre 1% par jour [32, 41, 45]. Ce phénomène n'est pas non plus sans conséquence sur la sécurité pour les systèmes de stockage utilisés en milieux confinés. Enfin, le coût énergétique de la liquéfaction

est très important. Il dépend essentiellement de la capacité de production de l'usine de liquéfaction mais peut atteindre 50% du pouvoir calorifique inférieur de l'hydrogène ce qui rend ce système de stockage peu rentable sur le plan énergétique.

L'hydrogène liquide est un carburant pour le Shuttle Space et Ariane. Un avion militaire Lockheed et un supersonique Tupolev ont volé avec des moteurs alimentés à l'hydrogène liquide. BMW a construit des stations à hydrogène liquide et mis en service des voitures à hydrogène utilisant des réservoirs limitant la perte par évaporation à 1,5 % en masse par jour [33].

Le réservoir a souvent une double paroi, avec entre les deux un espace sous vide (pour éviter les pertes thermiques par convection) ou avec des super isolants ou rempli d'air liquide (Linde Gas). Il est en acier, certaines recherches s'orientent des matériaux composites [44].

La Figure 1 présente une illustration d'un réservoir d'hydrogène liquide fabriqué par la compagnie Linde [46]. Ce type de réservoir est en acier.

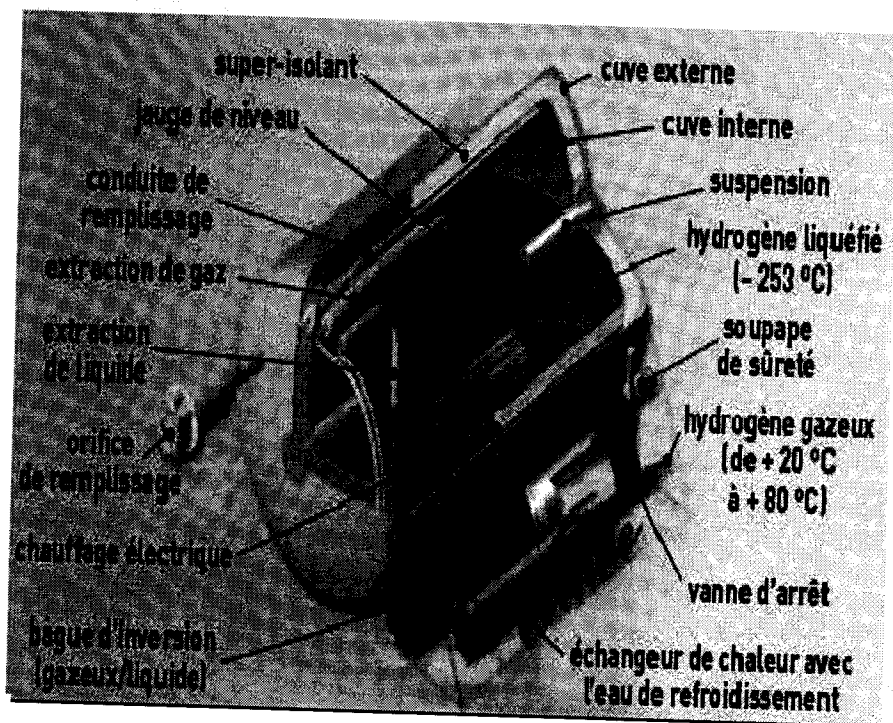


Figure 1 : Schéma de principe donnant les différentes composantes d'un réservoir d'hydrogène liquide [46]

2.6.4 -Hydrures métalliques

De nombreux métaux, alliages et composés intermétalliques ont la propriété de stocker l'hydrogène avec de bonnes propriétés en termes de sécurité, de rendement énergétique et de stockage à long terme. Cependant, pour pouvoir répondre aux applications, ils doivent présenter une grande capacité, une bonne réversibilité et une grande réactivité [41].

Une autre méthode de stockage de l'hydrogène, dite absorption, est fondée sur la formation d'hydrures métalliques solides. L'hydrogène moléculaire s'absorbe en effet dans une large variété de métaux et d'alliages métalliques. Cette absorption résulte de la combinaison chimique réversible de l'hydrogène avec les atomes composant ces matériaux, liaison dite liaison métallique. Les composés ainsi formés sont appelés hydrures métalliques [47].

Certains métaux tel que Palladium Pd, du Magnésium Mg de $ZrMn_2$, Mg_2Ni [48] ou d'alliages comme Mg-Mg₂N ou composés intermétalliques (AB_n avec A correspondant à Y, Zr ou un lanthanide et B un métal de transition) sont connus pour leurs capacités à absorber de façon réversible de grandes quantités d'hydrogène. Les composés ainsi formés sont appelés hydrures métalliques. Leur pouvoir de stockage est souvent tel que la quantité d'hydrogène présente dans 1 cm³ d'un hydrure peut dépasser celle présente dans 1 cm³ d'hydrogène liquide. Le poids d'hydrogène adsorbé, exprimé en pourcentage du poids de l'alliage métallique ou métal adsorbant demeure inférieur à 7 %. Cependant, en dépit de la faible contribution de l'hydrogène aux poids des hydrures, la densité (~ 10 fois celle de l'essence) et le prix des métaux et alliages donnant lieu à la formation de ces composés sont élevés et contrecarrent leurs utilisations à grande échelle. De plus l'hydrogène absorbé doit être très pur si l'on veut conserver la capacité d'absorption sans dégradation avec la répétition des cycles absorption – désorption [47].

Les hydrures métalliques peuvent être classés en deux catégories, ceux qui se forment à haute température et ceux qui se forment à basse température. Les hydrures qui se forment à haute température ont des températures d'utilisation de 250 à 400°C et impliquent des liens ioniques entre le métal et l'hydrogène et l'hydrure qui en résulte consiste en un matériau à faible poids moléculaire. Les hydrures formées à basse température peuvent être utilisés à des températures aussi faibles que -20°C et généralement en dessous de 100°C, car les atomes sont liés de façon covalente et l'hydrure qui en résulte consiste en un matériau à haut poids

moléculaire. Cependant, ces derniers ont des capacités de stockage sensiblement inférieures à celles des hydrures à haute température [49].

Les densités énergétiques sont faibles pour les hydrures à basse température: 1,5 MJ/kg; elle augmente cependant pour les hydrures à haute température: 4 MJ/kg [35].

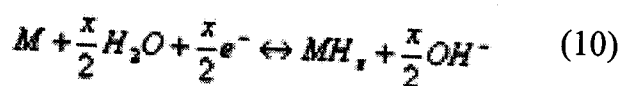
Dans le cas des hydrures métalliques, les processus globaux d'absorption ou de désorption sont composés de différentes étapes qui peuvent être traitées comme successives ou simultanées. Vu que l'adsorption de l'hydrogène augmente les dimensions du réseau, le métal est réduit en poudre afin de prévenir la décrépitation des particules métalliques. Le stockage s'effectue à haute pression avec apport de chaleur. Le déstockage a lieu à basse pression avec évacuation de chaleur [49].

Pour les hydrures à haute température, la température de désorption varie entre 150 et 300°C, tandis que pour les hydrures à basse température la désorption est située entre 20 et 90°C. La gamme des pressions pour l'adsorption est de 30 jusqu'à 55 bar, tandis que pour la désorption est de 0,7 à 10 bar.

Il y a deux possibilités pour l'hydrogénation du métal, c'est à dire chimisorption dissociative direct ou la division électrochimique de l'eau [50] :



et



Equation 1: chimisorption dissociative direct ou la division électrochimique de l'eau

Où M représente le métal. Dans la division électrochimique, il doit être présent un catalyseur, comme par exemple le palladium, afin de diviser l'eau.

La formation d'un hydrure est, en réalité, une suite de phénomènes complexes où le processus ne représente qu'une seule étape d'un mécanisme d'ensemble très complexe et qui peut être décomposé de manière schématique (figure 2) selon les étapes clés suivantes [51] :

(i) Adsorption de l'hydrogène moléculaire,

- (ii) Dissociation de la molécule d'hydrogène et chimisorption,
- (iii) Diffusion des atomes d'hydrogène à l'intérieur de l'hydrure en cours de formation,
- (iv) Formation de l'hydrure.

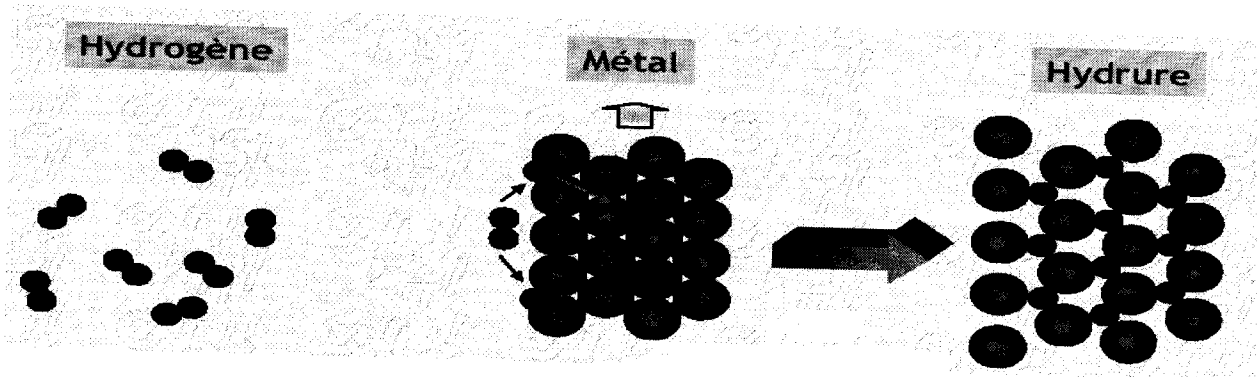


Figure 2 : schéma du mécanisme de formation d'hydrure métallique [51]

Les hydrures métalliques contiennent deux éléments. Le premier est une terre rare ou un alcalino-terreux, alors que le second est souvent un métal de transition [41].

La quantité d'hydrogène stocké dans le matériau dépend fortement de la pression d'hydrogène et de la température qui sont les paramètres clés qui conditionnent les potentialités d'un hydrure à être utilisée pour le stockage.

2.6.4.1 Réservoir (différents types d'hydrures métalliques)

♣ Composés intermétalliques AB_5

Le plus important est $LaNi_5$ [52]. Cette famille a une extraordinaire versatilité car différents éléments peuvent être substitués dans le réseau formé par A et B. Par exemple pour A : La, Ti, Ca, Mg, Y, Zr ; pour B : Al, Mn, Si, Zn, Cr, Fe, Cu et Co.

Un avantage des alliages AB_5 est qu'ils ne forment pas des couches d'oxyde et donc ils ont une bonne tolérance contre petites quantités d'impuretés d' O_2 et H_2O dans H_2 .

Par contre, ils ont le désavantage d'avoir un faible pourcentage de stockage d'hydrogène : on peut obtenir une capacité maximale de 1,90 wt% avec $LaCo_5$ et $Ca_{0,7}Mm_{0,3}Ni_5$. Une capacité réversible de 1,28 wt% peut être obtenue avec $LaNi_5$ [53].

♣ Composés intermétalliques AB₂

Les éléments A sont habituellement Ti, Zr ou un lanthanide (nombre atomique 57-71), par contre les éléments B peuvent être une variété de métaux de transition et non-transition, comme V, Cr, Mn et Fe. La capacité maximale de stockage des AB₂ est habituellement de l'ordre de 1,5-2 wt %, mais avec TiCr_{1,2}V_{0,8} on peut atteindre 3,4 wt%. La capacité réversible varie entre 0,9 et 1,3 wt % [53].

L'avantage de cette méthode est sûre et déjà utilisée. Les pressions mises en jeu sont faibles. L'hydrogène obtenu est très pur.

L'inconvénient est que la densité énergétique est encore limitée, ce qui donne des réservoirs trop lourds. De plus la cinétique de remplissage doit être améliorée, à basse température. Certains hydrures restent trop chers.

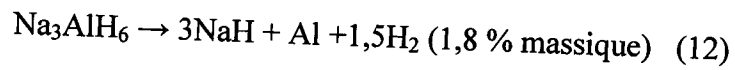
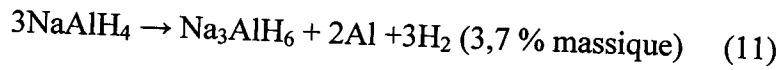
2.6.5 Hydrures Complexes

Les hydrures métalliques complexes sont des composés pour lesquels les atomes d'hydrogène établissent des liaisons covalentes ou ioniques avec les atomes métalliques voisins [54].

Les hydrures métalliques complexes peuvent être classés dans deux familles : les hydrures complexes de métaux de transition, comme BaReH₉ et Mg₂FeH₆, et les hydrures complexes de métaux autres que ceux de transition, comme NaAlH₄ et LiBH₄. En ce qui concerne les propriétés de stockage, la première famille possède des rapports hydrogène/métal très élevés (H/M = 4,5 pour le BaReH₉) ainsi qu'une forte capacité volumique (150 g/dm³ dans Mg₂FeH₆) [55]. En revanche, ces hydrures sont thermodynamiquement assez stables. Pour atteindre une pression de désorption de 1 bar d'hydrogène, des températures supérieures à 300°C sont habituellement nécessaires. Pour les hydrures complexes de métaux autres que ceux de transition, des températures de désorption plus modérées sont suffisantes. Ainsi, des conditions plus proches des conditions normales de pression et de température sont obtenues pour l'alanate de sodium NaAlH₄, l'hydrure complexe le plus intéressant pour le stockage réversible de l'hydrogène [56].

Les alanates appartiennent à la famille des hydrures métalliques complexes de métaux autres que ceux de transition. Ils peuvent être définis par la formule générale $Ax [Al_yH_z]$, où A est un alcalin (Li, Na) ou une terre alcaline (Mg, Ca). Ils sont constitués habituellement d'un anion complexe $[AlH_4]^-$ dont la charge négative est compensée par le cation. Les atomes d'hydrogène sont liés de façon covalente à Al selon une configuration tétraédrique.

L'alanate de sodium stocke 4,2 % massique d'hydrogène. La réaction a lieu en deux étapes :

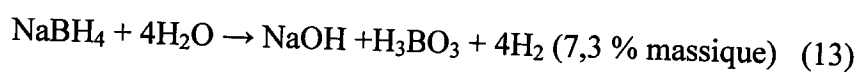


La décomposition de l'hydrure de sodium donnerait 2 % massique supplémentaires mais n'est pas possible dans une gamme raisonnable de température. La ré-hydrogénation de l'alanate de sodium pur nécessite des conditions de charge sévères à 300°C et 400 bars, ce qui a écarté ce composé pendant très long temps comme candidat au stockage réversible de l'hydrogène. Néanmoins, il a été montré que la réaction de chargement en hydrogène peut se faire dans des conditions beaucoup plus douces après ajout d'environ 3% molaire d'un catalyseur à base de titane [57].

Les travaux de recherche menés dans le domaine des hydrures complexes visent à l'amélioration des propriétés thermodynamiques et cinétiques. En ce qui concerne la thermodynamique, des substituants élémentaires sont prospectés pour adapter les pressions et les températures de désorption aux contraintes des applications. Cette tâche s'avère cependant beaucoup plus complexe que pour les hydrures métalliques interstitiels. En termes cinétiques, l'activité principale est consacrée à comprendre le mécanisme catalytique. Cette recherche doit aboutir au développement de catalyseurs plus performants. La sécurité est aussi un sujet à prendre en compte car ces composés sont très réactifs vis-à-vis de l'eau et de l'air, spécialement après l'ajout du catalyseur.

Un autre domaine de recherche prometteur pour les hydrures complexes est la voie hydrolytique. Quelques hydrures métalliques légers libèrent de l'hydrogène par hydrolyse [58].

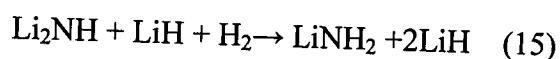
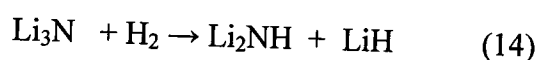
Des quantités d'hydrogène très élevées sont obtenues puisque aussi bien l'hydrogène de l'hydrure que celui de l'eau est libéré. Le meilleur exemple est l'hydrolyse du borohydrure de sodium (production of hydrogen gaz from novelm chemical hydrides 1998) [59]:



Qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet. En pratique, le borohydrure de sodium est utilisé à l'état liquide sous forme d'une solution aqueuse de 25% de NaBH_4 et 2% NaOH . Quand cette solution est mise en contact avec un catalyseur de ruthénium, de l'hydrogène est libéré (5,3 % massique). On obtient alors une solution aqueuse de NaBO_2 comme résidu [60].

L'inconvénient le plus important de ce procédé est que le stockage de l'hydrogène n'est pas réversible. La solution de métaborate de sodium obtenue doit être traitée dans un système externe assez onéreux pour revenir au borohydrure de départ.

Les imides et amides forment une famille proche de celle des hydrures complexes. Des propriétés très intéressantes pour le stockage de l'hydrogène ont été trouvées dans le système Li-N-H [61]. Le nitrure métallique Li_3N stocke 10,4 % massique d'hydrogène à 255°C sous 3 bars de pression [62]. La réaction a lieu en deux étapes :



La seconde étape (6,5 % massique) est réversible. Elle est caractérisée par un plateau de pression situé environ à 1 bar et à 280°C [63]. La désorption d'hydrogène à partir de l'amide de lithium LiNH_2 paraît avoir lieu avec la formation intermédiaire d'ammoniaque NH_3 . Celui-ci réagit avec le LiH en formant l'imide de lithium Li_2NH . On affirme qu'en présence du catalyseur TiCl_3 , la réaction entre NH_3 et LiH est si rapide qu'aucune vapeur d'ammoniaque n'est libérée pendant la désorption [61].

Le tableau suivant regroupe les capacités de stockage de certains hydrures

Tableau 8 : capacité de stockage de certains hydrures [46]

| Hydrure complexe | Densité gravimétrique % |
|---------------------------------|-------------------------|
| LiAlH_4 | 10,5 |
| LiBH_4 | 18,2 |
| $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ | 20,0 |
| $\text{LiAlH}_2(\text{BH}_4)_2$ | 15,2 |
| $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ | 9,3 |
| $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ | 14,8 |
| $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ | 7,7 |
| $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ | 11,4 |
| NaAlH_4 | 7,5 |
| NaBH_4 | 10,5 |
| $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ | 12,9 |
| $\text{Ti}(\text{AlH}_4)_4$ | 9,3 |
| $\text{Zr}(\text{BH}_4)_3$ | 8,8 |
| $\text{Fe}(\text{BH}_4)_3$ | 11,9 |

2.6.6 Charbon actif

Le stockage de l'hydrogène dans du charbon actif est connu depuis longtemps. C'est un processus d'adsorption d'hydrogène en matériaux poreux de carbone à la température modérée est dû à l'adsorption physique basée sur des forces de van der Waals entre l'adsorbant et l'adsorbant [34]. Cette force d'interaction est si faible à température ambiante que seulement la basse capacité d'adsorption peut être obtenue et devient plus forte à basse température. A température et pression ambiante, on atteint des densités énergétiques de 0,5% (masse), mais à très basse température (-186°C) et haute pression (60 bars), on peut atteindre des densités de 8% massique [64].

2.6.7 Zéolithes

Ce sont des substances micro poreuses inorganiques avec une taille effective des pores de 0,3-1,0 nm. Cette taille est suffisante pour garantir la diffusion de petites molécules comme l'hydrogène sous haute pression et température. En diminuant ensuite la température, on réduit la dimension des pores dans lesquels les atomes d'hydrogène restent prisonniers. La structure de base des zéolithes est un tétraèdre TO_4 , où T est un atome de silicone ou d'aluminium [65].

La capacité de stockage des zéolithes est faible : à température ambiante et à pression de 700 bar, on a 1,2 wt% [66] mais à température de 300 °C et à pression de 971 bar, on atteint des densités énergétiques de 3 wt% [67].

2.6.8 Fullerènes

Les fullerènes ont été découverts par Kroto en 1985 [68]. Ce sont des molécules de carbone synthétisées (C_{60} et C_{70}) qui ont la forme d'un ballon de football.

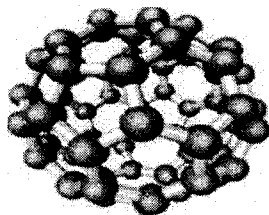
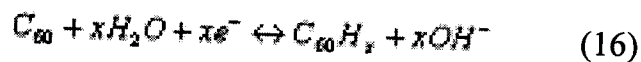


Figure 3 : Structure du fullerène (*buckyball*) [69].

La réaction suivante régit le processus d'hydrogénation :



Les réservoirs les plus stables sont $C_{60}H_{24}$, $C_{60}H_{36}$ et $C_{60}H_{48}$. Ce dernier possède une capacité de stockage de 6,3 wt%. Il a été montré qu'à une température de 180 °C et une pression de 25 bar on peut dépasser 6 wt%. Il est nécessaire de monter la température de désorption au dessus de 400 °C, car la liaison C-H est très forte, mais Chen et al ont été capables de descendre en dessous de 225 °C [70].

Le principal problème dans ce type de stockage consiste dans la nécessité d'avoir une grande surface pour l'adsorption de l'hydrogène, car l'atome d'hydrogène est absorbé entre les couches de la graphite.

2.6.9 Nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été découverts par Iijima par hasard en synthétisant des fullerènes en 1991 [71]. Dillon et al [72] ont présenté le premier rapport sur le stockage d'hydrogène dans des nanotubes de carbone et a déclenché une marée mondiale de recherche sur des nanotubes de carbone.

Un nanotube de carbone est une feuille de graphène (figure 4(a)), enroulée sur elle-même pour former un tube, ouvert ou fermé, de taille nanométrique. La fermeture des tubes aux extrémités se réalise grâce à six pentagones judicieusement disposés dans le réseau hexagonal du graphène.

Les nanotubes de carbone sont divisés en deux catégories : les nanotubes à une seule paroi nanotubes monoparois SWNT, ce sont des tubes composés d'une seule feuille de graphène (figure 4(b)), leur diamètre n'excède pas 2 nm et leur longueur est de l'ordre de quelques micromètres comme le montre la figure 4 et les nanotubes à plusieurs parois. Les nanotubes sont emboîtés les uns dans les autres, présentant une interaction de type Van Der Waals entre deux tubes adjacents, qui impose une distance de 0,34 nm. Leur diamètre varie entre 1 nm et 10 nm, et leur longueur est du même ordre que celles des SWNT [73].

Les nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT) furent découverts par S. Iijima en 1991 [71], et deux ans plus tard les nanotubes de carbone monoparois (SWNT) furent découverts en même temps par deux équipes différentes, celle de Iijima et celle de Béthune [74-75].

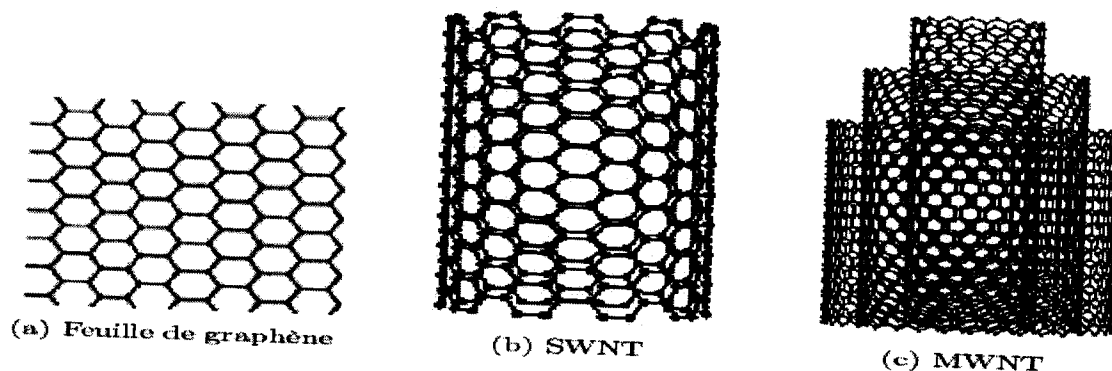


Figure 4 : Nanotube en carbone (SWNT) [75].

Les procédés d'élaboration des nanotubes s'appuient sur quatre méthodes [75] :

- ♣ Synthèse par vaporisation condensation (Laser, Arc électrique, Solaire).
- ♣ Décomposition catalytique.
- ♣ Synthèse chimique/ électrochimique.
- ♣ Synthèse par combustion incomplète.

Le stockage de l'hydrogène peut se faire soit par physisorption ou par chemisorption. L'adsorption dans les nanotubes est un phénomène exothermique libérant une faible quantité de chaleur, typiquement autour de $1,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à des températures comprises entre 233 et 318K.

Dans ce type d'adsorption que l'on appelle une physisorption, les interactions entre solide et gaz sont de type Van der Waals. L'adsorption est caractérisée par des isothermes qui représentent l'évolution de la quantité d'hydrogène adsorbée à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression pour différentes valeurs de la température.

Comme l'interaction entre les molécules d'hydrogène et les surfaces des matériaux est régie par la force de Van der Waals, la surface spécifique du matériel constitue le facteur-clé gouvernant la capacité de stockage [12].

Dans le cas des nanotubes MWNT on peut stocker de l'hydrogène entre les parois des SWNT.

Toutefois, la technique production actuelle des nanotubes pose des problèmes, car par exemple la technique à évaporation laser produit 1,5 g par jour, ce qui pose un problème pour l'utilisation à grande échelle.

Néanmoins la capacité de stockage dans certaines conditions est suffisante pour les conditions du Département de l'Energie des Etats-Unis (DOE), même si celle ci n'est pas efficace à température et à pression ambiante. Des essais de laboratoire ont montré qu'elle est limitée à moins de 2 wt% [12].

2.6.10 Hydrures organiques

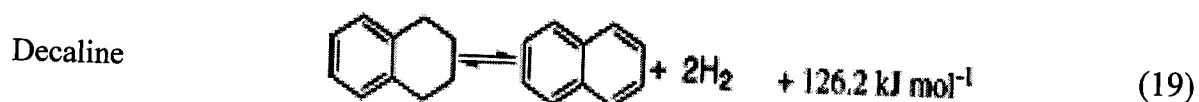
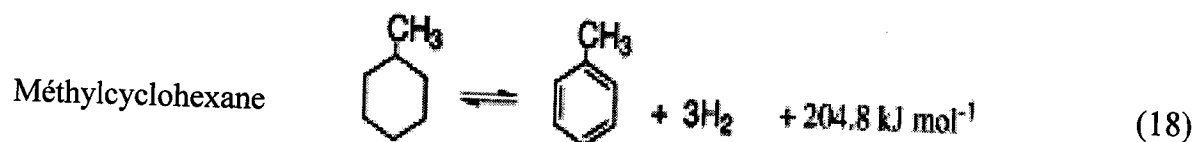
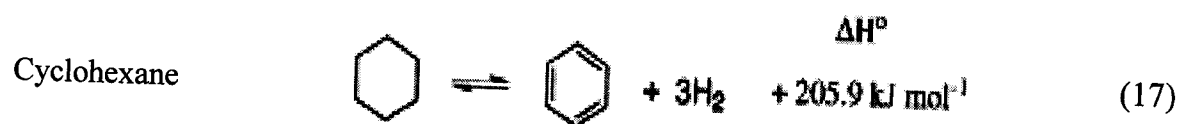
Les hydrures organiques constituent une autre forme de stockage d'hydrogène [76-81].

Cette forme de stockage, dans laquelle des réactions chimiques réversibles sont employées pour incorporer l'hydrogène gazeux à un composé liquide puis le libérer par déshydrogénation. Dans ces réactions, les cycloalcanes tels que le cyclohexane [82-83], méthylcyclohexane [84-89] et le decaline [90-91] sont considérés comme des hydrures organiques ayant des hautes capacités volumétriques et gravimétriques de stockage d'hydrogène (6,2-7,3 wt%) et des hauts points d'ébullition[92].

La déshydrogénation de cycloalcanes permet de produire de l'hydrogène et un composé aromatique. L'hydrogène ainsi produit peut être utilisé par une pile à combustible ou un moteur à combustion interne, sur un véhicule automobile, pour des besoins de traction ou pour la fourniture d'électricité et de chaleur [93].

Le stockage d'hydrogène sous forme d'hydrure organique est utilisé aussi pour le transporter en toute sécurité, pour une longue période dans les conditions normales.

Les réactions de déshydrogénation sont les suivantes :



Le tableau 9 présente les capacités de stockage gravimétrique des hydrures organiques, températures de fusion et d'ébullition et leur densité.

Tableau 9 : capacités de stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures organiques [94]

| | Densité gravimétrique % | Température d'ébullition | Température de fusion | Densité D ²⁰ ₄ |
|-------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Cyclohexane | 7,2 | 80,7 | 6,6 | 0,7778 |
| Méthylcyclohexane | 6,2 | 100,9 | -126,6 | 0,7688 |
| Decaline | 7,3 | 194,6 | -43 | 0,7877 |

Plusieurs groupes de recherche se sont intéressés au stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures organiques citons :

Tableau 10 : les études de stockage d'hydrogène sous forme d'hydrures organiques [93].

| Groupes de recherche | Déshydrogénation du | Réacteur |
|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Cui (USA) (2006) | Cyclohexane | Micro réacteur à membrane |
| Loutfy (USA) (2000) | Décaline | Réacteur à membrane |
| Itoth (Japon) (2003) | Cyclohexane | Réacteur à membrane |
| Jchikawa (Japon) (2002) | MCH, Cyclohexane, Décaline | Réacteur à membrane |
| Ferreira-Aparicio (Spain) (2002) | MCH | Réacteur à membrane |

2.6.10.1. Déshydrogénation du méthylcyclohexane

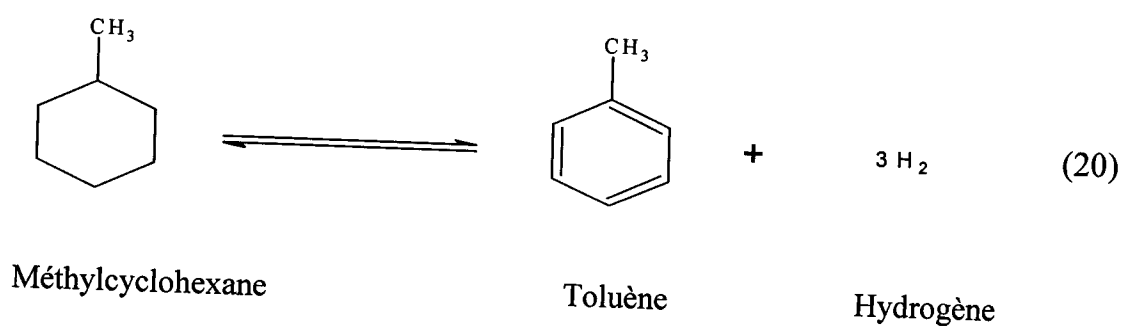
L'utilisation du toluène (TOL), peut stocker l'hydrogène sous forme de méthylcyclohexane (MCH) avec un volume spécifique de $46 \text{ kgH}_2/\text{m}^3$ s'est avérée potentiellement faisable pour les applications mobiles et stationnaires [86, 89]. Dans les années 80, le stockage d'hydrogène à partir de la déshydrogénation du méthylcyclohexane a été proposé pour la première fois par M.Taube et P.Taube, dans le cadre du partenariat euro Québec. Hydro-Québec Hydrogen Pilot Project (EQHPP) pour le stockage saisonnier (été à l'hiver) [95-98].

Pendant la saison d'été, l'électricité est utilisée pour produire de l'hydrogène à partir de l'électrolyse de l'eau. Dans une étape d'hydrogénation, l'hydrogène produit et le toluène sont convertis en méthylcyclohexane. Ce dernier peut être stocké à une pression ambiante dans des citernes durant une longue période.

Au cours de la saison d'hiver avec une plus grande demande d'électricité, l'hydrogène peut être récupéré du méthylcyclohexane par déshydrogénation, et converti en chaleur ou électricité, le toluène est recyclé pour une utilisation ultérieurement dans le prochain cycle de l'été [96,99].

2.6.10.1.1. Procédé

La réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane est en général une réaction de déshydrogénation de paraffine en composé aromatique [76 ,100]. Elle conduit à la formation du toluène et d'hydrogène suivant la réaction :



Le procédé de restitution de l'hydrogène stocké dans les cycloalcanes comprend deux parties :

- ♣ le réacteur de déshydrogénation du cycloalcane. La réaction catalytique étant fortement endothermique $\Delta H = 204,8 \text{ kJ/mol}$ [101], il est nécessaire de chauffer le cœur du catalyseur pour réduire la consommation énergétique et réduire la désactivation du catalyseur. Ceci implique donc la réalisation d'un réacteur-échangeur catalytique combinant une réaction endothermique et une réaction exothermique. La réaction doit être réalisée en phase gazeuse [92].

- ♣ un procédé de séparation et purification d'hydrogène pour séparer le toluène de l'hydrogène.

La réaction doit être réalisée à des températures comprises entre $300 \text{ }^\circ\text{C}$ et $400 \text{ }^\circ\text{C}$ afin de décaler l'équilibre thermodynamique et d'atteindre des conversions élevées [101].

A pression atmosphérique, pour une température inférieure à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, la conversion atteinte est limitée par la thermodynamique et cette réaction est alors équilibrée. Dans ce cas, des membranes peuvent être intégrées au macro réacteur pour récupérer l'hydrogène et éviter la réaction inverse [76, 102]. Pour une température supérieure à $400 \text{ }^\circ\text{C}$, des réactions parasites apparaissent ce qui entraînent une désactivation rapide du catalyseur [103].

Le toluène dans cette réaction n'étant pas consommé, il peut être hydrogéné ex situ.

- ♣ Cette réaction a suscité un grand intérêt dans le secteur de l'automobile car elle offre un moyen de fournir de l'énergie à une pile à combustible et ainsi de pallier en partie au problème de l'appauvrissement de la planète en pétrole. Par conséquent, cette réaction a été beaucoup étudiée et mise en œuvre dans des microréacteurs [101] et des réacteurs à membranes catalytiques [102, 105].

Cette réaction offre plusieurs avantages :

- ♣ Le rendement de la déshydrogénation peut atteindre plus que 6% en masse.
- ♣ Les produits de la réaction sont des liquides à la température ordinaire, et peuvent être hydrogénés facilement (réaction inverse).
- ♣ Pas de formation de gaz polluants lors de la réaction comme le CO et le CO_2 (gaz à effet de serre).

Le problème qui se pose dans cette réaction est le choix du catalyseur. En général la durée de vie du catalyseur est courte et sa désactivation aura lieu après la déposition du coke. Elle dépend des pressions partielles (si on introduit l'hydrogène comme réactif) et elle augmente avec la température [106].

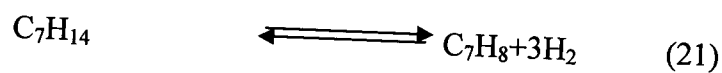
2.5.10.1.2 Thermodynamique

Même si nos études portent sur la déshydrogénation du méthylcyclohexane, il est indispensable avant tout d'étudier la thermodynamique de cette réaction. En effet, un catalyseur ne permettra en aucun cas de modifier la thermodynamique d'une réaction. Son effet n'apparaît qu'au niveau de la cinétique [6].

La stabilité des hydrocarbures aromatiques par rapport aux autres hydrocarbures croît avec la température ; de ce fait, on opère à température élevée, supérieure à 300 °C. Cependant, la compétition cinétique entre les réactions souhaitées et les réactions parasites conduit à choisir des conditions opératoires spécifiques des transformations visées.

La réaction de déshydrogénation est endothermique ($\Delta H = 204$ kJ/mol) et s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles ; elle est donc favorisée par un accroissement de la température [107-108].

La réaction mise en jeu au cours de la déshydrogénation du méthylcyclohexane est la suivante :



A partir de la relation de Gibbs :

$$\Delta G = - R.T.\ln K_p$$

La constante d'équilibre (K_p) peut être exprimée de la manière suivante :

$$K_p = P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{Tol}} / P_{\text{MCH}}$$

Evolution de l'enthalpie libre ΔG de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, méthylcyclohexane et decaline à diverses températures de réaction est représentée sur la figure 5.

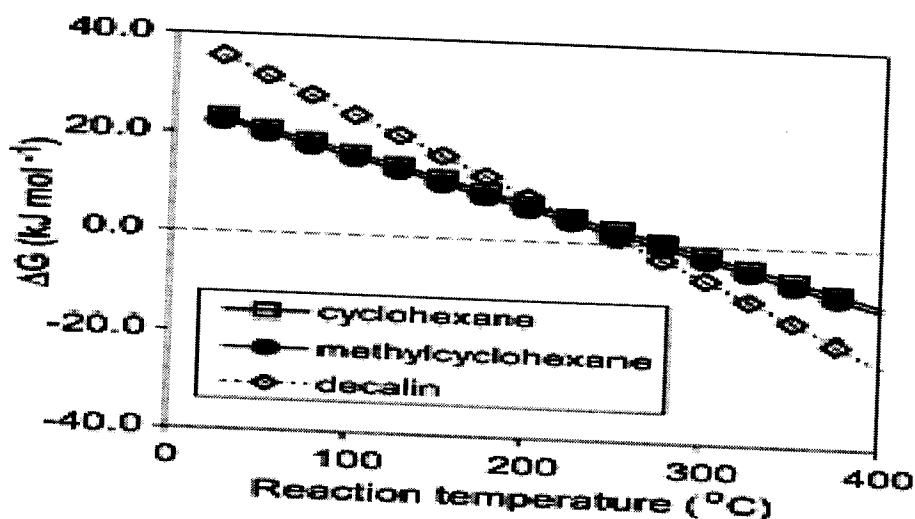


Figure 5 : Evolution de l'enthalpie libre ΔG de la réaction de déshydrogénation du cyclohexane, méthylcyclohexane et decaline en fonction de la température de réaction [90].

Quel que soit l'hydrocarbure considéré, une augmentation de la température s'accompagne d'une diminution du ΔG des réactions de déshydrogénation. L'équilibre thermodynamique est donc de plus en plus déplacé vers les produits.

Le tableau suivant regroupe les données thermodynamique sur la réaction de déshydrogénation

Tableau 11: Influence de la pression sur la température de réaction [108].

| | Température d'équilibre pour une conversion de 90 % en masse à différentes pressions (°C) | | | |
|--|---|---------|---------|---------|
| | 0,1 MPa | 1,0 MPa | 2,5 MPa | 5,0 MPa |
| Méthylcyclohexane → Toluène + 3 H ₂ | 248 | 320 | 356 | 358 |

2.6.10.1.3. Catalyseur

Le développement des catalyseurs présentant de grandes performances pour la déshydrogénation du méthylcyclohexane est donc la clé pour le stockage d'hydrogène. Ces catalyseurs devraient répondre aux exigences suivantes :

- ⊖ Une activité en déshydrogénation élevée pour permettre la miniaturisation du système.
- ⊖ Une sélectivité élevée en toluène
- ⊖ Une bonne stabilité à long terme.

Les catalyseurs couramment utilisés pour cette réaction sont le platine supporté sur alumine [109-113] ou le rhodium supporté sur l'alumine [114] et un alliage métallique composé de platine et d'étain [106] ou de rhodium toujours supporté sur alumine [115-116].

G.V. Bustamante et son groupe [117] ont porté leur étude sur un catalyseur à base de platine supporté sur l'alumine 0,25%Pt/Al₂O₃. Ils ont constaté que :

- Le catalyseur est stable durant 6000H.
- La réaction dépend de la pression partielle du MCH.
- La conversion diminue quand le débit du MCH augmente.
- À une température de 400°C et sous pression atmosphérique, la conversion atteinte 95% et la sélectivité du toluène dépasse 99%.
- La conversion à 375°C et 1 bar ne dépend pas de la pression, la réaction est d'ordre 0.
- la conversion atteinte 100% à 325°C et 1 bar, mais ne dépasse pas 82% à la même température si on augmente la pression à 4 bar.

S. Yolcular [118] a étudié cette réaction dans un réacteur tubulaire en verre à lit fixe à des températures comprises entre 380°C et 440°C sous une pression atmosphérique et un débit d'hydrogène pour assurer l'activité du catalyseur. La quantité du catalyseur bimétallique 0,25Pt-0,25Re/Al₂O₃ est 1g. Il a trouvé que :

- ♣ La conversion est moins de 10%.
- ♣ La réaction ne dépend que des pressions partielles.
- ♣ L'ordre de la réaction qui a toujours un signe moins (-) augmente avec la température.

P. Reyes et al [114] ont publié des études sur des catalyseurs Rh/Al₂O₃ préparé à partir d'un précurseur chloré RhCl₃. Ils ont étudié l'effet de la teneur en rhodium (0,5-7%) sur la performance de ce catalyseur en déshydrogénation du méthylcyclohexane. Ils ont montré que la sélectivité du toluène diminue strictement avec l'augmentation de la teneur en métal. Ceci serait dû au rôle inhibiteur des ions Cl⁻. Par ailleurs, la caractérisation de ces catalyseurs par chemisorption de l'hydrogène, montre une diminution de la dispersion lorsque la teneur augmente.

Ceci indique que l'effet inhibiteur des ions Cl⁻ l'emporte sur la dispersion du Rh à la surface de l'oxyde.

D.E.Tazakiris [119] a travaillé avec 8g de Pt/Al₂O₃ selon les conditions opératoires : la conversion varie de 10% à 99%.

A 380°C, et à pression atmosphérique, la sélectivité atteint 98% mais elle ne dépasse pas 97% si la température diminue au dessus de 360°C.

Les résultats de l'expérience de Y. Okada et son groupe [120] montre que le decaline est plus facile a déshydrogéné. De même pour le MCH à cause de sa chaîne latérale par rapport au cyclohexane.

Avec un catalyseur de 0,1%K-0,6%Pt/Al₂O₃ et à pression atmosphérique, la déshydrogénation du méthylcyclohexane débute à 200°C, et la conversion atteinte 99% a 320°C.

H. Belatel et al ont comparé l'activité des catalyseurs WO₃ et Pt -Ir/ZrO₂-SO₄⁻² dans la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane .La température de réaction est comprise entre 493K et 653K. Ils ont trouvé que l'activité de WO₃ était comparable à celle du catalyseur Pt -Ir/ZrO₂-SO₄⁻². Ces chercheurs ont trouvé que la conversion du MCH croit en fonction de l'augmentation de la température. A 653 K la conversion atteint 97% et la sélectivité du toluène dépasse 82% [121].

Par ailleurs, Y.Wang et al ont montré que le platine supporté sur un matériau carboné qui est le nanotube de carbone présente une grande activité ainsi qu'une bonne stabilité à long terme [122].Cela a été expliqué par la grande dispersion des particules de platine qui sont accessibles à la réaction.

Le groupe de A.S. Fung [123] a étudié cette réaction sur un catalyseur Rh-Pt supportés l'alumine, en utilisant un précurseur organique $[Re_2Pt(CO)_{12}]$. Ces auteurs ont remarqué que le catalyseur Rh-Pt /Al₂O₃ présente les meilleures performances quant à l'activité et la sélectivité ainsi qu'une stabilité pouvant aller jusqu'à 40h. Cette stabilité est due à la formation d'un alliage entre rhodium et le platine.

D'autre part, C. G. Walter et al [124] ont comparé l'activité des catalyseurs Pt /Al₂O₃, Ir/Al₂O₃, Ru /Al₂O₃ dans la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane. Ils ont montré que l'ordre d'activité des métaux est Pt > Ir > Ru. Le catalyseur Pt /Al₂O₃ présente une grande activité ainsi qu'une bonne stabilité. Cela a été expliqué par la grande dispersion des particules de platine.

Ainsi Z. Liyan et al [125] ont étudié la déshydrogénation du méthylcyclohexane en phase liquide catalysée par le nickel de Raney. En étudiant l'influence de la température de réaction ainsi que l'effet de la masse du catalyseur (2-10g) sur la performance de ce catalyseur, ils ont remarqué que la conversion augmente avec l'augmentation de la masse et de la température.

Une étude cinétique de la déshydrogénation du MCH sur un catalyseur Pt-Sn/Al₂O₃ a conduit à un modèle cinétique [110]. Celui-ci est basé sur le mécanisme suivant:

- ♣ adsorption du MCH,
- ♣ déshydrogénation du MCH adsorbé,
- ♣ désorption du toluène.

L'expression de la vitesse de réaction r est [126] :

$$r = k \cdot p_{MCH} \cdot [1 - (p_{tol} \cdot p^3_{H_2} / K_{eq} \cdot p_{MCH})]$$

Avec p_{MCH} : pression partielle du méthylcyclohexane.

p_{tol} : pression partielle du toluène.

k : constante de vitesse.

K_{eq} : constante d'équilibre, dépend de la température.

Cependant, pour maintenir une activité constante du catalyseur, il faut toujours assurer, lors de la réaction, une atmosphère d'hydrogène. En pratique cette contrainte se traduit par la nécessité de recycler une partie de l'hydrogène produit au réacteur.

La formation d'un dépôt de carbone sur le catalyseur au cours de la réaction peut être un problème majeur. Ce "coke" du catalyseur entraîne sa désactivation. J. Chaouki et al [106] ont étudié le mécanisme de la désactivation d'un catalyseur Pt-Sn/ Al_2O_3 modifié. La modification, visant à atténuer l'activité craquante et isomérisante du catalyseur en réduisant son acidité, confère à celui-ci une résistance accrue vis à-vis de la désactivation.

La température de réaction est comprise entre 669K et 733K.

Ces chercheurs ont remarqué que le catalyseur Pt-Sn/ Al_2O_3 utilisé présente toujours une certaine perte d'activité au cours de la réaction. Cette désactivation, résultant d'un dépôt de coke à la surface du catalyseur, peut être expliquée comme étant la conséquence de deux types de poisons: l'un réversible, l'autre irréversible.

La désactivation se fait selon les trois étapes successives suivantes:

- ♣ désactivation rapide qui, est totalement réversible et probablement due au développement d'un équilibre entre les sites actifs et un intermédiaire réactionnel réversiblement adsorbé sur la surface;
- ♣ désactivation lente, partiellement réversible;
- ♣ désactivation rapide, presque entièrement irréversible, due à un manque d'hydrogène dans milieu réactionnel; ce type de désactivation entraîne brutalement la perte du catalyseur, celui-ci ne pouvant être régénéré.

Chapitre II :
Partie Expérimentale

1. Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs utilisés dans cette étude sont à base de palladium supportés sur des oxydes simples : l'alumine (Al_2O_3), la silice (SiO_2) et l'oxyde de magnésium (MgO).

1.1. Préparation des supports

- **Alumine (Al_2O_3)**

L'alumine utilisée dans ce travail est fournie par Fluka. Elle est commercialisée sous le nom « Chemika 06285 Aluminium oxyde » (Aldrich). Elle se présente sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre (3mm), qui sont broyées pour ne retenir après tamisage que les particules de diamètres compris entre 0,1 et 0,125mm.

L'alumine est lavée avec de l'eau distillée afin d'en éliminer les particules ioniques comme (Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ ...). Elle est filtrée au Büchner, séchée à l'étuve pendant une nuit à 120°C , puis retamisée une autre fois et enfin calcinée sous débit d'air N_2/O_2 à 450°C pendant 4 heures.

- **Silice (SiO_2)**

La silice est fournie par PROLABO. Elle se présente sous forme de grains de quelques millimètres de diamètre (2-5mm), qui sont broyés pour obtenir après tamisage des particules de diamètres compris entre 0,1 et 0,125 mm. La silice est lavée à l'aide d'une solution de l'acide nitrique HNO_3 1M afin d'en éliminer les particules ioniques tel que Na^+ , puis lavée avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre, filtrée au Büchner, ensuite séchée à l'étuve pendant une nuit à 120°C , retamisée et enfin calcinée à 450°C pendant 4 heures sous N_2/O_2 .

- **L'oxyde de magnésium (MgO)**

L'oxyde de magnésium est fourni par Aldrich. Il est commercialisé sous le nom « Magnésium oxyde, 98% A.C.S. reagent ». L'oxyde se présente sous forme d'une poudre fine de couleur blanche dont les principales impuretés sont : H_2O ($\leq 0,4\%$), Na ($\leq 0,5\%$), Fe et Cl ($\leq 0,01\%$).

L'oxyde de magnésium est traité par la même méthode que l'alumine.

1.2. Préparation des catalyseurs monométalliques Pd /Support

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation du support par une solution du sel précurseur organométallique.

1.2.1. Précurseur métallique

Le précurseur métallique utilisé est le bis-acétylacetonate de palladium $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ fourni par Aldrich chem. De pureté 99%, sa masse molaire est 304,6g/mol. Sa structure est représentée sur la figure 6.

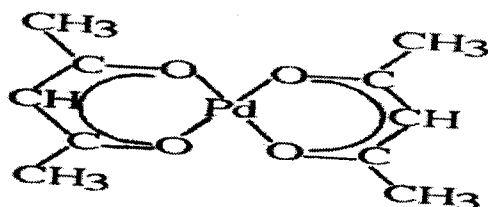
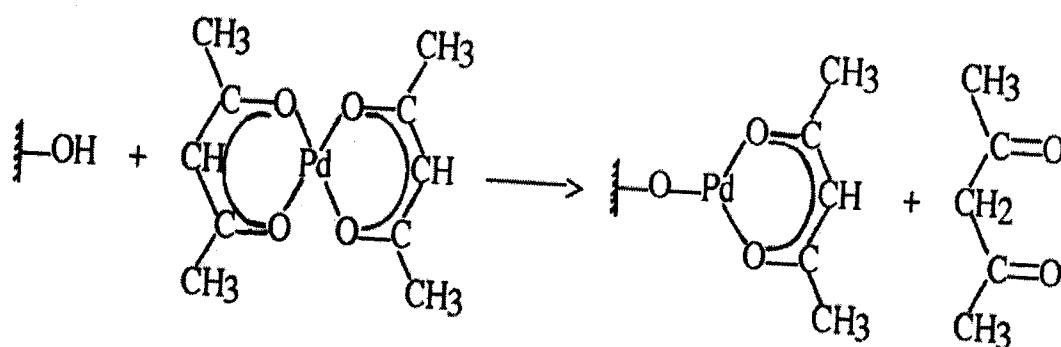


Figure 6:Schéma de la structure du bis-acétylacetonate de palladium

1.2.2. Imprégnation

Au contact d'une solution d'un complexe organométallique, l'hydrogène d'un groupe hydroxyle de la surface solide peut être substitué par une molécule du complexe selon un mécanisme qui varie avec les conditions expérimentales. La fixation du bis-acétylacetonate de palladium $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (dissous dans le toluène) sur alumine conduit à des solides bien dispersés. La réaction envisagée est la suivante :



D'après Yermakov [127] : l'imprégnation d'un support par un sel précurseur organique consiste en une véritable réaction chimique entre le support et le complexe.

Mode opératoire

Les catalyseurs ont été préparés de façon à avoir des teneurs massiques de 0,05% ; 0,5% ; 1% ; 2%, et 5% de palladium.

Les catalyseurs sont préparés par imprégnation d'une quantité déterminée du support avec la solution du sel métallique. Cette dernière est versée goutte à goutte dans la solution du support (le solvant est le toluène). L'évaporation du solvant se fait dans un bain de sable (60°C) jusqu'à l'obtention d'une poudre bien sèche, suivie d'un séchage à 120°C pendant une nuit à l'étuve.

Enfin, les catalyseurs séchés sont traités thermiquement.

1.3. Activation thermique

Les matériaux préparés comme décrit ci-dessus sont encore des précurseurs de catalyseurs. Avant utilisation, ils doivent être activés. Cette activation est en effet, la dernière étape de la préparation. Les paramètres de l'activation peuvent déterminer la morphologie du catalyseur. La température du traitement thermique doit être toujours supérieure à la température de la réaction.

Dans un premier temps, **une calcination** (sous O₂ ou air) est effectuée dans le but de brûler les ligands du complexe métallique ainsi que toute impureté ou trace de solvant. Le métal est transformé en oxyde (MO_x), souvent facile à réduire.

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité).

Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique.

Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu:

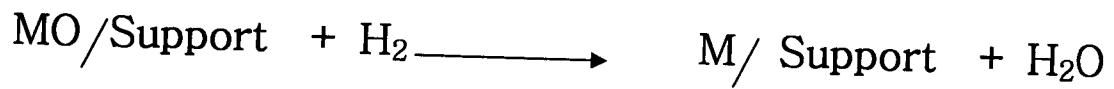
- Décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur,
- Modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques.

La calcination doit être très bien maîtrisée car la dispersion du métal dépend des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique.

La **réduction** est la dernière étape du procédé de préparation des catalyseurs métalliques supportés. Elle consiste à mettre le solide sous un courant gazeux de dihydrogène à haute température.

La réduction de l'oxyde formé, permet au métal de passer au degré d'oxydation 0 et d'obtenir le catalyseur définitif sous forme de M/support.



1.3.1. Dispositif expérimental

Le montage utilisé pour les traitements thermiques des catalyseurs est représenté sur la figure 7.

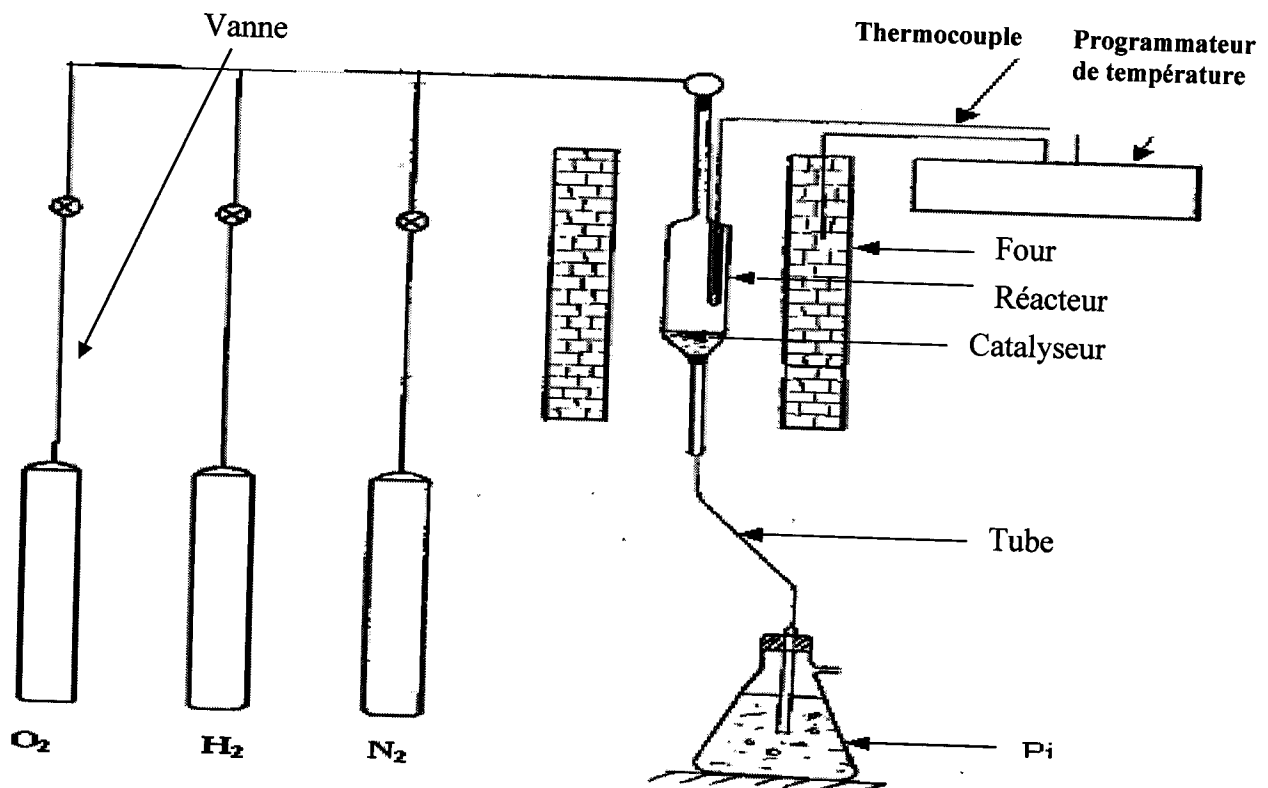


Figure 7 : Montage de traitement thermique.

1.3.2. Mode opératoire

Le catalyseur est introduit dans un réacteur en pyrex où il est déposé sur un fritté. Le tout est mis verticalement dans un four tubulaire contrôlé par un programmeur de température. L'échantillon est balayé par un flux de N_2/O_2 avec un débit de $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ (montée en température : $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Le four est chauffé progressivement jusqu'à atteindre la température de calcination (300°C). Un palier de 4h est alors maintenu à cette température afin de s'assurer que le complexe est entièrement décomposé. Le réacteur est ensuite refroidi sous les mêmes conditions jusqu'à température ambiante. Il est ensuite purgé à l'azote pendant 10 minutes pour chasser toute trace d'air. Ces catalyseurs seront par la suite réduits. L'ensemble des catalyseurs a été traité dans les mêmes conditions. Celles-ci sont résumées dans le tableau N12 :

Tableau 12 : Conditions de traitement thermique des catalyseurs.

| Calcination | | | | Réduction | | | |
|-------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------|-----------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------|
| Gaz | Débit (cm^3/min) | Température ($^\circ\text{C}$) | Durée (h) | Gaz | Débit (cm^3/min) | Température ($^\circ\text{C}$) | Durée (h) |
| N_2/O_2 | 30 | 300 | 4 | H_2 | 30 | 300 | 4 |

2. Caractérisation des catalyseurs

Les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques :

- Chimisorption et titrage de molécules sondes (H_2 et O_2)
- Réduction sous hydrogène en programmation de température (RTP).

2.1. Mesure de la dispersion métallique des catalyseurs par chimisorption d'hydrogène

L'accessibilité des catalyseurs a été déterminée par chimisorption d'hydrogène suivie par méthode volumétrique.

2.1.1. Principe

La propriété de certains métaux d'adsorber sélectivement des gaz tels que l'hydrogène, l'oxygène et le monoxyde de carbone a permis de développer la technique de détermination de la surface métallique accessible d'un catalyseur par chimisorption de ces gaz. Il est possible, par injection de quantités connues de gaz sur un échantillon de catalyseur, de déterminer l'isotherme d'adsorption de ce gaz sur le solide. Par extrapolation à pression nulle de la partie linéaire de cette isotherme, on détermine le nombre de molécules chimisorbées par la phase active connaissant la stœchiométrie d'adsorption gaz - métal.

2.1.2. Appareillage

Le montage est schématisé sur la figure 8.

Le catalyseur est placé dans une ampoule dont le volume a été déterminé par détente de gaz à partir d'un volume étalon. Les pressions sont mesurées grâce à une jauge.

Le vide est assuré par un groupe de pompage combiné Alcatel qui est composé d'une pompe primaire et d'une pompe secondaire qui conduit à un vide de 10^{-5} mbar.

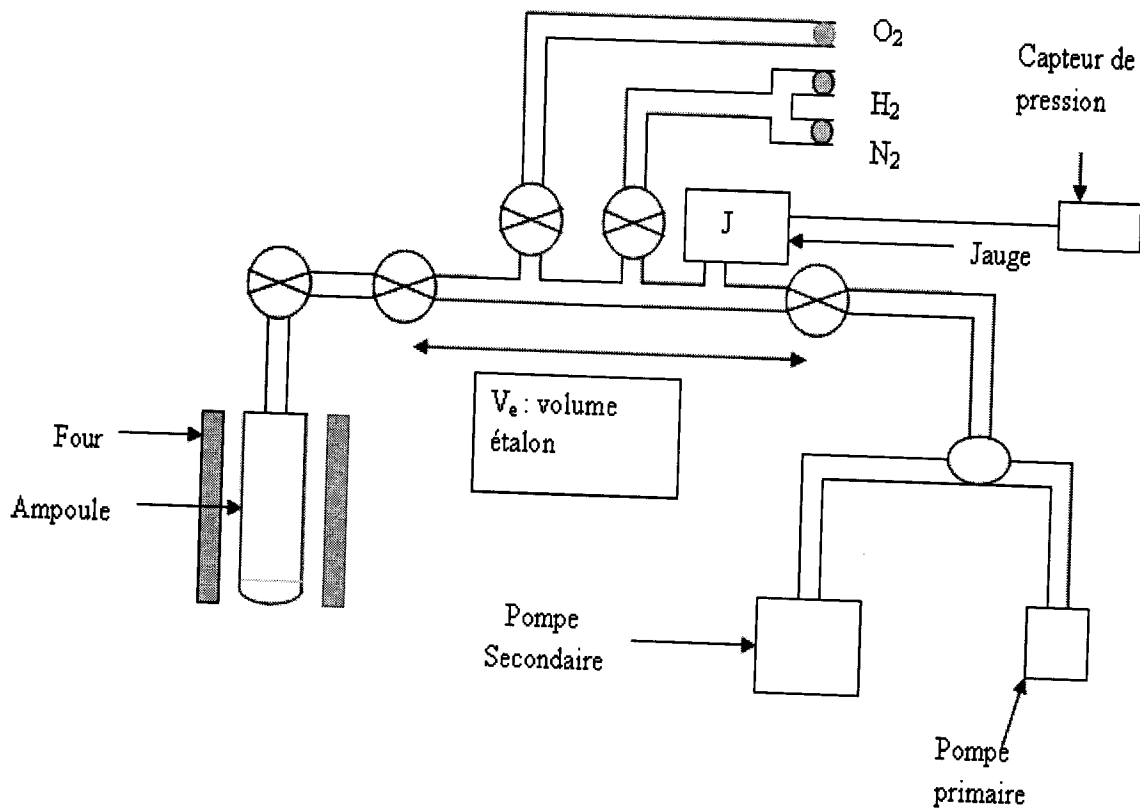


Figure 8 : Schéma du montage de volumétrie.

2.1.3. Mode opératoire

L'échantillon de catalyseur pré-réduit (0,5g à 1g) est introduit dans l'ampoule où il est dégazé à température ambiante par une pompe primaire puis par une pompe secondaire jusqu'à l'obtention d'un vide de 10^5 mbar. L'hydrogène est introduit par détente successive jusqu'à une pression d'environ 750mbar. Le catalyseur est alors réduit à 300°C pendant 2 heures, ensuite à nouveau dégazé à cette même température de façon à éliminer tout hydrogène adsorbé au cours de la réduction. Enfin, le réacteur est refroidi à la température à laquelle seront réalisées les mesures.

La mesure se fait de deux manières, l'une consiste uniquement à faire la chimisorption de l'hydrogène à 70°C [128] et l'autre comporte trois étapes [129]:

1°- Sur l'échantillon prétraité, on fait la chimisorption de l'oxygène à température ambiante par introduction des pressions connues d'oxygène jusqu'à saturer complètement les sites

métalliques par l'oxygène. On dégaze ensuite à température ambiante jusqu'à 10^{-5} mbar pour éliminer l'oxygène non adsorbé et physisorbé par le métal.

2°- L'oxygène chimisorbé sur le palladium est titré par l'hydrogène à 70°C afin d'éviter la formation d'hydrure de palladium par diffusion de l'hydrogène dans le métal. A cette température, on suppose que seul l'hydrogène irréversible est chimisorbé sur le métal [130].

3°- Le catalyseur est refroidi jusqu'à température ambiante, dégazé jusqu'à 10^{-5} mbar et l'hydrogène chimisorbé est titré par l'oxygène.

Dans les deux cas la température est fixée à 70°C , car en dessous de celle-ci il y a formation de β -hydrures de palladium et au-dessus de 70°C les incertitudes sur la pression deviennent importantes. Les deux méthodes décrites donnent des résultats presque identiques.

Nous avons employé pour caractériser nos catalyseurs la chimisorption de dihydrogène à 70°C et le titrage par le dihydrogène à 70°C du dioxygène préalablement chimisorbé à température ambiante sur le palladium.

La dispersion est déterminée par détente des quantités connues de gaz (O_2 ou H_2) à pression P_i sur le catalyseur et à pression P_f dans le volume total V .

Ni atomes de gaz sont introduits, une partie s'adsorbe sur le catalyseur, les N_f atomes restants sont responsables de la valeur de la pression finale P_f dans le volume total V .

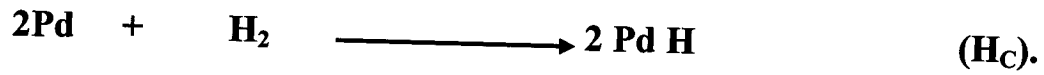
En multipliant les introductions de gaz, on peut déterminer l'isotherme d'adsorption (figure 10).

Par extrapolation de la partie linéaire de l'isotherme d'adsorption à pression nulle, on détermine le nombre d'atomes de palladium superficiels en admettant la stoechiométrie $\text{H/Pd} = 1$ [131].

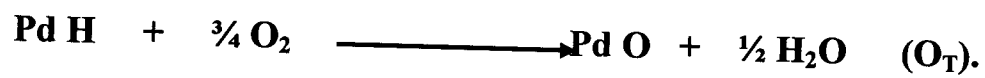
***Calcul de la dispersion**

Les équations superficielles d'adsorption et le titrage sont les suivantes :

- *Adsorption*



- *Titrage*



Avec:

H_C : atomes d'hydrogène chimisorbés ($\text{H}_C = \text{H}_T - \text{H}_R$).

O_C : atome d'oxygène chimisorbés.

O_T : titrage de l'hydrogène chimisorbé par de l'oxygène.

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

Le nombre N_A d'atomes métalliques accessibles vaut donc :

$$N_A = \text{H}_C = \text{O}_C = \frac{2}{3} \text{O}_T = \frac{1}{3} \text{H}_T$$

Le nombre N_i de molécules introduites est égal à :

$$N_i = (P_i \cdot V_e \cdot N_a) / RT$$

P_i : pression initiale.

V_e : volume étalon.

N_a : nombre d'avogadro.

R : constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

T : température en kelvin.

Une partie de ce nombre N_i de la molécules s'adsorbe sur le catalyseur ; l'autre partie N_f restante correspond à la pression finale P_f dans le volume totale (V_e+V_a) :

$$N_f = [P_f \cdot (V_e + V_a) \cdot N_a] / RT$$

Avec

P_f : pression finale.

V_e+V_a : volume étalon + volume de l'ampoule.

La quantité de gaz adsorbée par le catalyseur sera donc $N_i - N_f$. En extrapolant l'isotherme d'adsorption $N_i - N_f = f(\text{pression})$ à pression nulle, et en connaissant la stoechiométrie d'adsorption gaz-métal, on déduit le nombre N_A d'atomes métalliques accessibles.

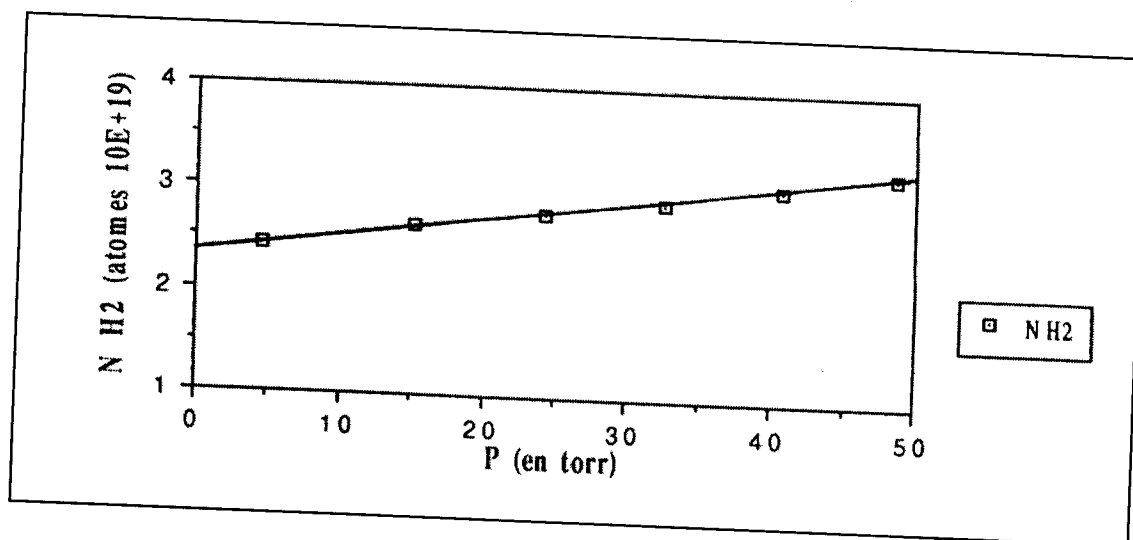


Figure 9 : Isotherme d'adsorption

La dispersion D vaut alors :

$$D\% = (N_A / N_t) \cdot 100$$

N_t : nombre totale d'atomes du métal.

N_A : nombre d'atome accessible du métal.

A partir de la valeur de la dispersion $D\%$ on peut déterminer l'aire métallique spécifique :

$$S \text{ (m}^2\text{/g métal)} = D \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot S_1 \cdot 10^{-20} / M \cdot 100$$

D = dispersion en %.

M = masse molaire du métal en g/mol.

S_1 = surface d'un atome en Å^2 .

La taille des particules métalliques peut être calculée en admettant l'hypothèse de Hughes et coll [132] selon laquelle les particules sont assimilées à des cubes dont une face est en contact avec le support et les cinq autres faces sont exposées.

Sachant qu'un atome de palladium occupe respectivement une surface S_1 égale à $7,8 \text{ Å}^2$, la relation utilisée est la suivante :

$$d \text{ (Å)} = 5 \cdot 104 / (\rho \cdot S)$$

avec ρ = masse volumique du métal en g/cm^3

S = aire métallique en $\text{m}^2\text{/g}$ de métal

2.2. Caractérisation par réduction en température programmée (R. T.P)

La réduction en température programmée (Temperature Programmed Reduction, T.P.R.) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées, grâce à un suivi de l'hydrogène consommé en fonction de la température et des conditions d'étude choisies. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la R.T.P ainsi que de la température correspondant aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide. La R.T.P. donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes en atmosphère réductrice et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations [133-134].

2.2.1. Principe

Un échantillon de catalyseur, placé dans un réacteur à lit fixe, est traversé successivement par différents flux gazeux dont la variation de composition, après adsorption

ou réaction sur l'échantillon à différentes températures, est déterminée par la mesure de conductibilité thermique à l'aide d'un catharomètre.

2.2.3. Description du montage

Le dispositif est un montage chromatographique pulsé. L'appareil est un Girdel serie 300, équipé d'une colonne de tamis 5A et d'un détecteur catharométrique TCD, muni d'une vanne d'injection automatique permettant un échantillonnage à intervalles de temps réguliers.

Le montage de la R.T.P est composé de deux arrivées de gaz (Ar et H₂) reliées à un débitmètre massique qui régule les flux entrant, d'un réacteur contenant l'échantillon à analyser placé dans un four programmable, d'un système de détection et d'un système d'intégration des données. La température et la quantité d'hydrogène consommée sont enregistrées de manière continue.

Le réacteur est un tube en quartz en forme de U, dans lequel est placé l'échantillon. L'argon est utilisé comme gaz de dilution, car sa conductibilité thermique est très différente de celle de l'hydrogène, ce qui permet une meilleure quantification de l'hydrogène consommé qu'avec l'utilisation d'hélium comme gaz diluant.

Les conditions d'analyse chromatographique sont reportées sur le tableau 13 :

Tableau 13 : Conditions de l'analyse chromatographique lors de la R.T.P

| Gaz détecté | Colonne | Détecteur | T°C |
|---------------------|----------|--------------|----------------------|
| | | | Injecteur, Détecteur |
| H ₂ , Ar | Tamis 5A | Catharomètre | ambiante |

Le montage de la chromatographie pulsée est représenté sur la figure 10 :

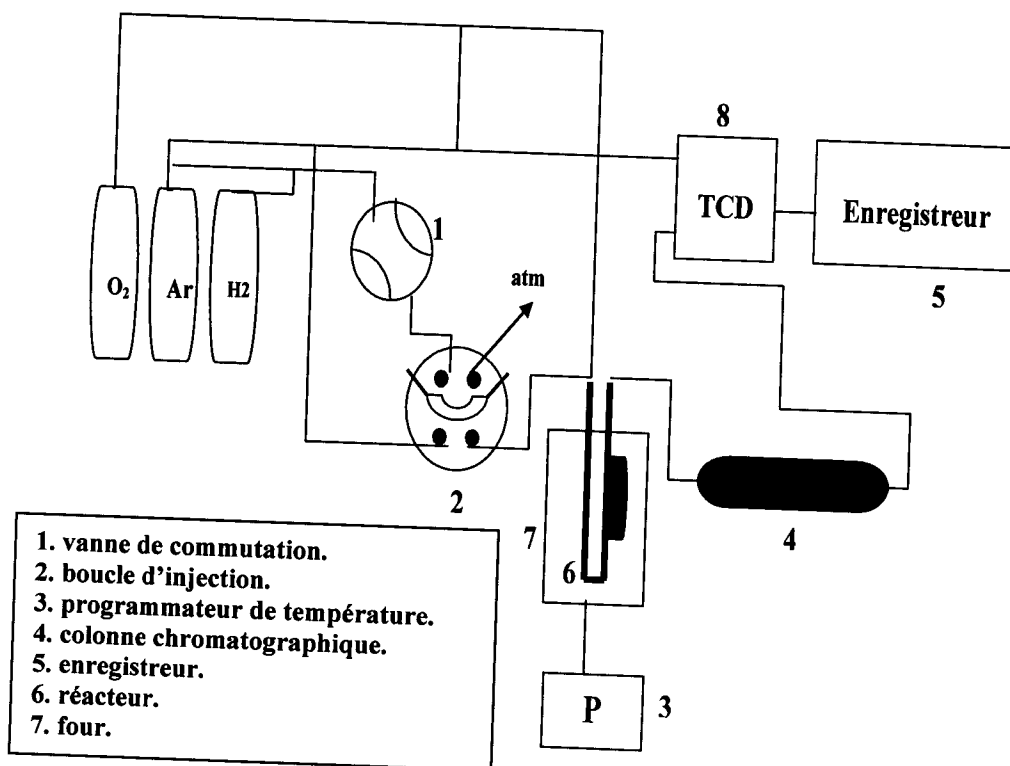


Figure 10 : montage chromatographique pulsé.

2.2.4. Mode opératoire

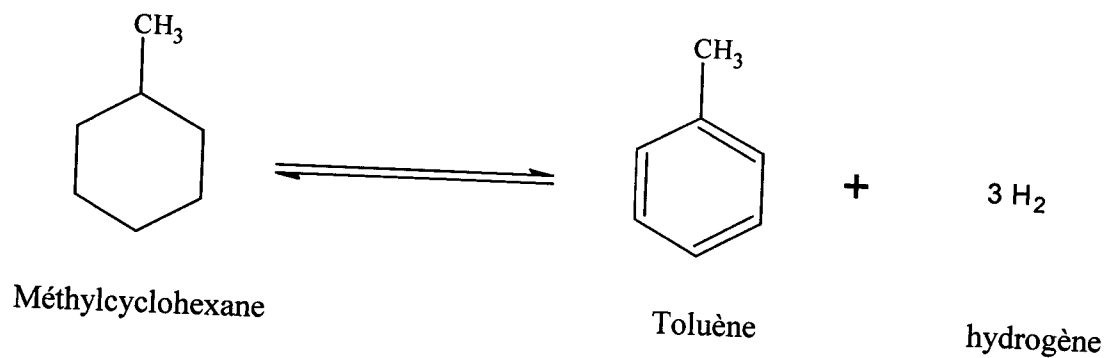
Un échantillon de catalyseur (0,5g) est introduit dans un réacteur sous forme de U où il est déposé sur un fritté. Le tout est mis verticalement dans un four tubulaire contrôlé par un programmeur de température.

L'échantillon est calciné sous un flux d'oxygène avec un débit de $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ (montée en température : $5^\circ\text{C}/\text{min}$). Le four est chauffé progressivement jusqu'à atteindre une température 300°C . Un palier de une heure est alors maintenu à cette température. Le réacteur est ensuite refroidi sous les mêmes conditions jusqu'à température ambiante.

Le catalyseur est réduit sous le mélange ($2\% \text{H}_2/\text{Ar}$) de l'ambiante jusqu'à une température de 500°C avec une augmentation linéaire de la température de 4°C par minute. Une vanne d'injection automatique prélève un échantillon d'effluent toutes les 100 secondes et l'introduit dans le catharomètre. Les pics chromatographiques sont enregistrés sur un enregistreur SHIMADZU C-8A.

3. Réaction catalytique

Tous les catalyseurs préparés sont testés dans la réaction déshydrogénation du méthylcyclohexane.



Elle conduit à la formation du toluène et d'hydrogène.

3.1. Appareillage

Toutes les réactions ont été effectuées en phase gaz. La réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane est réalisée à pression atmosphérique dans un réacteur dynamique à lit fixe (R) monté dans un four tubulaire vertical contrôlé par un programmeur de température. Le réactif qui est le méthylcyclohexane est injecté dans le réacteur à vitesse fixe à l'aide d'une seringue poussée par un perfuseur.

Le montage des réactions tests est représenté sur la figure 11.

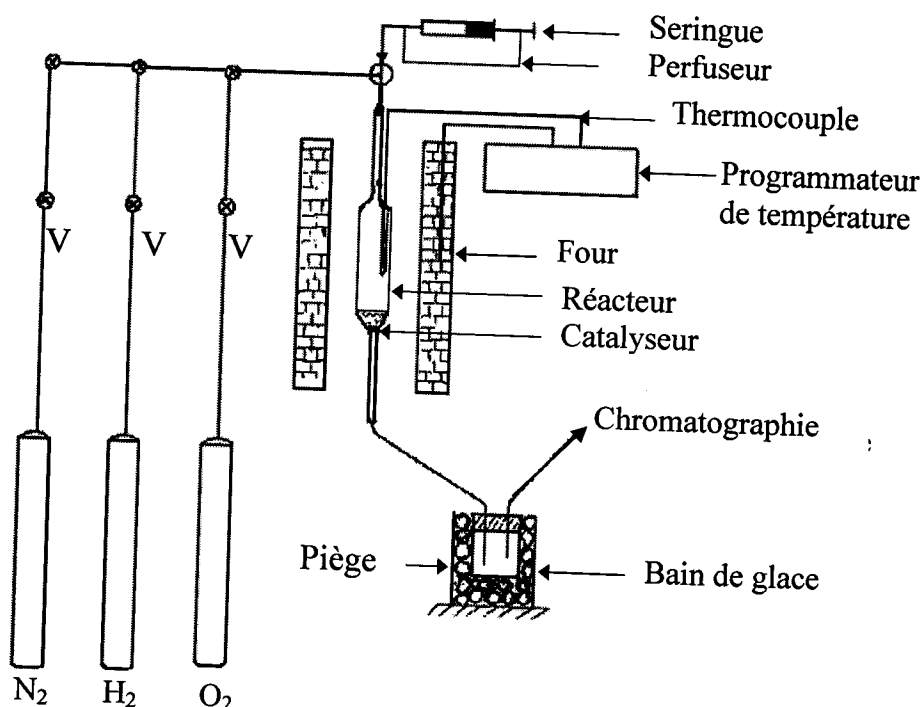


Figure 11 : Montage utilisé pour les tests catalytiques en phase gaz

3.2. Procédure

Lors du test catalytique, on procède de la manière suivante :

Chaque échantillon de catalyseur mélangé à un diluant (alumine calcinée) est introduit dans un réacteur en pyrex où il est déposé sur un fritté. Le tout est mis verticalement dans un four tubulaire contrôlé par un programmeur de température. L'échantillon est balayé par un flux d'azote pendant 15 min, jusqu'à la température de la réaction. Le four est chauffé progressivement (montée en température de 10°C) jusqu'à atteindre la température de réaction (290°C). Balayage de l'enceinte réactionnelle sous un débit d'azote (10 cm³/min) pour la réaction.

À l'aide du système de perfuseur, on injecte le réactif (méthylcyclohexane) avec un débit de 0,033 ml/min. A la sortie du réacteur, les produits de la réaction passent dans un condenseur plongé dans un bain de glace salé maintenu entre -5°C et -10°C. Ainsi, la partie liquide constituée essentiellement du toluène et de méthylcyclohexane non transformé sera piégée puis analysée par chromatographie en phase gaz (CPG).

Le gaz formé l'hydrogène est analysé par chromatographie en phase gaz équipé d'un détecteur à conductivité thermique.

Les résultats obtenus par l'analyse CPG permettent de calculer la conversion approximative du méthylcyclohexane.

3.3. Analyse des produits

3.3.1. Hydrogène

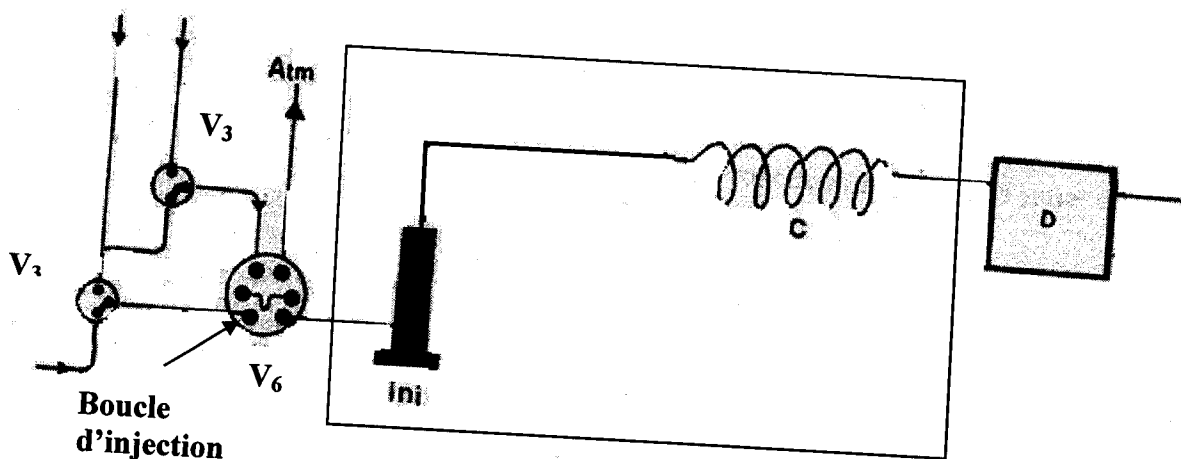
L'hydrogène, produit par déshydrogénation, est analysé à la sortie du réacteur par chromatographie en phase gazeuse. L'appareil est un Girdel serie 300, équipé d'une colonne de tamis 5A et d'un détecteur catharométrique (TCD), muni d'une vanne d'injection automatique permettant un échantillonnage à intervalles de temps réguliers (70 s). Un système de vannes (3 voies) permet de sélectionner l'arrivée des différents gaz. L'azote est utilisé comme gaz vecteur et gaz de référence. L'analyse de l'hydrogène est réalisée à température ambiante. Les pics chromatographiques sont enregistrés sur un enregistreur SHIMADZU C-8A.

Les conditions d'analyse chromatographique lors de la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane sont reportées sur le tableau 14 :

Tableau14 : Conditions de l'analyse chromatographique lors de la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane

| Gaz détecté | Colonne | Détecteur | Gaz vecteur | T °C |
|----------------|----------|--------------|---|----------------------|
| | | | | Injecteur, Détecteur |
| H ₂ | Tamis 5A | Catharomètre | N ₂ (10 cm ³ / 6 s) | ambiante |

Le montage de la chromatographie pulsée est représenté sur la figure 12 :



- D : Détecteur
- C : Colonne tamis 5A
- Inj : Injecteur
- V₃ : Vannes 3 voies pour la sélection des gaz
- V₆ : Vanne 6 voies d'injection automatique

Figure 12 : Schéma du montage de chromatographie pulsé

3.3.2. Condensât

Le liquide récupéré est un mélange de toluène et de méthylcyclohexane non transformé. Ces produits sont analysés par chromatographie en phase gaz (CPG).

3.3.2.1. Condition d'utilisation de la CPG

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est de marque SHIMADZU GC-14B, il est muni d'une colonne Apieson L (10% sur chromasorb PUN-DMCS) d'une longueur de 180 cm et d'un détecteur FID, il est couplé à un enregistreur SCHIMADZU CR-8A.

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

Pressions : $P(N_2) = 120 \text{ KPa}$

$P(O_2) = 20 \text{ KPa}$

$P(H_2) = 40 \text{ KPa}$

Température du four $t = 100^\circ\text{C}$.

3.3.2.2. Etalonnage de la CPG

Pour déterminer le coefficient de réponse λ , une série d'étalonnage a été faite.

L'étalonnage s'effectue en deux étapes :

_ La première étape consiste à injecter chaque produit seul pour connaître son temps de rétention.

_ La deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants. Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

En traçant le graphe $A_i = f(C_i)$, la pente λ nous donne le coefficient de réponse du produit et du réactif et par conséquent, on peut calculer la concentration C_i et le nombre de moles.

La courbe d'étalonnage est représentée sur la figure 13.

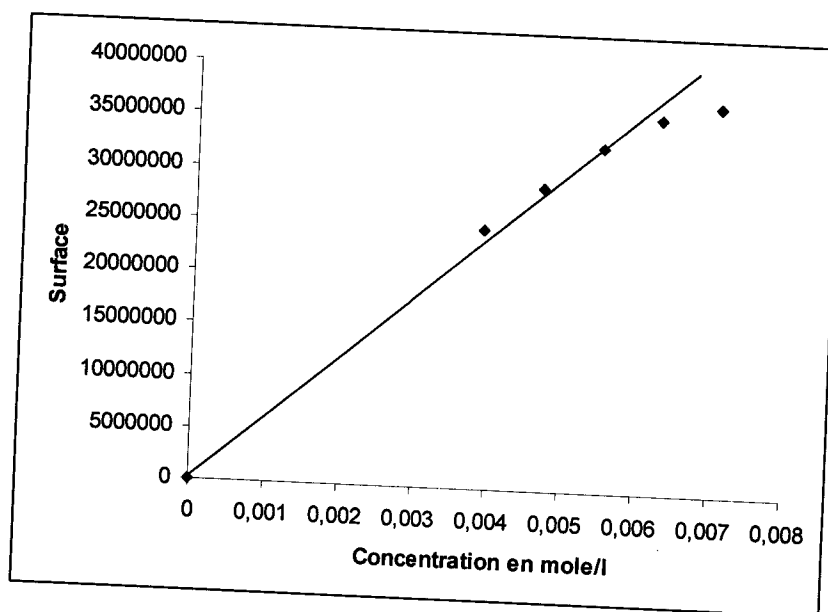


Figure 13 : Courbe d'étalonnage.

λ Représente la pente du droite A en fonction de C.

$$\lambda = 566,8 * 10^7.$$

$$n_{MCH} = C * v = \left[\frac{A}{\lambda} \right] * v_r.$$

Avec V_r : volume de la phase récupérée.

Chapitre III :
Caractérisation des catalyseurs

1. Caractérisation des catalyseurs par chimisorption d'hydrogène

Les catalyseurs étudiés au cours de ce travail ont été caractérisés par leurs dispersions métalliques déterminées par la méthode volumétrique de chimisorption et titrage des molécules sondes (H_2 , O_2) sur le palladium.

La stoechiométrie d'adsorption admise est $H/Pd = 1$

Pour tous les catalyseurs, l'accessibilité a été déterminée par l'isotherme de chimisorption de l'hydrogène à $70^\circ C$ afin d'éviter la diffusion de l'hydrogène dans le palladium [128].

1.1. Influence de la teneur en métal sur l'accessibilité

Pour étudier l'influence de la teneur en métal sur l'accessibilité des catalyseurs, une série de catalyseurs supportés sur alumine avec différentes teneurs en palladium a été préparée et caractérisée. Les pourcentages massiques en palladium requis sont 0,05 ; 0,5 ; 1 ; 2 et 5 %.

Tableau 15: caractérisation des catalyseurs à différentes teneurs en métal.

| Catalyseur Pd/Al_2O_3 | 0,05% | 0,5% | 1% | 2% | 5% |
|----------------------------|-------|------|----|----|----|
| Dispersion | 59 | 63 | 62 | 35 | 15 |

Les valeurs mentionnées dans le tableau 15 montrent que pour des faibles teneurs en métal 0,05%-1%, l'accessibilité métallique reste constante 59-63%. Cependant l'augmentation de la teneur en palladium de 1% à 5% provoque une chute de dispersion de 62% à 15 %.

Nous constatons donc que l'accessibilité métallique est plus importantes pour les faibles teneurs en Pd. Ceci indique la présence de petites particules bien dispersées.

Par ailleurs, pour les catalyseurs à grandes teneur en palladium l'accessibilité métallique est plus faible. Cela indique aussi la présence de grosses particules de métal.

Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par Wang et al [135] qui ont montré que l'augmentation de la teneur en métal de 1,08 à 4,72% provoque une diminution de la dispersion du palladium de 80 à 21%.

1.2. Influence de la nature du support sur l'accessibilité

Nous avons étudié l'influence de la nature du support sur l'accessibilité des catalyseurs. Pour cela le travail a été réalisé sur des catalyseurs à base de palladium supporté sur Al_2O_3 , SiO_2 et MgO avec une teneur de 1%.

Tableau 16: caractérisation des catalyseurs à différents supports

| Catalyseur | $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | Pd/MgO | Pd/SiO_2 |
|------------|-----------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Dispersion | 62 | 61 | 35 |

Les mesures d'accessibilité regroupées dans le tableau 16 montrent que les catalyseurs à base de palladium supportés sur l'alumine et sur l'oxyde de magnésium sont mieux dispersés que celui déposé sur la silice qui présente une faible dispersion 35%. Ceci peut être expliqué au vu de l'acidité des supports. En effet SiO_2 est plus acide que Al_2O_3 et MgO , cela mène à une différence importante au niveau de l'interaction métal-support. On peut dire que l'interaction entre le palladium et la silice est faible. Ceci favorise la mobilité des particules de palladium \ddagger la surface du support et donc la formation de grosses particules.

1.3. Influence de la nature du sel précurseur sur l'accessibilité

Dans cette étape, nous avons utilisé deux types de catalyseurs 1% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$; l'un a été préparé à partir d'un précurseur organométallique le bis-acétylacétonate de palladium ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) et l'autre a été préparé à partir d'un précurseur nitré ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Tableau 17: caractérisation des catalyseurs à différents sels précurseurs

| Catalyseur | $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ | $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
|------------|---|--|
| Dispersion | 62 | 48 |

Les résultats du tableau 17 montrent clairement que le catalyseur préparé à partir du précurseur organométallique ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) est plus dispersé que son homologue nitré. Un résultat analogue avait été mentionné par Mahata et al [136] sur des catalyseurs $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparés à partir de différents sels précurseurs (organométallique, chloré et nitré). En revanche, le sel précurseur organométallique semble favoriser de meilleures dispersions, en accord avec la bibliographie [137].

2. Caractérisation par réduction à température programmée (RTP)

Dans cette partie nous rapportons les résultats obtenus pour la caractérisation des catalyseurs par réduction en température programmée. Comme pour la mesure de l'accessibilité métallique, nous avons étudié l'influence de la teneur en métal, l'influence du support ainsi que celle du précurseur.

L'ensemble des échantillons de catalyseurs sont calcinés sous oxygène à 300°C pendant une durée d'une heure. Puis, ils sont soumis à un mélange 2% H_2/Ar de la température ambiante jusqu'à 500°C suivant une montée linéaire.

2.1. Influence de la teneur en métal sur la température de réduction

La figure 16 présentant les profils de la R.T.P des catalyseurs X% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à différentes teneurs en Pd. Nous constatons la présence de deux pics de réduction pour tous les catalyseurs. Le premier pic plus intense et le deuxième pic moins intense apparaît à des températures supérieures à 24°C .

Qu'elle que soit la teneur en métal, la réduction des oxydes de palladium commence dès la température ambiante. La consommation d'hydrogène à 25°C peut être liée à la formation d'hydrures qui seront consommés par la suite pour la réduction des oxydes de palladium lors de la montée de la température [138,139].

Par ailleurs, nous remarquons que la surface du 2^{ème} diminue quand la teneur en métal augmente. Ceci peut être expliqué au vu de la dispersion des catalyseurs et aux faibles interactions entre le palladium et l'alumine. En effet le catalyseur 5% Pd/Al₂O₃ est moins dispersé et possède de grosses particules qui se réduisent facilement par rapport aux petites particules qui sont en forte interaction avec l'alumine dans le cas des catalyseurs à faibles teneurs en métal [140].

Le maximum de consommation d'hydrogène du pic de réduction des catalyseurs se déplace vers les basses températures en augmentant la teneur en métal, l'intensité du pic augmente également avec la teneur en palladium. Ceci confirme que les grosses particules se réduisent facilement par rapport aux petites particules pour les catalyseurs de teneur en palladium allant de 0,05 à 1% qui sont en fortes interactions avec le support [141].

Autour de 70°C -90°C, on observe l'apparition d'un pic négatif pour tous les catalyseurs. Ceci est attribué à la décomposition des hydrures de palladium formé lors de la montée de la température [142].

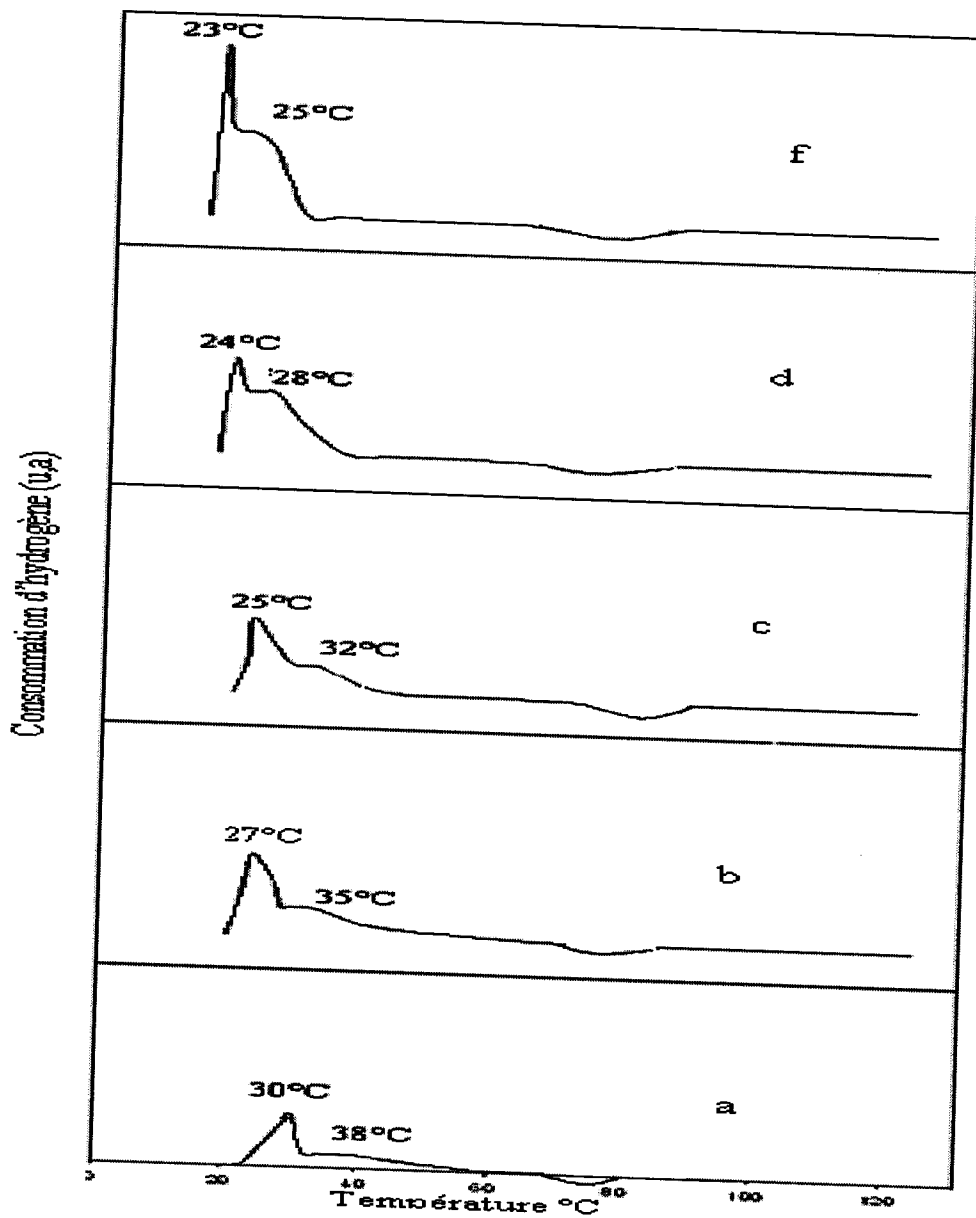
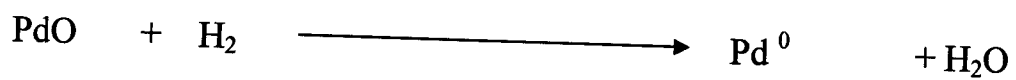


Figure 14 : Profils RTP des catalyseurs x% Pd /Al₂O₃ à différentes teneurs en palladium.

a: 0,05%Pd /Al₂O₃, b: 0,5%Pd /Al₂O₃, c: 1%Pd /Al₂O₃, d: 2%Pd /Al₂O₃, f: 5%Pd /Al₂O₃.

Les consommations d'hydrogène reportées dans le tableau tendent à montrer que l'ensemble du palladium s'oxyderait sous la forme PdO lors de l'oxydation à 300°C puis se réduirait suivant la réaction :



Les températures au maximum de pic, les quantités d'hydrogènes nécessaire pour la réduction complète des catalyseurs, les quantités d'hydrogène consommées par les catalyseurs lors de la RTP, dispersion et les quantités d'hydrogène consommées par les atomes accessibles des catalyseurs sont regroupés dans le tableau 18.

Tableau 18: consommation d'hydrogène lors de la RTP des catalyseurs x% Pd /Al₂O₃ à différentes teneurs en palladium

| | Température °C | Consommation théorique totale d'hydrogène (atomes par g) | Consommation d'hydrogène lors de la RTP (atomes par g) | dispersion | Consommation théorique d'hydrogène par les sites accessibles (atomes par g) |
|---|----------------|--|--|------------|---|
| 5%Pd /Al ₂ O ₃ | 25 | 28,4.10 ¹⁹ | 4,17.10 ¹⁹ | 15 | 4,26.10 ¹⁹ |
| 2%Pd /Al ₂ O ₃ | 28 | 11,36.10 ¹⁹ | 3,89.10 ¹⁹ | 35 | 3,97. 10 ¹⁹ |
| 1%Pd /Al ₂ O ₃ | 32 | 5,68.10 ¹⁹ | 3,81. 10 ¹⁹ | 62 | 3,52. 10 ¹⁹ |
| 0,5%Pd /Al ₂ O ₃ | 35 | 2,84. 10 ¹⁹ | 1,98. 10 ¹⁹ | 63 | 1,78.10 ¹⁹ |
| 0,05%Pd /Al ₂ O ₃ | 38 | 0,28. 10 ¹⁹ | 0,24.10 ¹⁹ | 59 | 0,16. 10 ¹⁹ |

Les valeurs reportées dans le tableau 18 montrent que les quantités d'hydrogène consommées par chaque catalyseur sont inférieures aux quantités totales.

Les résultats montrent également que les prises totales d'hydrogènes sont élevées en particulier pour les catalyseurs ayant de faibles teneurs en palladium (0,05 ; 0,5 ; 1%) si on les compare aux nombres d'atomes accessibles. Ce constat nous laisse penser que la quantité d'hydrogène consommée sert, non seulement à réduire les particules en surface mais aussi les particules qui se trouvent au coeur du support.

Pour les grosses particules (2 et 5%) les résultats obtenus sont comparables (nombres d'atomes accessibles, les quantités d'hydrogène consommées par l'échantillon).

2.2. Influence de la nature du support sur la température de réduction

Cette étude a été entreprise dans le but de comparer les spectres (R.T.P) des catalyseurs à base de palladium supporté sur différents supports (Al_2O_3 , MgO et SiO_2) contenant les mêmes teneurs en palladium 1%.

Les profils de réduction (figure 15) montrent que :

- 1 Les trois catalyseurs ont le même profil de réduction.
- 2 Les trois catalyseurs présentent une prise d'hydrogène à la température ambiante par l'apparition d'un pic autour de 25°C suivie d'un pic de réduction entre 28°C et 32°C . On peut donc attribuer la prise d'hydrogène à l'ambiante aux hydrures formées, alors que le pic situé entre 28°C et 32°C correspond à la réduction des oxydes de palladium.
- 3 La présence d'un pic négatif autour de 80°C est attribué à la décomposition des hydrures.

En comparant les profils des trois catalyseurs, on observe un déplacement de la position du pic de réduction du catalyseur supporté sur la silice vers des températures relativement plus basses 28°C par rapport autres catalyseurs. Ceci peut être expliqué par une faible interaction entre le palladium et la silice du à la présence des grosses particules qui se réduisent facilement.

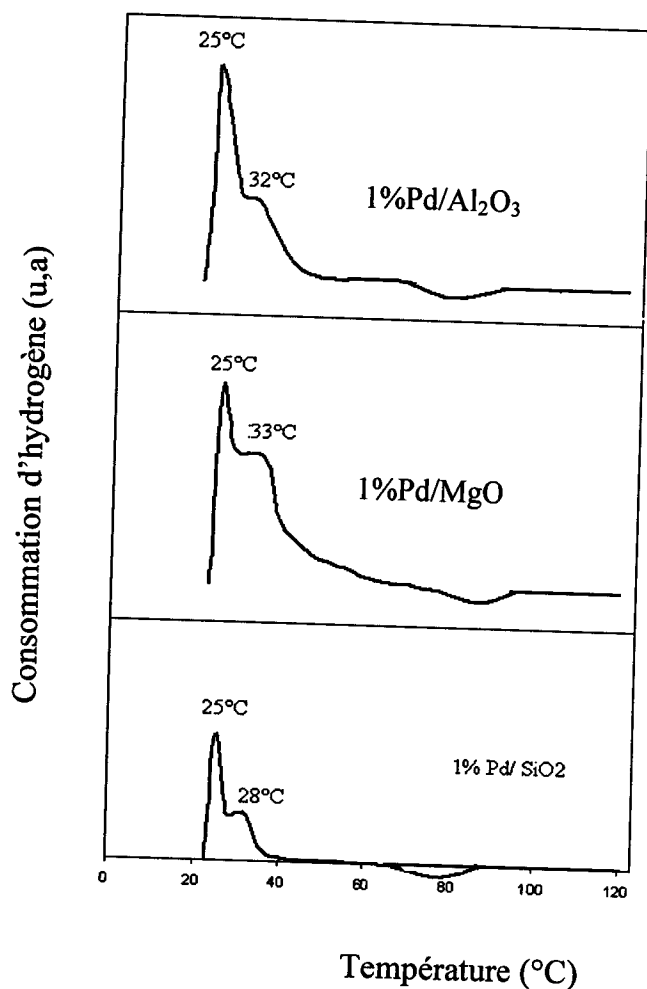


Figure15 : Profils RTP des catalyseurs 1% Pd /support

Tableau 19: consommation d'hydrogène lors de la RTP des catalyseurs 1% Pd /support

| | Température °C | Consommation théorique totale d'hydrogène (atomes par g) | Consommation d'hydrogène lors de la RTP (atomes par g) | dispersion | Consommation théorique d'hydrogène par les sites accessibles (atomes par g) |
|--------------------------------------|----------------|--|--|------------|---|
| 1%Pd /Al ₂ O ₃ | 32 | $5,32 \cdot 10^{19}$ | $3,81 \cdot 10^{19}$ | 62 | $3,52 \cdot 10^{19}$ |
| 1%Pd /MgO | 33 | $5,32 \cdot 10^{19}$ | $3,76 \cdot 10^{19}$ | 61 | $3,46 \cdot 10^{19}$ |
| 1% Pd/ SiO ₂ | 28 | $5,32 \cdot 10^{19}$ | $2,30 \cdot 10^{19}$ | 35 | $1,99 \cdot 10^{19}$ |

L'examen des températures au maximum des pics de réduction (tableau 19) montre, que les oxydes de palladium se réduisent plus facilement sur la silice que sur l'alumine et l'oxyde de magnésium : 28 °C.

Nous pouvons constater que les prises d'hydrogène sont élevées pour les trois catalyseurs en comparaison à celles trouvées à partir de la dispersion (nombres d'atomes accessibles). Ces résultats peuvent s'interpréter par la réduction des particules déposées sur la surface du support et aussi la réduction des particules qui se trouvent au cœur du support.

2.3. Influence de la nature du sel précurseur sur température de réduction

Les spectres R.T.P des deux catalyseurs 1%Pd /Al₂O₃ préparés : l'un à partir d'un précurseur organométallique le bis-acétylacétonate de palladium (Pd(C₅H₇O₂)₂), l'autre à partir d'un précurseur nitré (Pd(NO₃)₂.3H₂O) représentés sur la figures 18 montrent que la réduction des oxydes de palladium commence dès la température ambiante qu'elle que soit la nature du sel précurseur . Cela est dû à la formation d'hydrures qui se décompose au fur et à mesure à des températures comprise entre 70°C et 90°C.

Les différents sels conduisent à des catalyseurs ayant le même profil de réduction.

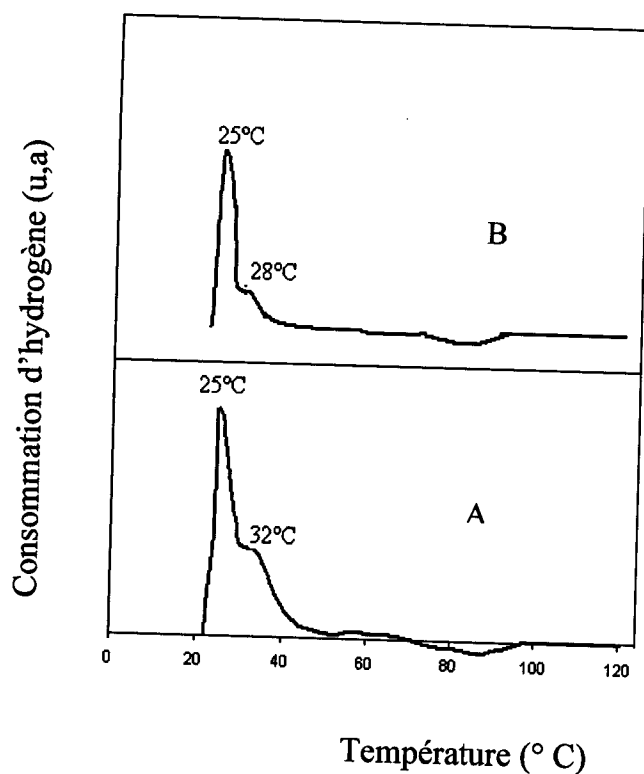


Figure 16 : RTP des catalyseurs Pd / Al₂O₃ obtenus à partir de différents précurseurs avec
A : Pd(C₅H₇O₂)₂ et le B : Pd(NO₃)₂.3H₂O.

La seule différence concerne la réduction du palladium fortement lié qui a lieu à 32°C pour le catalyseur obtenu à partir de l'organométallique le bis-acetylacetonate de palladium, au lieu de 28°C pour son homologue nitré.

Tableau 20: consommation d'hydrogène lors de la RTP des catalyseurs 1% Pd / Al₂O₃ à préparés à partir de différents sels précurseurs

| | Température °C | Consommation théorique totale d'hydrogène (atomes par g) | Consommation d'hydrogène lors de la RTP (atomes par g) | dispersion | Consommation théorique d'hydrogène par les sites accessibles (atomes par g) |
|--|----------------|--|--|------------|---|
| 1%Pd / Al ₂ O ₃ acc | 32 | 5,32.10 ¹⁹ | 3,81.10 ¹⁹ | 62 | 3,52.10 ¹⁹ |
| 1%Pd / Al ₂ O ₃ nitrate | 28 | 5,32.10 ¹⁹ | 2,89.10 ¹⁹ | 46 | 2,61.10 ¹⁹ |

En conclusion, l'ensemble de ces résultats montre que :

- ♣ l'accessibilité métallique est plus importante pour les catalyseurs à faibles teneurs en Pd. Ceci indique la présence de petites particules bien dispersées qui sont plus difficilement réductibles.
- ♣ les catalyseurs à grandes teneur en palladium sont moins dispersés et donc présentent plus de grosses particules qui sont plus facilement réductibles.

Ces constats sont confirmés par les profils RTP qui montre que le pic de réduction de Pd est déplacé vers des températures plus hautes dans le cas des catalyseurs fortement dispersés comparativement au ceux qui sont faiblement dispersés.

- ♣ Les catalyseurs 1wt% palladium déposés sur Al_2O_3 , MgO sont mieux dispersés que celui déposé sur la silice, Ceci peut être expliqué au vu de l'acidité des supports. On peut dire que l'interaction entre le palladium et la silice est faible. Ceci favorise la mobilité des particules de palladium à la surface du support et donc la formation de grosses particules qui sont facilement réductibles.

Chapitre IV :
Etude de la Réaction de
déshydrogénation du Méthylcyclohexane

Ce chapitre est consacré à l'étude de la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane (MCH) en présence de catalyseurs monométalliques à base de palladium.

Dans un premier temps, un certain nombre de tests préliminaires ont été réalisés afin de déterminer les conditions optimales pour la réaction. Par la suite, l'ensemble des catalyseurs a été testé sous les mêmes conditions préalablement déterminées.

1. Tests préliminaires

Les tests énumérés ci-dessous ont été réalisés en collaboration avec Otmane Bomedienne [143] dans le cadre de son mémoire de fin d'études. L'objectif de ces tests est d'optimiser les conditions opératoires dans lesquelles se déroule la réaction catalytique.

- Réaction à blanc,
- Influence de la température,
- Influence de la masse du catalyseur,
- Influence du diluant,
- Influence de la masse du diluant,
- Influence de la teneur en métal.

1.1 Réaction à blanc

Afin d'estimer la quantité de perte dans le dispositif expérimental, nous avons suivi la réaction à blanc, en absence du catalyseur (Réacteur vide) à différentes températures. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 21.

Tableau 21 : Réactions à blanc à différentes températures

| Température (°C) | Volume de réactif (MCH) introduit (ml) | Volume de la phase liquide condensé (ml) | Temps de réaction (heures) |
|------------------|--|--|----------------------------|
| 290 | 5 | 4,7 | 5 |
| 390 | 5 | 4,6 | 5 |

L'erreur sur le volume récupéré pour un volume d'injection de 5ml est de $\Delta V = 0,4$ ml.

$$\Delta v / v = 0,4 / 5 = 8 \%$$

- $V_{inj} = 5$ ml
- $\Delta V = 0,4$ ml

1.2 Influence de la température

Pour déterminer la température à laquelle se déroule la réaction, nous avons utilisé une masse de 0,1g d'un catalyseur de 1% Pd/Al₂O₃.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (22).

Tableau 22 : influence de la température.

| T (°C) | Conversion du MCH % | H ₂ formé $\mu\text{mol/g}$ du catalyseur | % massique d'H ₂ produit |
|--------|---------------------|--|-------------------------------------|
| 290 | 15 | 3973 | 0,61 |
| 390 | 15 | 1978 | 0,3 |

Ces résultats montrent que le changement de température n'influe pas sur la conversion globale du MCH, par contre la quantité d'hydrogène produite à une température de 290°C est plus importante que celle réalisée à 390°C. Il apparaît que l'augmentation de la température oriente vers des réactions de rupture des liaisons C-C, donc vers des réactions qui produisent moins d'hydrogène.

La température de la réaction adoptée pour le reste des études est 290°C.

1.3 Influence de la masse du catalyseur

Afin de vérifier si les conditions de réaction permettent de travailler dans un régime chimique, nous avons examiné l'influence de la masse du catalyseur sur la conversion en MCH.

Un catalyseur de 1% de Pd/Al₂O₃ a été utilisé en faisant varier la masse de l'échantillon de 0,05 à 0,3 g.

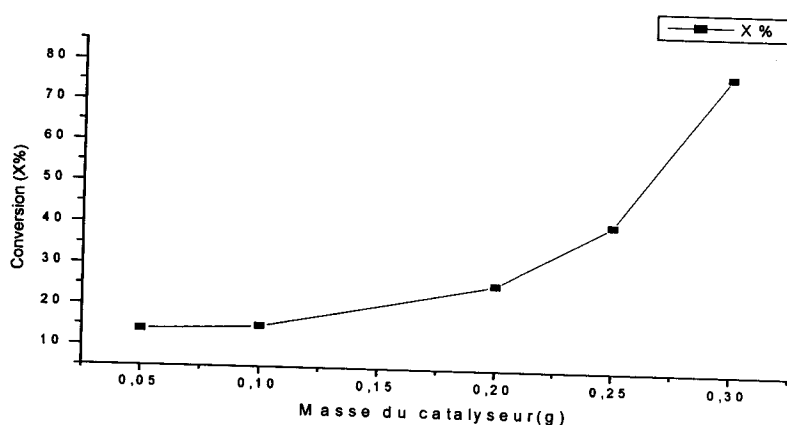


Figure 17 : évolution de la conversion (X%) en fonction de la masse du catalyseur (g).

Les résultats reportés sur la figure 17, montrent qu'effectivement les conditions opératoires sont celles d'un régime chimique puisque la conversion augmente avec la masse du catalyseur pour atteindre un maximum de 78% pour une masse de 0,3g.

La masse du catalyseur adoptée pour le reste des études est de $m = 0,3\text{g}$.

1.4 Influence du diluant

Afin d'étudier l'influence du diluant sur l'activité catalytique, trois diluants Al₂O₃, SiO₂ et MgO ont été testés en absence du catalyseur.

Les résultats sont reportés dans le tableau 24.

Tableau 24: Influence du diluant.

| diluant | Conversion du MCH % |
|--------------------------------|---------------------|
| Al ₂ O ₃ | 3 |
| SiO ₂ | 10 |
| MgO | 14 |

Les résultats obtenus montrent, que l'Al₂O₃ est le moins actif par rapport aux autres diluants avec une conversion de 3% du fait qu'elle présente une activité négligeable en déshydrogénation du méthylcyclohexane. Ceci justifie notre choix pour son utilisation comme diluant dans notre réaction.

1.5 Influence de la masse du diluant :

Les tests ont été réalisés avec une masse de 0,3g de catalyseur 1%Pd/ Al₂O₃ en présence de différentes masses de diluant (Al₂O₃).

Tableau 25 : Influence de la masse du diluant.

| M diluant (g) | Conversion du MCH % | H ₂ formé μ mol/g du catalyseur | % massique d'H ₂ produit |
|---------------|---------------------|--|-------------------------------------|
| 0 | 78 | 959 | 0,14 |
| 0,1 | 51 | 1025 | 0,15 |
| 0,3 | 15 | 2401 | 0,37 |
| 0,5 | 46 | 7412 | 1,15 |

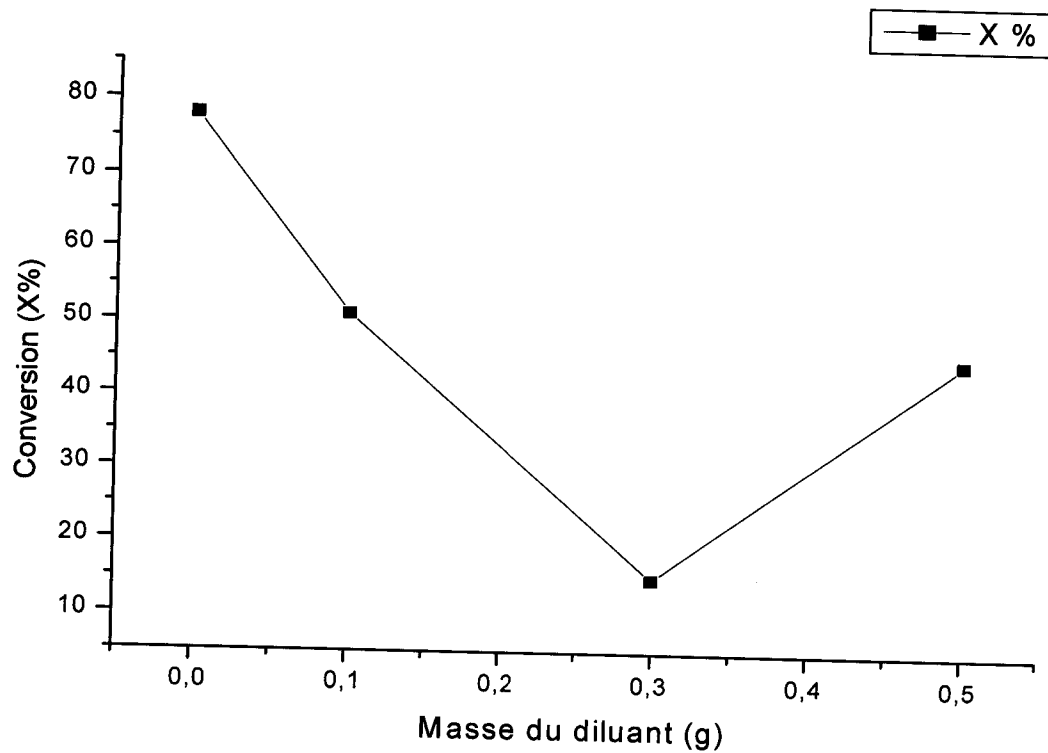


Figure 18 : évolution de la conversion (X%) en fonction de la masse du diluant Al_2O_3 (g).

Les résultats obtenus (figure 18) montrent que la conversion diminue en augmentant la quantité du diluant pour atteindre son minimum à la valeur de 15 % puis elle augmente jusqu'à une valeur de 46% à 0,5g . Par contre la quantité d'hydrogène augmente proportionnellement avec la masse du diluant.

La masse du diluant adoptée pour le reste des études est de 0,5g.

1.6 Influence de la teneur du métal

Pour étudier l'influence de la teneur en métal, nous avons testé des catalyseurs Pd/Al₂O₃ avec des teneurs en métal allant de 0,05 % à 5%.

Tableau 26 : Influence de la teneur en métal.

| catalyseur | Conversion du MCH % | H ₂ formé $\mu\text{mol/g}$ du catalyseur | % massique d'H ₂ produit |
|--|---------------------|--|-------------------------------------|
| 0,05 % Pd/Al ₂ O ₃ | 15 | 1354 | 0,21 |
| 0,5 % Pd/Al ₂ O ₃ | 22 | 2555 | 0,39 |
| 1 % Pd/Al ₂ O ₃ | 46 | 7412 | 1,15 |
| 2 % Pd/Al ₂ O ₃ | 35 | 3417 | 0,53 |
| 5 % Pd/Al ₂ O ₃ | 8 | 745 | 0,11 |

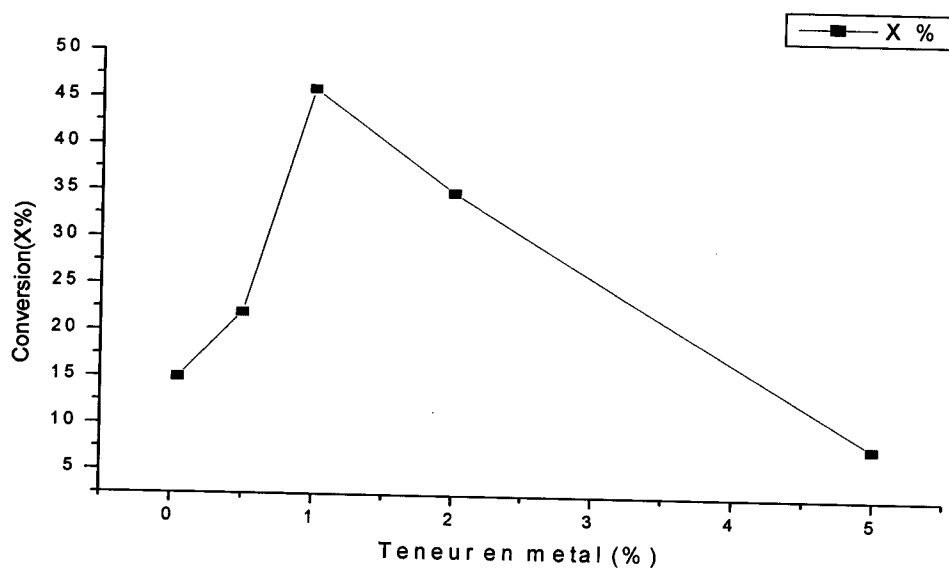


Figure 19 : évolution de la conversion (X%) en fonction de la teneur du catalyseur en (%).

Nous remarquons que la conversion du MCH augmente avec la teneur du métal pour atteindre son maximum à 1% massique. Au-delà de cette teneur, nous observons une baisse de l'activité, qui pourrait être attribuée à une agglomération des particules de métal et par conséquent, diminution des sites actifs accessibles à la surface. De même la quantité d'hydrogène évolue dans le même sens que la conversion.

Par la suite, les catalyseurs à base de palladium seront préparés avec une teneur massique de 1% en métal.

Les tests préliminaires réalisés lors de notre travail nous ont permis de fixer les conditions opératoires optimales de la réaction, à savoir :

- Volume du réactif (méthylcyclohexane) à injecter : 5 ml.
- Marge d'erreur : $\Delta V = 0,4$ ml.
- Masse du catalyseur : $m = 0,3$ g.
- Diluant : Al_2O_3 ($m = 0,5$ g).
- Teneur en métal : 1% Pd.

2. Etude de la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane sur des catalyseurs supportés à base de palladium

Suites aux tests préliminaires réalisés précédemment, nous avons entrepris une étude plus détaillée de la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane sur l'ensemble de nos catalyseurs.

Lors de cette étude, et en plus de la conversion des réactifs, nous nous sommes intéressés, à l'aide de la chromatographie, à la production d'hydrogène en fonction du temps ainsi qu'à la quantité totale d'hydrogène produite par gramme de catalyseur.

2.1. Effet du support

Le support joue un rôle très important pour l'activité et la sélectivité d'un métal. Il peut modifier les propriétés intrinsèques.

La figure 18 montre que la courbe de production d'hydrogène en fonction du temps présente la même allure pour les trois catalyseurs de palladium ; une production d'hydrogène très importante, suivie d'une stabilité pour enfin se terminer par une diminution de la production d'hydrogène pour atteindre le niveau zéro à de différents temps pour les trois catalyseurs. Dans les trois cas, un maximum d'activité est atteint après une demi-heure de réaction, puis une désactivation est observée pour les catalyseurs supportés sur SiO₂ et MgO. Nous remarquons que le catalyseur Pd/MgO devient inactif après une période de 152min, par contre les deux autres restent actifs même après une durée de 180 min. Toutefois, même si les allures se ressemblent, le catalyseur 1%Pd/Al₂O₃ est plus actif par rapport aux deux autres avec une production d'hydrogène totale égale à 7412μmoles d'hydrogène par gramme de catalyseur.

De plus, alors que les deux catalyseurs Pd/MgO et Pd/SiO₂ atteignent le zéro, un peu avant 200 minutes de réaction, Pd /Al₂O₃ reste actif et continue à produire de l'hydrogène jusqu'à 363min.

Le total d'hydrogène produit ainsi que la conversion du méthylcyclohexane pour les trois catalyseurs de palladium est résumé dans le tableau 27.

Tableau 27 : effet du support.

| catalyseur | Conversion du MCH % | H ₂ formé μmol/g du catalyseur | % massique d'H ₂ produit |
|---------------------------------------|---------------------|---|-------------------------------------|
| 1 % Pd/Al ₂ O ₃ | 46 | 7412 | 1,15 |
| 1 % Pd/MgO | 20 | 2264 | 0,35 |
| 1 % Pd/SiO ₂ | 12 | 842 | 0,13 |

Les résultats du tableau 27 montrent clairement que le catalyseur Pd/Al₂O₃ avec une conversion de 46% est plus actif que Pd/MgO, lui-même plus actif que Pd/ SiO₂, et ce aussi bien en terme de conversion qu'en terme de production d'hydrogène.

Une comparaison des résultats présentés jusque là met clairement en évidence l'intérêt d'utiliser l'alumine Al_2O_3 comme support pour des catalyseurs de déshydrogénation du méthylcyclohexane. Le catalyseur Pd supporté sur Al_2O_3 est nettement plus actif et plus stable que leurs homologues supportés sur MgO ou SiO_2 .

2.2 Effet d'un autre diluant

Afin d'étudier l'influence du diluant sur l'activité catalytique, trois diluants Al_2O_3 , SiO_2 et MgO ont été testés. Les tests ont été réalisés avec une masse de 0,3g de catalyseur 1%Pd/ Al_2O_3 en présence de différents diluants.

La cinétique de formation d'hydrogène sur les catalyseurs à base de palladium et en présence de différents diluants est représentée sur la figure 21.

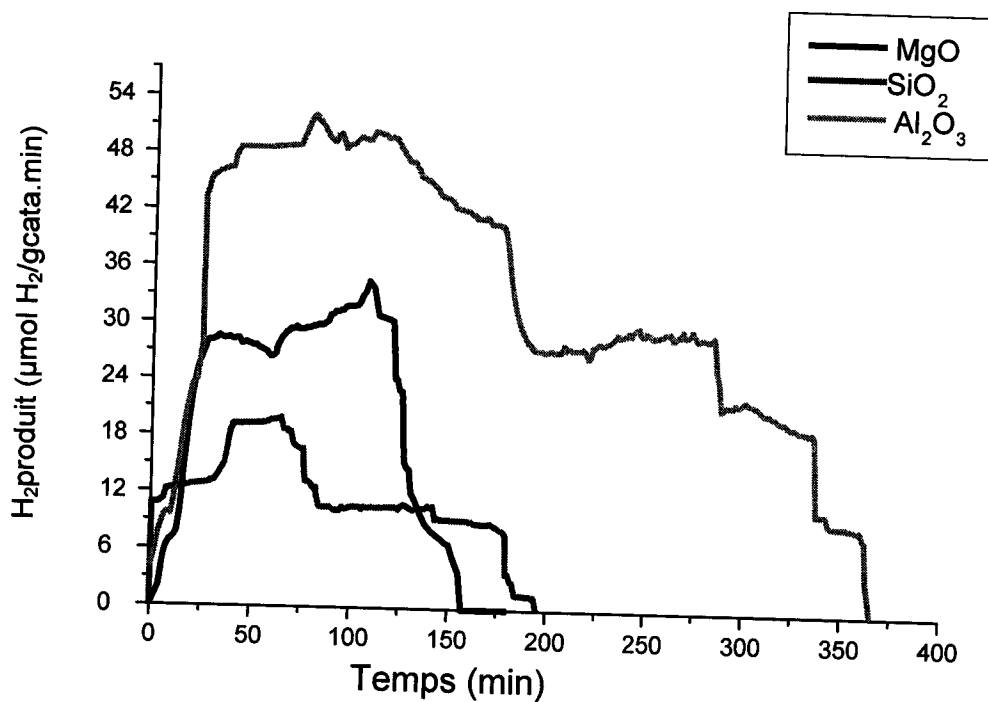


Figure 21 : Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps sur les catalyseurs de palladium en présence de diluant

La figure 21 montre que le catalyseur Pd/ Al_2O_3 en présence de diluant Al_2O_3 entre en réaction après un temps de 10 min avec une bonne activité ainsi qu'une très bonne stabilité. En effet, le catalyseur atteint son maximum de production d'hydrogène dès la demi-heure de réaction

et maintient un palier de production maximale jusqu'à 120 minutes de réaction. La bonne activité de ce catalyseur en présence de diluant Al_2O_3 se traduit quantitativement par un total d'hydrogène produit égal à $7412\mu\text{moles}$ d'hydrogène par gramme de catalyseur et une conversion des réactifs allant jusqu'à 46%.

A l'inverse, le catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en présence de diluant SiO_2 présente qualitativement une allure de production de l'hydrogène en fonction du temps complètement différente. Dans ce cas, une activité maximale est obtenue après 35 minutes de réaction. Mais une désactivation rapide dès la 67 minutes.

Ce dernier n'a produit que $931\mu\text{moles}$ d'hydrogène par gramme de catalyseur pour une conversion de 16 %.

Enfin, le catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en présence de diluant MgO est peu actif ($3012\mu\text{mol H}_2/\text{g}$). Il présente la même allure que le catalyseur $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour un intervalle de temps de 0 à 125 min, un sommet de production de H_2 vers 25 minutes de réaction et maintient un palier de production maximale jusqu'à 125 minutes de réaction. Au-delà, une désactivation rapide s'amorce pour atteindre le zéro.

Le tableau 28 présente le total d'hydrogène produit pour chaque catalyseur ainsi que les conversions du réactif.

Tableau 28 : effet d'un autre diluant

| catalyseur | Conversion du MCH % | H_2 formé $\mu\text{mol/g}$ du catalyseur | % massique d'H_2 produit |
|---|----------------------------|---|---|
| Al_2O_3 | 46 | 7412 | 1,15 |
| MgO | 29 | 3012 | 0,46 |
| SiO_2 | 16 | 931 | 0,14 |

Quantitativement, le catalyseur 1%Pd/ Al_2O_3 (diluant Al_2O_3), avec une conversion de 46% et un total d'hydrogène produit de $7412\mu\text{moles}$ par gramme de catalyseur montre une très bonne activité par rapport aux autres diluants. On peut l'utiliser comme diluant dans la réaction de déshydrogénation du méthylcyclohexane.

2.3 Influence du sel précurseur

Dans cette étape, nous avons utilisé deux types de catalyseurs 1% Pd/Al₂O₃; l'un a été préparé à partir d'un précurseur organométallique le bis-acétylacétonate de palladium (Pd(C₅H₇O₂)₂), l'autre préparé à partir d'un précurseur nitré (Pd(NO₃)₂.3H₂O).

Le suivi de la cinétique de formation de l'hydrogène sur les catalyseurs à base de palladium préparé à partir de différents sels précurseurs est représenté sur la figure 22.

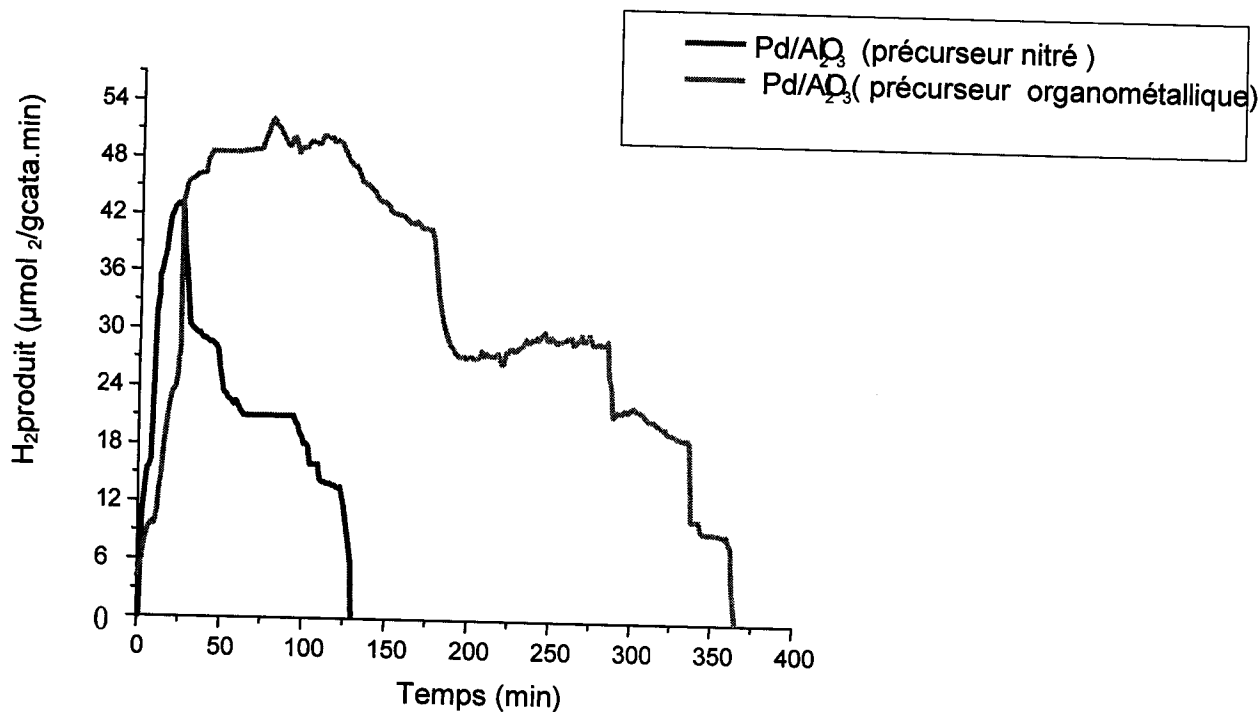


Figure 22: Evolution de la production d'hydrogène en fonction du temps sur les catalyseurs de palladium préparés par différents sels précurseurs

D'après cette figure, on constate que le catalyseur 1% Pd/Al₂O₃ préparé à partir d'un précurseur organométallique le bis-acétylacétonate de palladium Al₂O₃ est le plus actif et le plus stable.

Dans le cas du catalyseur 1% Pd/Al₂O₃ préparé à partir d'un précurseur nitré, la production d'hydrogène augmente progressivement pour atteindre un sommet vers 25 minutes de réaction. Une désactivation du catalyseur s'en suit. Au-delà desquelles une chute de l'activité ramène la production de l'hydrogène à zéro après 125 minutes de réaction.

Tableau 29 : Influence du sel précurseur.

| Précurseur | Conversion du MCH % | H ₂ formé $\mu\text{mol/g}$ du catalyseur | % massique d'H ₂ produit |
|--|---------------------|--|-------------------------------------|
| Pd(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ | 46 | 7412 | 1,15 |
| Pd(NO ₃) ₂ .3H ₂ O | 30 | 3745 | 0,58 |

Les résultats du tableau 29 montrent clairement que le catalyseur préparé à partir d'un précurseur organométallique (Pd (C₅H₇O₂)₂) est plus actif que son homologue nitré, et ce aussi bien en terme de conversion qu'en terme de production d'hydrogène.

Discussion et Conclusion Générale

L'objectif principal de notre travail est d'étudier la réaction de la déshydrogénation du méthylcyclohexane. La réaction est réalisée en phase gaz à 290°C et sous pression atmosphérique. L'étude a porté sur des catalyseurs à base de palladium supporté sur des oxydes tels que Al_2O_3 , MgO et SiO_2 .

La conversion du réactif a été estimée en récupérant les produits (toluène – méthylcyclohexane qui n'a pas réagit). La production d'hydrogène en fonction du temps a quant à elle été suivie par chromatographie en phase gazeuse. Cette technique permet également de connaître la quantité totale d'hydrogène produit par chaque catalyseur.

Les différents catalyseurs préparés par imprégnation et calcinés à 300°C ont été caractérisés par chimisorption d'hydrogène. Ces analyses ont montré que l'augmentation de la teneur en métal provoque une chute de dispersion. Ceci est attribué à une agglomération des particules de métal due à la formation de grosses particules.

D'autre part, une étude de l'influence de la nature du support sur l'accessibilité des catalyseurs a montré que les catalyseurs supportés sur l'alumine et sur l'oxyde de magnésium sont mieux dispersés que celui déposé sur la silice. Ceci peut être expliqué au vu de l'acidité des supports. En effet SiO_2 est plus acide que Al_2O_3 et MgO , cela mène à une importante différence au niveau de l'interaction métal-support. On peut dire que l'interaction entre le palladium et la silice est faible, ceci favorise la formation des grosses particules.

La caractérisation des catalyseurs par réduction en température programmée montre que la réduction des oxydes de palladium commence dès la température ambiante quelle que soit la teneur en métal, la nature du support ou la nature du sel précurseur. Cependant, la consommation d'hydrogène à basse température peut être liée à la formation d'hydrures qui seront consommés par la suite pour la réduction des oxydes de palladium lors de la montée de la température.

Avant de tester l'activité catalytique des différents catalyseurs préparés, des tests préliminaires ont été effectués afin de fixer les conditions optimales de la réaction (marge d'erreur, température, masse du catalyseur, ...).

Nous avons remarqué que la réaction établie à 290°C, avec une masse de catalyseur de 0,3g et une masse de diluant de 0,5g permet d'augmenter sensiblement la quantité d'hydrogène produite.

Nous avons aussi remarqué qu'il est possible d'augmenter la conversion en méthylcyclohexane, néanmoins cela a pour effet d'orienter la cinétique vers des réactions qui produisent moins d'hydrogène. La rupture des liaisons serait favorisée par rapport à la déshydrogénation.

Il apparaît que l'augmentation de la concentration du métal augmente l'activité du catalyseur par contre, elle oriente la cinétique vers des réactions qui produisent moins d'hydrogène.

Nous avons étudié l'influence de la teneur en métal. Les résultats obtenus montrent que le catalyseur 1%Pd/Al₂O₃ permet d'avoir un compromis entre la conversion en méthylcyclohexane et la production d'hydrogène.

Nous remarquons que la conversion des réactifs augmente avec la teneur en palladium du catalyseur pour atteindre son maximum avec le catalyseur 1%Pd/Al₂O₃. Au-delà de cette teneur, nous observons une baisse de l'activité qui pourrait être attribuée à une agglomération des particules de métal et par conséquent, diminution des sites actifs accessibles à la surface et donc l'activité globale du catalyseur. En effet, la caractérisation de ces catalyseurs par chimisorption a montré que l'accessibilité métallique est plus importante pour les faibles teneurs en Pd. Ceci indique la présence de petites particules bien dispersées.

Par ailleurs, pour les catalyseurs à grandes teneur en palladium l'accessibilité métallique est plus faible. Cela indique la présence de grosses particules de métal. Ces catalyseurs représentent une activité faible.

Nous avons étudié l'influence des supports. Les résultats montrent que le catalyseur 1% Pd/SiO₂ présente un comportement catalytique différent de celui du 1% Pd /Al₂O₃ et 1 % Pd/MgO. D'une part, il présente une faible dispersion comparée à celle de 1% Pd /Al₂O₃ et 1% Pd/MgO et d'autre part, son activité en déshydrogénation du méthylcyclohexane est faible. Ceci nous laisse penser que le support a un effet sur les particules du palladium au

niveau des interactions métal-support. En effet, la caractérisation par RTP a montré que la SiO_2 rend plus facile la réduction du palladium indiquant ainsi une interaction métal-support plus faible.

L'évolution de la production d'hydrogène en fonction du temps pour les catalyseurs 1% Pd/ Al_2O_3 ; 1% Pd/MgO ; 1% Pd/ SiO_2 étudiés, a permis de ressortir que le catalyseur le plus actif et le plus stable en déshydrogénation du méthylcyclohexane est le catalyseur 1%Pd/ Al_2O_3 .

Pour ce qui est des catalyseurs supportés sur Al_2O_3 , l'exaltation de la production d'hydrogène pourrait être attribuée à une forte interaction entre le métal et le support Al_2O_3 . En effet, la caractérisation par RTP a montré que la Al_2O_3 rend plus difficile la réduction du palladium indiquant ainsi une interaction métal-support plus forte.

Les résultats de l'influence du sel précurseur ont montré que le catalyseur préparé à partir d'un précurseur organométallique ($\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$) est plus actif que son homologue nitré, et ce aussi bien en terme de conversion qu'en terme de production d'hydrogène.

En conclusion, l'étude réalisée au cours de ce travail a permis essentiellement :

- 1- D'établir les conditions de travail dans ce type de réaction déshydrogénation.
- 2- De montrer l'influence de la dispersion sur de l'activité du palladium. Les catalyseurs mieux dispersés sont plus actifs et plus stables en déshydrogénation du méthylcyclohexane.
- 3- Le catalyseur 1%Pd/ Al_2O_3 permet d'avoir un compromis entre la conversion en méthylcyclohexane et la production d'hydrogène.
- 4- La nature du support influe sur l'activité catalytique en déshydrogénation du méthylcyclohexane. Les catalyseurs supportés sur Al_2O_3 sont plus actifs que leurs homologues supportés sur SiO_2 et MgO. Ce résultat suggère que l'emploi de supports moins acides est plus adéquat pour améliorer l'activité des catalyseurs en déshydrogénation du méthylcyclohexane.

En perspective à ce travail, nous nous proposons la modification du catalyseur par l'ajout d'un autre métal afin d'améliorer la récupération d'hydrogène.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **R. Taha**, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France (1994).
- [2] **Association Française de l'Hydrogène**, www.afh2.org, Fiche 1.1 (2007).
- [3] **P. Rouvillois**, Rapport sur Le changement climatique, colloque co-organisé avec l'Académie des sciences et l'Académie des sciences morales et politiques, dans le cadre du Groupe de réflexion Académies et Conseil Economique et Social, France (2005).
- [4] **D. Bialod**, *Énergie & Développement Durable*, Magazine, N° 8 (2007).
- [5] **G. Mégie, J. Jouzel**, Le réchauffement climatique : historique scientifique et politique, Extrait de la Lettre n°14 du Programme International Géosphère Biosphère-Programme Mondial de Recherches sur le Climat (PIGB-PMRC), France (2005).
- [6] **F. Aupretre, C. Descorme, D. Duprez**, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 26 (2001) 93-106.
- [7] **M. Salmeron**, *Clefs du CEA*, Magazine, N°262 (2006).
- [8] **A. Corbeau**, *Energie Plus*, Magazine, N° 80 (2001).
- [9] **R. Galley, C. Gatignol**, Rapport sur les perspectives offertes par la technologie de la pile à combustible, Assemblée nationale: n° 3216 (11ème législature) - Sénat n° 426 (2000-2001).
- [10] **D. Langhor**, Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France (2004).
- [11] **R. Benchrifa, D. Zejli, A. Bennouna, K. Zazi**, International Congress on the Renewable Energies and the Environment, Tunisia (2003).
- [12] **A. Zuttel**, *Nature* 91(2004)157-172.
- [13] **R. Benchrifa, D. Zejli, A. Bennouna**, 5^{èmes} Journées du Groupe d'Etudes et de Recherches sur les Energies Renouvelables, Faculté des Sciences de Rabat, 5 - 6 décembre(1991).
- [14] **G. A. Banyay**, Thèse de Doctorat, université de Ohio, Russie (2006).
- [15] **R. David**, *Hand Book of chemistry and physics*, 1st student edition, 1982-1983.
- [16] **H. Alleau, M. Rostaing**, Conférence européenne sur l'économie de l'hydrogène, Bruxelles (2001).
- [17] **Rapport du gouvernement du Québec**, Bibliothèque Nationale du Québec.
Numéro de publication : 2000-4010.
Numéro ISBN: 2-550-36018-4.
- [18] **M. Dufoix, J. F. Mastrangelo, F. Valmage**, *RDT Info*, magazine, N° 42 (2004).
- [19] **A. Corbeau**, *Energie Plus*, magazine, N°155 (2003).
- [20] **A. N. Fatsikostas, D. I. Kondarides, X. E. Verykios**, *Catalysis Today* 75 (2002) 145-155.

- [21] **L. Bedel, B. Bello, M. Junker**, journée d'étude de la Association Française de l'Hydrogène, France (2005).
- [22] **M. E. Freund**, Extrait de la lettre Énergies et matières premières n° 20 - Article du Directeur Général Adjoint - Institut Français du Pétrole (2004).
- [23] **J. P. Arlie, S. His**, Association Française de l'Hydrogène, www.afh2.org, Fiche 10 (2006).
- [24] **S. Legall**, Gaz, énergie et environnement, Magazine N° 188 (2007).
- [25] **Association Française de l'Hydrogène**, www.afh2.org, Fiche 3.2.1 (2004).
- [26] **M. C. Bataille, M. C. Birraux**, Rapport sur les nouvelles technologies de l'énergie et la séquestration du dioxyde de carbone, Office Parlementaire D'évaluation Des Choix Scientifiques Et Technologiques N° 2965, (2006).
- [27] **R. Rihani**, Bulletin des Energies Renouvelables, N°3 (2003).
- [28] **M. Haicha**, Mémoire de fin d'étude, Université de Tlemcen, Algérie (2005).
- [29] **N. Benyahia**, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, Algérie (2006).
- [30] **J. P. Jouchère**, Association Française de l'Hydrogène, www.afh2.org, Fiche 3-1-1(2003).
- [31] **M. Whysall, K. W. Picioccio**, Selection and Revamp of Hydrogen Purification Processes, AIChE Spring Meeting, Houston (1999).
- [32] **S. A. Sherif, F. Barbir, T. N. Veziroglu**, Solar Energy. 78(2005), 647-660.
- [33] **J. Legrand**, Rapport final du programme de recherche intégrée 4.1 sur la production et le stockage de l'hydrogène (2004).
- [34] **A.C. Dillon, M. J. Heben.**, Appl. Phys. A 72(2001), 133–142 .
- [35] **G. Hermosilla, G. Momen, P.H. Marty, B. Neindre, K. Hassouni**, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 1542 – 1553.
- [36] **P. Malbrunot**, Association Française de l'Hydrogène, www.afh2.org Fiche 4.5.1 (2003).
- [37] **J. O. Jensen, A.P. Vestb, Q. Li, N. J. Bjerrum**, Journal of Alloys and Compounds 446 (2007) 723–728.
- [38] **L. Schlapbach, A. Züttel**, Nature, Vol. 414(2001), 353–358.
- [39] **C. Johnson**, Association Française de l'Hydrogène, www.afh2.org (Fiches 4.2) (2003).
- [40] **S. M. Aceves, G. D. Berry**, Journal of Energy Technology, 120 (1998), 583-591.
- [41] **L. Zhou**, Renewable and Sustainable Energy Reviews 9 (2005)395-408.
- [42] **S. M. Aceves., G. D. Berry, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza**, International Journal of Hydrogen Energy 30(2006), 2274-2283.
- [43] **R. EWALD**, International Journal of Hydrogen Energy, 23, 1998, 803-814.

- [44] **C. Johnson**, Association Française de l'Hydrogène, www.afh2.org Fiche 4.3 (2003).
- [45] **I. CUMALIOGLU**, Thèse de Doctorat, Université du Texas, USA 2006.
- [46] **D. EYLER**, Journée d'étude de la Association Française de l'Hydrogène ,2005.
- [47] **P. M. LIMHP**, Association Française de l'Hydrogène, www.afh2.org Fiche 4.4 (2007).
- [48] **A. A. Mohamad, Y. Alias, A. K. Arof**, Journal of New Materials for Electrochemical Systems 6, (2003),205-210.
- [49] **G. BERGERON**, Thèse de Doctorat, Université Laval (canada) ,2001.
- [50] **E. David**, Journal of Materials Processing Technology 162–163 (2005) 169–177.
- [51] **N. Takeichi**, www.lcmtr.cnrs.fr/web_hydrures/hydrogene, 2006.
- [52] **G. Liang, J. Huot, R. Schulz** Journal of Alloys and Compounds 320 (2001) 133–139.
- [53] **S. S. Murthy**, Institute of Technology Madras Chennai, Indian 2000.
- [54] **L. Schlapbach, F. Stucki, A. Seiler, H. C. Siegmann**, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 15-18 (1980) 1271-1272.
- [55] **A. Zuttel, P. Wenger, S. Rentsch, P. Sudan, P. Mauron, C. Emmenegger** , Journal of Power Sources 118 (2003) 1–7.
- [56] **A. Zuttel , S. Rentsch , P. Fischer , P. Wenger , P. Sudan , Ph. Mauron , Ch. Emmenegger**, Journal of Alloys and Compounds 356–357 (2003) 515–520.
- [57] **B. Bogdanovic, M. Schwickardi**, Journal of Alloys and Compounds, 253–254 (1997)1–9.
- [58] **J. Wang, A. D. Ebner, J. A. Ritter.**, Adsorption 11,(2005) 811–816.
- [59] **R. Aiello, J. H. Sharp, M. A. Matthews**, International Journal of Hydrogen Energy 24 (1999) 1123 -1130.
- [60] **R. Aiello, M. A. Matthews, D. L. Reger, J. E. Collins**, International Journal of Hydrogen Energy, 23, , 1998, 1103-1108.
- [61] **S. C. Amendola, S. L. Sharp-Goldman, M. Janjua, N. C. Spencer, M. T. Kelly, P. J. Petillo, M. Binder** International Journal of Hydrogen Energy 25 (2000) 969- 975.
- [62] **R. Juza, K. Opp, Z. Anorg. Allg. Chem.** 266 (1951) 325.
- [63] **P. Chen, Z. Xiong, J. Luo, J. Lin, K. L. Tan**, Nature 420 (2002) 302.
- [64] **G. P. Meisner, F. E. Pinkerton, M. S. Meyer, M. P. Balogh**, Journal of Alloys and Compounds 400, (2005) 76-82.
- [65] **P. Anderson**, energy network, newsletter N°15, 2004.
- [66] **F. Darkrim**, Journal of Chemical Physics 112 (2000), 5991-5999.

- [67] **D. Fraenkel, J. Shabtai**, *Journal of the American Chemical Society* 99(1977), 7074-7076 .
- [68] **H.W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley**, *Nature* 318(1985), 162.
- [69] **P. J. F. Harris**, *Journal of the American Chemical Society*, 76 (1999) 678-682.
- [70] **J. Chen, N. Kuriyama, H. T. Yuan, H. T. Takeshita, T. Sakai**, *Journal of the American Chemical Society* , 123 (2001) 11813.
- [71] **S. Iijima**, *Nature*, Vol. 354 (1991), 56.
- [72] **A.C Dillon, K. M. Jones, T.A. Bekkedalh, D. S. Bethune , M. J. Heben**, *Nature* 386 (1997), 377.
- [73] **P. Guay**, Thèse de Doctorat, Université de Montréal, (Canada) 2003.
- [74] **S. Iijima, T. Ichihashi**, , *Nature*, Vol. 363 (1993), 603.
- [75] **D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vasquez ,R. Beyers**, *Nature*, 363 (1993), 605.
- [76] **M.A. Marin, C. Wyss, S. Muller, E. Newson**, *The Chemical Engineering Journal*. 51 (1996) 2891–2896.
- [77] **N. Meng, S. Shinoda, Y. Saito**, *International Journal of Hydrogen Energy* 22 (1997) 361–367.
- [78] **Y. Saito, C. Liu, M. Sakaguchi**, in *Proceedings of the 4th Japan–Korea Joint Symposium 1997 on Hydrogen Energy*, Yokohama, Japan, 1997, p. 166–172.
- [79] **S. Hodoshima, Y. Saito**, *Suiso Enerugi Shisutemu* 25 (2000) 36–43.
- [80] **N. Meng, Y. Ando, S. Shinoda, Y. Saito**, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 72 (1999) 669–672.
- [81] **I. Kobayashi, K. Yamamoto, H. Kameyama**, *The Chemical Engineering Journal*. 54 (1999) 1319–1323.
- [82] **R. B. Biniwale, N. Kariyab, M. Ichikawab**, *Catalysis Letters* Vol. 105, Nos. 1–2, November 2005.
- [83] **I. Laila, A. Abdel-Ghaffar, S. M. Aboul-Fotouha, A. K. Aboul-Gheit** *Applied Catalysis A: General* 177 (1999).
- [84] **A. Touzani, D. Klvana, G. Bélanger**, *International Journal of Hydrogen Energy* 9 (1984), 929-936.
- [85] **M. R. Chai, K. Kawakami**, *Journal of Chemical Technology Biotechnol*, 51 (1990), 335.

- [86] **D. Klvana, A. Touzani, J. Chaouki, G. Bélanger** , International Journal of Hydrogen Energy, 16 (1991), 55-60.
- [87] **L. P. Lindfors, T. Salmi**, Industrial & engineering chemistry, 32 (1993), 34-42.
- [88] **J. Chaouki, D. Klvana**, The Chemical Engineering Journal, 49 (1994), 4639.
- [89] **N. F. Gruenenfelder, T. H. Schucan**, International Journal of Hydrogen Energy: International Association for Hydrogen Energy, 14 (1989), 579-580.
- [90] **N. Kariya, A. Fukuoka, T. Utagawa, M. Sakuramoto**, Applied Catalysis A: General 247 (2003) 247–259.
- [91] **S. Hodoshima, H. Arai, Y. Saito**, International Journal of Hydrogen Energy, 28 (2003), 197-204.
- [92] **N. kariya, A. Fukuoka, M. Ichikawa** Applied Catalysis A: General 233 (2002) 91–102.
- [93] **G.V. S. Bustamante, Y. Swesi, Y. Piltault, V. Meille, F. Heurtaux**, journée d'étude de l' Association Française de l'Hydrogène (2005).
- [94] **I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, W.S. Sheng**, Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, VHC, Weinheim, 1989.
- [95] **M. Taube, P. Taube**, 3rd World Hydrogen Energy Conference, Tokyo. Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [96] **G. W. H. Scherer, E. Newson**, Journal Hydrogen Energy, Vol. 23, (1998), 19-25.
- [97] **J .Gretz, J. P. Baselt, O. Ullmann, H .Wendt**. The Euro-Quebec hydro-hydrogen pilot project [EQHHPP]: demonstration phase. International Journal of Hydrogen Energy 1990;15(6):419.
- [98] **J .Gretz, J.P Baselt, D. Kluyskens, F. Sandmann, O. Ullmann**, Status report on the demonstration phase of the Euro-Quebec hydro-hydrogen pilot project [EQHHPP]. International Journal of Hydrogen Energy 1994;19(2):16.
- [99] **R. B. Biniwale, S. Rayalu, S. Devotta, M. Ichikawa**, International Journal of Hydrogen Energy, 33 (2008), 360-365.
- [100] **R.S. Besser, X. Ouyang, H. Surangalikal**, The Chemical Engineering Journal 58 (2003) 19.
- [101] **M. Roumanie, V. Meille, C. Pijolat, Guy Tournier, C. Bellefon, P. Pouteau, C. Delattre**, Catalysis Today 110 (2005) 164–170.
- [102] **K.H. M. Minacitev, V. S. Smirnov, V. I. Garanin , Y. N. Sovostyanov**, The N. D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry of the U.S.S.R. Academy of Sciences, 1961.

- [103] **J. K. Ali, E. J. Newson, D. W. T. Rippin**, *Chemical Engineering Science*, 49(1994), 2129-2134.
- [104] **J. K. Ali, E. J. Newson, D.W.T. Rippin**, *Journal of Membrane Science* 89 (1994) 171-184.
- [105] **J. K. Ali, A. Baiker**, *Applied Catalysis A: General* 155 (1997), 41-57.
- [106] **J. Chaouki, D. Klvana, T. Pontier, G. Belanger**, *The Chemical Engineering Journal*, 46 (1991) 109-118.
- [107] **P. Ferreira-Aparicio, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz**, *Journal of Catalysis*, 212 (2002), 182-192.
- [108] **G. Fournier, J. JOLY**, *Reformage catalytique, Technique de l'ingénieur*, J5915 (1988)1-10.
- [109] **R.W. Coughlin, K. Kawakami, A. Hasan**. *Journal of Catalysis*; 88(1984)163-176.
- [110] **A. Rochefort, F. Peltier, J. P. Boitiaux**, *Journal of catalysis* 138(1992), 482-490.
- [111] **L. W. Jossens, E. E. Petersen**, *Journal of Catalysis* 73, (1982)377-386 .
- [112] **A. Rochefort, F. peltier, J. P. Boitiaux**, *Journal of Catalysis* 145, (1994) 409-415 .
- [113] **S. Tschudin, T. Shido, R. Prins, A. Wokaun**, *Journal of Catalysis* 181, (1999)113-123.
- [114] **P. Reyes**, *Journal of Chemical Technology Biotechnol*, 59(1994), 233-236.
- [115] **R. Prestvik, K. Moljord, K. Grande, A. Holmen**, *Journal of Chemical Technology Biotechnol* 59,(1994) 233-236.
- [116] **M. A. Pacheco, E.E. Petersen**, *journal of catalysis*, 96(1985), 507-516.
- [117] **G. V. Bustamente, Y. Swesi, I. Pitault, V. Meille, F. Heurtaux**, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005 Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005*.
- [118] **S. Yolcular, O. Olgun**, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005 Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005*.
- [119] **D. E. Tazakiris**, *Hydrogen storage systems using recyclable liquid organic hydrides*, School Chemical Engineering and Analytical Sciences, University of Manchester. ENGLAND 2005.
- [120] **Y. Okada, M. Saito, T. Makabe, T. Imazeki, H. Nishijima**, *International Journal of Hydrogen Energy* 31(2005), 1348-1356.
- [121] **H. Belatel, H. Al-Kandari, F. Al-Khorafi, A. Katrib, F. Garin**, *Applied Catalysis A: General* 275 (2004) 141-147.
- [122] **Y. Wang, N. Shah, G. P. Huffman**, *Energy & Fuels*, 18(2004), 1429-1433.

- [123] **A. S. Fung, M. J. Kelley, D. C. Koningsberger, B. C. Gates**, *Journal of the American Chemical Society*, 119(1997),5877-5887.
- [124] **C. G. Walter, B. Coq, F. Figueras, M. Boulet**, *Applied Catalysis A: General* 133 (1995) 95-102.
- [125] **Z. Liyan, X. Guohua. A. Yue, C. ChangPin, W. Qidong**, *International Journal of Hydrogen Energy* 31, (2006), 2250-2255.
- [126] **T. Schildhauer, E. Newson, S. Muller**, *Journal of Catalysis* 198(2001), 355–358.
- [127] **R. Ghomari**. Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, Algérie (2002).
- [128] **R. Bachir**, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France (1995).
- [129] **T. Mbang, J. M. Ketcha, C. Géron**, *Science and Engineering Series Vol. 5, No. 2*, (2004) 100-101.
- [130] **P. C. Aben**, *Journal of Catalysis* 10, (1968) 224.
- [131] **X.L. Seoane, N. S. F goli, P. C. L'Argentiere, J. A. Gonz_alez , A. Arcoya ,** *Catalysis Letters* ,47 (1997), 214.
- [132] **T. R. Hughes, R. J. Houston, R. P. Sier**, 135TH, *Nat.Meeting Am.chem.soc.div.petro.chem.preprints*,4,(1959)33.
- [133] **J. W. Niemantsverdriet**, *Spectroscopy in Catalysis*, WILEY-VCH, (2001)13-14.
- [134] **M. Aoun, M. Chater**, *Comptes Rendus Chimie*, 5 (2007) 5.
- [135] **C.Wang, H.Lin, C.Ho**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 180(2002)285-291.
- [136] **N. Mahata, V. Vishawanathan**, *Journal of Catalysis*, 196 (2000), 262-270.
- [137] **H. R. Aduriz, C. E. Gigola, A. M. Sica, M. A. Volpe , R. Touroude**, *Catalysis Today*, 15 (1992)459-467.
- [138] **G. C Bond, D. A. Doden, N. Mackenzie**, *Trans.Faraday Soc.I*, 54(1958), 1537.
- [139] **R. K. Nandi, R. Pitchai, S. S.Wong , J. B. Cohen, R. L. Burwell, J. B. Butt ,** *Journal of Catalysis*, 70 (1981),298.
- [140] **V.V. Alegre, M.A.P. da Silva, M. Schmal**, *Catalysis Communications*, 7 (2006) 314–322.
- [141] **M. Luo, Z. YinHou, X. Yuan, X. M. Zheng**, *Catalysis Letters*, 50 (1998) 205-209.
- [142] **G. Chen, W.T. Chou, C.T. Yeh**, *Applied Catalysis*, 8 (1983) 389.
- [143] **O. Boumédiene**, Mémoire de fin d'étude, Université de Tlemcen, Algérie (2006).